

**FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN  
ELECTROQUÍMICA DE INCRUSTACIONES  
DE CARBONATO DE CALCIO, SOBRE  
ACERO AL CARBONO EN SISTEMAS  
DE ENFRIAMIENTO**

Tesis que presenta:

**Jesús Marín Cruz.**

Para obtener el grado de Maestro en Química

**Asesor: Dr. Ignacio González Martínez.**

Octubre del 2001.

Esta Tesis se realizó bajo la dirección del  
**Dr. Ignacio González Martínez**  
En el Laboratorio de Electroquímica de la  
Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Iztapalapa

Dedico este trabajo.

a mis hijos:

**Jesús Eduardo  
Martha Oliva  
Eder Alejandro  
Luis Alberto**

a mi esposa

**Oliva**

a mi madre

**Martha Elba**

a mis hermanos, compañeros y amigos.

y de manera muy especial, a la memoria de mi padre y mi hijo:

**José Marín López  
Jesús Marín Campuzano**

Los resultados obtenidos en este trabajo se encuentran:

Journal of the Electrochemical Society

"Electrochemical Treatments for Selective Growth of Different Calcium Carbonate Allotropic Forms on Carbon Steel"

J. Marín-Cruz, E. Garcíafigueroa M., M. Miranda-Hernández and I. González

**Sometido**

Journal of the Electrochemical Society

"Evaluation of the Extent of Carbon Steel Surface Damage by Calcium Carbonate Scale"

J. Marín-Cruz and I. González

**En prensa**

Electrochimica Acta

"Characterization of Different Allotropics Forms of Calcium Carbonate Scales on Carbon Steel by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)"

J. Marín-Cruz, R. Cabrera-Sierra and I. González

**Sometido**

## **Agradecimientos:**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, **CONACyT**, por la beca para estudios de maestría.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, **IMP**, Programa de Ingeniería Molecular. Área de Materiales y Corrosión y de manera particular al **Ing. Arquímedes Estrada Martínez**, por su apoyo para la realización de esta maestría.

A todos mis profesores, compañeros y amigos del laboratorio de Electroquímica de la **UAM-I**.

Un agradecimiento muy especial al **Dr Ignacio González** y al **M. En C. Román Cabrera**, por sus enseñanzas, paciencia y por su amistad.

## INDICE

	Página
Indice	i
Lista de Símbolos	v
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xv
Resumen	1
Introducción General	3
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	6
I.1 Generalidades	6
I.2 Estudios previos de los procesos de corrosión e incrustación en medios de aguas de enfriamiento.	8
I.3 Objetivos y estrategias de la investigación.	10
I.3.1 Caracterización electroquímica de la interface acero/ agua de enfriamiento utilizando voltamperometría cíclica con superficies limpias en agua sintética.	10
I.3.2 Inducción de daños a la superficie de acero al carbono por incrustación de carbonato de calcio.	10
I.3.3 Caracterización de la morfología de la incrustación y evaluación del grado de recubrimiento.	11
I.3.4. Estudio electroquímico de la interfase acero al carbono / agua de enfriamiento en superficies limpias e incrustadas, empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	11
CAPÍTULO II CONDICIONES EXPERIMENTALES	12
II.1 Descripción del dispositivo experimental.	12
II.2 Preparación de los electrodos de prueba.	13

II.3 Descripción experimental de cada sección de estudio.	14
II.3.1 Caracterización electroquímica de la interface acero/ agua de enfriamiento utilizando voltamperometría cíclica con superficies limpias en agua sintética.	14
II.3.2 Inducción de daños a la superficie de acero al carbono por incrustación de carbonato de calcio.	16
II.3.3 Caracterización de la morfología de la incrustación y evaluación del grado de recubrimiento.	17
II.3.4 Estudio electroquímico de la interfase acero al carbono / agua de enfriamiento en superficies limpias e incrustadas empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	17
 CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA INTERFASE ACERO AL CARBONO (AC) / AGUA DE ENFRIAMIENTO (AS) UTILIZANDO VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA CON SUPERFICIES LIMPIAS EN AGUA SINTÉTICA.	19
III.1 Evaluación de los parámetros cinéticos, $R_p$ e $i_{corr}$ .	24
III.2 Evaluación de los parámetros del proceso de corrosión.	26
 CAPÍTULO IV. INDUCCIÓN DE DAÑOS A LA SUPERFICIE DE ACERO AL CARBONO POR INCRUSTACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO.	31
IV.1 Inducción de la incrustación por voltamperometría cíclica.	35
IV.2 Inducción de incrustaciones por pulsos directos de potencial.	39
IV.3 Efecto de la superficie dañada por incrustación en el crecimiento posterior de cristales de carbonato de calcio.	46

CAPÍTULO V. CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LA INCRUSTACIÓN Y EVALUACIÓN DEL GRADO DE RECUBRIMIENTO.	50
V.1 Selección de medios.	50
V.1.1. Estudio electroquímico del acero al carbono en presencia de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .	51
V.1.2 Estudio electroquímico del acero al carbono en presencia de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .	55
V.2 Caracterización electroquímica de la morfología de la incrustación.	58
V.2.1. Superficies cubiertas con calcita.	59
V.2.2. Superficies cubiertas con aragonita.	62
V.2.3. Superficies cubiertas con la mezcla: calcita/aragonita.	63
V.3 Evaluación del grado de recubrimiento por incrustaciones y del efecto de la morfología en la disolución del acero.	65
V.3.1 Superficies cubiertas con Calcita.	65
V.3.2. Superficies cubiertas con Aragonita.	67
V.3.3. Superficies cubiertas con la mezcla: calcita/aragonita.	68
V.4. Estimación del área superficial activa.	70
CAPÍTULO VI. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA INTERFASE ACERO AL CARBONO / AGUA DE ENFRIAMIENTO EN SUPERFICIES LIMPIAS E INCRUSTADAS EMPLEANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.	74
VI.1 Caracterización por EIS de superficies limpias.	74
VI.1.1 Estudio de la respuesta de impedancia en superficies limpias a potencial de corrosión.	74

VI.1.2 Justificación del circuito equivalente.	78
VI.2 Estudio de la respuesta de impedancia en superficies limpias a potencial de polarización.	81
VI.2.1 Medición de impedancia en superficies limpias a potencial de polarización negativo ( $E_{imp}-E_{corr} = -50$ y $-100$ mV).	81
VI.2.2 Medición de impedancia en superficies limpias a potencial de polarización positivo.	84
VI.2.3 Efecto del tiempo de inmersión.	86
VI.2.4 Efecto de la velocidad de rotación del electrodo.	89
VI.2.5 Efecto de la concentración de oxígeno disuelto en el medio.	89
VI.3 Caracterización de superficies previamente incrustadas con diferentes formas alotrópicas de carbonato de calcio.	98
VI.3.1 Superficies previamente incrustadas con Aragonita.	99
VI.3.2 Superficies previamente incrustadas con Calcita.	103
VI.3.3 Superficies previamente incrustadas con la mezcla: Calcita / Aragonita.	108
VI.3.4 Comparación de los espectros de impedancia obtenidos con diferentes tipos de incrustación.	111
VI.3.5 Posible evaluación del grado de recubrimiento por EIS.	115
CONCLUSIONES	117
BIBLIOGRAFÍA	120

## LISTA DE SÍMBOLOS

AC	Acero al carbono
AS	Agua sintética
AS3C	Agua sintética con 3 ciclos de concentración en función del calcio con respecto a AS
$\beta_a$	Coefficiente de intercambio de la rama anódica
$\beta_c$	Coefficiente de intercambio de la rama catódica
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
$C_d$	Capacitancia asociada a la carga de la doble capa sobre la superficie limpia
$C_f$	Capacitancia de la película formada por productos de corrosión y/o incrustación
cm	centímetros
CPE	Elemento de fase constante
CPI	Complejo Petroquímico Independencia
DRX	Difracción de rayos X
E	Potencial
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosión
$E_{i=0}$	Potencial de corriente nula
$E_{\text{imp}}$	Potencial impuesto
$E_{\lambda}$	Potencial de inversión
F	Constante de Faraday (96,500 C)
f	Frecuencia
I, i	Corriente

$i_0$	Corriente de intercambio
KHz	Kilo Hertz
L	Inductor
M	Concentración Molar (moles/litro)
m	pendiente
mA	mili amperios
mC	mili coulombios
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
mF	mili faradios
$\mu\text{F}$	micro faradios
mHz	mili Hertz
min	minutos
mol	moles
mV	mili volts
$\text{M}^{n+}/\text{M}^{\circ}$	Par oxido/reducción de la especie M
n	Número de electrones que se transfieren
$n_d$	Parámetro n asociado a la doble capa
$n_f$	Parámetro n asociado a la rugosidad de la película sobre el electrodo
$n_3$	Parámetro n asociado al proceso de difusión
$\eta$	Sobrepotencial
$\Omega$	Ohms
ppm	partes por millón
Q	Carga

R	Resistencia
R	Constante universal de los gases
$R_{dif}$ y $C_{dif}$	Arreglo resistencia capacitor asociado al proceso difusivo del oxígeno a través de los poros de la película formada sobre la superficie del electrodo.
$R_f$	Resistencia de la película formada por productos de corrosión y/o incrustación
$R_s$	Resistencia de la solución
$R_p$	Resistencia a la polarización
rpm	revoluciones por minuto
$R_t$	Resistencia la transferencia de carga de la reducción de oxígeno sobre la superficie limpia
s	segundos
SCE	Electrodo Saturado de Calomel
SS	Sólidos suspendidos
STD	Sólidos Totales Disueltos
T	Temperatura
t	tiempo
V	Volts
v	Velocidad de barrido de potencial
Z	Impedancia
$Z^{n+}/Z^o$	Par oxido/reducción de la especie Z

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Proceso de corrosión del acero en medio acuoso	6
Figura 2. Esquema de celda de concentración.	7
Figura 3 Voltamperograma típico para el barrido catódico en el sistema AC / AS, pH 7.8 y 30°C ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ).	20
Figura 4. Gráfica $\log(i)$ vs E típica para los experimentos con barrido catódico en el sistema AC/AS, pH 7.8 y 30°C ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ).	21
Figura 5. Voltamperograma típico para el barrido anódico en el sistema AC/AS, ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ).	21
Figura 6. Gráfica $\log(i)$ vs E típica para los experimentos con barrido anódico en el sistema AC/AS, pH 7.8 y 30°C ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ).	22
Figura 7. Voltamperograma del sistema AC/AS a pH 8.3 y temperatura ambiente, barrido catódico, pH 8.3 ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ).	23
Figura 8. Voltamperograma del sistema AC/AS a pH 8.3 y temp. Ambiente, barrido anódico a 1.0 V ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ).	24
Figura 9 Comportamiento lineal Tafel en aproximaciones de alto campo.	25
Figura 10. Suposición de comportamiento lineal en aproximaciones de bajo campo para el cálculo de $R_p$ en el sistema AC/AS.	26
Figura 11 Voltamperometría cíclica típica obtenida sobre un electrodo de acero al carbono 1018 en el sistema con mayor concentración de calcio, AS3C a pH 7.8 y 40°C, $v = 5 \text{ mV/s}$ . El barrido de potencial inicia en dirección negativa. Las diferentes zonas de reducción están indicadas en la figura. Se presenta un recuadro para observar el proceso de reducción I.	32
Figura 12 Cronoamperograma típico obtenido con la muestra AS3C a $-1.1 \text{ V vs SCE}$ por 300 s a 2000 rpm.	33
Figura 13. Micrografías de SEM obtenidas sobre una superficie de acero al carbono: a) superficie recién pulida a un aumento de 100X; (b-d): Imágenes correspondientes a una superficie previamente tratada con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de $-1.0$ a $-1.775 \text{ V vs SCE}$ ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ) en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH=7.8 y 40°C; los aumentos de las imágenes son (b): 100X; (c): 1000 X; (d): 3000X.	36

- Figura 14. Comparación de los patrones de difracción de RX, correspondiente a: (a) una superficie de referencia de acero al carbono; (b) una superficie de acero al carbono previamente tratada electroquímicamente, por ciclos de voltamperometría (de  $-1.0$  a  $-1.8$  V vs SCE), para inducir incrustaciones de carbonato de calcio, con el sistema de más alta concentración de calcio AS3C a pH = 7.8 y temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  y (c) patrón de carbonato de calcio en líneas verticales. 37
- Figura 15. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.1$  V vs SCE, por 300 s a 2000 rpm en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 3000X y c) 6000X. 40
- Figura 16. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.3$  V vs SCE, por 300 s a 2000 rpm en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 3000X y c) 6000X. 41
- Figura 17. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.6$  V vs SCE, por 300 s a 2000 rpm en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 1000X y c) 3000X. 42
- Figura 18. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.75$  V vs SCE, por 300 s a 2000 rpm en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 1000X y c) 3000X. 43
- Figura 19. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.75$  V vs SCE, por 300 s a 2000 rpm en el sistema de más baja concentración de calcio AS, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 1000X y c) 3000X. 44
- Figura 20. Micrografías de SEM correspondientes al crecimiento de carbonato de calcio por pulsos directos de potencial por 300 s a 2000 rpm en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, sobre superficies de acero al carbono previamente dañadas con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de  $-1.0$  a  $-1.775$  V vs SCE, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ : a)  $-1.1$ , b)  $-1.3$ ; c)  $-1.6$ ; d)  $-1.75$  V vs SCE: Aumento de las imágenes: 1000 X. 47

- Figura 21. Micrografías de SEM correspondientes al crecimiento de carbonato de calcio por pulso directo de potencial de  $-1.75$  V vs SCE por 300 s a 2000 rpm en el sistema de más baja concentración de calcio AS, sobre una superficie de acero al carbono previamente dañada con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de  $-1.0$  a  $-1.775$  V vs SCE, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumento de las imágenes: a) 1000X; b) 3000X. 48
- Figura 22. Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 limpia en una solución  $10^{-2}$  M de nitrato de sodio, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s, con burbujeo de nitrógeno y rotando el electrodo a 2000 rpm: Línea roja) Solución libre de nitrato de cobre y línea negra) Influencia del nitrato de cobre. 52
- Figura 23 Voltamperogramas a diferentes  $E_{\lambda}$  obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 limpia iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s, burbujeo de nitrógeno y rotando el electrodo a 2000 rpm en la solución de nitrato de cobre/nitrato de sodio. 53
- Figura 24 Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 limpia, iniciando el barrido en dirección positiva, a una velocidad de barrido de 50 mV/s vs SCE, burbujeo de nitrógeno y rotando el electrodo a 2000 rpm en la solución de nitrato de cobre/nitrato de sodio. Los voltamperogramas son obtenidos a diferentes tiempos de inmersión indicados en la figura. 54
- Figura 25. Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 limpia en la solución  $10^{-2}$  M de nitrato de sodio, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno: a) solución libre de ferricianuro de potasio y b) Efecto del ferricianuro de potasio. 56
- Figura 26 Voltamperogramas a diferentes  $E_{\lambda}$  obtenidos en una superficie limpia de acero al carbono 1018, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno, en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. 57
- Figura 27 Respuesta corriente potencial en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de calcita. Intervalo de potencial de 1.0 a  $-1.0$  V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 59

- Figura 28 Gráficas log I vs E en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de calcita. Intervalo de potencial de 1.0 a-1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 61
- Figura 29 Respuesta corriente potencial en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de aragonita. Intervalo de potencial de 1.0 a-1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 62
- Figura 30 Gráficas log I vs E en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de aragonita. Intervalo de potencial de 1.0 a-1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 63
- Figura 31 Respuesta corriente potencial en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de calcita/aragonita (mezcla). Intervalo de potencial de 1.0 a-1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 64
- Figura 32 Gráficas log I vs E en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de calcita/aragonita (mezcla). Intervalo de potencial de 1.0 a-1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 64
- Figura 33 Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con calcita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 66
- Figura 34 Gráficas log I vs E obtenidas en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con calcita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 66

- Figura 35 Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con aragonita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 67
- Figura 36 Gráfica log I vs E obtenidas en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con aragonita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 68
- Figura 37 Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con la mezcla: Calcita/aragonita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 69
- Figura 38 Gráficas log I vs E obtenidas en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con la mezcla: Calcita/aragonita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura. 69
- Figura 39 Cálculo de la carga asociada al proceso de oxidación de una superficie de acero al carbono limpia en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio, a) área bajo la curva estimada (carga). 70
- Figura 40 Comportamiento de la carga en función del tiempo de daño con diferentes formas alotrópicas de la incrustación de carbonato de calcio con tiempos de daño de cinco minutos y mayores. Medio: ferricianuro de potasio, 50 mV/s con burbujeo de nitrógeno. 73
- Figura 41. Diagramas de impedancia obtenidos en el sistema AS3C / superficie de acero al carbono recién pulida a un tiempo de inmersión de 10 minutos y diferentes velocidades de rotación del electrodo: a) 1000 y b) 2000 rpm. ( o y •) Datos experimentales y ( \_ ) Datos ajustados. 75

Figura 42. Circuito eléctrico equivalente, utilizado para ajustar diagramas de EIS.	76
Figura 43. Representación física de los elementos del circuito equivalente presentados en la figura 42.	78
Figura 44. Distribución típica de errores de los experimentos ajustados con el circuito de la figura 42. La grafica se obtuvo a partir del experimento realizado con superficie recién pulida en el sistema AS3C, inmersión de 10 minutos y 2000 rpm.	80
Figura 45. Espectros de impedancia de experimentos realizados a potencial de polarización en la zona negativa, rotando el electrodo a 2000 rpm y 10 minutos de tiempo de inmersión: a) potencial de corrosión; b) -50 mV y c) -100 mV.	82
Figura 46. Espectros de impedancia de experimentos realizados a potencial de polarización en la zona positiva, rotando el electrodo a 2000 rpm y 10 minutos de tiempo de inmersión: a) potencial de corrosión; b) 50 mV y c) 100 mV.	85
Figura 47. Efecto de la concentración de oxígeno a una velocidad de rotación del electrodo de 2000 rpm y un tiempo de inmersión de 10 minutos: a) Sin burbujeo de nitrógeno y b) Con burbujeo de nitrógeno.	90
Figura 48. Diagramas de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en el sistema AS3C / superficie de acero al carbono, con burbujeo de nitrógeno a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm: a) 10 y b) 15 minutos.	92
Figura 49. Diagramas de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en el sistema AS3C / superficie de acero al carbono, con burbujeo de nitrógeno a una velocidad de rotación del electrodo de 2000 rpm: a) 3; b) 10 y c) 15 minutos.	95
Figura 50. Superficies de acero al carbono modificadas durante el tiempo de inmersión: a) Por productos de corrosión cuando existe en el medio oxígeno disuelto y b) Por incrustación cuando se remueve el oxígeno con burbujeo de nitrógeno.	98

- Figura 51. Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie recién pulida; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los datos ajustados. 100
- Figura 52. Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con calcita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie recién pulida; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los datos ajustados. 105
- Figura 53. Respuesta voltamperométrica de superficies previamente incrustadas con calcita a un tiempo de daño de 15 minutos. Medio oxidante: solución acuosa de ferricianuro de potasio  $10^{-2}$  M / nitrato de sodio 1.0 M con burbujeo de nitrógeno. El barrido de potencial se inicia en la dirección positiva ( $v = 50$  mV/s): a) antes de la EIS y b) después de EIS. 106
- Figura 54. Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie recién pulida; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. 109
- Figura 55. Comparación de los espectros de impedancia de superficies incrustadas con diferentes tipos de daño por un tiempo de 10 minutos: a) Aragonita; b) Calcita y c) Mezcla de calcita / aragonita. 112

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición promedio de los diferentes sistemas utilizados en ppm como CaCO <sub>3</sub> .	13
Tabla 2. Composición química del acero al carbono 1018.	14
Tabla 3. Diferentes calidades y fuentes de suministro de agua de enfriamiento en México.	15
Tabla 4. Parámetros cinéticos, R <sub>p</sub> y velocidades de corrosión en el sistema AC/AS para el agua sintética ( v = 5 mV/s ), en función de pH y temperatura.	26
Tabla 5. Parámetros cinéticos, R <sub>p</sub> y velocidades de corrosión en el sistema AC/AS para el agua sintética ( v = 5 mV/s ), pH 7.8, 40°C, en función de la concentración.	27
Tabla 6. Parámetros cinéticos, R <sub>p</sub> y velocidades de corrosión en el sistema AC/AE para el agua del CPI San Martín Texmelucan, Pue. ( v = 5 mV/s ).	29
Tabla 7. Cargas asociadas a las cronoamperometrías de pulso directo a 2000 rpm, 40°C, pH 7.8, obtenidas con un electrodo de acero al carbono con diferentes soluciones electrolíticas.	34
Tabla 8. Comportamiento de las cargas asociadas a los procesos de oxidación en función del tiempo de inmersión, de los experimentos presentados en la figura 24.	55
Tabla 9. Grado de recubrimiento por incrustaciones de carbonato de calcio con diferentes morfologías, relativo a la respuesta con superficie recién pulida, medio K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] 10 <sup>-2</sup> M / NaNO <sub>3</sub> 1 M.	72
Tabla 10. Valores de los parámetros de circuito de la figura 42, obtenidos por el mejor ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies recién pulidas a diferentes potenciales de polarización en dirección negativa (2000 rpm y 10 minutos de tiempo de inmersión).	83
Tabla 11. Efecto del tiempo de inmersión a 1000 rpm en superficies recién pulidas.	87
Tabla 12. Efecto del tiempo de inmersión a 2000 rpm en superficies recién pulidas.	88

Tabla 13. Efecto de la concentración de oxígeno a 1000 rpm sobre superficies recién pulidas con y sin burbujeo de nitrógeno.	93
Tabla 14. Efecto de la concentración de oxígeno a 2000 rpm sobre superficies recién pulidas con y sin burbujeo de nitrógeno.	96
Tabla 15. Valores de los parámetros del circuito de la figura 42, obtenidos por el mejor ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con aragonita a diferentes tiempos de daño.	102
Tabla 16. Valores de los parámetros del circuito de la figura 42, obtenidos por el mejor ajuste de los datos de impedancia del experimento realizado sobre una superficie previamente incrustada con calcita a un tiempo de daño de 10 minutos.	107
Tabla 17. Valores de los parámetros del circuito de la figura 42, obtenidos por el mejor ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita a diferentes tiempos de daño.	110
Tabla 18. % de recubrimiento, por incrustaciones de carbonato de calcio, evaluado por la metodología propuesta en la literatura [33], y por la técnica voltamperométrica propuesta en este trabajo.	116

## RESUMEN

En el presente trabajo, se estudió electroquímicamente la formación y caracterización de incrustaciones de carbonato de calcio, sobre superficies de acero al carbono, en medios de aguas de sistemas de enfriamiento, utilizando para ello soluciones que simulan un promedio en composición, de las diferentes concentraciones de sales contenidas en aguas de enfriamiento que se utilizan en las refinerías de México.

Inicialmente se caracterizó el sistema acero al carbono/agua de enfriamiento, determinándose que las reacciones que normalmente se llevan a cabo, de manera espontánea, son la disolución del acero y la reacción de reducción del oxígeno disuelto. Adicionalmente, la respuesta voltamperométrica mostró un comportamiento de la interfase altamente resistivo.

Debido a la complejidad de los medios de sistemas de enfriamiento, se estudió el efecto de la temperatura, el pH y la concentración iónica de las especies, que en forma general ocasionan problemas en la operación de este tipo de sistemas. De esta manera se estableció que las condiciones de experimentación que reproducen de mejor manera la operación drástica, en cuanto a corrosión e incrustación en estos sistemas son: Temperatura 40°C, pH 7.8 y una solución con una concentración de 900 ppm de carbonato de calcio.

Considerando que en los procesos industriales las superficies metálicas no se encuentran limpias, se planteó la implementación de metodologías que permitieran dañar las superficies de acero al carbono, principalmente con incrustaciones de carbonato de calcio de una manera reproducible y controlada, por medio de tratamientos electroquímicos. Este daño se realizó favoreciendo las reacciones de reducción del oxígeno disuelto, así como la de las moléculas de agua, utilizando ciclos de barridos de potencial y por medio de pulsos directos de potencial, ambos en la zona catódica.

Empleando esta metodología, fue posible obtener de manera selectiva tres diferentes tipos de daño por incrustaciones de carbonato de calcio sobre las superficies de acero al carbono: Calcita, aragonita y una mezcla de ellas. La identificación de las diferentes morfologías se llevó a cabo por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido.

Por otro lado, se propuso una metodología electroquímica para la identificación de la forma alotrópica de la incrustación presente sobre superficies de acero al carbono, así como para la evaluación del grado de recubrimiento generado por la misma incrustación.

Además, se caracterizó por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica el sistema acero al carbono/agua de enfriamiento y se encontró que, en superficies limpias, durante el tiempo de inmersión se forma una película de productos de corrosión, la cual disminuye el área disponible para que la transferencia de carga se lleve a cabo. Por otra parte se mostró que, en superficies previamente incrustadas con cada uno de los tres tipos de incrustación, la transferencia de carga se ve impedida por el tipo y cantidad de la incrustación, por lo que el proceso de corrosión del acero al carbono, se ve influenciado por la misma. Adicionalmente se mostró que utilizando esta técnica, se puede identificar más fácilmente la morfología de la incrustación.

## ABSTRACT

In this work, the formation and characterization of calcium carbonate scales on carbon steel surfaces in solutions that mimic the Mexico cooling waters systems had been electrochemically studied.

Carbon steel/cooling water interface was characterized. It was determined that steel dissolution and oxygen reduction reactions occur spontaneously in corrosion process. In addition, the voltammetric response shows a high resistive behavior at the interface

Because the cooling systems complexity, the influence of temperature, pH and ionic concentration effects were considered. In this way, it was established that 40°C, pH 7.8 and 900 ppm of calcium as calcium carbonate are the experimental conditions that mimic a drastic operation in cooling towers in Mexico refineries.

Take in account that the real condition of carbon steel surfaces in the industrial plant are not clean, a methodology to induce a reproducible damage on carbon steel surface, principally calcium carbonate scale, was proposed. This methodology is not classical as pulse or sweep polarization potential, generally fixed cathodic potential is imposed to generate hydroxide ions to increase pH at the electrode surface and then to force calcium carbonate to precipitate. Using this methodology, it was possible to obtain three kinds of damage by calcium carbonate scales on carbon steel: aragonite, calcite and a mixture. The morphology identification was carried out by Scanning Electron Microscopy.

On the other hand, it was proposed a novel electrochemical methodology to identify the scale allotropic form on carbon steel and for extent coverage evaluation.

Carbon steel/Cooling water system was also characterized using Electrochemical Impedance Spectroscopy. Using Nyquist and Bode diagrams obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), fast and economical identification of different calcium carbonate scales (aragonite, calcite and a mixture of both), previously induced onto carbon

steel surfaces, was achieved from cooling system waters. In addition, it was established that on the surfaces previously scaled with calcite, crystals initially formed in the damage process act as growth sites causing the continuation of scale at the expense of ionic concentration of a new solution; moreover, due to such growth and hydrodynamic conditions of the experiment, it was possible to identify a phenomenon of the scale removal. Also, it was observed that different scale types have different influences on the steel dissolution process, being the scale formed by calcite-aragonite mixture the one that diminishes this process significantly.

## INTRODUCCIÓN GENERAL

En la refinación del petróleo, la remoción de calor reviste una gran importancia en el acondicionamiento de corrientes de proceso, cuando es necesario reducir la temperatura de una corriente cuyo contenido de calor ya no es aprovechable. Esta remoción se lleva a cabo generalmente por medio del agua de un sistema de enfriamiento.

En las refinerías de México, los sistemas abiertos de recirculación de agua son los más comúnmente utilizados; tales sistemas pierden agua por evaporación en las torres de enfriamiento incrementando la concentración de sales.

El incremento de la concentración de sales, y las regulaciones tanto ambientales como para el consumo de agua, obligan a estos sistemas a operar en condiciones cada vez más favorables para la corrosión, así como para la formación de incrustaciones. Estos problemas incrementan los costos de operación y mantenimiento, además de que reducen la eficiencia de los procesos.

La presencia de diversas sales que pueden incrustarse; el desarrollo de la población bacteriológica, que se ve favorecido por las condiciones de operación en este tipo de sistemas, así como la existencia de material orgánico e inorgánico, que se encuentra en las aguas de enfriamiento como sólidos suspendidos, provocan diversos problemas tales como: incrustación, corrosión y ensuciamiento, propiciando que la operación y el control de los mismos sean muy complicados.

Tomando en cuenta lo anterior, la operación efectiva de los sistemas de enfriamiento depende principalmente del control de: la incrustación, el ensuciamiento, la corrosión y el crecimiento microbiológico [1]. Generalmente estos fenómenos se presentan de manera simultánea y a menudo uno propicia a otro [2], por lo que se puede decir, a manera de ejemplo, que el ensuciamiento favorece la incrustación (y viceversa) y que las incrustaciones influyen de alguna manera en la velocidad y tipo de corrosión que presentan estos sistemas. En los sistemas de enfriamiento de México estos problemas se enfrentan por

medio del uso de inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustación, antiensuciantes y biocidas, los cuales han sido desarrollados para calidades de agua muy diferentes a las utilizadas en el país. Por otro lado, la calidad del agua de enfriamiento difiere de un centro de trabajo a otro, por lo que los tratamientos desarrollados para un sistema en particular no necesariamente resuelven la problemática existente en otro.

En México, la falta de comprensión de estos fenómenos ha provocado que estos sistemas operen con tratamientos que, en la mayoría de los casos, distan mucho de ser los más apropiados, lo que conduce a un mal control de las velocidades de corrosión, incrustación, ensuciamiento, o a una sobre dosificación de aditivos con las consecuencias técnicas y económicas que esto implica.

Debido a su complejidad es importante mencionar que el estudio de los sistemas de enfriamiento abarca una gran variedad de posibilidades; por lo que el desarrollo del mismo, requiere de una metodología sistemática encaminada a su comprensión, con el propósito de contribuir a la disminución de los problemas técnicos y económicos que se presentan a nivel industrial.

El presente trabajo forma parte de un proyecto general en el que se pretende estudiar los diferentes procesos involucrados en los sistemas de enfriamiento. Debido a que las incrustaciones son un proceso muy importante que ocurre de manera simultánea a la corrosión. Se aborda de manera particular, el caso de las incrustaciones de carbonato de calcio, ya que estas se presentan de manera general en estos sistemas, mientras que otro tipo de incrustaciones como las provocadas por sílice o fosfatos, se consideran casos específicos.

De esta manera, el objetivo del presente trabajo de investigación, es establecer metodologías electroquímicas que permitan la formación y caracterización de incrustaciones de carbonato de calcio, a partir de las aguas de enfriamiento y en condiciones experimentales que reproduzcan las utilizadas en el país. Esta investigación tiene como finalidad proponer una metodología sistemática que permita, en trabajos posteriores, el establecimiento de criterios de selección de inhibidores de incrustación y

corrosión para necesidades específicas, así como para el desarrollo de nuevos productos de este tipo. Para tal propósito se realizó una caracterización del sistema acero al carbono/agua de enfriamiento y se evaluó el efecto de la temperatura, el pH y la concentración de sales en condiciones muy similares a las utilizadas en los sistemas de enfriamiento de las refineras de México. Así mismo, se seleccionaron las condiciones que favorecen de manera más significativa los procesos de incrustación y corrosión en estos sistemas. Posteriormente, se implementó una metodología electroquímica, para inducir en forma reproducible y controlada, incrustaciones por carbonato de calcio similares a las encontradas en campo, evaluándose su comportamiento electroquímico por medio de las técnicas de voltamperometría cíclica y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

# Capítulo I

**ANTECEDENTES**

# CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

## I.1 GENERALIDADES.

El proceso que se presenta de manera espontánea en los sistemas de enfriamiento, es el proceso de corrosión. El mecanismo de corrosión generalmente aceptado para superficies metálicas en medios de sistemas de enfriamiento, considera a la reacción de reducción del oxígeno disuelto a iones hidróxido, como la reacción de media celda catódica del proceso de corrosión; esta reacción es balanceada por la reacción anódica, que consiste principalmente en la disolución del hierro del acero en presencia de electrolitos [3].

Para el caso del acero, el fenómeno de corrosión visto de una manera simplificada se muestra en la figura 1.

Reacciones fundamentales de corrosión:

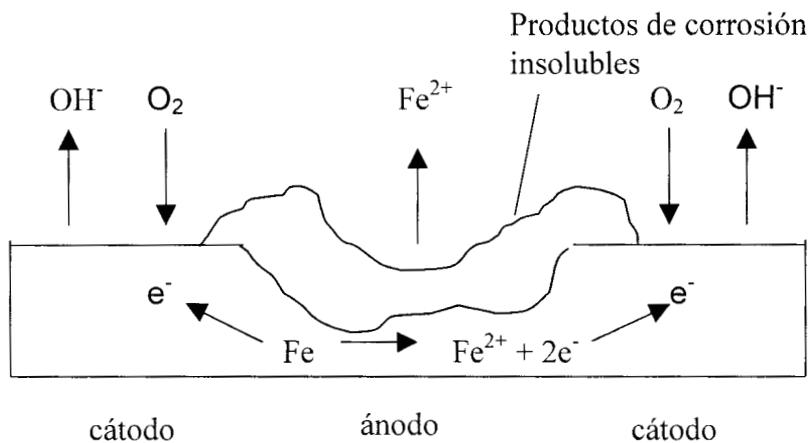


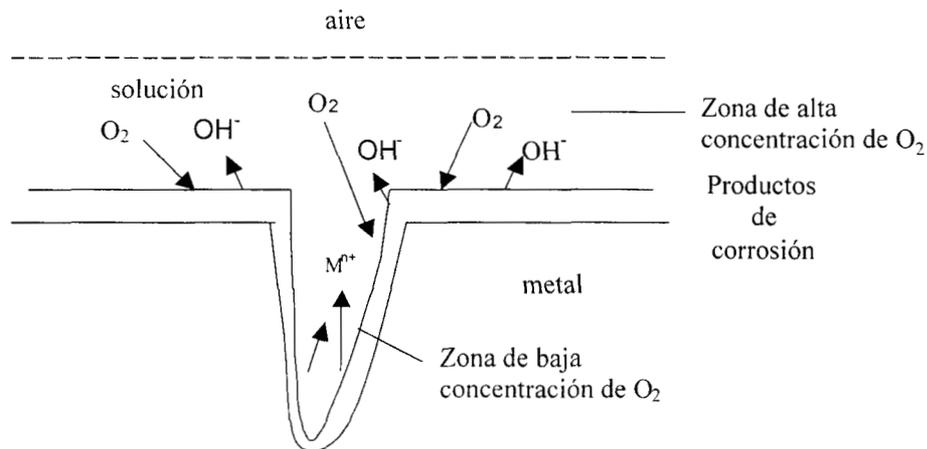
Figura 1. Proceso de corrosión del acero en medio acuoso.

Debido a que los sistemas de enfriamiento son multicomponentes, es decir que se encuentran presentes una gran variedad de iones, son posibles muchas reacciones lo incrementa la complejidad del proceso de corrosión.

La reducción del oxígeno provoca una modificación del pH en la interface metal/agua de enfriamiento. Por otra parte, la disolución anódica del acero produce el ion  $Fe^{2+}$ , el cual al interactuar con los iones presentes en el agua tales como hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfatos, podría precipitar formando una variedad de productos de corrosión y/o incrustación. Adicionalmente, el pH en la superficie también es importante para esta precipitación, así como para la formación de incrustaciones de carbonato de calcio principalmente.

Dependiendo además del tipo de compuestos y de las diferentes estructuras que forman la capa de productos de corrosión y/o incrustaciones, se puede favorecer la formación de celdas de concentración, figura 2, provocando tuberculaciones y corrosión bajo depósito.

**Figura 2. Esquema de celda de concentración.**



En las celdas de concentración, el ataque está asociado con la diferencia de concentración de las especies electroactivas sobre la superficie metálica; las zonas con alta concentración poseen un mayor potencial electroquímico, en relación a las zonas donde la concentración, y por tanto el potencial, son menores. Esta diferencia entre las zonas de alto potencial que

funcionan como cátodos y las de bajo potencial (ánodos), es la responsable de que el proceso de corrosión se presente en grietas, tuberculaciones y bajo depósitos.

## **I.2 Estudios previos de los procesos de corrosión e incrustación en medios de aguas de enfriamiento.**

Los estudios del proceso de corrosión en estos sistemas donde se utilizan técnicas electroquímicas, se enfocan principalmente a la evaluación de inhibidores de corrosión con calidades de agua muy distintas a las nacionales. En estos estudios se utiliza la voltamperometría para estudiar los efectos de inhibición a la corrosión, de diferentes compuestos como molibdato, tolitriazol y combinaciones de ellos, en agua destilada y sobre superficies de acero al carbono y aleaciones de cobre, comunes en los componentes de los sistemas de agua de enfriamiento [4]. Bohnsack, Lee y Buss [5], proponen el uso de inhibidores de incrustación base fosfonato, como inhibidores de corrosión, presentando un estudio del perfil de concentración a profundidad por la técnica ESCA; además, se presenta la cronoamperometría catódica sobre una superficie de acero sumergida en un agua sintética con 300 ppm de  $\text{NaHCO}_3$  a pH 8.5, 120°F y un potencial de  $-0.93$  V vs SCE; Sullivan y Hepburn [6], comparan el comportamiento Tafel de una agua sintética con 150 ppm de Ca (como  $\text{CaCO}_3$ ) en experimentos con 20 ppm de activo de un inhibidor comercial y a diferentes tiempos de inmersión de un electrodo rotatorio.

Por otro lado, dada la importancia que tiene la formación de incrustaciones de carbonato de calcio en estos sistemas [1], se han llevado a cabo intentos para comprender y controlar la formación de estas incrustaciones. De esta manera, la evaluación de la incrustación se efectúa actualmente mediante diversos índices de incrustación (Langelier, Riznar y Davis - Oddo). Estos índices son obtenidos empíricamente, a partir de una experimentación exhaustiva de las condiciones incrustantes del sistema, requiriéndose de numerosas correcciones por temperatura, presión, pH y concentración iónica. Sin embargo, a menudo existen discrepancias entre la incrustación real y las velocidades estimadas por los modelos basados en este tipo de índices [5,7 y 8].

Así mismo, existen estudios fundamentales reportados en la literatura, donde se induce la incrustación de carbonato de calcio sobre superficies metálicas de diferentes maneras como son: La inmersión en soluciones supersaturadas de carbonato de calcio y por efecto del incremento en la temperatura en soluciones de carbonato y bicarbonato de calcio [1,2,9,10,11]. Adicionalmente, se ha propuesto el empleo de diferentes técnicas electroquímicas (cronoamperometría, cronoelectrogravimetría, espectroscopía de impedancia electroquímica y espectroscopía de impedancia hidrodinámica) tanto para inducir la incrustación por carbonato de calcio, como para estudiar la cinética de la misma, lográndose además la evaluación de diferentes inhibidores de incrustación [10-16]. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se llevan a cabo en condiciones muy alejadas de las existentes en los sistemas de enfriamiento reales, ya que se utilizan electrodos de metales que normalmente no se encuentran en las plantas industriales (oro, platino y hierro), las incrustaciones se inducen a partir de medios saturados que contienen únicamente carbonatos y bicarbonatos, o la temperatura de experimentación es más alta o más baja que la temperatura de operación real. Dentro de estos estudios, existen particularmente algunos que abordan de manera simultánea la problemática de la corrosión e incrustación ya sea en aguas naturales, o en medios sintéticos que simulan éstos, de una manera más aproximada [16,17 y 18]. Sin embargo, en estos trabajos no se indica de manera explícita el efecto de la formación de incrustaciones en el proceso de corrosión de los sistemas estudiados.

Por esta razones, existe la necesidad de estudiar de manera sistemática, los diferentes procesos que ocurren en medios de sistemas de enfriamiento, en condiciones que reproduzcan lo más cercano posible, las encontradas en los sistemas reales. Así mismo, debido a que las superficies metálicas industriales, normalmente contienen tanto productos de corrosión, como incrustaciones, es importante evaluar el efecto que estas últimas tienen en el fenómeno de corrosión. Este hecho permitirá comprender de mejor manera su mecanismo, contribuyendo al establecimiento de mejores criterios de control y de metodologías apropiadas para el diseño y evaluación de tratamientos químicos más apropiados, así como al establecimiento de condiciones óptimas de operación. Debido a la complejidad de estos sistemas, el presente estudio se considera como el inicio de una línea

de investigación tendiente a disminuir la problemática técnica y económica que existe actualmente en este tipo de sistemas.

### **I.3 OBJETIVOS Y ESTRATEGIAS DE LA INVESTIGACIÓN.**

El objetivo del presente trabajo es establecer metodologías electroquímicas que permitan la formación y caracterización de incrustaciones de carbonato de calcio, a partir de las aguas de enfriamiento y en condiciones experimentales que reproduzcan las utilizadas en el país. Con esto se pretende establecer metodologías que permitan, en trabajos posteriores, la selección y desarrollo de inhibidores apropiados a necesidades específicas. Para tal efecto, se propuso la siguiente estrategia experimental.

#### **I.3.1 Caracterización electroquímica de la interface acero/ agua de enfriamiento utilizando voltamperometría cíclica con superficies limpias en agua sintética.**

En esta parte del trabajo, se utilizó la voltamperometría cíclica para caracterizar el comportamiento electroquímico de la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento. Para tal efecto, se utilizaron: una muestra de agua de un sistema de enfriamiento de PEMEX, así como una muestra sintética, la cual reproduce un promedio en composición de las diferentes aguas utilizadas en las refinerías del país. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la temperatura, el pH y la concentración de iones, en el comportamiento electroquímico del sistema. Estas variables se estudiaron en intervalos que comprenden las condiciones de operación que existen en los sistemas de enfriamiento de las refinerías de México.

#### **I.3.2 Inducción de daños a la superficie de acero al carbono por incrustación de carbonato de calcio.**

Debido a las condiciones de daño que guardan en la realidad las superficies de acero al carbono en los sistemas industriales, se propone establecer metodologías experimentales que permitan reproducir, caracterizar y estudiar estas condiciones de daño de la superficie de acero al carbono, particularmente por incrustaciones de carbonato de calcio.

### **I.3.3 Caracterización de la morfología de la incrustación y evaluación del grado de recubrimiento.**

Considerando que la incrustación de carbonato de calcio en estos sistemas, se presenta generalmente en dos diferentes formas alotrópicas (que debido a su morfología, presentan diferente comportamiento a las condiciones hidrodinámicas), se propone el establecimiento de metodologías que permitan la caracterización de esta morfología, así como la evaluación del grado de recubrimiento por incrustación de la superficie metálica, lo anterior es con el propósito de estudiar el efecto que este tipo de incrustación tiene sobre el proceso de corrosión en el acero al carbono.

### **I.3.4. Estudio electroquímico de la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento en superficies limpias e incrustadas empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.**

Por último, se realiza un estudio sistemático de la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, en superficies recién pulidas (ver más abajo) y en superficies dañadas por incrustación, con el propósito de discernir el mecanismo de corrosión del acero al carbono en diferentes estados superficiales. Además de caracterizar por esta técnica, la morfología de la incrustación, así como evaluar el efecto que sus diferentes formas alotrópicas tienen sobre el proceso de corrosión.

En el desarrollo de la presente investigación se utilizan diferentes técnicas electroquímicas, y como técnicas auxiliares, la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX).

# Capítulo II

## CONDICIONES EXPERIMENTALES

## CAPÍTULO II CONDICIONES EXPERIMENTALES.

### II.1 DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

El estudio se realizó en una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de referencia fue de calomel saturado (SCE), el contra electrodo fue una barra de grafito, ambos dispuestos dentro de un compartimento separado; utilizando como electrodo de trabajo un disco de acero al carbono 1018 (AC) con un área superficial de  $0.5 \text{ cm}^2$ . Estos electrodos se utilizaron en todos los experimentos.

Los sistemas de trabajo fueron: un agua sintética (AS), la cual se tomó como base para los experimentos donde se evaluó el efecto de la concentración de diferentes iones. Este sistema se preparó con la siguiente composición:  $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{CaCO}_3$ ,  $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$ ,  $1.8 \times 10^{-6} \text{ M}$  de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $8.3 \times 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{SiO}_2$ , con lo que se tiene una concentración total de calcio de 120 ppm y 180 ppm de carbonatos. Para el segundo sistema (AS3C), se incrementó en 3 veces la concentración de calcio con respecto a la muestra AS; mientras que el tercer sistema corresponde a una muestra del complejo petroquímico de San Martín Texmelucan, Pue. (SMT).

**Tabla 1. Composición promedio de los diferentes sistemas utilizados en ppm como CaCO<sub>3</sub>**

	<b>AS ppm (mol / l)</b>	<b>AS3C ppm (mol / l)</b>	<b>SMT ppm (mol / l)</b>
<b>Ca (II)</b>	120 (3.0 X 10 <sup>-3</sup> )	360 (9.0 X 10 <sup>-3</sup> )	16.3 (4.0 X 10 <sup>-4</sup> )
<b>Mg (II)</b>	37 (1.5 X 10 <sup>-3</sup> )	37 (1.5 X 10 <sup>-3</sup> )	23 (9.4 X 10 <sup>-4</sup> )
<b>SiO<sub>2</sub></b>	50 (8.3 X 10 <sup>-4</sup> )	50 (8.3 X 10 <sup>-4</sup> )	42 (7.0 X 10 <sup>-4</sup> )
<b>SO<sub>4</sub> (-II)</b>	200	200	-----
<b>Cl (-I)</b>	200	200	-----
<b>PO<sub>4</sub> (-III)</b>	10 (1.1 X 10 <sup>-4</sup> )	10 (1.1 X 10 <sup>-4</sup> )	1.1 (1.2 X 10 <sup>-5</sup> )
<b>Fe (II)</b>	0.1 (1.8 X 10 <sup>-6</sup> )	0.1 (1.8 X 10 <sup>-6</sup> )	0.01 (1.8 X 10 <sup>-7</sup> )

## **II.2 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS DE PRUEBA.**

Con el propósito de contar con superficies metálicas similares a las encontradas en campo, los electrodos de prueba se construyeron en una sola pieza, a partir de una barra de acero al carbono 1018 de 0.8 cm de diámetro. El maquinado de los electrodos se realizó en forma de dos cilindros concéntricos, de tal forma que el área expuesta al electrolito después de la fabricación fue de 0.50 cm<sup>2</sup>. Los especímenes de prueba se montaron dentro de una base de teflón, posteriormente se aplicó una mezcla de poliéster con estireno de tal forma que el contacto con el electrolito se llevara a cabo sólo en el área de sección transversal del electrodo. Antes de cada experimento, la superficie de acero al carbono se preparó por medio de un desbaste mecánico con lija de carburo de silicio No. 600, limpiándose posteriormente en un baño de ultrasonido por 5 minutos en acetona. Con el propósito de agilizar la lectura de este texto, a las superficies preparadas de esta manera, se les denominará superficies recién pulidas en lo sucesivo.

**Tabla 2. Composición química del acero al carbono 1018**

<b>Designación 1018</b>	<b>%</b>
Carbono	0.14 - 0.20
Manganeso	0.60 – 0.90
Fósforo max.	0.030
Azufre max.	0.035

### **II.3 DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL DE CADA SECCIÓN DE ESTUDIO.**

#### **II.3.1 Caracterización electroquímica de la interface acero/agua de enfriamiento utilizando voltamperometría cíclica con superficies limpias en agua sintética.**

Considerando las diferentes calidades, así como las distintas fuentes de agua que existen en México (tabla 3), se propuso la preparación de una muestra sintética que reprodujera un promedio en composición de los diferentes aguas utilizadas para enfriamiento en las refinerías de México.

De esta manera, se preparó una muestra, por disolución de sales en agua desionizada, con la composición en ppm, mostrada en la tabla 1 para AS.

En una celda conteniendo agua sintética, se colocaron los electrodos de acero al carbono. Los experimentos voltamperométricos fueron realizados sin rotar el electrodo, iniciando el barrido de potencial desde el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , tanto en dirección positiva, como en dirección negativa, a una velocidad de barrido de 5 mV/s de 0.5 a  $-1.775$  V vs SCE, y en los casos en que se consideró conveniente, el barrido anódico se llevó hasta potenciales de 1.0 y 1.5 V. El sistema de trabajo fue el agua de concentración mencionada anteriormente.

**Tabla 3. Diferentes calidades y fuentes de suministro de agua de enfriamiento en México.**

Análisis	Salamanca	Salamanca	Cadereyta	Cangrejera
Fuente	Residual	Pozo	Río	Río
Dureza total*	140	84	894	66
Dureza de Ca*	72	44	700	44
SiO <sub>2</sub>	89.6	66.5	43.1	19.1
PO <sub>4</sub>	12.5	0.56	46.6	0.03
Fe	0.18	0.02	0.25	0.11
Cu	0.0	0.0	0.06	0.03
STD	1140	344	1917	85
SS	14	0.0	8.3	9
Turbidez	22	0.0	13	3
Conductividad	2280	688	3697	170
pH	7.21	7.62	6.7	6.3
Cloro residual	0.5	---	0.4	---
Sulfuros	8	---	---	---
N amoniacal	25	---	---	---
Cloruros	---	---	248	---

- ppm como carbonato de calcio.

Los experimentos se realizaron a valores de pH de 7.3, 7.8 y 8.3 y a tres diferentes temperaturas, ambiente, 30 y 40 grados centígrados.

Con el propósito de observar el efecto del incremento de la concentración en el comportamiento voltamperométrico de estos sistemas, se efectuaron experimentos con el agua sintética, incrementando en tres veces el contenido de los iones que generalmente se controlan en este tipo de sistemas, Ca (II), PO<sub>4</sub> (-III) y sílice. Para simular el incremento general de concentración que experimenta un sistema de enfriamiento, se triplicó la concentración por adición de sales y además por la reducción del volumen de la muestra evaporándola a 60°C y pH constante.

### **II.3.2 Inducción de daños a la superficie de acero al carbono por incrustación de carbonato de calcio.**

Los experimentos se realizaron en dos sistemas de diferente composición, representativos de las condiciones reales de los sistemas de enfriamiento de las refinерías de México. Todos los reactivos fueron grado analítico disueltos en agua desionizada. El primer sistema se preparó con la siguiente composición:  $3.0 \times 10^{-3}$  M de  $\text{CaCO}_3$ ,  $1.5 \times 10^{-3}$  M de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $4.0 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $1.1 \times 10^{-4}$  M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $2.6 \times 10^{-3}$  M de  $\text{NaCl}$ ,  $1.8 \times 10^{-6}$  M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $8.3 \times 10^{-4}$  M de  $\text{SiO}_2$ , con lo que se tiene una concentración total de calcio de 120 ppm y 180 ppm de carbonatos, este sistema se refirió como AS en el apartado II.1. El segundo sistema se preparó de tal manera que la concentración de calcio fuera tres veces mayor con respecto a la del sistema AS, de tal modo que se tiene una concentración total de calcio de 360 ppm y 540 ppm de carbonatos, manteniendo todas las demás sales en la misma concentración, este sistema se refirió en el apartado II.1 como AS3C. Los experimentos se efectuaron a un pH de 7.8, el cual se ajustó por la adición de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio, según la práctica común en campo y a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  que se mantuvo constante por medio de un baño de recirculación de agua. Estas condiciones son las que normalmente se utilizan en los sistemas de enfriamiento de las refinерías de México. Las técnicas utilizadas para la inducción de incrustación fueron: Voltamperometría cíclica y pulsos directos de potencial, rotando el electrodo a 2000 rpm, para establecer un régimen de difusión estacionario. Esta velocidad fue seleccionada después de un estudio previo sobre la velocidad de rotación del electrodo. Las superficies de acero al carbono sometidas a tratamiento electroquímico, se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo marca Jeol modelo JSM-35CF y por difracción de rayos X en un difractor de polvos marca Siemens modelo Daco MP.

### **II.3.3 Caracterización de la morfología de la incrustación y evaluación del grado de recubrimiento.**

Se prepararon superficies de acero al carbono con diferentes grados y tipos de incrustación a partir del sistema AS3C a una temperatura de 40°C y pH de 7.8. Para caracterizar la morfología de la incrustación, se utilizó la siguiente metodología:

- a) Se provocó la incrustación sobre un electrodo de acero al carbono limpio en presencia del sistema AS3C, por medio de pulsos directos de potencial de -1.1, -1.3 y -1.75 V vs SCE. Para obtener diferentes grados de daño, los pulsos directos de potencial se aplicaron por diferentes tiempos: 1, 3, 5, 8, 10, 13 y 15 minutos.
- b) Las superficies incrustadas se introdujeron en una solución  $10^{-3}$  M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  / 1.0 M de  $\text{NaNO}_3$  y se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica a una velocidad de 50 mV/s en dirección positiva a partir de  $E_{i=0}$  a 1.0 V vs SCE y un potencial límite en la zona negativa de -1.0 V vs SCE. Este mismo procedimiento se siguió con una superficie recién pulida.

Mientras que para la evaluación del grado de recubrimiento, se utilizó la misma metodología pero para este caso, las superficies incrustadas se introdujeron en una solución  $10^{-2}$  M de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / 1.0 M de  $\text{NaNO}_3$ .

### **II.3.4 Estudio electroquímico de la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento en superficies limpias e incrustadas empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.**

Se realizaron experimentos de espectroscopía de impedancia electroquímica en el sistema AS3C a un pH de 7.8 y a 40°C con superficies de acero al carbono recién pulidas y con superficies previamente incrustadas. En este último caso, una vez efectuada la incrustación en el sistema AS3C, la solución se renovó para realizar el estudio de espectroscopia de

impedancia electroquímica. La inducción de los diferentes grados y tipos de daño por incrustación, se realizó por pulsos directos de potencial, rotando el electrodo a 2000 rpm.

Las mediciones de impedancia se realizaron al potencial de circuito abierto en un intervalo de frecuencias comprendido entre 50 KHz y 10 mHz, con una amplitud de 10 mV, tanto para superficies recién pulidas, como para superficies previamente incrustadas.

En el caso las superficies recién pulidas, los experimentos se realizaron al potencial de corrosión, con y sin burbujeo de nitrógeno para evaluar el efecto de la concentración del oxígeno disuelto, así como a potenciales impuestos en la dirección negativa y positiva.

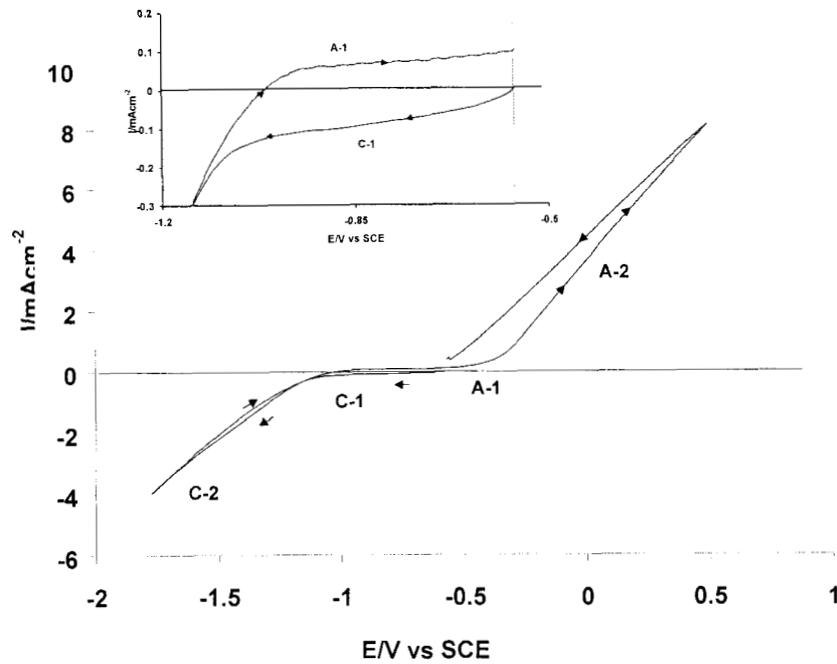
# Capítulo III

**CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA INTERFASE ACERO AL CARBONO/AGUA DE ENFRIAMIENTO, UTILIZANDO VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA CON SUPERFICIES LIMPIAS EN AGUA SINTÉTICA**

### **CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA INTERFASE ACERO AL CARBÓN (AC)/AGUA DE ENFRIAMIENTO (AS) UTILIZANDO VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA CON SUPERFICIES LIMPIAS EN AGUA SINTÉTICA.**

La figura 3 muestra el voltamperograma típico en la interface AC/ agua de enfriamiento obtenido iniciando el barrido a partir de un potencial de corriente nula ( $E_{i=0} = -0.57$  V) hacia valores negativos. En esta figura, la primera característica importante que se observa, es el comportamiento lineal que presenta la respuesta corriente potencial, a valores muy catódicos o anódicos del potencial, lo cual indica una caída óhmica importante, debida probablemente a la baja concentración de sales. Además se aprecia un primer proceso de reducción en el intervalo de potencial comprendido entre  $-0.57$  ( $E_{i=0}$ ) y  $-1.15$  V (fig. 3, C-1) con corrientes asociadas muy pequeñas. A potenciales más negativos y hasta  $-1.775$  V, se observa un segundo proceso de reducción (fig. 3, C-2) con un incremento de las corrientes asociadas.

En la inversión de la dirección del barrido, en la zona catódica, la reducción continúa con corrientes asociadas menores a las corrientes del barrido directo, debido posiblemente a la modificación de la superficie. En un valor de  $-1.0$  V, inicia el proceso de oxidación con corrientes asociadas nuevamente muy pequeñas (fig. 3, A-1), este comportamiento se extiende hasta un potencial de  $-0.40$  V, donde inicia un segundo proceso de oxidación con corrientes asociadas mucho mayores (fig. 3 A-2). En el regreso del barrido anódico, la oxidación continúa pero a valores de corriente mayores, lo que indica que los productos de oxidación formados en los procesos anteriores, modifican la superficie del electrodo y continúan oxidándose, este comportamiento es prácticamente lineal hasta el potencial de corriente nula, donde el valor de la corriente difiere de cero.



**Fig. 3 Voltamperograma típico para el barrido catódico en el sistema AC / AS, pH 7.8 y 30°C ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ).**

Con la finalidad de identificar los procesos descritos, en la figura 4 se presentan los mismos datos con escala logarítmica para la corriente. Como lo indican los cambios de pendiente, se identifican dos procesos diferentes, tanto en la parte catódica ( C-1, C-2) como en la anódica ( A-1, A-2 ). Iniciando el barrido de potencial en dirección negativa, se observa un primer proceso de reducción (C-1), el cual se asocia a la reducción del oxígeno disuelto en el medio; el segundo proceso C-2, que se presenta a potenciales más negativos, se asocia con la reducción de las moléculas de agua. Al invertir el barrido, en la zona anódica aparecen dos procesos de oxidación, el primero de los cuales (A-1), se asocia a la formación de los primeros productos de corrosión sobre la superficie, mientras que el segundo (A-2), se asocia a la oxidación posterior de estos mismos productos.

La figura 5 muestra un voltamograma típico en la interface AC/AS, obtenido en la dirección anódica, iniciando el barrido a partir de  $E_{i=0}$  hasta un potencial de 500 mV. Este experimento prácticamente reproduce el experimento del barrido catódico, con la salvedad de que las corrientes asociadas en la zona catódica para los procesos de reducción tienen

corrientes asociadas ligeramente mayores, lo cual se debe a la modificación de la superficie durante el barrido anódico.

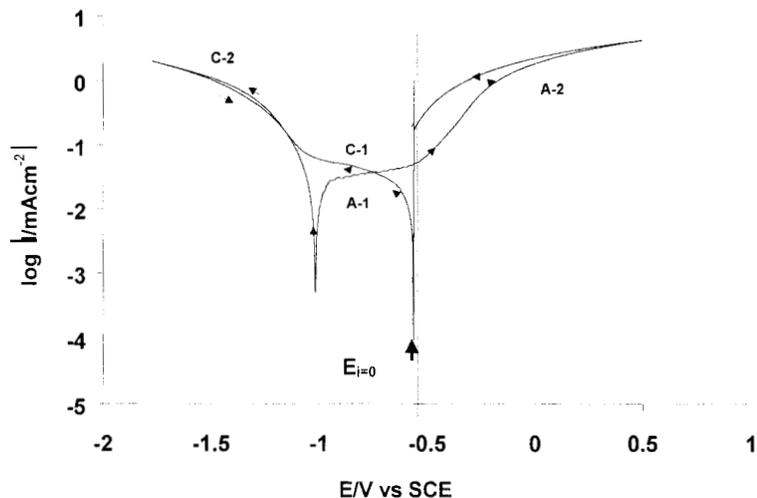


Fig. 4. Gráfica  $\log(i)$  vs  $E$  típica para los experimentos con barrido catódico en el sistema AC/AS, pH 7.8 y 30°C ( $\nu = 5$  mV/s).

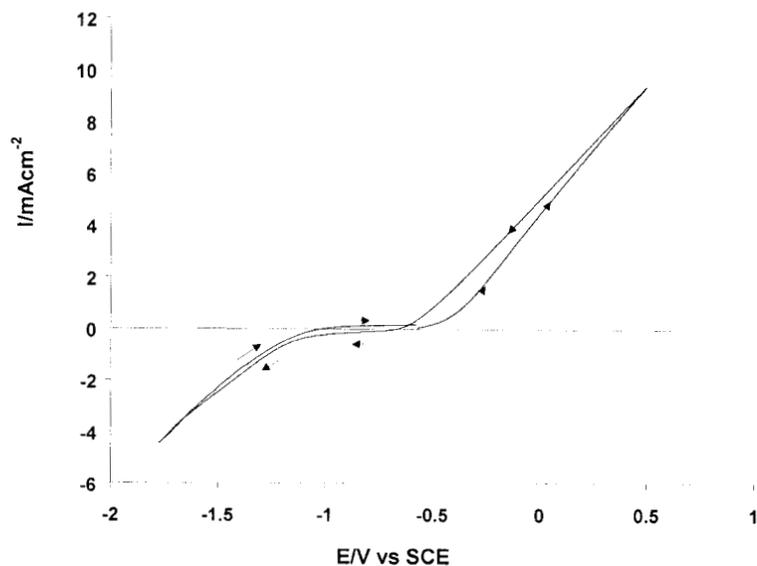
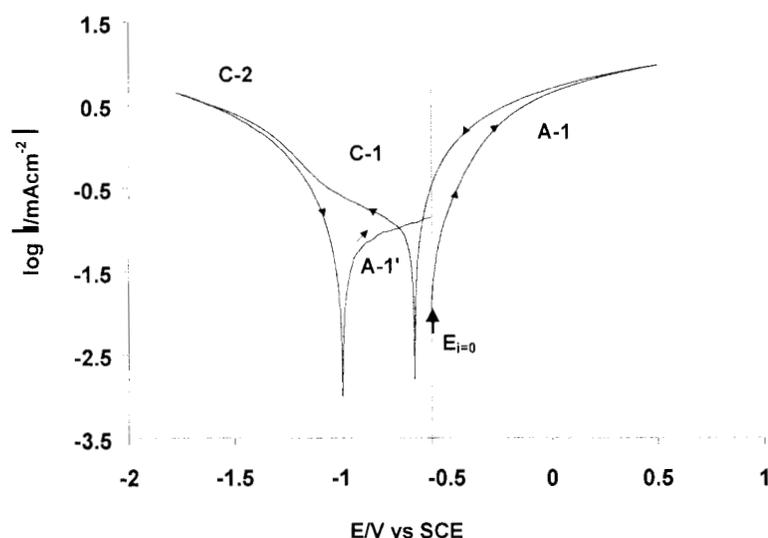


Fig. 5. Voltamperograma típico para el barrido anódico en el sistema AC/AS, ( $\nu = 5$  mV/s).

En la gráfica de  $\log(I)$  vs  $E$ , figura 6, iniciando el barrido de potencial en la dirección positiva, se aprecia un proceso de oxidación en la rama anódica (A-1), el cual se asocia al proceso de disolución del acero; al invertir el barrido de potencial, los productos de corrosión formados se reducen y posteriormente se presentan los dos procesos de reducción indicados por las dos diferentes pendientes (C-1, C-2), que prácticamente reproducen las de la figura 4, se puede observar también, en el regreso del barrido catódico, otro proceso de oxidación con pequeñas corrientes asociadas (A-1'), que inicia a un potencial de  $-1.0$  V, el cual se asocia a la oxidación de la superficie del electrodo, modificada en el barrido catódico.

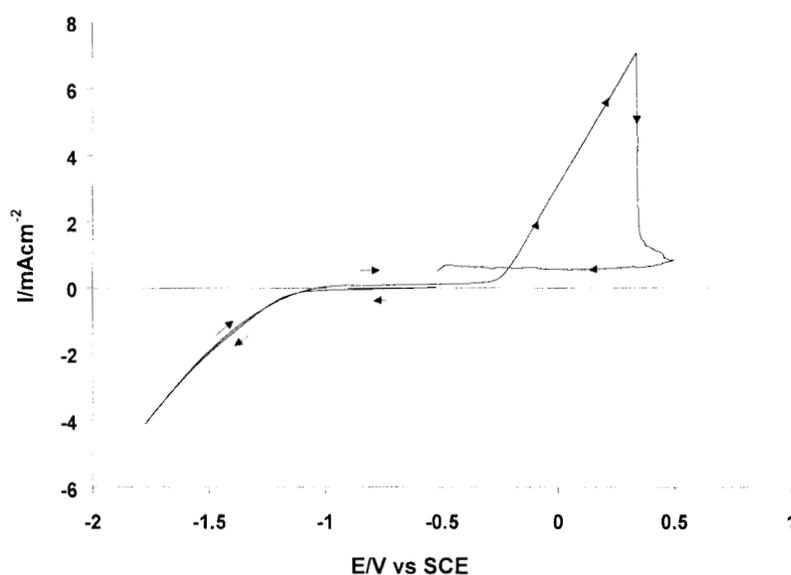


**Fig. 6. Gráfica  $\log(i)$  vs  $E$  típica para los experimentos con barrido anódico en el sistema AC/AS, pH 7.8 y  $30^{\circ}\text{C}$  ( $\nu = 5$  mV/s).**

Todos los experimentos con barrido inicial tanto anódico como catódico, presentan un comportamiento similar al mostrado en las figuras 3-6, con la excepción del efectuado a pH de 8.3 y temperatura ambiente que se describe a continuación.

La figura 7 muestra el voltamperograma correspondiente a pH 8.3 y temperatura ambiente, obtenido con un barrido inicial catódico, el cual presentó un comportamiento similar en la zona catódica, a los descritos anteriormente.

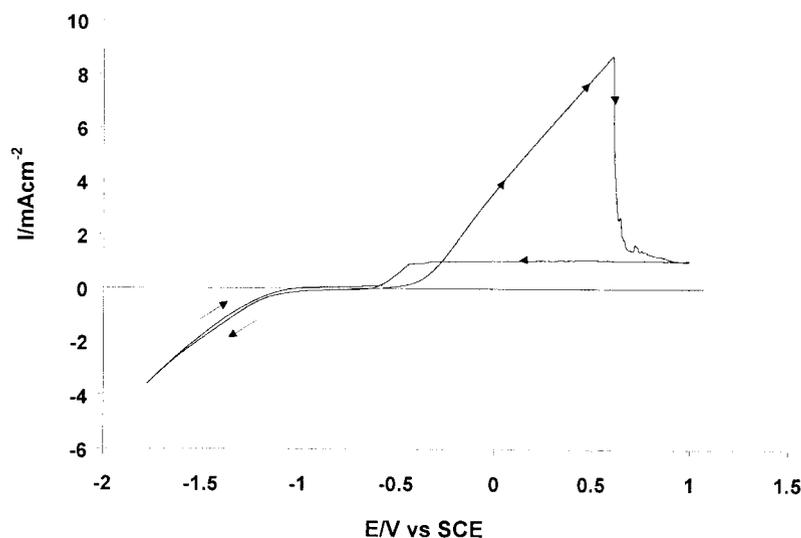
En la zona anódica, el comportamiento típico se mantiene hasta un valor de 0.40 V donde se aprecia una caída brusca de las corrientes asociadas, lo cual podría indicar la formación de una capa protectora sobre la superficie del electrodo, que disminuye el proceso de oxidación sin llegar a eliminarlo del todo. Las corrientes asociadas alcanzan un valor mínimo de  $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  que permanece prácticamente constante desde 0.50 V hasta  $E_{i=0}$ , estas corrientes todavía son importantes e indican que la oxidación continúa debido probablemente a que la capa formada sobre la superficie del electrodo es semiconductor o que tiene una estructura porosa permeable.



**Fig. 7. Voltamperograma del sistema AC/AS a pH 8.3 y temperatura ambiente, barrido catódico ( $v= 5 \text{ mV/s}$ ).**

Debido a la disminución brusca de la corriente observada en el experimento anterior, el barrido anódico se realizó hasta un potencial de 1.0 V, figura 8.

Este experimento mostró un comportamiento similar al de la figura 7, con la diferencia de que la aparente formación de la capa protectora se presentó a un potencial de 0.65 V y las corrientes asociadas al barrido inverso fueron de  $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , un valor mayor al del experimento anterior, lo que parece indicar que la capa formada permite una mayor conductividad o que posee una estructura más porosa y permeable.



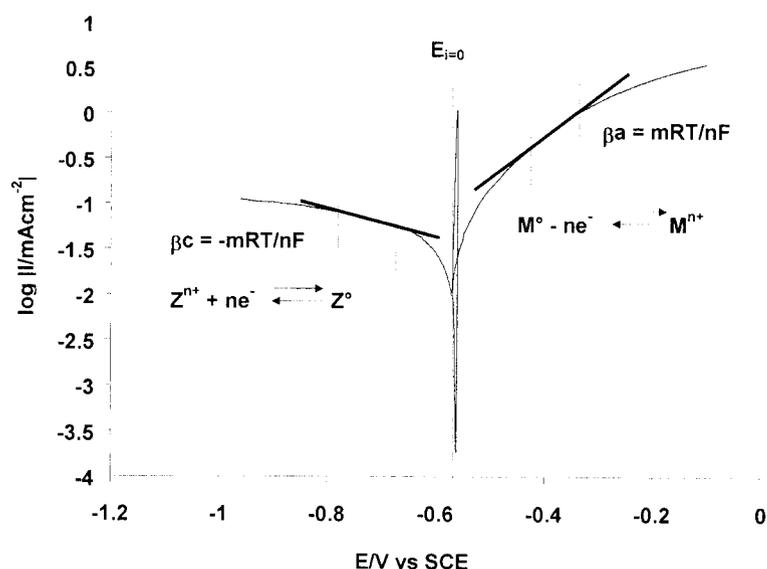
**Fig. 8.** Voltamperograma del sistema AC/AS a pH 8.3 y temp. Ambiente, barrido anódico a 1.0 V ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ).

### III.1 Evaluación de los parámetros cinéticos, $R_p$ e $i_{\text{corr}}$ .

Una vez realizados los experimentos iniciando el barrido de potencial, tanto en dirección positiva como negativa, para las diferentes condiciones de pH, temperatura y concentración; se procedió a la evaluación de los parámetros cinéticos,  $R_p$  e  $i_{\text{corr}}$  utilizando el siguiente procedimiento, el cual se detalla en el anexo A.

Se construye el gráfico  $\log |i|$  vs E, figura 9, con los datos obtenidos en dos experimentos, en los cuales se varió únicamente la dirección del barrido de potencial. De esta manera se obtendrán las ramas catódica y anódica, que en el caso del presente ejemplo corresponden a los experimentos presentados en las figuras 4 y 6. A partir de este gráfico, se busca un

comportamiento lineal en cada una de las ramas, cuando el potencial aplicado es mayor a 118 mV/n (aproximaciones de alto campo), y por medio de la pendiente, se calcula  $\beta_a$  y  $\beta_c$  según se muestra en la figura 9.

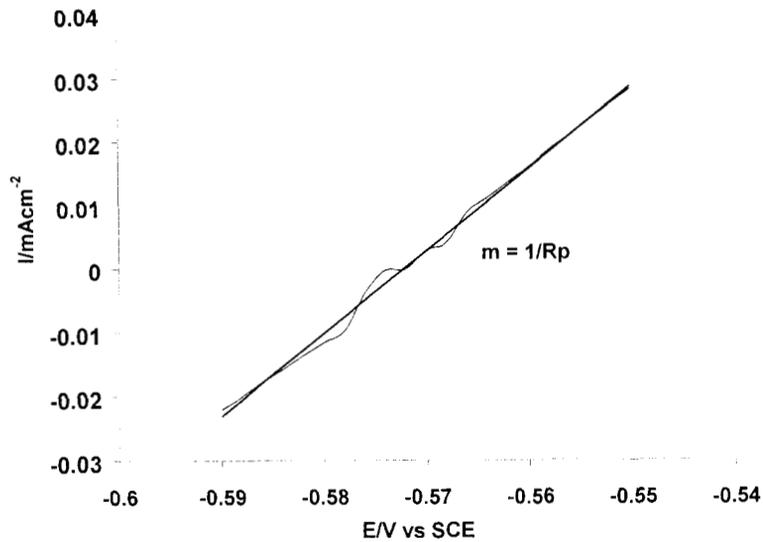


**Fig. 9 Comportamiento lineal Tafel en aproximaciones de alto campo.**

El cálculo de la resistencia a la polarización,  $R_p$ , se efectúa a partir de la pendiente del comportamiento lineal, mostrado en el gráfico  $I$  vs  $E$  de dos experimentos donde se varía únicamente la dirección inicial del barrido de potencial, este cálculo se realiza a pequeños desplazamientos del potencial,  $\pm 20$  mV (aproximaciones de bajo campo), ver anexo A. En la figura 10, se muestra a manera de ejemplo, el cálculo de  $R_p$  para los experimentos presentados en las figuras 3 y 5.

De esta manera el cálculo de la corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , puede efectuarse a partir de la ecuación 1 (anexoA).

$$i_{corr} = \beta_c \beta_a / 2.3(\beta_c + \beta_a) R_p \quad (1)$$



**Fig. 10. Suposición de comportamiento lineal en aproximaciones de bajo campo para el cálculo de Rp en el sistema AC/AS.**

### III.2 Evaluación de los parámetros del proceso de corrosión.

Los resultados de los experimentos voltamperométricos obtenidos a diferentes condiciones de temperatura, pH y concentración de iones se presentan en las tablas 4, 5 y 6.

**Tabla 4. Parámetros cinéticos, Rp y velocidades de corrosión en el sistema AC/AS ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ), en función de pH y temperatura.**

pH	Temp. °C	$\beta_c$	$\beta_a$	Rp (ohm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
7.3	Amb.	0.023	---	4.20	---
7.8	Amb.	0.018	0.092	3.99	0.008
8.3	Amb.	0.019	0.145	1.40	0.024
7.3	30	0.030	0.179	1.55	0.032
7.8	30	0.039	0.113	0.96	0.060
8.3	30	0.035	0.127	1.65	0.034
7.3	40	0.034	0.182	1.19	0.048
7.8	40	0.034	0.120	0.82	0.064
8.3	40	0.028	0.102	0.73	0.060

De la tabla 4 para el agua sintética se observa que: las  $\beta_c$  se modifican en función del pH a una temperatura fija, y al aumentar la temperatura, al mismo pH. Por otro lado,  $\beta_a$  se ve modificada en función del pH y también por la temperatura. Estos comportamientos de  $\beta_c$  y  $\beta_a$ , parecen indicar que la energía de activación, para las reacciones de reducción de oxígeno y de oxidación del hierro, se ven afectadas por ambos factores: el pH y la temperatura. Además existe un efecto especial para todas las temperaturas a un pH de 7.8, donde el comportamiento es diferente.

Por otro lado, se observa que un aumento en el valor de pH a la misma temperatura, así como un incremento de la temperatura al mismo pH, provocan una disminución en la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y por lo tanto, un incremento en la velocidad de corrosión ( $I_{corr}$ ).

**Tabla 5. Parámetros cinéticos,  $R_p$  y velocidades de corrosión en el sistema AC/Agua de enfriamiento ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ), pH 7.8, 40°C, en función de la concentración.**

Ciclos de concentración	Base	$\beta_c$	$\beta_a$	$R_p$ (ohm)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
1.0	---	0.034	0.120	0.826	0.064
3.0	silice	0.039	0.092	0.919	0.060
3.0	fosfatos	0.037	0.105	1.550	0.034
3.0	calcio	0.031	0.116	0.641	0.076
3.0	Sales tot.	0.040	0.184	0.633	0.102
3.0	Evap.	0.034	0.121	0.7678	0.068

De la tabla 5 (efecto de la concentración), se observa nuevamente que las  $\beta_c$  se modifican por el incremento en la concentración total de iones, las  $\beta_a$  muestran una tendencia a disminuir en función del incremento de la concentración de iones, de acuerdo al siguiente orden: Ca (II) < PO<sub>4</sub> (-III) < Silice; mientras que el incremento de la concentración total,

también modifica la  $\beta_a$ , esto parece indicar que el incremento de la concentración de las especies estudiadas, de alguna manera modifica la energía de activación para la reacción de oxidación del hierro.

Las variaciones en  $\beta_a$  y  $\beta_c$  en función del pH y la concentración iónica de la solución, hacen suponer que la cinética de la reacción de disolución del acero, se ve modificada por estos factores. Este comportamiento ha sido reportado en estudios sobre el mecanismo de corrosión del hierro. Estas modificaciones se han asociado a procesos de adsorción de iones en la superficie del hierro, o bien a la formación de compuestos de estos iones con el Fe (II) proveniente del proceso de corrosión [19].

En lo que respecta a la  $R_p$ , se observó que un incremento de 3 veces en la concentración tanto de sílice como del ion  $PO_4$  (-III), aumenta los valores de  $R_p$ . Sin embargo, solamente para el caso del  $PO_4$  (-III) se observa una disminución significativa de la corriente de corrosión  $I_{corr}$ . En el caso del incremento por adición, de la concentración total de iones, así como en el incremento solamente del Ca (II), la  $R_p$  disminuye provocando un incremento en  $I_{corr}$ , mientras que no se observa un efecto significativo al incrementar la concentración por evaporación. Estos comportamientos, manifiestan la importancia que tiene la concentración de iones disueltos en el mecanismo de corrosión de la interfase AC/AS.

Con el propósito de comparar el comportamiento observado en el agua sintética con una muestra de un sistema de enfriamiento real, se efectuaron experimentos voltamperométricos con una muestra de agua de enfriamiento del CPI San Martín Texmelucan, Pue. La evaluación de sus parámetros cinéticos se muestra en la tabla 6.

**Tabla 6. Parámetros cinéticos, Rp y velocidades de corrosión en el sistema AC/AE para el agua del CPI San Martín Texmelucan, Pue. PH=7.8 ( $\nu = 5 \text{ mV/s}$ ).**

C.C.	Temp. (°C)	$\beta_c$	$\beta_a$	Rp(ohm)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )
1.0	Amb.	0.020	0.060	284	$1.0 \times 10^{-4}$
1.0	30	0.028	0.070	218	$1.8 \times 10^{-4}$
1.0	40	0.002	0.069	*	*
3.0 (evap.)	40 (pH 7.8)	0.030	0.142	1.173	0.042

En el primer grupo de resultados de la tabla 6, correspondientes al efecto de la temperatura para la muestra de un sistema real, se aprecia que las  $\beta_c$ , a temperatura ambiente y a 30°C, son del mismo orden de magnitud a las presentadas en la tabla 4, esto indica que la reacción catódica no es afectada por la disminución total de iones en solución. Por otra parte, las  $\beta_a$  son menores, en un orden de magnitud a las mostradas en la tabla 4. Estas variaciones indican un efecto importante en la disolución del acero por la disminución de la concentración iónica en la solución.

Por otra parte, los valores de los parámetros mostrados en las tres tablas, son del mismo orden de magnitud que los reportados por H. M. Nykyforchyn et al. [20] en sistemas similares.

En lo que respecta a los resultados obtenidos a 3 ciclos de concentración (Bloque 2, tabla 6 y tabla 5), la magnitud de los parámetros es muy similar. Con estos resultados se valida el uso del agua sintética, en el estudio sistemático mediante voltamperometría cíclica en este tipo de sistemas y bajo estas condiciones. Cabe mencionar, que en un sistema de agua de enfriamiento, existen una variedad de factores (bacterias, aditivos, contaminaciones) que enmascaran los diferentes procesos que tienen lugar en los mismos, por lo que es conveniente iniciar el estudio con un agua control.

De esta manera, los resultados presentados en este estudio preliminar, permiten concluir que tanto el pH, la temperatura y la variación en la concentración iónica, tienen efectos determinantes en el comportamiento de los sistemas de enfriamiento. Adicionalmente, se pudieron identificar las condiciones más críticas, dentro de los intervalos comprendidos en este estudio, en cuanto al incremento de las corrientes de corrosión; estas condiciones correspondieron a pH de 7.8, una temperatura de 40°C y a un incremento de 3 veces la concentración de calcio (tabla 5). Cabe mencionar que estas condiciones son las que comúnmente se encuentran en los sistemas de enfriamiento en México, por lo que fueron seleccionadas para los estudios posteriores.

Tomando en cuenta que las superficies metálicas en los sistemas reales, generalmente presentan un cierto daño, se procedió al establecimiento de metodologías electroquímicas, que permitieran reproducir daños por incrustación sobre superficies de acero al carbono. Para tal efecto se incremento en 3 veces la concentración de calcio en el sistema AS y a esta nueva solución se le denominó AS3C.

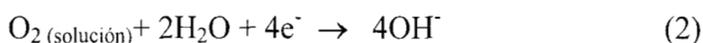
# Capítulo IV

**INDUCCIÓN DE DAÑOS A LA SUPERFICIE DE ACERO AL  
CARBONO POR INCRUSTACIÓN DE CARBONATO DE  
CALCIO**

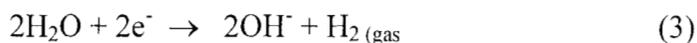
## CAPÍTULO IV. INDUCCIÓN DE DAÑOS A LA SUPERFICIE DE ACERO AL CARBONO POR INCRUSTACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO.

En la figura 11, se muestra un voltamperograma cíclico típico correspondiente al sistema con más alta concentración de calcio (AS3C), para un electrodo de acero al carbono 1018, iniciando el barrido de potencial en dirección catódica. Se observa que existen dos procesos de reducción: el proceso I que se encuentra entre el potencial de corriente nula  $E_{i=0} = -0.59$  y  $-1.1$  V vs SCE (ver recuadro) y el proceso II situado a potenciales más negativos. Mientras que en la zona anódica, sólo se aprecia el proceso de disolución del acero. De acuerdo a lo reportado en la literatura [21] y al estudio previo de caracterización de estos sistemas, el proceso I corresponde a la reacción de reducción del oxígeno disuelto (ver reacción 2) y el proceso II se asocia a la reducción del agua (reacción 3). Respuestas similares se obtuvieron para el sistema de menor concentración de calcio (AS).

Reacción de reducción del oxígeno:



Reacción de reducción del agua:

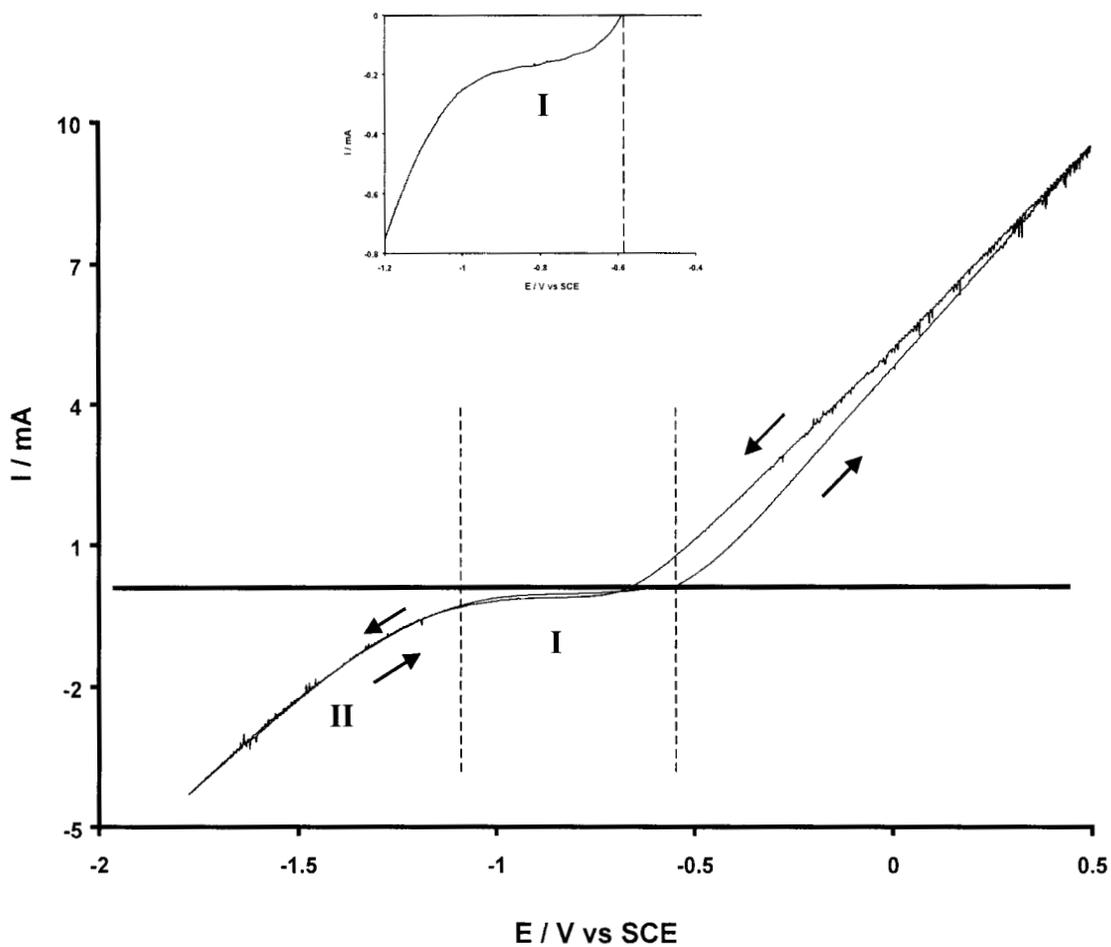


Considerando los procesos catódicos descritos en la figura 11, en este trabajo se utilizó la siguiente hipótesis: dado que la reacción de reducción del oxígeno disuelto (2) y la reducción del agua (3), producen iones  $\text{OH}^-$  en la interfase metal/electrolito, entonces se considera que al llevarse a cabo estas reacciones, se incrementa el pH local provocando la precipitación del carbonato de calcio (inducción de la incrustación) de acuerdo con la reacción química (4):



Es importante mencionar que en las condiciones de trabajo (pH=7.8), el ion carbonato se encuentra presente en una fracción mayoritaria como  $\text{HCO}_3^-$ .

Así la inducción de la incrustación por carbonato de calcio sobre acero al carbono, se llevó a cabo favoreciendo las reacciones 2 y 3, mediante diferentes perturbaciones electroquímicas: voltamperometría cíclica y pulsos directos de potencial.

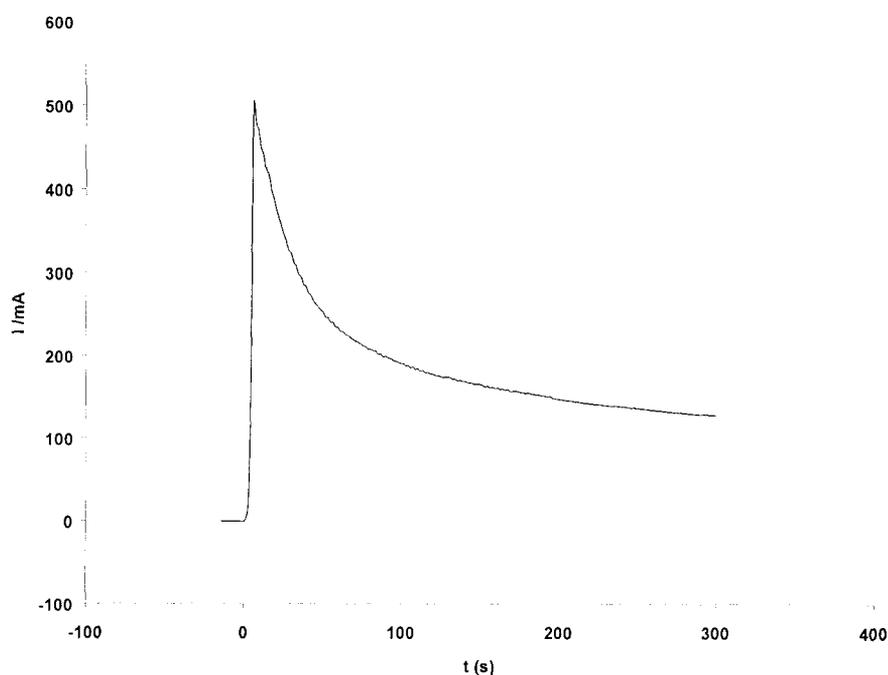


**Fig. 11 Voltamperometría cíclica típica obtenida sobre un electrodo de acero al carbono 1018 en el sistema con mayor concentración de calcio, AS3C a pH 7.8 y 40°C,  $\nu = 5 \text{ mV/s}$ . El barrido de potencial inicia en dirección negativa. Las diferentes zonas de reducción están indicadas en la figura. Se presenta un recuadro para observar el proceso de reducción I.**

Inicialmente, la inducción de los diferentes daños sobre la superficie de acero al carbono, se realizó por medio de pulsos directos de potencial, rotando el electrodo a 2000 rpm, por 5 minutos, y por el tratamiento secuencial por ciclos de voltamperometría, en el intervalo comprendido entre  $-0.1$  y  $-1.75$  V, seguidos de pulsos de potencial a 2000 rpm por 5 minutos. Los pulsos se aplicaron a los potenciales de  $-1.1$ ,  $-1.3$ ,  $-1.6$  y  $-1.75$  V.

Con el propósito de evaluar la reproducibilidad del daño efectuado, se utilizó como criterio, la carga asociada a las curvas corriente vs tiempo, de los experimentos con pulsos de potencial, con o sin, el tratamiento previo por ciclos de voltamperometría.

La figura 12 muestra la respuesta típica de los experimentos con pulsos directos de potencial, obtenida con o sin el programa de ciclos previos de voltamperometría.



**Fig. 12. Cronoamperograma típico obtenido con la muestra AS3C a  $-1.1$  V vs SCE por 300 s rotando el electrodo a 2000 rpm.**

La tabla 7 presenta la carga Q asociada a los experimentos con pulsos directos de potencial y con el programa de ciclos previos de voltamperometría/pulsos de potencial.

**Tabla 7. Cargas asociadas a las cronoamperometrías de pulso directo rotando el electrodo a 2000 rpm, 40°C, pH 7.8, obtenidas con un electrodo de acero al carbono con diferentes soluciones electrolíticas.**

Muestra	Ciclos de VA <sup>a</sup> (-1.0 a -1.75V)	E <sup>b</sup> de polarización	t <sup>c</sup> /s	Q/mC
AS3C	0	-1.1	300	39
				41
				38
	5	-1.1	300	52
				51
	0	-1.3	300	211
				198
				168
	5	-1.3	300	185
				202
	0	-1.6	300	794
				784
				807
	5	-1.6	300	567
				618
				570
	0	-1.75	300	1077
				1031
1007				
5	-1.75	300	885	
			914	
			968	
AS	0	-1.75	300	757
	5			763
SMT	0	-1.75	300	191
	5			192

a Número de ciclos de voltamperometría en el intervalo de -1.0 a -1.75 V a los que es sometido el electrodo de acero al carbono previamente.

b Magnitud del pulso de potencial aplicado al electrodo.

c Tiempo en el que se aplicó el potencial de pulso.

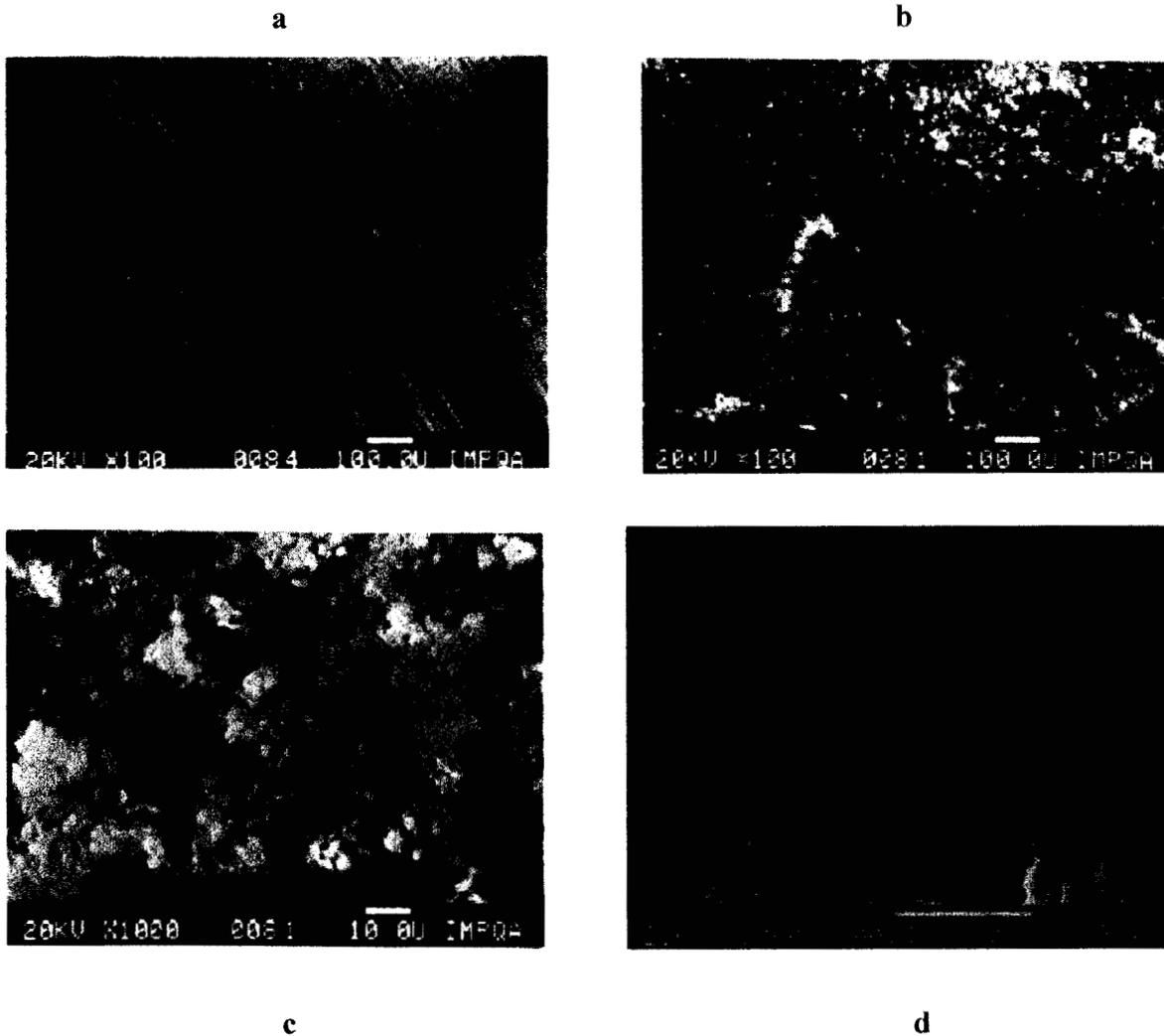
Como puede observarse en la tabla 7, las variaciones en la carga evaluada para cada potencial de los diferentes experimentos efectuados por triplicado, son del mismo orden de magnitud en cada caso, por lo que se considera que son reproducibles. Además los ciclos de voltamperometría, no modifican de manera sustancial la carga evaluada. Es importante resaltar que, los valores menores de carga obtenidos para las muestras AS y SMT se deben principalmente a que contienen una menor concentración de sales.

#### **IV.1 Inducción de la incrustación por voltamperometría cíclica.**

El electrodo de acero al carbono se sometió a cinco ciclos de voltamperometría a una velocidad de barrido de  $v=5$  mV/s, en el intervalo de potencial de  $-1.0$  a  $-1.8$  V vs SCE, esto se realizó en los dos sistemas de diferente composición (AS y AS3C), a pH de 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ .

A continuación se presenta el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por difracción de rayos X (DRX) de las superficies de acero al carbono, sometidas a este tratamiento electroquímico.

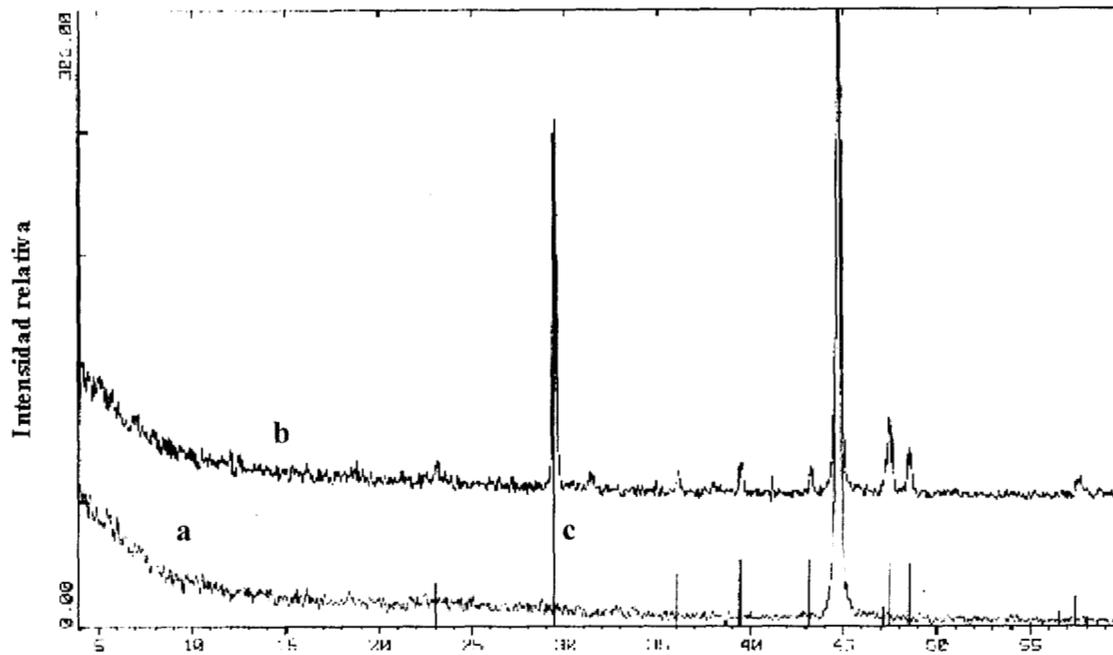
En la figura 13a, se muestra la superficie de acero al carbono recién pulida a un aumento de 100X, se pueden apreciar líneas del desbaste a lo largo de la superficie del sustrato, los diferentes contrastes en tonos oscuros y claros son evidencia de diferente profundidad en las líneas del desbaste mecánico. Por otra parte, las figuras 13b-d, muestran diferentes aumentos, correspondientes a un electrodo de acero al carbono sometido al tratamiento electroquímico mencionado anteriormente. En contraste con la figura 13a, sobre esta superficie tratada se observa la presencia de cristales (figs.13b-d). Con la finalidad de conocer la naturaleza química de los cristales formados sobre la superficie, se realizó un análisis por difracción de rayos X.



**Fig 13. Micrografías de SEM obtenidas sobre una superficie de acero al carbono: a) superficie recién pulida a un aumento de 100X; (b-d): Imágenes correspondientes a una superficie previamente tratada con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de  $-1.0$  a  $-1.775$  V vs SCE ( $v = 5$  mV/s) en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH=7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; los aumentos de las imágenes son (b): 100X; (c): 1000 X; (d): 3000X.**

En la figura 14 se muestra, la comparación de los espectros de difracción, de una superficie de referencia de acero al carbono con desbaste mecánico únicamente (14a), así como el espectro correspondiente a la muestra tratada electroquímicamente (14b). La figura 14c incluye las líneas correspondientes al patrón de carbonato de calcio. Se observa que la superficie de acero al carbono cubierta por los cristales que aparecen en las figuras 13b-d, reproduce tanto la respuesta del sustrato de referencia (acero), como el patrón del carbonato

de calcio, lo cual comprueba que los cristales sobre esta superficie corresponden a carbonato de calcio. Un análisis elemental cualitativo y semi-cuantitativo de la superficie total, obtenido a partir de SEM a 100X tomando como referencia el Fe del acero, revela la presencia de calcio en los cristales en un 12% en peso con respecto al acero.



**Fig. 14. Comparación de los patrones de difracción de RX, correspondiente a: (a) una superficie de referencia de acero al carbono; (b) una superficie de acero al carbono previamente tratada electroquímicamente, por ciclos de voltamperometría (de  $-1.0$  a  $-1.8$  V vs SCE), para inducir incrustaciones de carbonato de calcio, con el sistema de más alta concentración de calcio AS3C a pH = 7.8 y temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  y (c) patrón de carbonato de calcio en líneas verticales.**

Así mismo, los diferentes aumentos de las figuras 13b-d, muestran que los cristales formados sobre acero al carbono presentan dos estructuras diferentes: una estructura regular con características cristalinas definidas en forma cúbica y una estructura irregular en forma dendrítica, que de acuerdo a lo reportado en la literatura, se pueden identificar como cristales de calcita [6,11] (fig. 13c), y aragonita [6,11](fig. 13d). La diferencia morfológica de estos cristales será definida más adelante.

Con estos resultados se muestra que es posible inducir electroquímicamente, mediante ciclos de voltamperometría, la formación de carbonato de calcio sobre la superficie del

acero. Dada la posición del electrodo de trabajo, se establece que estos cristales de carbonato de calcio están fuertemente adheridos al sustrato formando una incrustación. Este hecho es muy interesante debido a que esto se logra en condiciones muy similares a las utilizadas en los sistemas de enfriamiento de las refinerías de México. Estas condiciones difieren completamente de las utilizadas en los trabajos reportados previamente [9-10], en estos trabajos las condiciones impuestas para inducir las incrustaciones, son muy diferentes en cuanto a la composición química del sistema o bien la temperatura ( $T > 50^{\circ}\text{C}$ ). También difieren en la disposición de la superficie metálica, la cual está colocada en el fondo del dispositivo experimental, favoreciendo la precipitación, mientras que en este trabajo el electrodo se colocó en contra de la gravedad. Así mismo, se hace notar que las incrustaciones presentan dos formas alotrópicas, calcita y aragonita, las cuales se identificaron considerando los resultados reportados en la literatura a partir del análisis de muestras de carbonato de calcio mediante SEM [12,14].

Es importante señalar, que mediante el análisis de R-X, sólo fue posible identificar la forma alotrópica de la calcita, en todas las muestras analizadas. Desafortunadamente, por esta técnica no fue posible establecer la presencia de la aragonita, esto se debe a que el grado de incrustación con esta forma alotrópica, no fue suficiente para su identificación con el equipo disponible, así mismo no se contó con un equipo que permitiera mayor sensibilidad; posiblemente se hubieran obtenido mejores resultados efectuando el análisis con la técnica de bajo ángulo. Considerando lo anterior, los resultados posteriores se referirán al análisis por SEM solamente.

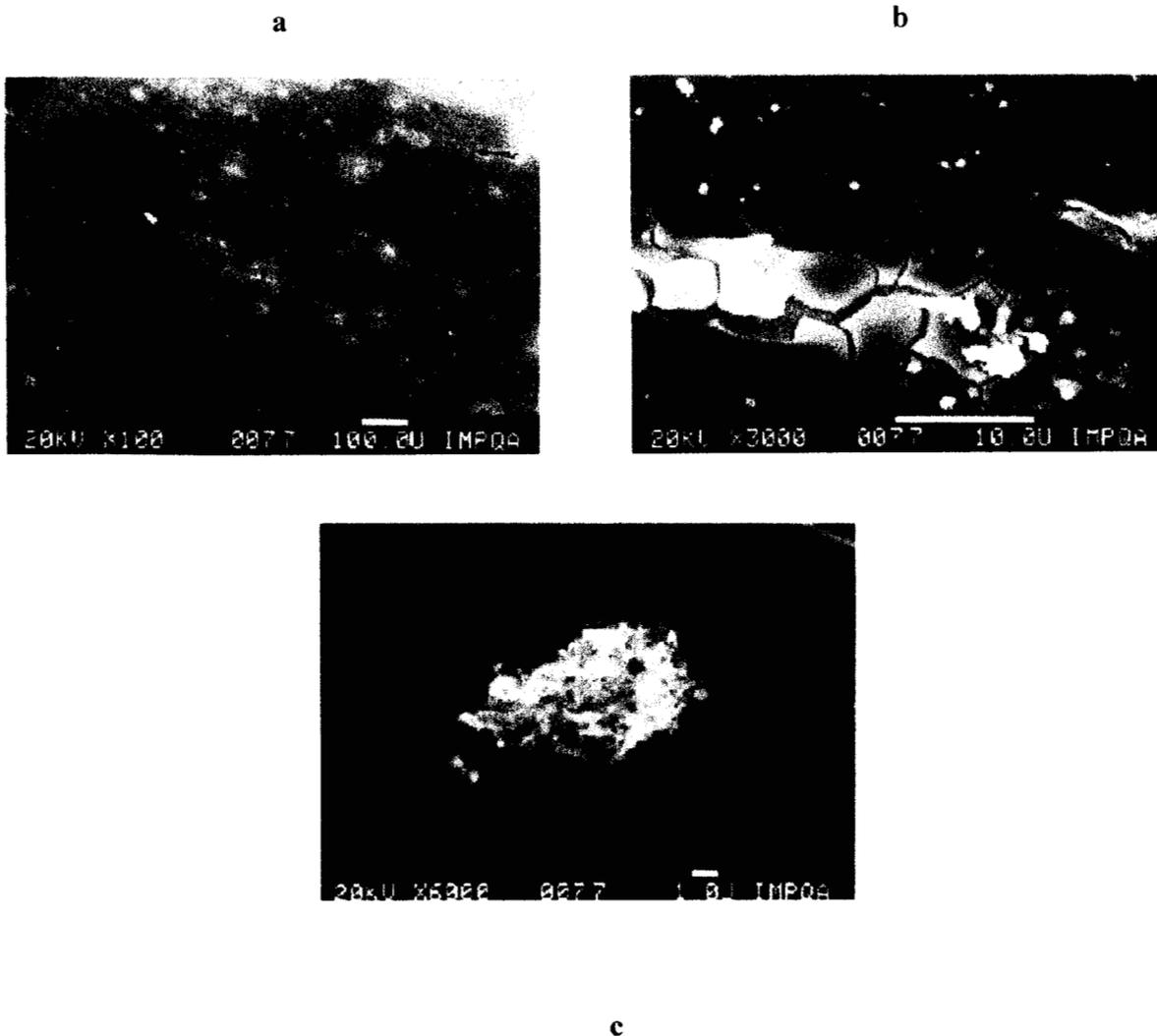
Como puede observarse (fig. 11), en el intervalo de potencial en el que se logra de manera indirecta la incrustación, se llevan a cabo tanto la reducción del oxígeno disuelto como la reducción del agua. Con la finalidad de mostrar, si existe algún efecto de la reacción de reducción sobre la incrustación, se aplicaron pulsos de potencial a superficies limpias de acero al carbono considerando favorecer una de las dos reacciones de reducción.

## **IV.2 Inducción de incrustaciones por pulsos directos de potencial.**

El electrodo de acero al carbono fue sometido a pulsos directos de potencial por 300 s a 2000 rpm, en los dos sistemas de diferente composición AS y AS3C a un pH de 7.8 y 40°C. Los pulsos directos de potencial impuestos al electrodo fueron: -1.1, -1.3, -1.6, -1.75 V vs SCE. Los potenciales de -1.1 y -1.3 V vs SCE corresponden a la reducción del oxígeno, mientras que los potenciales de -1.6 y -1.75 V vs SCE corresponden a la reducción simultánea del oxígeno y del agua (fig. 11).

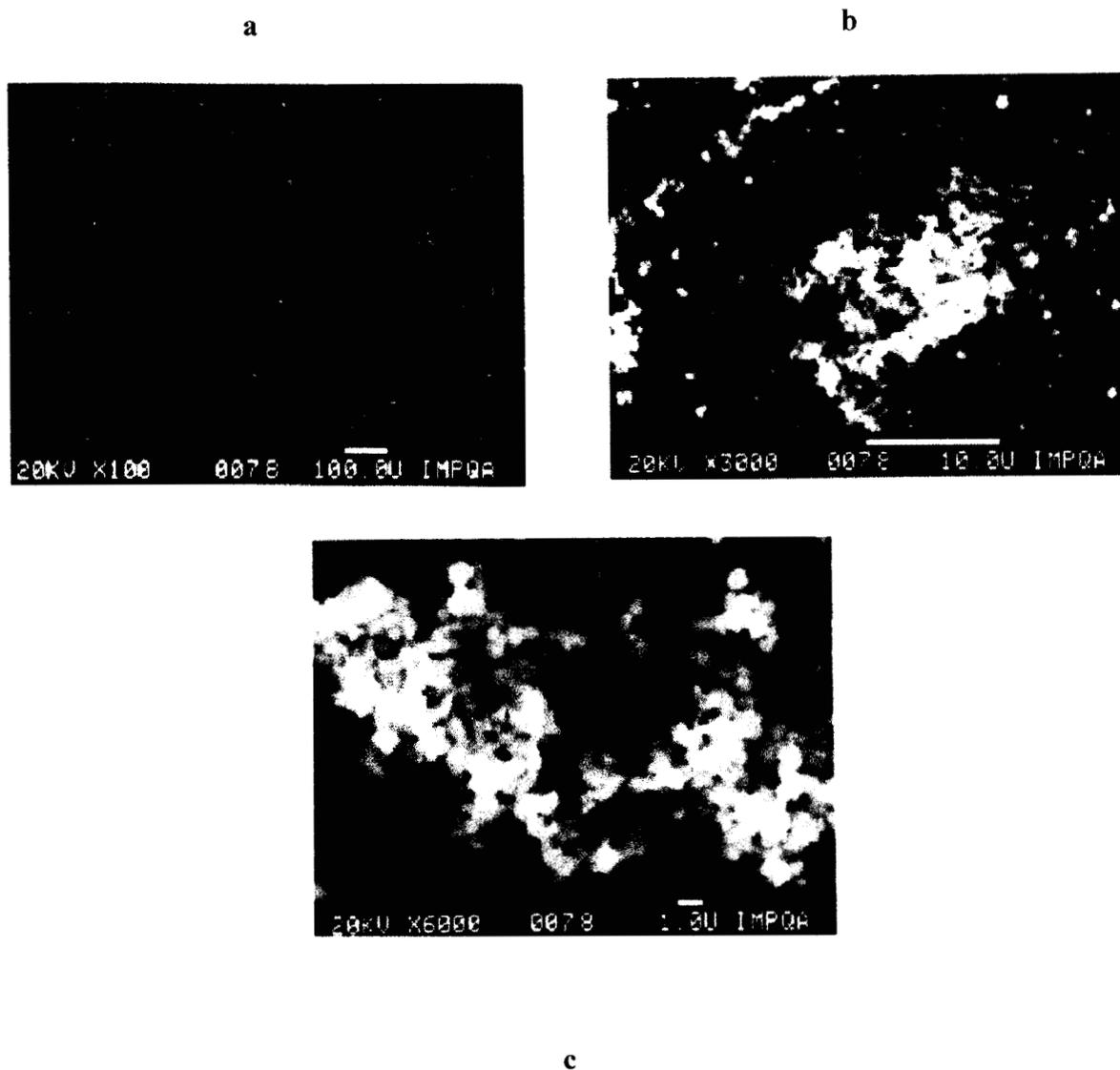
A continuación se presentan los resultados obtenidos cuando el electrodo de acero al carbono es sometido al tratamiento electroquímico descrito anteriormente, en el sistema de mayor concentración de calcio AS3C.

En las figuras 15 y 16 se muestran las imágenes de SEM correspondientes a la superficie de acero al carbono, sometida a pulsos de potencial en la zona de reducción de oxígeno. La figura 15a (-1.1 V vs SCE) muestra la presencia de incrustación principalmente sobre las líneas de pulido del electrodo, una ampliación de esta imagen (fig. 15b, 3000X) permite observar la formación de capas compactas y sobre estas capas la presencia de algunos cúmulos. Con el propósito de identificar de una mejor manera la morfología de la incrustación, se efectuó un acercamiento a 6000X en uno de estos cúmulos (fig. 15c). Se observa que la incrustación formada en estas condiciones de potencial presenta una forma irregular.



**Fig. 15. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.1\text{ V vs SCE}$ , por  $300\text{ s}$  a  $210\text{ rad. por s}$  en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH 7.8 y  $40^\circ\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 3000X y c) 6000X.**

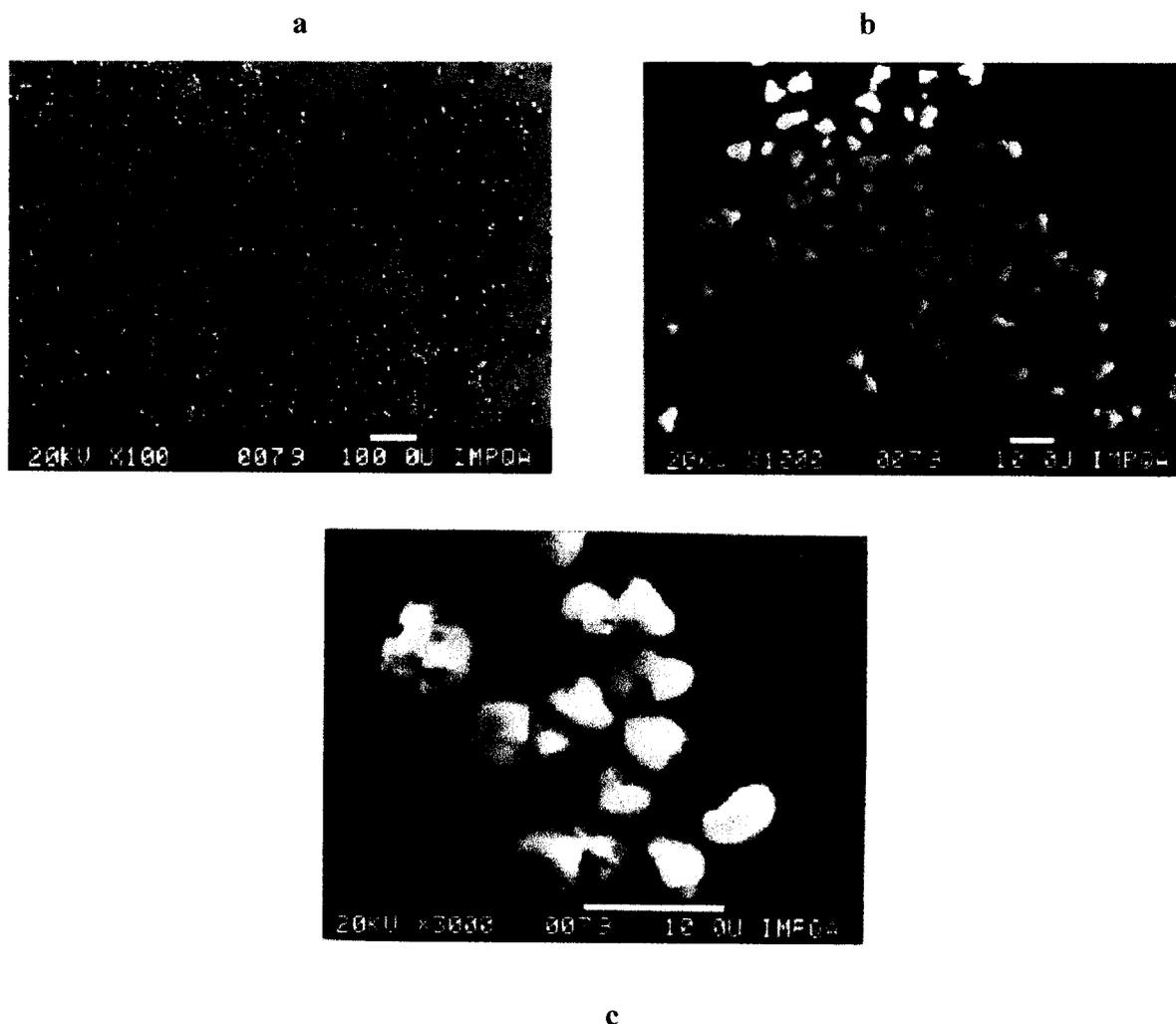
La figura 16a, presenta la imagen de SEM de la superficie de acero al carbono sometida a un pulso directo de potencial de  $-1.3\text{ V vs SCE}$ . Se observa la presencia de cristales dispersos sobre la superficie de acero al carbono. En una ampliación a 3000X (fig. 16b) se puede apreciar la existencia de cúmulos con estructura irregular característica de la aragonita, así mismo, se observan pequeños cristales con estructura definida del tipo de la calcita. Un mayor acercamiento (fig 16c, 6000X) permite apreciar la presencia de las dos morfologías, aragonita y calcita.



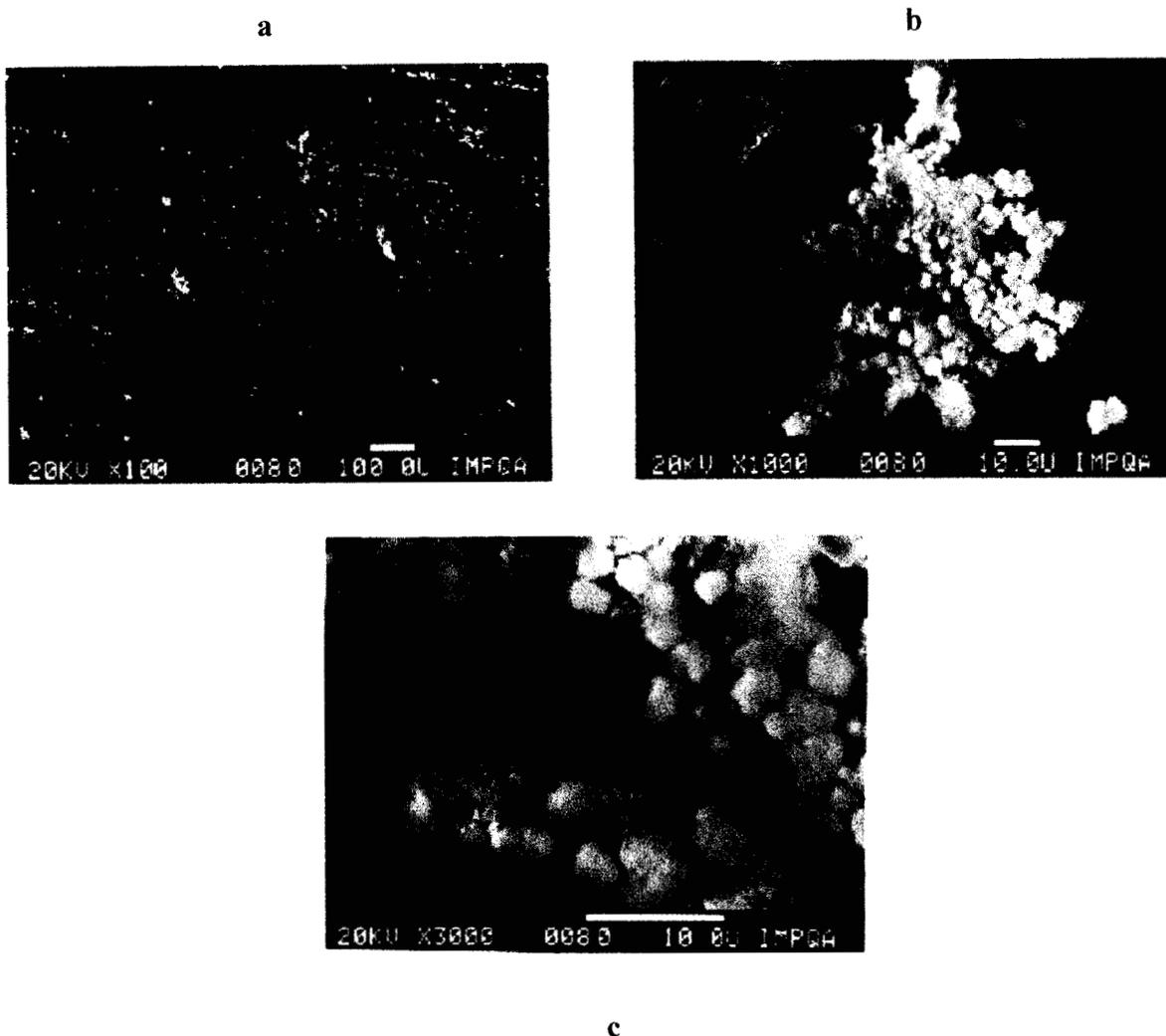
**Fig. 16. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.3$  V vs SCE, por 300 s a 210 rad. por s en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 3000X y c) 6000X.**

Por otra parte en las figuras 17 y 18 se muestran las imágenes de SEM obtenidas cuando el pulso de potencial favorece la reducción simultánea del oxígeno y del agua ( $-1.6$  y  $-1.75$  V vs SCE) respectivamente. En la figura 17a, se aprecia la formación de cristales con forma definida, los diferentes aumentos (figs. 17b y 17c), comprueban que los cristales de

carbonato de calcio presentan una estructura regular característica de la calcita. En la figura 18a, se observa la presencia de cristales dispersos sobre la superficie del sustrato, así como la formación de cristales que se colapsan formando cúmulos, todos ellos sobre un fondo que cubre la superficie del electrodo. En las figuras 18b y 18c, obtenidas a 1000X y 3000X respectivamente, se aprecia que estos cúmulos se componen de cristales de calcita.

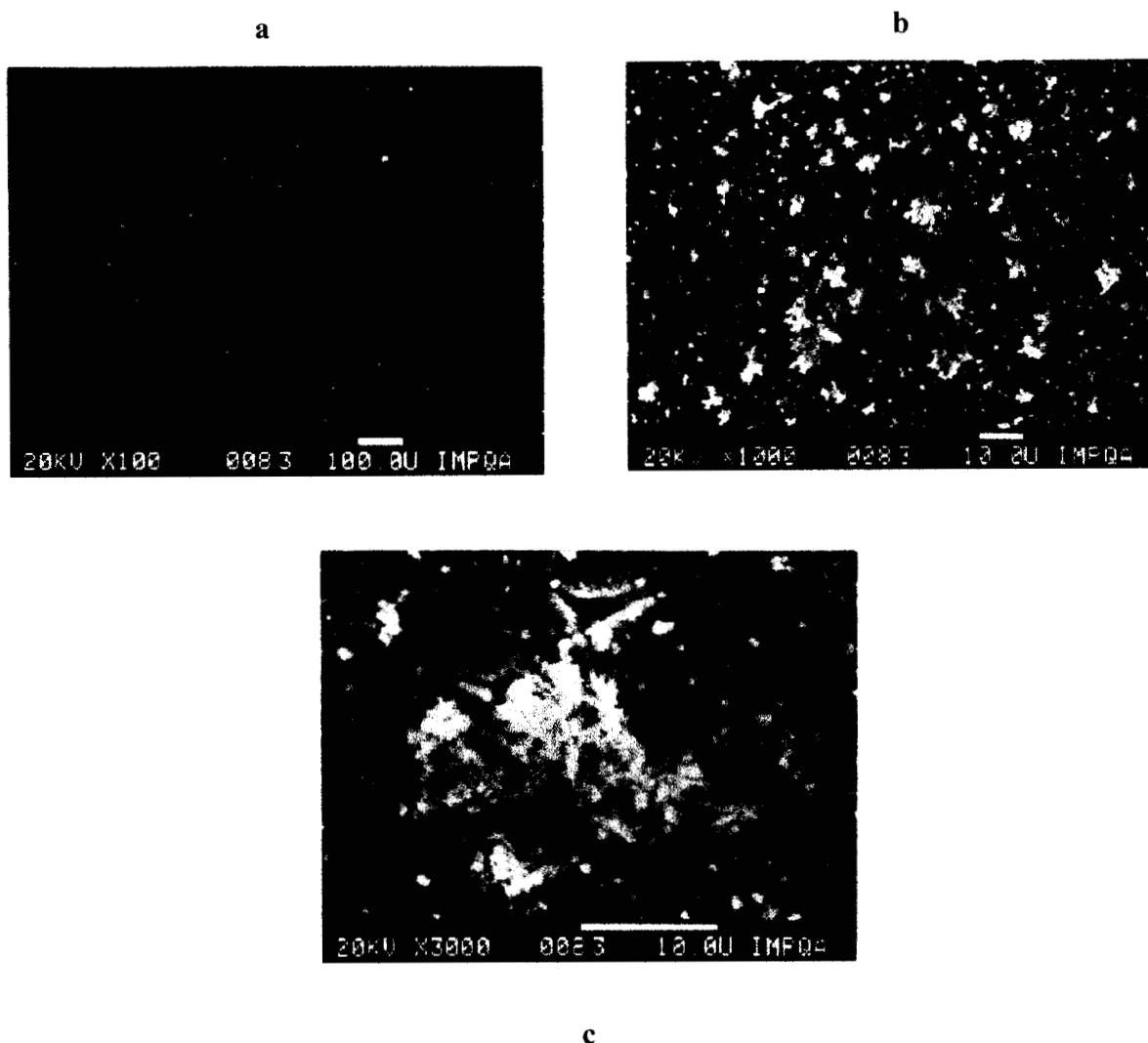


**Fig. 17. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.6$  V vs SCE, por 300 s a 210 rad. por s en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 1000X y c) 3000X.**



**Fig. 18. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.75$  V vs SCE, por 300 s a 210 rad. por s en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 1000X y c) 3000X.**

En la figura 19, se muestra, a manera de ejemplo, las imágenes de SEM obtenidas en el sistema de menor concentración de calcio (AS), al aplicar un pulso de potencial de  $-1.75$  V vs SCE al electrodo, donde predomina la reducción del agua. Se observa la formación de cristales dispersos sobre el sustrato, así mismo en las figuras 19b-c, que corresponden a diferentes aumentos, muestran que la forma de estos cristales es irregular característicos de la presencia de aragonita.



**Fig. 19. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.75$  V vs SCE, por 300 s a 210 rad. por s en el sistema de más baja concentración de calcio AS, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumentos de las imágenes: a) 100X; b) 1000X y c) 3000X.**

De los resultados obtenidos al aplicar pulsos directos de potencial al electrodo de acero al carbono, se puede decir que cuando se aplica un pulso de potencial, tal que se favorece la reacción de reducción del oxígeno en la solución AS3C, la forma alotrópica que se presenta es la aragonita (fig. 16) y conforme se imponen potenciales más negativos, haciendo cada vez más importante la reacción de reducción del agua, los cristales de carbonato de calcio, sobre el sustrato van presentando una mezcla de aragonita y calcita hasta favorecer la presencia de calcita solamente.

Por otra parte, comparando las figuras 18 y 19, correspondientes a los sistemas de diferente concentración se observa que la forma alotrópica de la incrustación se ve influenciada por la concentración de calcio presente en el sistema aún cuando predomina la misma reacción (reducción del agua).

Con los resultados aquí obtenidos, se muestra que efectivamente, la reacción de reducción que se favorece sobre la superficie del electrodo, tiene una influencia sobre el tipo de crecimiento que presenta la incrustación. De este modo, para la reacción de reducción de oxígeno, las incrustaciones son del tipo de la aragonita y calcita para la reducción del agua. Así mismo, se muestra que la forma de los cristales también es función de la concentración de calcio disuelto en el sistema.

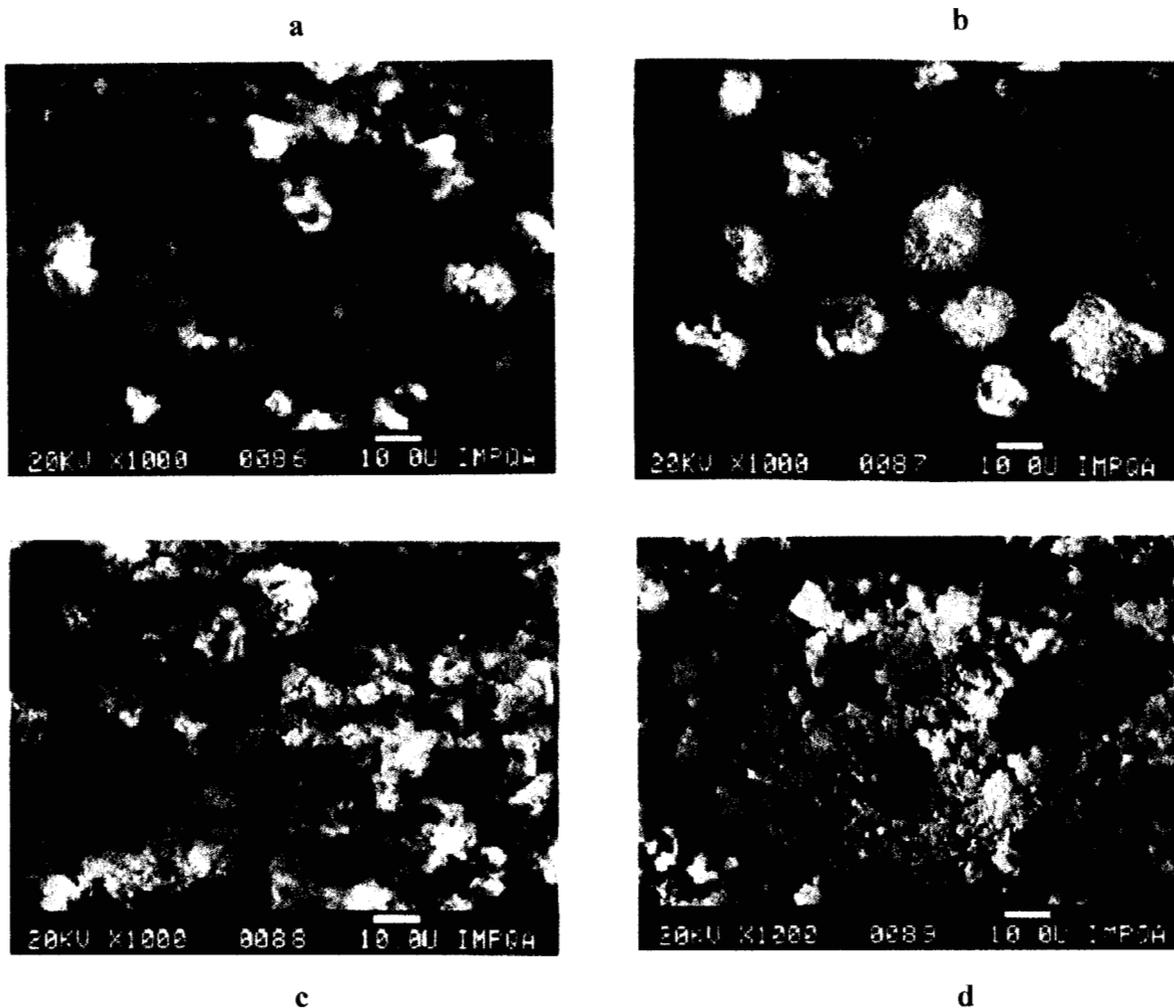
En estudios anteriores [10,11,22], ha sido reportado que sobre un electrodo de oro, sumergido en un agua que contiene solamente carbonatos y bicarbonatos, un potencial aplicado en la zona de la reducción del oxígeno, a temperatura ambiente, favorece la formación de la calcita; mientras que un incremento en la temperatura ( $T > 50^{\circ}\text{C}$ ), favorece la formación de aragonita [11]. Por otro lado, se ha mostrado que sobre un electrodo de níquel, a partir de una solución de cloruro de calcio y bicarbonato de sodio, tanto la reacción de reducción del agua, como la reducción de oxígeno, favorecen la formación de la calcita a temperatura ambiente; mientras que aplicando un potencial en la zona de reducción del oxígeno, es posible obtener la aragonita aumentando la temperatura ( $65^{\circ}\text{C}$ ) o incorporando a la solución iones magnesio [22]. Adicionalmente, se han obtenido incrustaciones del tipo de la aragonita sobre in electrodo de hierro, a partir de una solución que contiene solamente iones calcio y carbonato, cuando el electrodo se calienta a  $60^{\circ}\text{C}$  y se polariza a una corriente cero [10].

Como puede observarse, la incrustación del tipo de la calcita se ha obtenido por incremento en la temperatura o por adición de iones magnesio, mientras que en este trabajo, se logran las dos diferentes estructuras (calcita, aragonita) por efecto del potencial aplicado y de la concentración de los iones calcio y carbonato, ya que tanto la temperatura, como la concentración de todos los demás iones permanecen constantes.

### **IV.3 Efecto de la superficie dañada por incrustación en el crecimiento posterior de cristales de carbonato de calcio.**

Considerando de manera general los resultados de este capítulo, se mostró que mediante diferentes tratamientos electroquímicos, es posible inducir indirectamente el crecimiento de cristales de carbonato de calcio, sea que presenten una forma alotrópica específica, calcita, aragonita o una mezcla de ambas. Todo lo anterior se realizó sobre superficies de acero al carbono limpias; sin embargo, es importante considerar que los sistemas de enfriamiento, debido a su tiempo de operación, presentan superficies con cierto grado de incrustación, resultado de una limpieza deficiente. Con la finalidad de simular estas condiciones, así como la influencia que tiene una superficie previamente dañada por incrustación en el crecimiento posterior de los cristales, se propuso la siguiente metodología: partiendo de superficies previamente dañadas (ciclos de voltamperometría), donde están presentes las dos formas alotrópicas del carbonato de calcio, aragonita y calcita (fig. 13), se aplican pulsos directos de potencial de -1.1, -1.3, -1.6 y -1.75 V vs SCE.

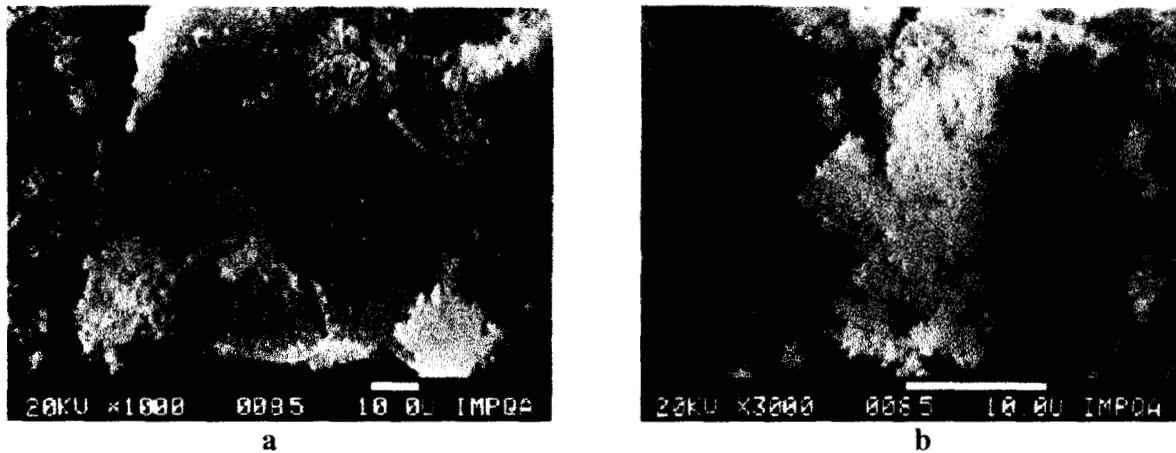
En la figura 20, se muestran las imágenes de SEM de las superficies sometidas al tratamiento electroquímico antes descrito.



**Fig. 20. Micrografías de SEM correspondientes al crecimiento de carbonato de calcio por pulsos directos de potencial por 300 s a 210 rad. por s en el sistema de más alta concentración de calcio AS3C, sobre superficies de acero al carbono previamente dañadas con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de  $-1.0$  a  $-1.775$  V vs SCE, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ : a)  $-1.1$ , b)  $-1.3$ ; c)  $-1.6$ ; d)  $-1.75$  V vs SCE: Aumento de las imágenes: 1000 X.**

En la figura 20a, se muestra la imagen de SEM correspondiente a la superficie dañada previamente, a la cual se le aplicó un potencial de  $-1.1$  V vs SCE, los cristales observados presentan una estructura regular característica de la calcita. En las figuras 20b-d, se muestran las imágenes de SEM de las superficies previamente dañadas a las cuales se les aplicó un pulso diferente de potencial, de manera independiente, cada vez más negativo. Se observa la presencia de calcita y la aparición gradual de aragonita, de tal modo que para un potencial más negativo (fig. 20d,  $-1.75$  V vs SCE), predomina esta forma alotrópica. Estos resultados fueron obtenidos en el sistema de más alta concentración de calcio (AS3C).

Por otra parte se realizó un estudio similar al anteriormente descrito en el sistema de baja concentración de calcio (AS). Así en la figura 21 se presentan, a manera de ejemplo, las imágenes correspondientes al crecimiento de carbonato de calcio sobre superficies previamente dañadas, a las que se les aplicó un pulso de potencial de  $-1.75$  V vs SCE. Se observa la formación de capas compactas y sobre ellas, la formación de cristales dispersos característicos de la aragonita. El aumento hecho a esta superficie, confirma que la incrustación presenta la estructura de la aragonita (fig 21 b).



**Fig. 21. Micrografías de SEM correspondientes al crecimiento de carbonato de calcio por pulso directo de potencial de  $-1.75$  V vs SCE por 300 s a 2000 rad. por s en el sistema de más baja concentración de calcio AS, sobre una superficie de acero al carbono previamente dañada con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de  $-1.0$  a  $-1.775$  V vs SCE, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumento de las imágenes: a) 1000X; b) 3000X.**

Considerando los resultados obtenidos en el apartado IV.2, se esperaría que al imponer diferentes pulsos de potencial a superficies previamente dañadas donde están presentes las dos formas alotrópicas, se favoreciera el crecimiento de aragonita para potenciales aplicados menos negativos ( $-1.1$  y  $-1.3$  V vs SCE) y el crecimiento de calcita para potenciales impuestos más negativos ( $-1.6$  y  $-1.75$  V vs SCE). Sin embargo, las imágenes mostradas en la figura 20 presentan un comportamiento inverso. Esto indica entonces que el estado inicial del sustrato es determinante en la morfología de los cristales de carbonato de calcio obtenidos a partir de un sistema de alta concentración de calcio.

Por otra parte, se observa que no existe un efecto por concentración de calcio en la morfología de los cristales cuando el potencial aplicado es de la misma magnitud, en sistemas de composición diferente (figs. 20d y 21b). Así mismo, comparando las figuras 19 y 21, se observa que para este sistema de baja concentración de calcio, no existe influencia del estado inicial del sustrato en el crecimiento de los cristales.

De esta manera, se pudo determinar que es posible inducir electroquímicamente, en forma reproducible y controlada, daños por incrustación sobre superficies de acero al carbono. Además, el análisis por SEM permitió la identificación de dos formas alotrópicas del carbonato de calcio, las cuales se presentan comúnmente en los sistemas de enfriamiento industriales.

Por otro lado, para efectos de remoción, considerando la importancia que tiene el poder identificar la morfología de la incrustación de una manera rápida y económica, se planteó el establecimiento de una metodología electroquímica, que permitiera la identificación de la morfología de la incrustación, así como la evaluación del grado de recubrimiento provocado por la misma.

# Capítulo V

**CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LA  
INCRUSTACIÓN Y EVALUACIÓN DEL GRADO DE  
RECUBRIMIENTO**

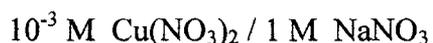
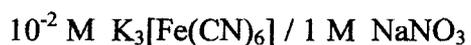
## CAPÍTULO V. CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LA INCRUSTACIÓN Y EVALUACIÓN DEL GRADO DE RECUBRIMIENTO.

Considerando la importancia que tiene el poder identificar la morfología de la incrustación, se propuso el establecimiento de una metodología electroquímica, que permitiera de manera rápida y económica, la caracterización de la incrustación, así como la evaluación del grado de recubrimiento. Para tal propósito, las superficies previamente incrustadas se estudiaron por voltamperometría cíclica, en diferentes medios oxidantes.

De acuerdo a lo reportado en el capítulo anterior, se incrustaron superficies de acero al carbono con dos formas alotrópicas de carbonato de calcio, calcita con pulsos directos de potencial de  $-1.75$  V vs SCE, aragonita con pulsos directos de potencial de  $-1.1$  V vs SCE y una mezcla de ambas, con pulsos directos de potencial de  $-1.3$  V vs SCE, por diferentes tiempos de pulso en el sistema AS3C.

### V.1 Selección de medios.

Con el propósito de contar con medios que permitieran evaluar el grado de recubrimiento, así como caracterizar la incrustación provocada, sin que existiera la posibilidad de formación de incrustaciones posteriores, se realizaron ensayos con diferentes soluciones:



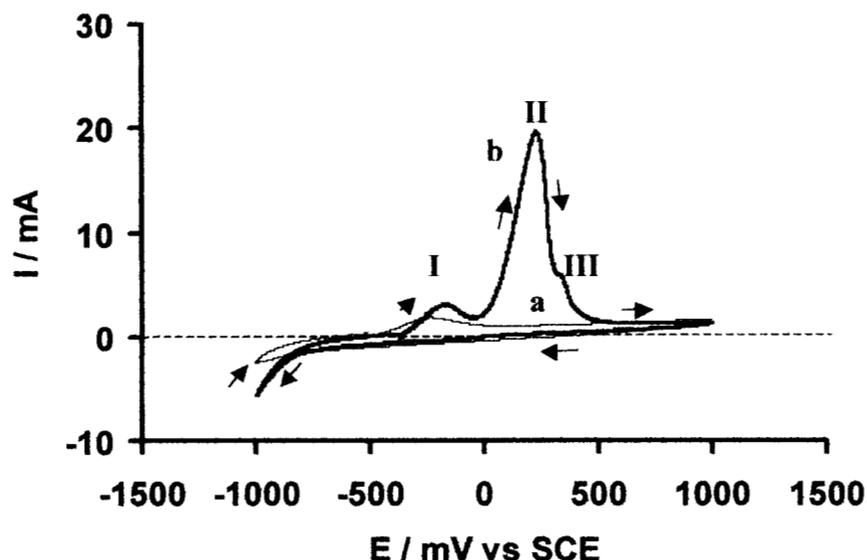
Con cada solución los experimentos se realizaron con burbujeo de nitrógeno, oxígeno o sin burbujeo y en cada uno de los casos con rotación del electrodo a 2000 rpm o sin ella.

De los experimentos anteriores se seleccionaron la solución de ferricianuro de potasio con burbujeo de nitrógeno sin rotación y la solución de nitrato de cobre con burbujeo de

nitrógeno y rotando el electrodo a 2000 rpm. En este caso fue necesario rotar el electrodo, para asegurar la interacción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  con la totalidad de la superficie no cubierta por la incrustación, así como para establecer un régimen de difusión estacionario. Además se observó que los experimentos sin rotación del electrodo, no proporcionan respuestas que permitieran un análisis sistemático.

#### **V.1.1. Estudio electroquímico del acero al carbono en presencia de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .**

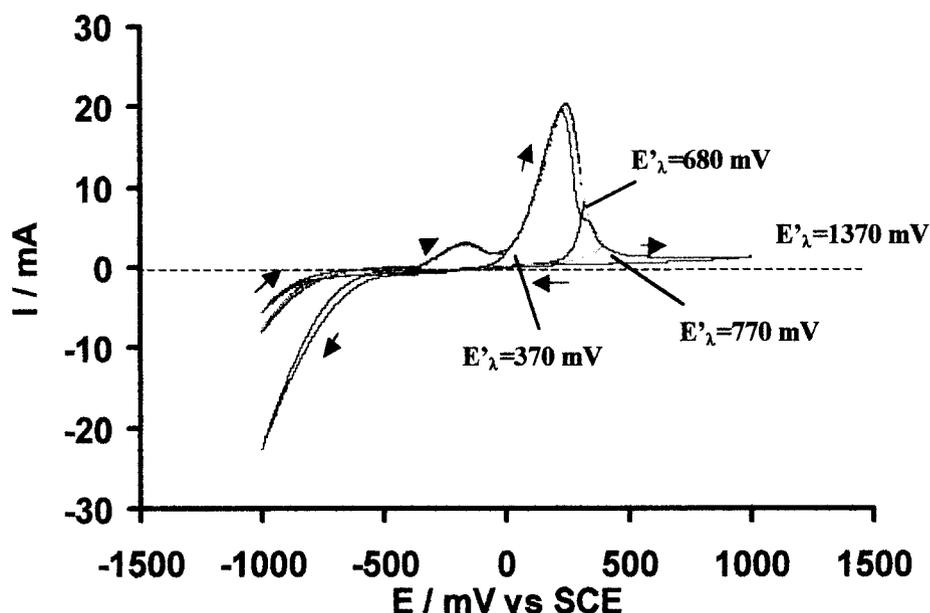
En la figura 22 se presenta la respuesta de corriente potencial obtenida por voltamperometría cíclica con una superficie de acero al carbono limpia en la solución de nitrato de sodio (a), así como la obtenida en la solución de nitrato de cobre/nitrato de sodio (b). Los voltamperogramas, en ambos casos, se trazan después de que el electrodo permanece en la solución por 3 minutos. En la solución de nitrato de sodio, iniciando el barrido en la dirección positiva, se observa un solo proceso de oxidación asociado a la disolución del acero en este medio, mientras que en la inversión del barrido se aprecia un solo proceso de reducción asociado a la reducción de las moléculas de agua. Por otro lado, en la solución que contiene nitrato de cobre, iniciando el barrido en dirección positiva se presenta un primer proceso de oxidación ( I ) que es asociado a la disolución del acero y que presenta corrientes mayores a las obtenidas con la solución de nitrato de sodio, posteriormente las corrientes bajan y se aprecia un segundo proceso de oxidación ( II ) con corrientes mucho mayores, las cuales descienden apareciendo un tercer proceso de oxidación ( III ), estos dos últimos procesos no se presentan en la solución de nitrato de sodio, lo cual indica que existe una interacción del nitrato de cobre con la superficie del electrodo. En la inversión del barrido, para ambos casos, sólo se aprecia un proceso de reducción asociado a la reducción de las moléculas de agua, sin embargo, este proceso es más evidente en el caso de la solución con nitrato de cobre, lo cual indica que es más fácil la reducción del medio en la superficie modificada del electrodo por los procesos de oxidación que ocurren en esta solución.



**Figura 22.** Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 limpia en una solución  $10^{-2}$  M de nitrato de sodio, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s, con burbujeo de nitrógeno y 2000 rpm: a) Solución libre de nitrato de cobre y b) Influencia del nitrato de cobre.

Con el propósito de observar la interacción del nitrato de cobre con la superficie de acero al carbono, en la figura 23 se presentan los resultados obtenidos a diferentes  $E'_\lambda$ . Como puede apreciarse, dada la reproducibilidad obtenida en los diferentes experimentos, fue posible separar los diferentes procesos de oxidación que se presentan con esta solución. De esta manera se observa que a una  $E'_\lambda$  ( $E_\lambda - E_{\text{corr}}$ ) de 370 mV, únicamente se presenta un proceso de oxidación el cual es asociado a la disolución del acero, así como un proceso de reducción con corrientes asociadas grandes, que inicia a un potencial más positivo que el de la reducción de las moléculas de agua, lo cual indica que la reducción del medio se ve más favorecida en la superficie modificada durante el tiempo de inmersión y en el barrido directo. A  $E'_\lambda$  mayores se pueden observar dos procesos de oxidación además de una

disminución en las corrientes de reducción a medida que el valor del potencial de inversión aumenta.

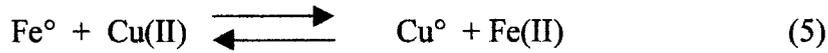


**Fig. 23 Voltamperogramas a diferentes  $E'_{\lambda}$  obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 limpia iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s, burbujeo de nitrógeno y rotando el electrodo a 2000 rpm en la solución de nitrato de cobre/nitrato de sodio.**

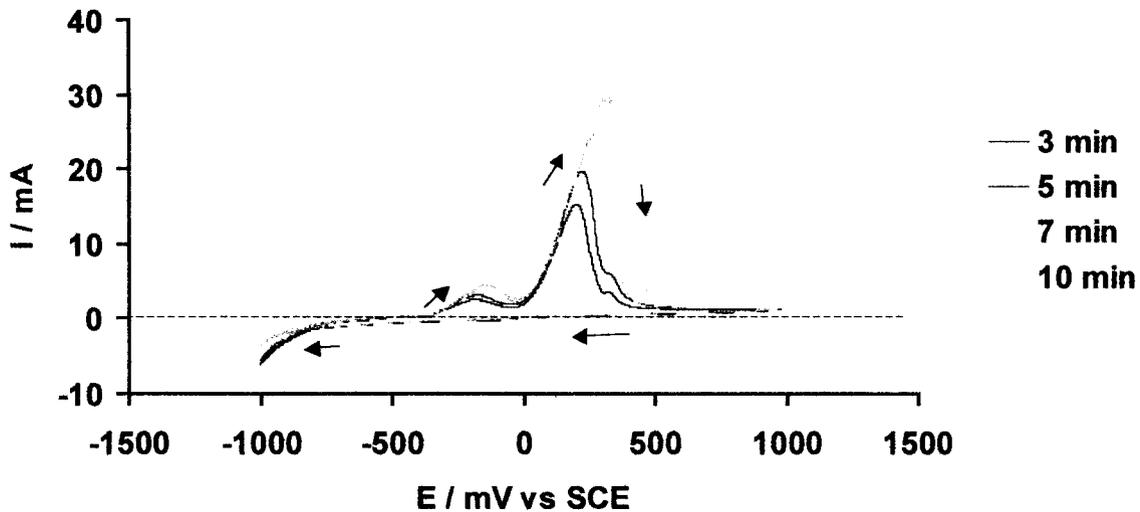
Partiendo de la hipótesis de que el segundo y tercer procesos de oxidación, se deben al depósito de cobre que ocurre durante el periodo de inmersión del electrodo, se consideró que al incrementar éste, el depósito de cobre debía aumentar.

En la figura 24, se puede apreciar que a mayores tiempos de inmersión, las corrientes asociadas al primer proceso de oxidación, prácticamente permanecen sin cambio, mientras que las corrientes asociadas al segundo proceso de oxidación se incrementan significativamente en función del tiempo de inmersión. Este comportamiento, así como el hecho de que la reducción del medio se vea favorecida cuando los potenciales de inversión son menores (figura 23), esto es, cuando el depósito sobre la superficie no se ha oxidado,

indican que ocurre un depósito de cobre durante el tiempo de inmersión de acuerdo a la reacción:



La reacción anterior se lleva a cabo en ausencia de corriente eléctrica (electroless). Este proceso ocurre de manera espontánea durante el tiempo de inmersión, debido a la diferencia que existe entre el potencial estándar del par  $\text{Cu}^\circ/\text{Cu}^{2+}$  (0.337 V vs SHE) y el potencial estándar del par  $\text{Fe}^\circ/\text{Fe}^{2+}$  (-0.44 V vs SHE). Esta diferencia de potencial, provoca que al potencial de corriente nula (-0.370 V vs SCE), el  $\text{Cu}^{2+}$ , se deposite sobre el acero como  $\text{Cu}^\circ$ , mientras que el  $\text{Fe}^\circ$  se oxida a  $\text{Fe}^{2+}$  pasando a la solución de acuerdo con la reacción 5. De esta manera, los picos de oxidación II y III de la figura 22 corresponden a la oxidación del cobre depositado sobre la superficie del electrodo, durante el tiempo de inmersión. Mientras que los procesos de reducción observados en la figura 23, corresponden a la reducción del medio sobre el cobre depositado o bien sobre el acero.



**Fig. 24 Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 limpia, iniciando el barrido en dirección positiva, a una velocidad de barrido de 50 mV/s vs SCE, burbujeo de nitrógeno y rotando el electrodo a 2000 rpm en la solución de nitrato de cobre/nitrato de sodio. Los voltamperogramas son obtenidos a diferentes tiempos de inmersión indicados en la figura.**

Por otro lado, se evaluó la carga asociada a los procesos de oxidación de los experimentos presentados en la figura 24, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8. Como puede observarse, la carga asociada a los procesos de oxidación se incrementan con el aumento del tiempo de inmersión. De esta manera, se confirma que los procesos II y III de la figura 22, efectivamente corresponden a la oxidación del cobre depositado, ya que al incrementar el tiempo de inmersión, el depósito de cobre debe ser mayor, lo que provoca que las cargas asociadas a la oxidación del mismo se incrementen.

**Tabla 8. Comportamiento de las cargas asociadas a los procesos de oxidación en función del tiempo de inmersión, de los experimentos presentados en la figura 24.**

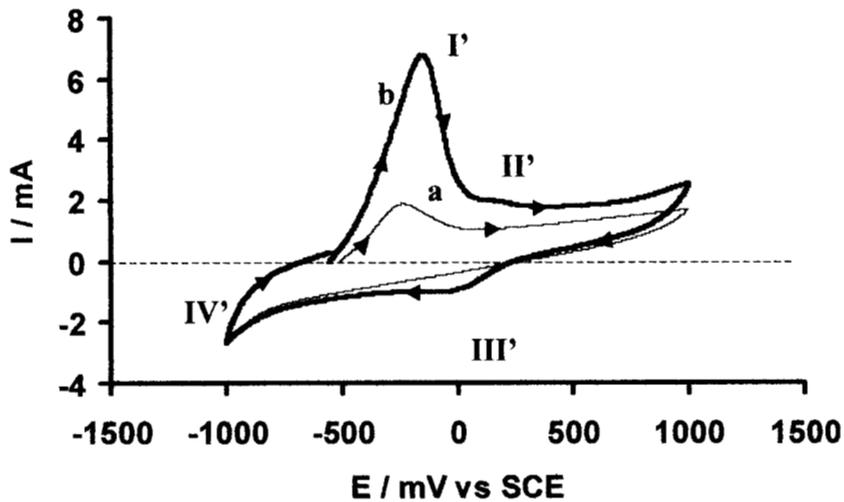
Tiempo de inmersión (minutos)	Carga (mC)
3	82
5	111
7	134
10	177

Continuando con el estudio, se evaluó el comportamiento voltamperométrico del acero al carbono en una solución  $10^{-2}$  M  $K_3[Fe(CN)_6]$ /1 M  $NaNO_3$ .

### V.1.2 Estudio electroquímico del acero al carbono en presencia de $K_3[Fe(CN)_6]$ .

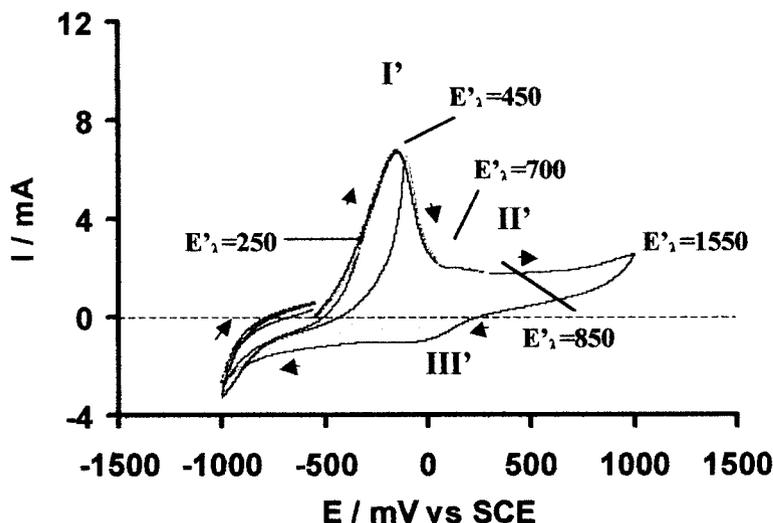
La figura 25 muestra el voltamperograma obtenido con un electrodo limpio en la solución de nitrato de sodio (a), así como el obtenido con una solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio (b). En la figura 25a, iniciando el barrido en la dirección positiva, se observa un solo proceso de oxidación asociado a la disolución del acero en este medio, mientras que en la inversión del barrido se aprecia un solo proceso de reducción asociado a la reducción de las moléculas de agua. En la figura 25b, iniciando el barrido en dirección positiva, se puede observar un proceso de oxidación ( $I'$ ) con corrientes mucho mayores al proceso de oxidación de 25a, el cual aparece prácticamente al mismo potencial, esto parece indicar que el ferricianuro de potasio favorece de alguna manera la disolución del acero; posteriormente, esta corriente disminuye significativamente debido a que los productos de

corrosión cubren la superficie del electrodo, antes de que la corriente llegue a un valor mínimo, se observa un segundo proceso de oxidación (II'). A potenciales más positivos, se observa nuevamente que las corrientes se incrementan, debido probablemente a la disolución de la capa de productos de corrosión. En la inversión del barrido se pueden observar dos procesos de reducción: el proceso III', que no se observa con la solución de nitrato de sodio, y el proceso IV', que es asociado a la reducción de las moléculas de agua.



**Figura 25.** Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 limpia en la solución  $10^{-2}$  M de nitrato de sodio, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno: a) solución libre de ferricianuro de potasio y b) Efecto del ferricianuro de potasio.

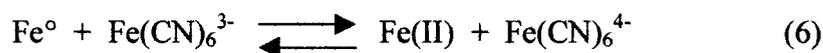
Con el propósito de identificar a qué proceso de oxidación está asociado el primer proceso de reducción (III') de la curva 25b, se efectuaron experimentos invirtiendo el barrido de potencial a diferentes valores de  $E_{\lambda}$ . La figura 26 muestra los resultados obtenidos.



**Fig. 26 Voltamperogramas a diferentes  $E'_{\lambda}$  obtenidos en una superficie limpia de acero al carbono 1018, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno, en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio.**

La figura 26 muestra que a valores de  $E'_{\lambda}$  menores de 700 mV, no se aprecia ningún proceso de reducción; sin embargo, cuando el valor de  $E'_{\lambda}$  es tal que incluye el proceso II', se presenta el proceso de reducción III'.

De estos resultados se puede decir que el ferricianuro de potasio favorece la oxidación del hierro (lo cual es evidente por el incremento de las corrientes asociadas a este proceso), debido a que en la superficie del electrodo se lleva a cabo la siguiente reacción:



La presencia de estas especies y de los iones sodio en el sistema conducirá a la formación del complejo denominado azul de "Turnbull" [23] de acuerdo con:



La presencia del azul de Turnbull es evidente en la experimentación ya que se observa el desprendimiento de este compuesto a partir de la superficie del electrodo en el tiempo de inmersión, quedando parte del mismo sobre la superficie del electrodo. Como puede observarse, durante el tiempo de inmersión se lleva a cabo una reacción química que oxida al  $\text{Fe}^\circ$  a  $\text{Fe(II)}$  el cual se oxidará electroquímicamente a  $\text{Fe(III)}$  en la misma zona de potencial en que se oxida también electroquímicamente el  $\text{Fe}^\circ$  a  $\text{Fe(II)}$ , esto explica el incremento de las corrientes asociadas al proceso de oxidación del hierro en este medio.

En lo que respecta al segundo proceso de oxidación, aunque su asignación es difícil, se puede decir que los productos formados en éste se reducen en el primer proceso de reducción que aparece en la inversión del barrido.

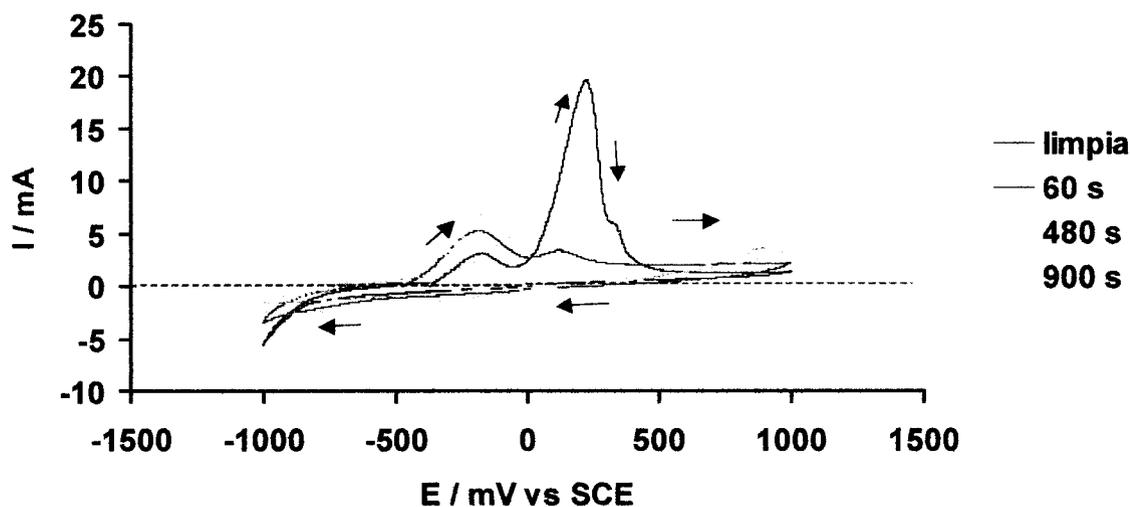
## **V.2 Caracterización electroquímica de la morfología de la incrustación.**

Como se mostró anteriormente, se dispone de una metodología para provocar incrustaciones de carbonato de calcio sobre electrodos de acero al carbono con las formas alotrópicas de calcita, aragonita y con una mezcla de ambas (capítulo III). Considerando que el tiempo de aplicación del tratamiento electroquímico no influye en la morfología de los cristales formados, se prepararon superficies de acero al carbono con diferentes grados de daño por incrustación, aplicando pulsos directos de potencial a diferentes tiempos, de la siguiente manera:

Pulso V vs SCE	Tipo de daño
-1.75	calcita
-1.10	aragonita
-1.30	mezcla

### V.2.1. Superficies cubiertas con calcita.

Con el propósito de evaluar electroquímicamente el comportamiento de superficies de acero al carbono en presencia de incrustación, superficies previamente incrustadas con calcita, aragonita y con una mezcla de ambas, fueron sometidas a experimentos de voltamperometría cíclica en la solución de nitrato de cobre  $10^{-3}$  M, en un intervalo de potencial de 1.0 a  $-1.0$  V vs SCE a una velocidad de barrido de 50 mV/s, con barrido inicial positivo, burbujeo de nitrógeno y rotando el electrodo a 2000 rpm. A manera de ejemplo, se presentan a continuación las respuestas obtenidas con daños ligeros, moderados y severos comparándolas con la obtenida con una superficie limpia.



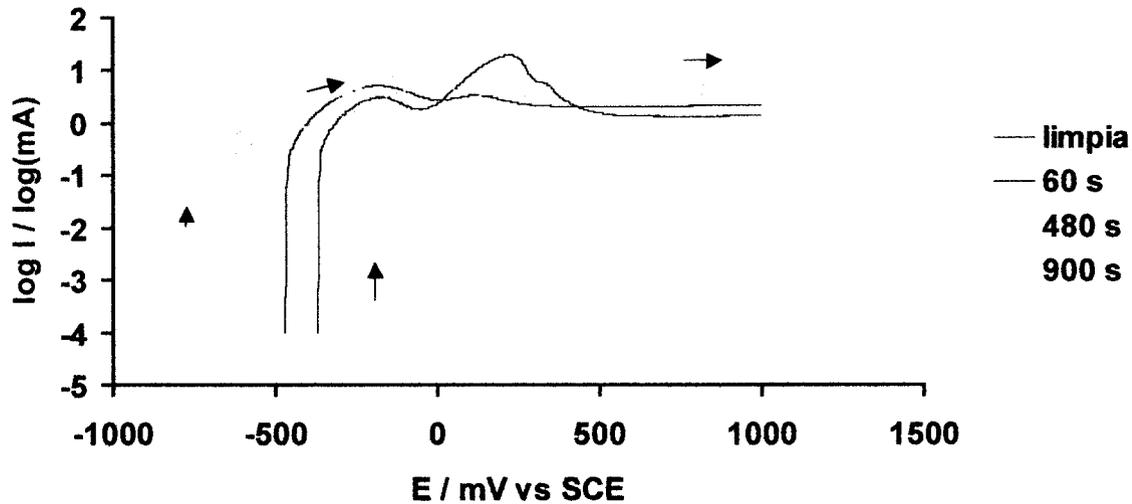
**Fig. 27** Respuesta corriente potencial en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de calcita. Intervalo de potencial de 1.0 a  $-1.0$  V vs SCE, 50 mV/s, rotación el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño previo se muestran en la figura.

En la figura 27 se puede apreciar que para el daño ligero (60 s), y sólo en este caso, aún se aprecian dos procesos de oxidación, el del acero y el del cobre depositado, se observa además que la corriente del primero se incrementa y disminuye la corriente asociada a la oxidación del cobre. Por otra parte, en el daño moderado (480 s) sólo se observa un proceso

de oxidación pero desplazado hacia potenciales más positivos y con corrientes más altas, mientras que para daños severos (900 s), la corriente de este proceso disminuye. Este comportamiento parece indicar que para todos los daños, la incrustación impide el depósito de cobre, por lo que en daños moderados y severos, pareciera que sólo se lleva a cabo la oxidación del hierro a potenciales más positivos. Sin embargo, según se observa en el daño ligero, el potencial de pico de la oxidación del cobre se recorre hacia potenciales más negativos.

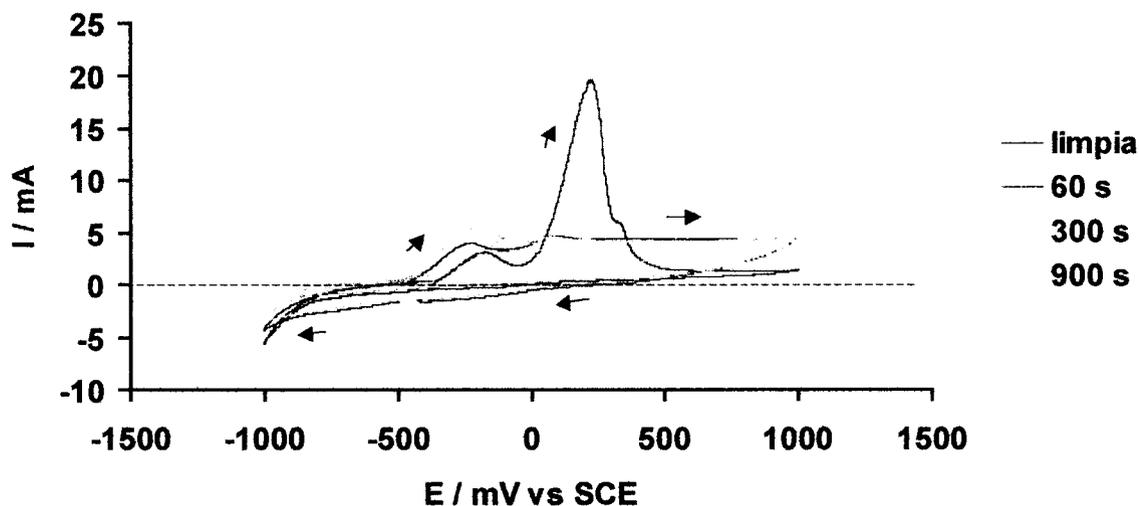
Por otro lado, es de esperarse que las corrientes asociadas al proceso de oxidación del hierro en una superficie limpia, tengan valores más altos a los obtenidos con cualquier superficie dañada, ya que la superficie disponible para que se lleve a cabo el proceso de oxidación del acero, disminuirá con respecto a la superficie limpia, al inducir incrustaciones de carbonato de calcio. Sin embargo, el comportamiento observado presenta corrientes mayores a las obtenidas en la superficie limpia, este comportamiento se puede explicar considerando que las corrientes observadas en el único pico de oxidación, realmente corresponden a los procesos de oxidación del acero y del cobre, observándose la oxidación de este último de manera preferente. Es importante resaltar que después de los picos de oxidación, las corrientes que aparecen, se mantienen a valores grandes pero con un comportamiento constante, lo cual indica que el proceso de oxidación continua.

Con la finalidad de observar de mejor manera los procesos que se llevan a cabo en las superficies incrustadas, la figura 28 muestra las curvas  $\log I$  vs  $E$ , para el barrido directo de los experimentos descritos anteriormente (fig. 27).



**Fig. 28 Gráficas  $\log I$  vs  $E$  en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de calcita. Intervalo de potencial de 1.0 a -1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.**

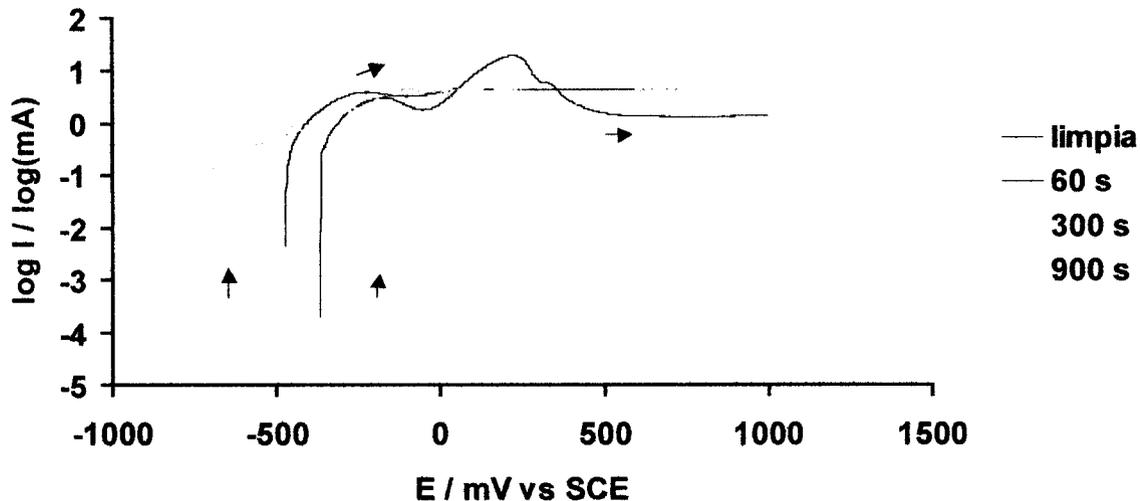
En esta figura, se aprecia para todos los casos la existencia de dos procesos de oxidación y no únicamente para el caso de la superficie menos dañada, además se observa que cuando el daño es más severo, el proceso de oxidación del cobre es más importante, mientras que el de oxidación del hierro disminuye.



**Fig. 29** Respuesta corriente potencial en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de aragonita. Intervalo de potencial de 1.0 a -1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.

### V.2.2. Superficies cubiertas con aragonita.

En el caso de superficies dañadas con aragonita (figura 29) los procesos de oxidación del hierro y del cobre aún son distinguibles en tiempos de daño de 1,3 y 5 minutos y a medida que el daño es mayor, nuevamente se observa sólo el proceso de oxidación del cobre con corrientes mayores con respecto a las superficies dañadas con calcita. Una vez más, en el daño más severo (900 s), se aprecia que la corriente disminuye con respecto al daño moderado lo cual indica que la incrustación al cubrir mayor área, reduce el depósito de cobre. Por otro lado, en las gráficas logarítmicas, figura 30, se aprecian mejor cómo los procesos de oxidación se encuentran separados, mientras que en el daño severo aunque también se pueden distinguir ambos procesos, nuevamente la oxidación del cobre es más importante, por lo que en las gráficas corriente potencial aparentemente ocurre un solo proceso.



**Fig. 30** Gráficas  $\log I$  vs  $E$  en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de aragonita. Intervalo de potencial de 1.0 a -1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.

### V.2.3. Superficies cubiertas con la mezcla: calcita/aragonita.

Para el caso de superficies incrustadas con la mezcla de las dos formas alotrópicas, como puede observarse en las figuras 31 y 32, en todos los casos es posible identificar tanto la oxidación del hierro del acero, como la del cobre. Con este tipo de incrustación es posible apreciar como el pico de oxidación del cobre se recorre a potenciales más negativos, además de observarse el aparente incremento en las corrientes de oxidación del acero, lo cual corresponde, como se mencionó anteriormente, a la ocurrencia simultánea de los dos procesos de oxidación.

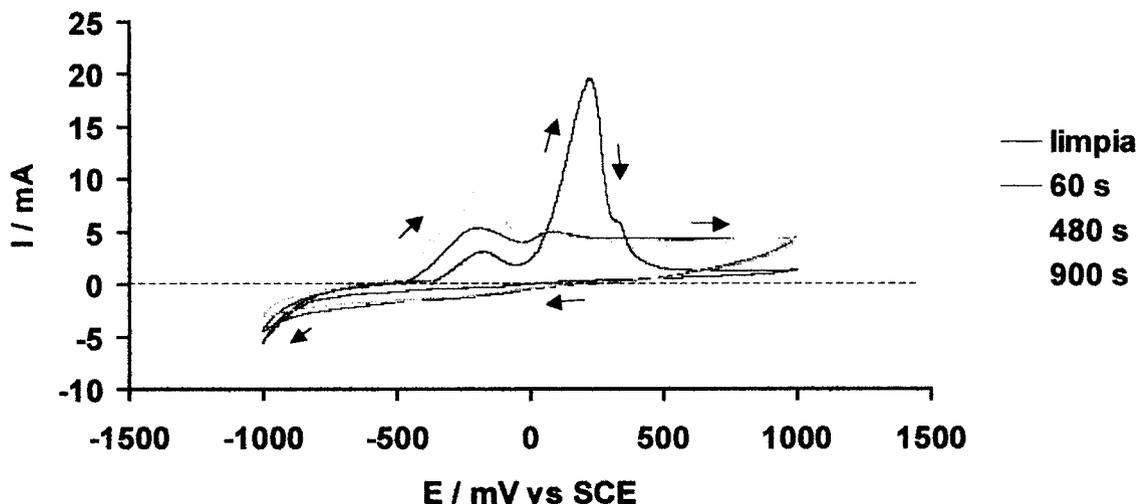


Fig. 31 Respuesta corriente potencial en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de calcita/aragonita (mezcla). Intervalo de potencial de 1.0 a -1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.

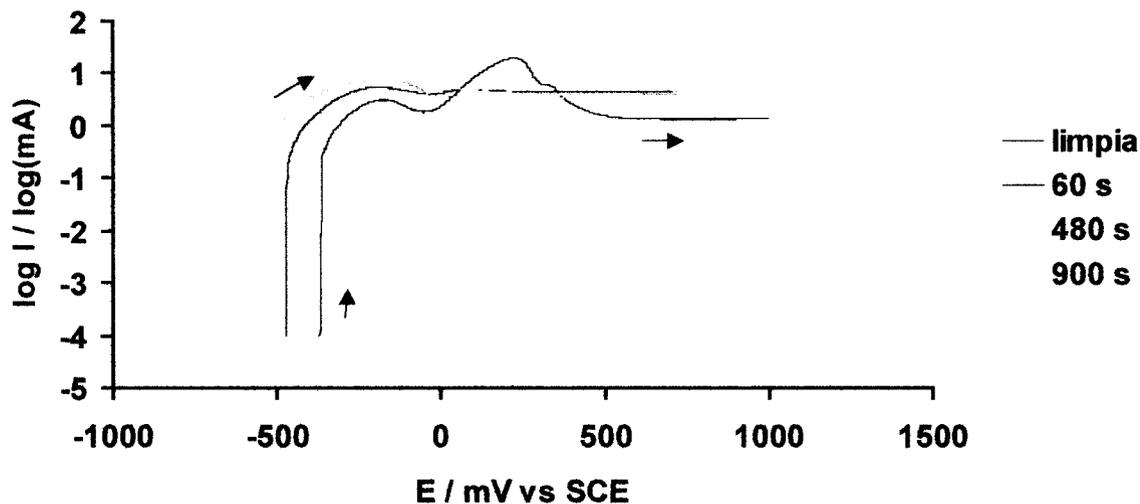


Fig. 32 Gráficas log I vs E en experimentos de voltamperometría cíclica, realizados con superficies previamente modificadas con incrustaciones de calcita/aragonita (mezcla). Intervalo de potencial de 1.0 a -1.0 V vs SCE, 50 mV/s, rotando el electrodo a 2000 rpm y burbujeo de nitrógeno. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.

La existencia de los dos procesos de oxidación en la solución de nitrato de cobre/nitrato de sodio, dificulta la evaluación del grado de recubrimiento. Sin embargo, dados los diferentes comportamientos observados con las distintas morfologías de carbonato de calcio, esta solución puede ser utilizada en la caracterización del tipo de incrustación que se encuentra presente sobre la superficie de acero al carbono. De esta manera, se mostró que cuando la respuesta corriente potencial de las superficies dañadas a diferentes tiempos, presenta un solo pico de oxidación, la incrustación corresponde a la forma alotrópica de la calcita. Por otro lado, cuando esta respuesta presenta dos picos de oxidación a daños ligeros y un solo pico a daños moderados y severos, la incrustación corresponde a la aragonita, mientras que en el caso de la mezcla de ambas formas alotrópicas, se presentan dos picos de oxidación a todos los tiempos de daño.

### **V.3 Evaluación del grado de recubrimiento por incrustaciones y del efecto de la morfología en la disolución del acero.**

Con el propósito de determinar si con la solución de ferricianuro de potasio es posible evaluar el grado de recubrimiento por incrustación, se prepararon superficies de acero al carbono con incrustaciones de calcita, aragonita y con la mezcla de ambas, según lo descrito en V.2.

#### **V.3.1 Superficies cubiertas con calcita.**

La figura 33 muestra, las respuestas obtenidas con superficies previamente incrustadas con calcita con diferentes grados de daño. Se aprecia que a medida que el daño por incrustación aumenta, las corrientes asociadas al proceso de oxidación del hierro del acero disminuyen, además una vez que la superficie se encuentra incrustada con calcita, ya no se observa el primer proceso de reducción que se aprecia con la superficie limpia. Por otro lado, los potenciales de pico se desplazan hacia valores más positivos con daños severos, lo cual indica que este proceso de oxidación es más difícil a medida que la superficie está más cubierta por el carbonato de calcio.

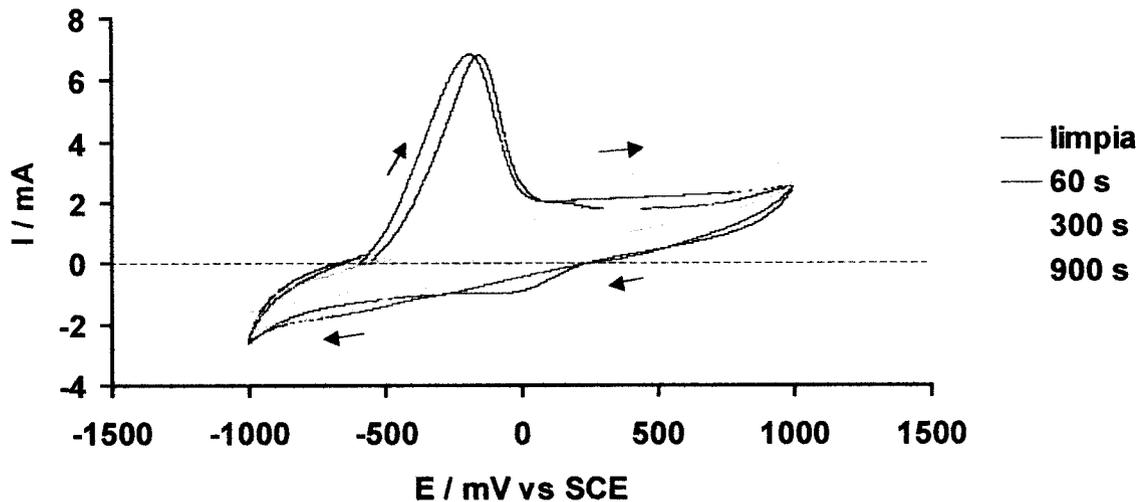


Fig. 33 Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con calcita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.

En el gráfico de  $\log I$  vs  $E$ , figura 34, se puede apreciar que sólo en el caso de la superficie dañada a 300 s, se presenta una separación de dos procesos de corrosión, sin embargo a medida que el daño es mayor, se ve reducido el proceso de disolución del acero.

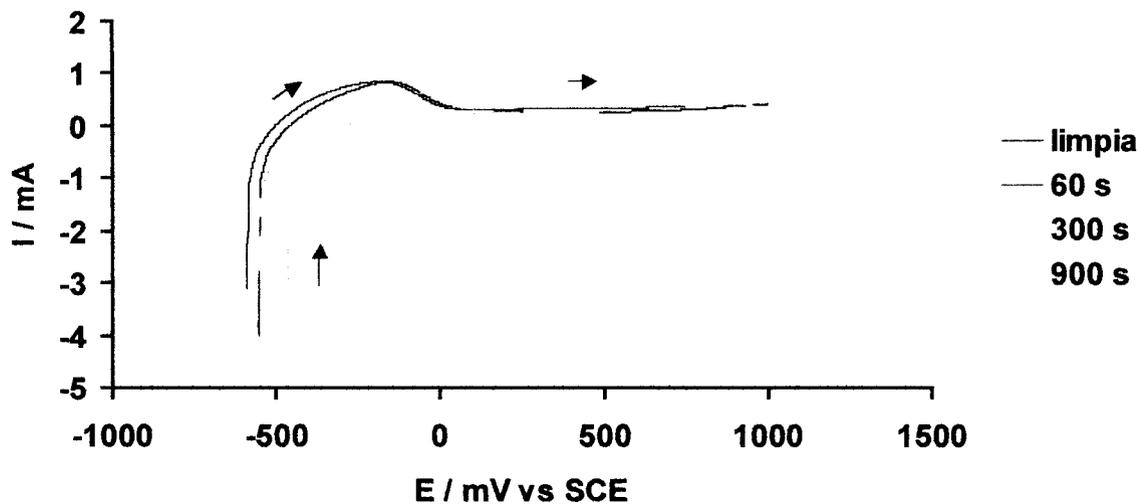
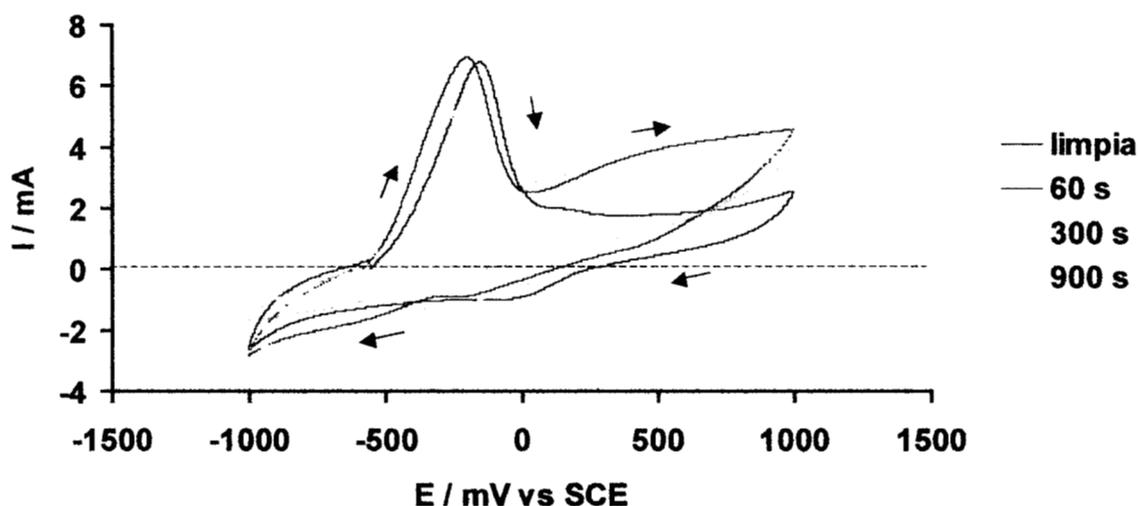


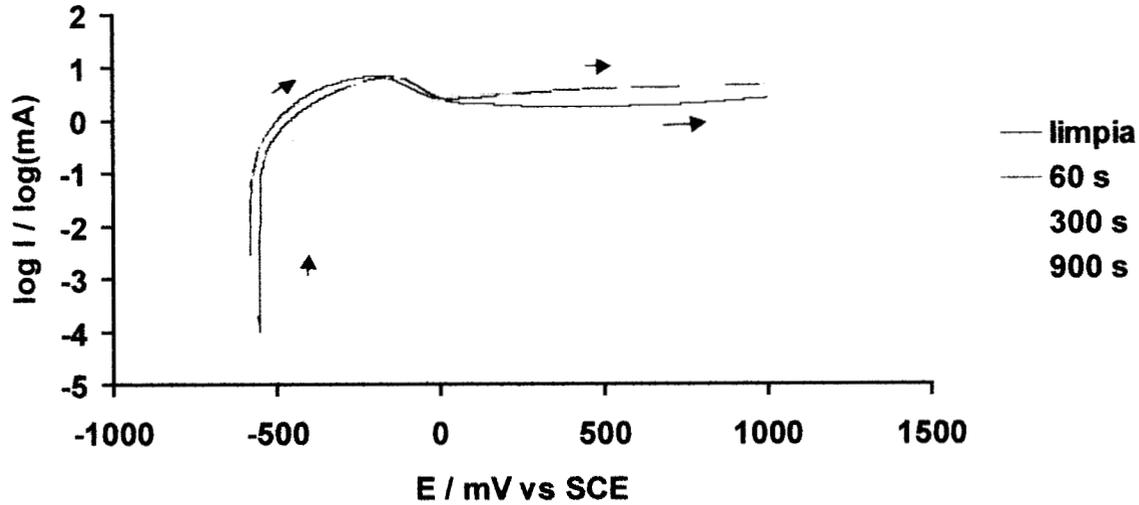
Fig. 34 Gráficas  $\log I$  vs  $E$  obtenidas en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con calcita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.

### V.3.2. Superficies cubiertas con aragonita.

En el caso de superficies incrustadas con aragonita, figuras 35 y 36, para tiempos de daño ligero y moderado, no se observa una disminución significativa en el proceso de oxidación, lo cual se logra para daños severos (mayores a 300 s). Además las corrientes posteriores al pico de oxidación, en todos los casos son mayores a las observadas con la superficie limpia, esto es indicativo de que dada la estructura cristalina de la aragonita, la disolución del acero es más favorecida. Por otro lado, la gráfica de  $\log I$  vs  $E$  (fig. 36) muestra que sólo existe un proceso de oxidación en todos los casos.



**Fig. 35 Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con aragonita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.**



**Fig. 36** Gráfica  $\log I$  vs  $E$  obtenidas en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con aragonita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.

### V.3.3. Superficies cubiertas con la mezcla: calcita/aragonita.

En las figuras 37 y 38 se presenta el comportamiento de superficies de acero al carbono dañadas con la mezcla de las dos formas alotrópicas del carbonato de calcio: calcita y aragonita.

Como puede apreciarse con la mezcla de calcita/aragonita, se presentan dos procesos de oxidación en daños moderado y severo; sin embargo, en la respuesta corriente potencial (fig. 37) sólo se observa un pico de oxidación, lo cual es indicativo que los dos procesos ocurren prácticamente en la misma zona de potencial. Además, a medida que el daño aumenta, las corrientes posteriores al proceso de oxidación que se incrementan con el daño ligero, disminuyen gradualmente.

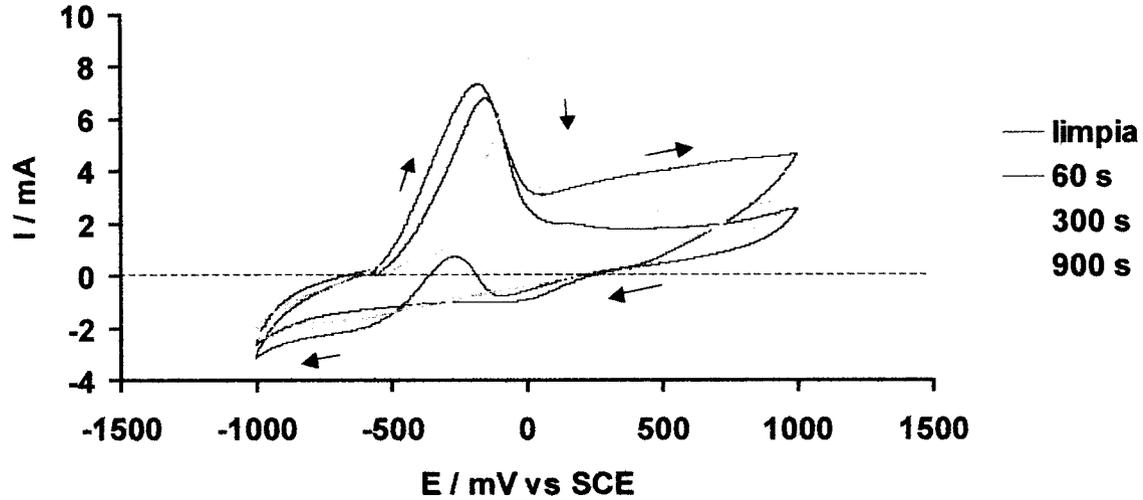


Fig. 37 Voltamperogramas típicos obtenidos en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con la mezcla: Calcita/aragonita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.

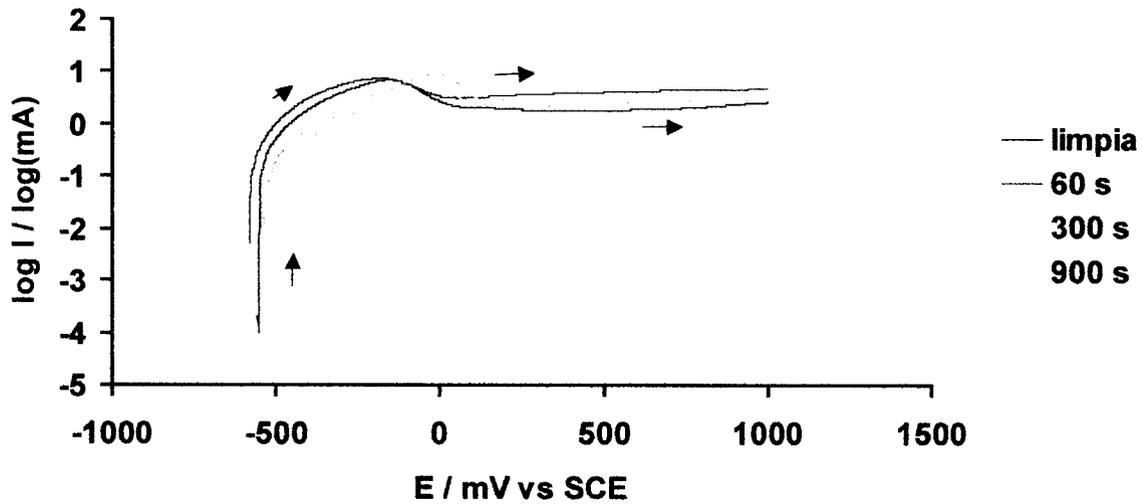


Fig. 38 Gráficas log I vs E obtenidas en una superficie de acero al carbono 1018 previamente incrustada con la mezcla: Calcita/aragonita, iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de barrido de 50 mV/s y burbujeo de nitrógeno en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio. Los tiempos utilizados para el daño se muestran en la figura.

#### V.4. Estimación del área superficial activa.

Debido a que en todas las superficies incrustadas ya sea con calcita, aragonita o con la mezcla de ambas, se presenta solamente un pico de oxidación, se consideró utilizar la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio para estimar el grado de daño por incrustaciones de carbonato de calcio. Considerando como referencia la carga (área bajo la curva) asociada al proceso de oxidación que ocurre en una superficie limpia (fig.39), la estimación del grado de daño se realizó comparando esta carga con la asociada al proceso de oxidación en cada una de las superficies dañadas, utilizando la siguiente expresión:

$$(Q_t - Q_d / Q_l) 100 = \% \text{ de daño sobre la superficie} \quad (8)$$

Donde:  $Q_l$  = Carga asociada al proceso de oxidación en la superficie limpia y  
 $Q_d$  = Carga asociada al proceso de oxidación en la superficie incrustada.

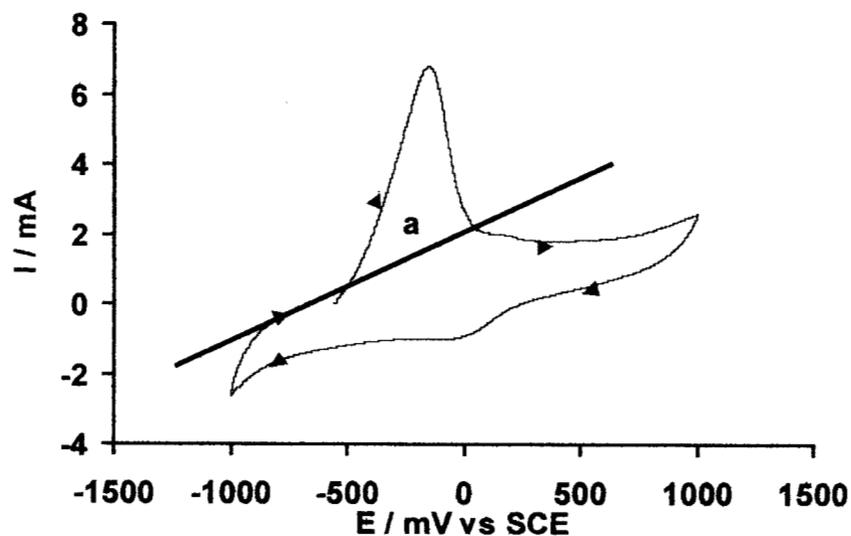


Fig. 39 Cálculo de la carga asociada al proceso de oxidación de una superficie de acero al carbono limpia en la solución de ferricianuro de potasio/nitrato de sodio, a) área bajo la curva estimada (carga).

La figura 39 muestra la manera en la que se evaluó la carga asociada al pico de oxidación. De esta manera se evaluaron las cargas asociadas a los procesos de oxidación que ocurren en cada una de las superficies incrustadas ya sea con calcita, aragonita o con la mezcla. La tabla 9 muestra los resultados obtenidos con las diferentes incrustaciones inducidas.

Para el caso de la calcita, se observa de manera general, una disminución en la carga (área bajo la curva) a medida que el daño es más severo, a excepción del daño provocado a tres minutos donde ocurre un descenso drástico en el valor de la carga, al parecer el grado de daño a este tiempo es tal que permite que los productos de corrosión complementen a la incrustación para cubrir la superficie del electrodo. Por otro lado, los tiempos de daño mayores de tres minutos, desplazan el potencial de pico a valores más positivos (figura 33), esto indica que la superficie es menos activa al incrementar el daño y por lo tanto existe una disminución del proceso de corrosión.

En el caso de las superficies incrustadas con aragonita, las cargas asociadas al proceso de oxidación del acero son mayores, a daños moderados y; menores a daños severos, con respecto a los valores obtenidos con las superficies incrustadas con calcita, esto parece indicar que, dada la estructura cristalina de esta forma alotrópica del carbonato de calcio (forma dendrítica), en daños moderados la superficie del electrodo se cubre con una incrustación porosa que permite que el proceso de oxidación sea más importante que el observado con incrustaciones de calcita cuya estructura es más compacta. Sin embargo, cuando el grado de daño es tal que la porosidad de esta estructura se cubre parcialmente por la misma incrustación (tiempos de daño de 13 y 15 minutos), la oxidación se ve más impedida y los valores de cargas asociadas a la oxidación son ahora menores.

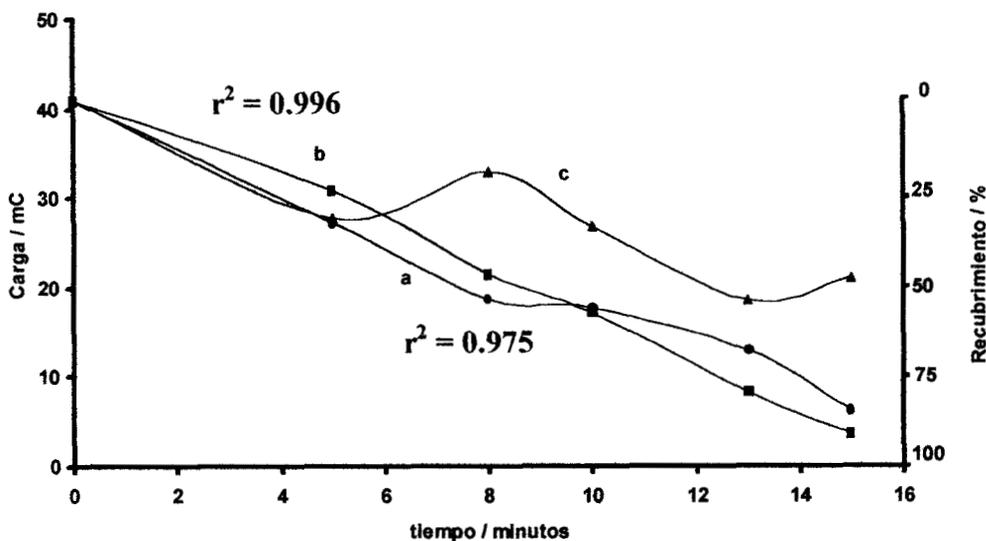
Por otro lado se observa que las cargas de las superficies dañadas con la mezcla, presentan un comportamiento irregular. De manera general, los valores de carga son mayores a los obtenidos en los experimentos con superficies dañadas con calcita o aragonita, lo cual puede ser indicativo de que la mezcla de las dos morfologías en la incrustación, se arregla de tal manera que la superficie del electrodo queda más descubierta, es decir, que en

algunas zonas los cristales de aragonita crezcan sobre la calcita, mientras que en otras, la calcita crezca sobre cristales de aragonita provocando con esto una capa de incrustación que protege menos la superficie del electrodo.

**Tabla 9. Grado de recubrimiento por incrustaciones de carbonato de calcio con diferentes morfologías, relativo a la respuesta con superficie limpia, medio  $K_3[Fe(CN)_6]$   $10^{-2}$  M /  $NaNO_3$  1 M. El porcentaje de recubrimiento se estimó por medio de la ecuación 8:  $(Q_1 - Q_d / Q_1) 100 = \%$  de daño sobre la superficie**

Tiempo de pulso / min.	Carga / mC	Recubrimiento %
0	41.0	Referencia
<b>Superficies incrustadas con calcita</b>		
1	35.2	14
3	10.7	74
5	27.3	33
8	18.7	54
10	17.7	57
13	13.0	68
15	6.2	84
<b>Superficies incrustadas con aragonita</b>		
1	32.0	21.9
3	25.3	38.3
5	30.9	24.6
8	21.4	47.8
10	17.0	58.5
13	8.3	79.7
15	3.7	91.0
<b>Superficies incrustadas con la mezcla calcita/aragonita</b>		
1	33.4	18.5
3	36.8	10.2
5	27.8	32.2
8	31.9	22.2
10	26.7	34.9
13	18.5	54.9
15	21.0	48.8

La figura 40 muestra el comportamiento de la carga en función del tiempo para los tres diferentes tipos de daño, a partir del tiempo en que el daño es tal que los productos de corrosión no tienen un efecto significativo en la pasivación de la superficie.



**Fig. 40** Comportamiento de la carga en función del tiempo de daño con diferentes formas alotrópicas de la incrustación de carbonato de calcio con tiempos de daño de cinco minutos y mayores. Medio: ferricianuro de potasio, 50 mV/s con burbujeo de nitrógeno: a) calcita; b) aragonita y c) mezcla calcita/aragonita.

El comportamiento mostrado en la figura 40, indica que, para el caso de incrustaciones de calcita y aragonita, es posible evaluar el grado de recubrimiento de una manera adecuada, con respecto a la superficie limpia. Por otro lado, aunque el coeficiente de correlación obtenido para la calcita es de 0.975, para fines prácticos se considera aceptable.

De esta manera, la metodología electroquímica, propuesta para la evaluación del grado de recubrimiento, mostró ser aplicable para el caso de la aragonita y la calcita. Por otro lado, también fue posible identificar la morfología de la incrustación, utilizando la voltamperometría cíclica, en superficies incrustadas sumergidas en la solución de nitrato de cobre/nitrato de sodio.

Con la finalidad de estudiar los diferentes mecanismos que tienen lugar en la interfase superficie incrustada/AS3C, se propuso caracterizar la respuesta en impedancia electroquímica tanto en superficies limpias como en superficies incrustadas.

# Capítulo VI

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA INTERFASE ACERO  
AL CARBONO/AGUA DE ENFRIAMIENTO EN  
SUPERFICIES LIMPIAS E INCRUSTADAS, EMPLEANDO  
LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA  
ELECTROQUÍMICA**

## **CAPÍTULO VI. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA INTERFASE ACERO AL CARBONO/AGUA DE ENFRIAMIENTO EN SUPERFICIES LIMPIAS E INCRUSTADAS, EMPLEANDO LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.**

### **VI.1 Caracterización por EIS de superficies limpias.**

Con el propósito de caracterizar la respuesta de impedancia del acero al carbono en el medio AS3C, el cual representa la composición promedio de los sistemas de enfriamiento de las refinerías de México, después de 3 ciclos de concentración, se realizaron experimentos de impedancia, rotando el electrodo a 1000 y 2000 rpm, con diferentes tiempos de inmersión en superficies recién pulidas. La figura 41 muestra, a manera de ejemplo, los diagramas de impedancia obtenidos a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, figura 41a, así como los obtenidos a 2000 rpm, figura 41b, después de que el acero estuvo inmerso en el medio durante 10 minutos.

#### **VI.1.1 Estudio de la respuesta de impedancia en superficies limpias al potencial de corrosión.**

Las figuras 41a y b, se presentan los diagramas de impedancia trazados sobre dos superficies, después de que ambas estuvieron al mismo tiempo de inmersión (10 minutos) en el sistema AS3C y a diferentes velocidades de rotación del electrodo, 1000 y 2000 rpm. Se puede apreciar en los diagramas de Nyquist, la existencia de dos bucles, uno a altas frecuencias y otro a frecuencias intermedias, además se observa un comportamiento difusivo a bajas frecuencias; este comportamiento es más evidente en los diagramas de Bode, donde al graficar el ángulo de fase vs el log de la frecuencia, se observa para ambos casos, la existencia de tres constantes de tiempo, por la presencia de un máximo relativo en las zonas de frecuencias altas e intermedias, mientras que en la zona de bajas frecuencias, la constante de tiempo está menos definida, lo cual confirma que a bajas frecuencias el comportamiento podría ser difusivo sin tener un comportamiento tipo Warburg [24].

Por otro lado en la misma figura 41, puede observarse el efecto de la velocidad de rotación del electrodo a un tiempo de inmersión de 10 minutos. El comportamiento a altas frecuencias es

prácticamente el mismo, mientras que a frecuencias intermedias el bucle para 2000 rpm crece y a bajas frecuencias ambas curvas presentan un comportamiento difusivo.

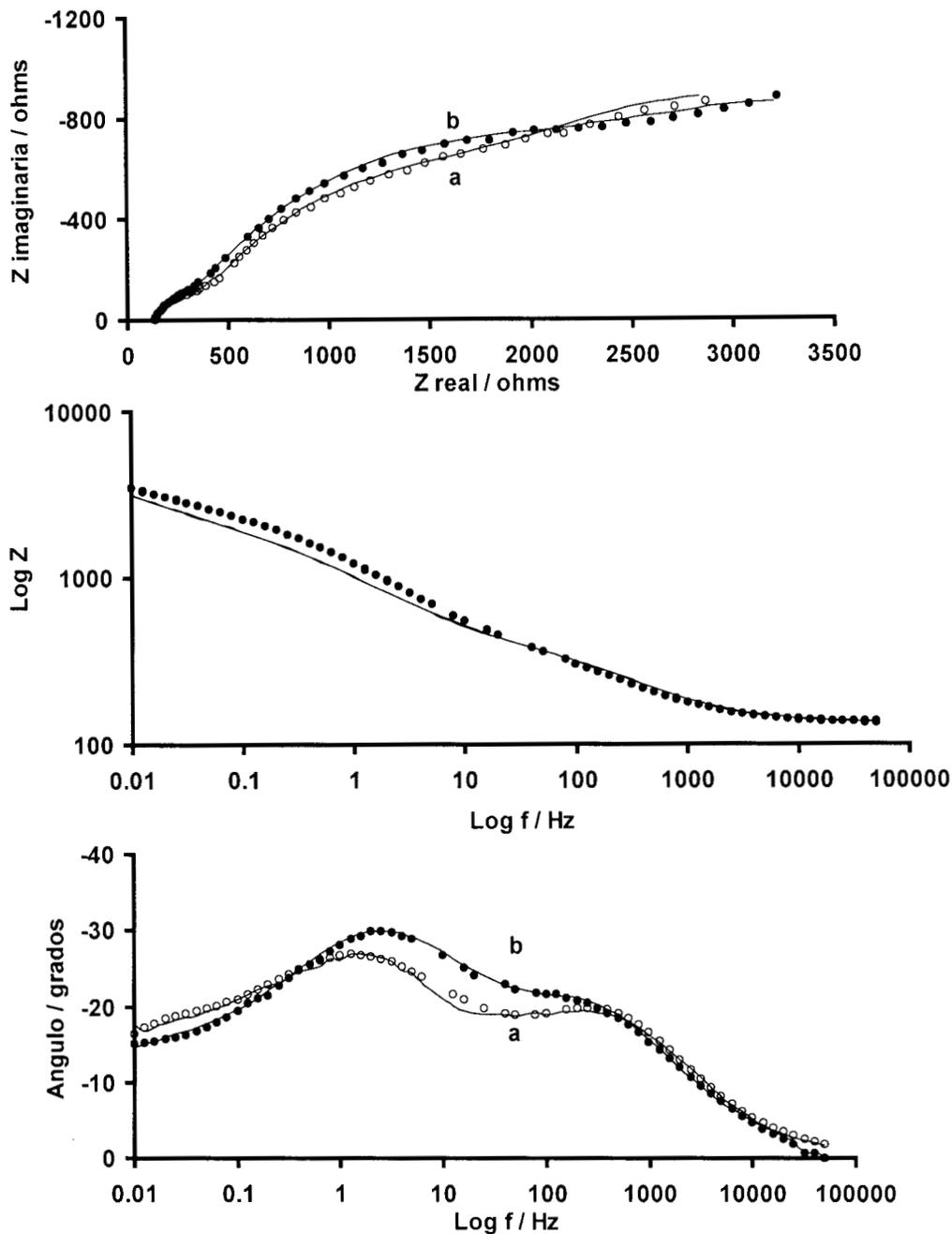
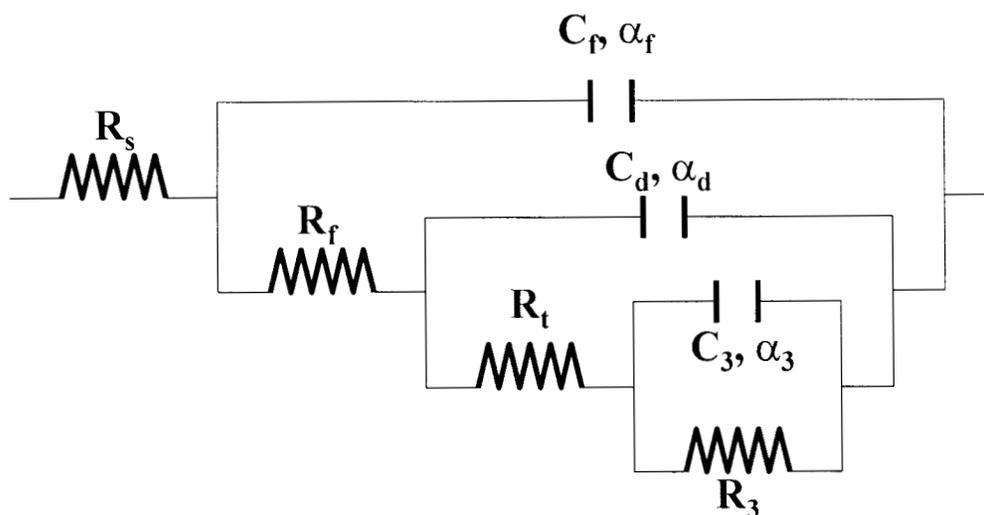


Figura 41. Diagramas de impedancia obtenidos en el sistema AS3C / superficie de acero al carbono recién desbastada a un tiempo de inmersión de 10 minutos y diferentes velocidades de rotación del electrodo: a) 1000 y b) 2000 rpm. (○ y ●) Datos experimentales y (—) Datos ajustados.

Con el propósito de obtener los parámetros de los diagramas de impedancia, el análisis de los resultados experimentales se realizó por medio de circuitos equivalentes y del programa de ajuste no lineal por mínimos cuadrados Boukamp [25]. En esta forma, y ya que los espectros de impedancia experimentales mostraron la existencia de tres constantes de tiempo (figura 41), se determinó que el circuito equivalente que mejor ajusta la mayoría de los resultados experimentales es el circuito que se presenta en la figura 42.

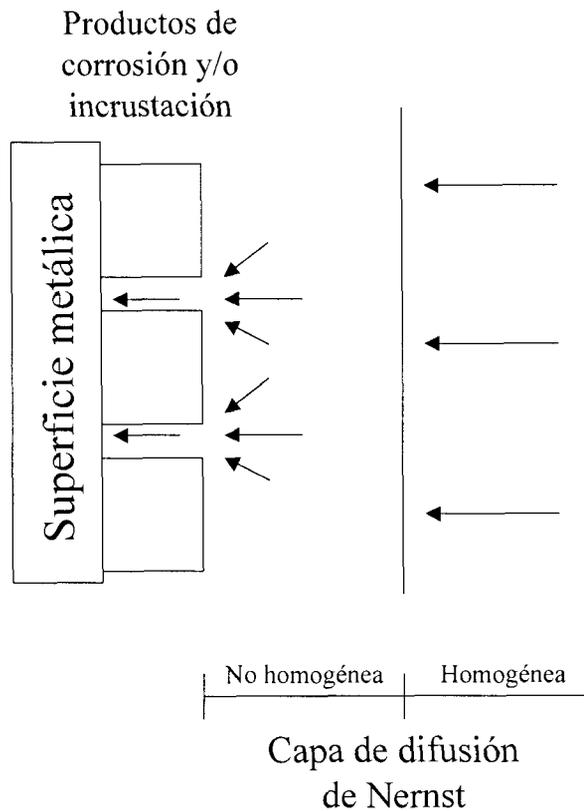


**Figura 42. Circuito eléctrico equivalente, utilizado para ajustar diagramas de EIS.**

En el circuito equivalente de la figura 42,  $R_s$  se asocia a la resistencia de la solución.  $R_f$  representa la oposición al paso de corriente de la película que se encuentra sobre la superficie; mientras que  $C_f$  es el comportamiento dieléctrico de esta misma película, con el coeficiente del elemento de fase constante  $\alpha_f$ . Estos tres elementos, se asocian al comportamiento observado a frecuencias altas ( $f \geq 1$  KHz) en los diferentes espectros.  $R_t$  indica la resistencia a la transferencia de carga sobre la superficie de acero, no cubierta por la incrustación, por lo que se relaciona directamente con la corriente de corrosión; mientras  $C_d$  representa la capacitancia de la doble capa de la misma superficie no cubierta, con su factor de dispersión de frecuencia,  $\alpha_d$ . El arreglo  $R_3$ ,  $C_3$ , representa el proceso difusivo del  $O_2$  a través de la incrustación, con su constante de relajación  $\alpha_3$ .

En diversos artículos reportados en la literatura [10,12,17,18], en los que se estudian sistemas similares al utilizado en este trabajo, el bucle de alta frecuencia se asocia a la naturaleza dieléctrica de una película de productos de corrosión [17,18,26], una película de incrustación [10,12,18] o a una mezcla de ambas [17]; el comportamiento a frecuencias intermedias se asocia con la resistencia a la transferencia de carga y la carga de la doble capa en la superficie no cubierta; mientras que el comportamiento de baja frecuencia se asocia a procesos difusivos en el seno de la solución y a través de los poros de la película antes mencionada.

La figura 43 muestra un esquema en el que se describen gráficamente los procesos que se asocian al circuito de la figura 42. Como puede observarse, la superficie metálica se cubre parcialmente por una capa de productos de corrosión y/o incrustación con naturaleza porosa, a esta capa se le asocian los elementos  $R_f$  y  $C_f$ . Por otro lado, el proceso de transferencia de carga se realizará sobre la superficie limpia del metal y tendrá asociados los elementos  $R_t$  y  $C_d$ . El proceso de difusión del  $O_2$ , desde la solución hasta la superficie metálica no cubierta del electrodo, es un proceso complejo, de tal manera que algunos autores lo han dividido en tres etapas sucesivas: difusión homogénea, difusión no homogénea y difusión a través de los poros. Sin embargo, en este trabajo solo se considera relevante el proceso de difusión a través de los poros, el cual se complica por procesos adsorptivos sobre la superficie no cubierta, a esta etapa se le asocia el arreglo  $R_3$ ,  $C_3$ . Esta última consideración, es una aproximación del circuito propuesto por Jüttner et al. [26] para superficies cubiertas por películas porosas. En la siguiente sección se justificará la utilización del circuito equivalente de la figura 42.



**Figura 43. Representación física de los elementos del circuito equivalente presentados en la figura 42.**

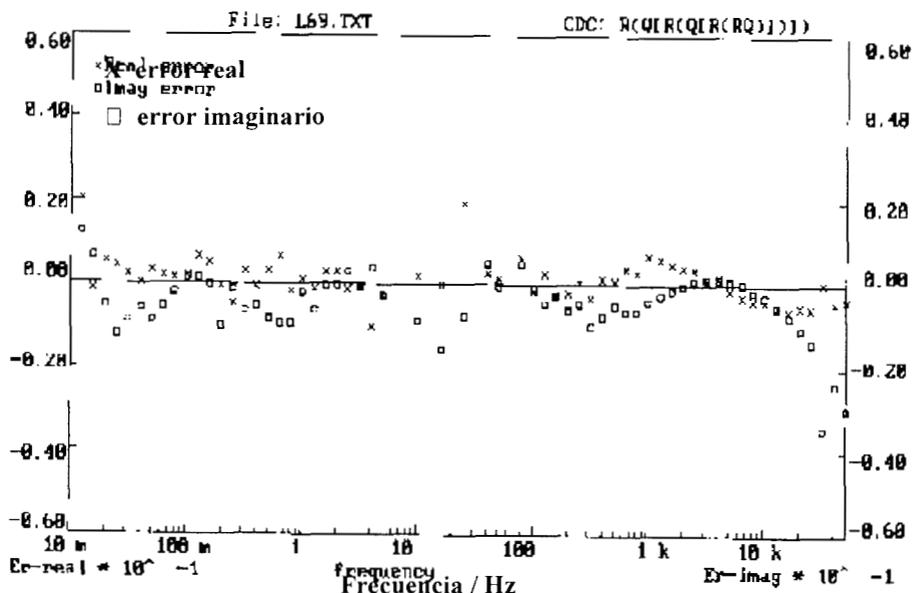
### VI.1.2 Justificación del circuito equivalente.

De acuerdo con Jüttner et al. [26], el transporte se complica en presencia de capas tridimensionales porosas (fig. 43). En este caso se asume que la difusión de oxígeno de la solución hasta la superficie no cubierta del electrodo se lleva a cabo de acuerdo a las siguientes etapas: a) La difusión no homogénea del oxígeno disuelto ocurre dentro de la capa de difusión de Nernst; b) La entrada de los poros se considera como sitios activos, generando gradientes de concentración laterales de las especies electroactivas; c) Además, se considera que el transporte a través de los poros se lleva a cabo por difusión y es función del grado de recubrimiento  $\theta$ , y del espesor de la capa.

De esta manera, la impedancia total ( $Z_T$ ) del proceso difusivo, se compone de la impedancia correspondiente a la difusión homogénea  $Z_N$ , a través de la capa de Nernst; la impedancia no homogénea a la entrada de los poros  $Z_\sigma$ , y que es función de la razón de bloqueo  $\sigma$  y; la impedancia debida a la difusión de la especie electroactiva a través de los poros  $Z_{por}$ . De esta manera, el circuito eléctrico equivalente propuesto por Jüttner et al. [26], es un circuito más complicado que el presentado en la figura 42.

En el presente trabajo, se consideró que una velocidad de rotación del electrodo de 2000 rpm, disminuye la impedancia de difusión homogénea ( $Z_N$ ) del oxígeno en el seno de la solución y además, las contribuciones a la impedancia, debidas a la difusión no homogénea  $Z_\sigma$ , y a la difusión a través de los poros  $Z_{por}$ , se encuentran contenidas juntas en la zona de bajas frecuencias, ya que la observación de los datos experimentales, no permite la identificación por separado de estas contribuciones.

Es importante mencionar que para asegurar la confiabilidad de los resultados del análisis de un sistema electroquímico, se deben cumplir varias condiciones: la respuesta debe ser causada por la perturbación aplicada al sistema (causalidad); el sistema debe regresar a su condición original al interrumpir la perturbación (estabilidad); la respuesta y la perturbación deben estar linealmente relacionadas (linealidad) y la respuesta debe ser finita en todas las frecuencias [27]. Las transformadas de Kramers-Kronig se han propuesto para la validación de los datos de impedancia [28,29]. Debido a que los circuitos equivalentes son una combinación de elementos pasivos como resistencias, capacitores, inductores, estos satisfacen las condiciones de Kramers-Kronig. Se considera que si los datos experimentales se ajustan de manera apropiada a un circuito equivalente, también cumplen con dichas condiciones. Así, los errores calculados entre los valores de impedancia evaluados por el circuito equivalente y los datos experimentales presentarán una distribución aleatoria. En este estudio, se consideró que si esta distribución de errores es aleatoria, entonces se cumple con las transformadas de Kramers-Kronig y por lo tanto la superficie no se modifica durante el trazado del espectro de impedancia. En la figura 44, se presenta a manera de ejemplo, un diagrama que muestra la distribución de errores imaginarios y reales, típica de los experimentos ajustados con el circuito de la figura 42.



**Figura 44. Distribución típica de errores de los experimentos ajustados con el circuito de la figura 42. La grafica se obtuvo a partir del experimento realizado con superficie limpia en el sistema AS3C, inmersión de 10 minutos y 2000 rpm.**

Por lo tanto, si existe la formación de una película sobre la superficie, ésta se formará durante el tiempo de inmersión y su composición será principalmente de productos de oxidación [20,21]. De esta manera, el comportamiento mostrado en los experimentos se puede explicar de la siguiente manera:

1. Durante el tiempo de inmersión del electrodo en el medio, ocurre un proceso de oxidación que cubre la superficie del electrodo con una capa de productos de corrosión de naturaleza porosa.
2. La reacción catódica es controlada principalmente por la transferencia de carga y se lleva a cabo sobre la superficie metálica en las zonas no cubiertas por la película de productos de corrosión.

3. Existe un proceso de difusión del oxígeno a través de los poros de la película formada en el tiempo de inmersión.

Con el propósito de corroborar esta propuesta, se favoreció tanto la disolución del acero, como el proceso de reducción del oxígeno disuelto, efectuándose experimentos de impedancia a potenciales de polarización ( $E_{imp}-E_{corr}$ ) tanto en la zona negativa como positiva.

## **VI.2 Estudio de la respuesta de impedancia en superficies limpias a potencial de polarización.**

Inicialmente se realizaron experimentos a un potencial de polarización en la zona negativa, de tal forma que  $E_{imp}-E_{corr} = -50$  y  $-100$  mV.

### **VI.2.1 Medición de impedancia en superficies limpias a potencial de polarización negativo ( $E_{imp}-E_{corr} = -50$ y $-100$ mV).**

La figura 45 muestra los espectros de impedancia de los experimentos realizados sobre superficie recién pulida a dos diferentes potenciales de polarización ( $E_{imp}-E_{corr} = -50$  y  $-100$  mV) en la zona negativa.

Como puede observarse en las figuras 45a, b y c, los potenciales de polarización que favorecen la reacción de reducción de oxígeno (reacción catódica) reducirán los productos de corrosión formados durante el tiempo de inmersión, por lo que se aprecia una disminución en la constante de tiempo a altas frecuencias, esto es evidente en el diagrama de Bode (ángulo vs Log f) de la figura 45, donde el ángulo de fase asociado a este proceso, disminuye al incrementar el valor del potencial de polarización en la dirección negativa. Este mismo comportamiento se aprecia en la constante de tiempo a frecuencias intermedias, observándose además un desplazamiento hacia frecuencias menores cuando el valor del potencial de polarización es mayor. En la zona de bajas frecuencias, el experimento realizado a potencial de corrosión (45a), presenta un comportamiento difusivo menos pronunciado que el que se observa a  $-50$  (45b) y a  $-100$  mV (45c) lo cual es indicativo de que las películas que se encuentran sobre el electrodo son de diferente naturaleza.

La tabla 10 muestra los valores de los parámetros del circuito (fig. 42) obtenidos por el mejor ajuste de los diagramas de impedancia experimentales.

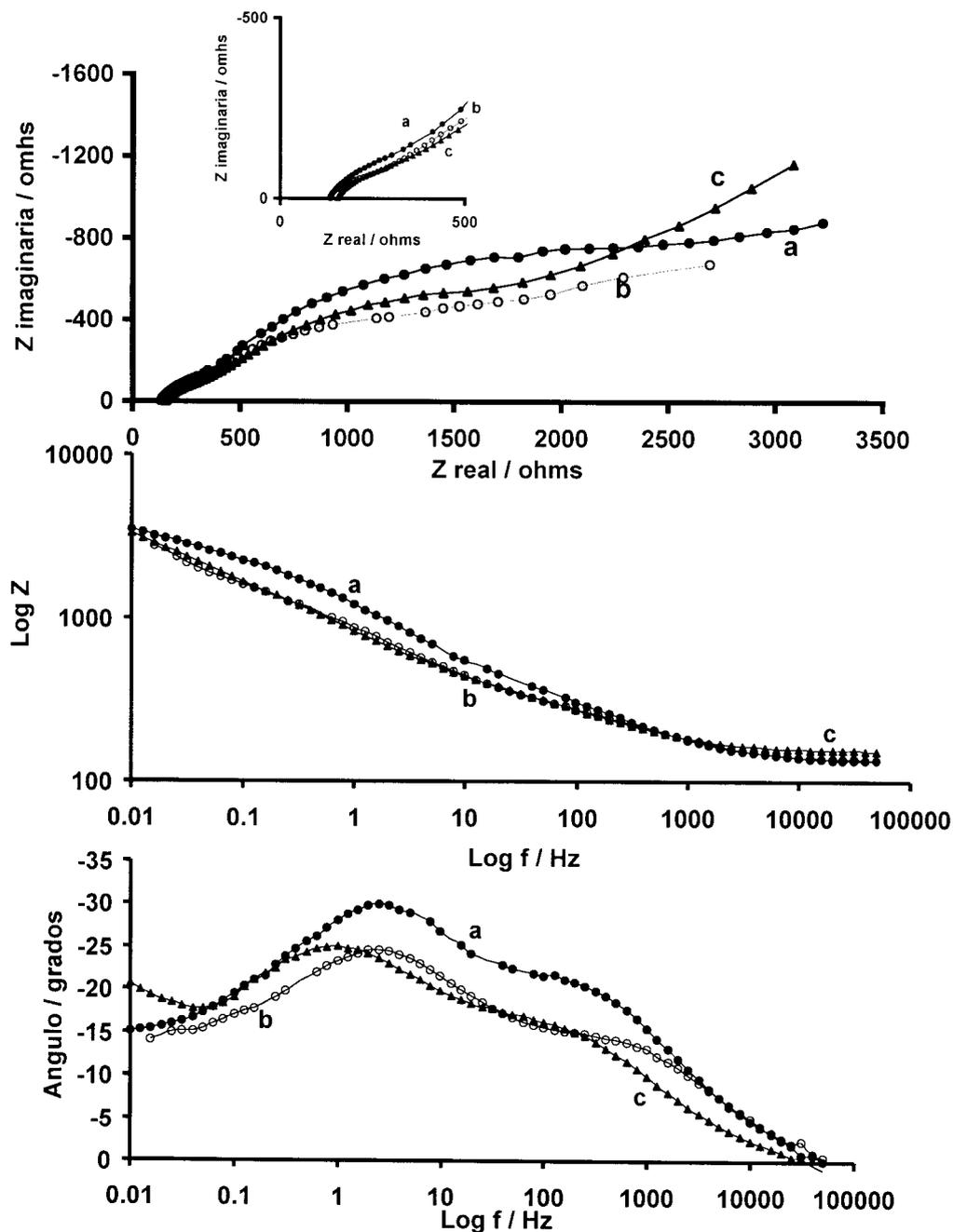


Figura 45. Espectros de impedancia de experimentos realizados a potencial de polarización en la zona negativa, rotando el electrodo a 2000 rpm y 10 minutos de tiempo de inmersión: a) potencial de corrosión; b) -50 mV y c) -100 mV.

**Tabla 10. Valores de los parámetros de circuito de la figura 42, obtenidos por el mejor ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies recién pulidas a diferentes potenciales de polarización en dirección negativa ( el electrodo fue rotado a 2000 rpm y los espectros de impedancia se trazaron después de 10 minutos de tiempo de inmersión)**

Elemento	Potencial de polarización ( $E_{imp}-E_{corr}$ )		
	$E_{corr}$	-50 mV	-100 mV
$R_s$ ( $\Omega$ )	134	135	155
$R_f$ ( $\Omega$ )	268	81	80
$C_f$ ( $\mu F$ )*	3	1.7	3.5
$\alpha_f$	0.69	0.84	0.82
$R_t$ ( $\Omega$ )	2148	2339	3725
$C_d$ ( $\mu F$ )*	34	11	10
$\alpha_d$	0.61	0.46	0.42
$R_3$ ( $\Omega$ )	2977	852	2570
$C_3$ (mF)*	9.54	1.84	1.4
$\alpha_3$	0.53	1	1

\* Estos valores se calcularon por medio de la fórmula:  $C_i = (Y_0 R_i)^{1/n} / R_i$

De acuerdo a lo descrito en el párrafo anterior, los valores de los parámetros ajustados que se presentan en la tabla 10 indican que un aumento en el potencial impuesto en la dirección negativa, provoca una disminución en la resistencia asociada a la película sobre la superficie del electrodo  $R_f$ . Por otro lado, la resistencia a la transferencia de carga  $R_t$  debiera ser menor a medida que el potencial impuesto es más negativo; sin embargo, según lo reportado en el capítulo IV, a medida que se favorece la reducción del oxígeno, también se favorece la incrustación del carbonato de calcio, por lo que a frecuencias intermedias, la resistencia asociada a la transferencia de carga aumenta para los dos potenciales impuestos con respecto al experimento obtenido al potencial de corrosión (tabla 10). Mientras mayor sea el potencial de polarización, mayor será la incrustación que se induce sobre el electrodo, dejando una menor superficie limpia, además, en este caso, la resistencia asociada a la transferencia de carga se debe a la reducción del oxígeno disuelto en el medio.

En la zona de bajas frecuencias, la resistencia  $R_3$  asociada al proceso difusivo disminuye significativamente para el experimento realizado a un potencial impuesto de -50 mV y se incrementa nuevamente para -100 mV, sin llegar al valor correspondiente al potencial de corrosión. Además, la variación en  $C_3$  y principalmente en  $\alpha_3$  reafirman que la naturaleza de las

películas que se encuentran sobre el electrodo en los experimentos a potencial impuesto, es diferente a la que se forma al potencial de corrosión.

### **VI.2.2 Medición de impedancia en superficies limpias a potencial de polarización positivo.**

Adicionalmente, se efectuaron experimentos con potencial de polarización en la dirección positiva de tal forma que  $E_{imp}-E_{corr}= 50$  y  $100$  mV. Para observar la respuesta en impedancia cuando se favorece la reacción de disolución del acero (reacción anódica). La figura 46 muestra los espectros obtenidos.

De los experimentos mostrados en la figura 46, se observa que al imponer un potencial positivo tal que se favorece la disolución del acero, la constante de tiempo asociada a la película formada durante el tiempo de inmersión prácticamente desaparece al incrementar el valor del potencial de polarización; además, a frecuencias intermedias se observa una disminución significativa en la constante de tiempo a medida que el valor del potencial de polarización es mayor. Por otro lado, el comportamiento difusivo a bajas frecuencias desaparece y en su lugar se presenta un comportamiento inductivo que puede estar asociado a la disolución de la película de productos de corrosión o bien a la disolución del acero [30,31].

Debido al comportamiento inductivo que se presentó en estos experimentos, el mejor ajuste de los datos experimentales se realizó utilizando circuitos equivalentes diferentes al de la figura 42. La existencia de los fenómenos inductivos, así como el hecho de que en estos experimentos se favorece la disolución del acero, dificultaron la interpretación física de los mismos.

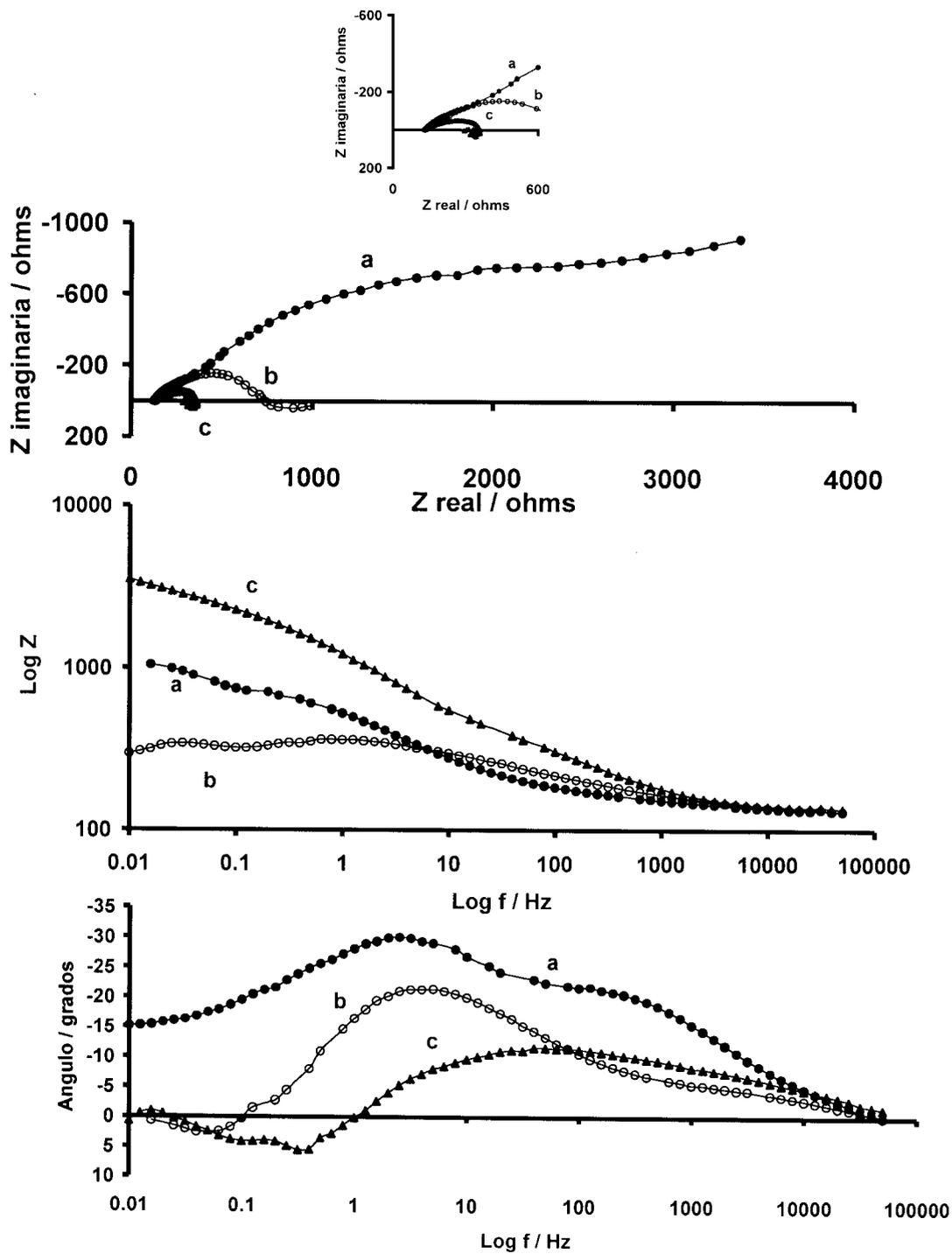


Figura 46. Espectros de impedancia de experimentos realizados a potencial de polarización en la zona positiva, rotando el electrodo a 2000 rpm y 10 minutos de tiempo de inmersión: a) potencial de corrosión; b) 50 mV y c) 100 mV.

La disminución de la resistencia de la película, así como el incremento en la resistencia a la transferencia de carga a medida de que el potencial de polarización es más negativo (tabla 10), comprueba por un lado, que la película que se forma durante el tiempo de inmersión se compone principalmente de productos de corrosión. Mientras que, según lo reportado en el capítulo IV, al polarizar negativamente, se favorece tanto la formación de incrustaciones, así como la reducción de los productos de corrosión que se forman en el tiempo de inmersión. De esta manera, la disminución en la resistencia a la transferencia de carga, se debe a que las zonas no bloqueadas sobre la superficie del electrodo, se encuentran más limpias.

Además, la desaparición del comportamiento difusivo en bajas frecuencias cuando se favorece la disolución del acero por la aplicación del potencial (polarización positiva, figura 46), así como el hecho de que se conserven las dos primeras constantes de tiempo, en estas superficies libres de incrustación, indica que el proceso observado a frecuencias intermedias, corresponde predominantemente a la transferencia de carga anódica por la disolución del acero.

### **VI.2.3 Efecto del tiempo de inmersión.**

Debido a que la respuesta en impedancia de los experimentos realizados a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 y 2000 rpm son muy similares, los espectros de impedancia obtenidos a 1000 rpm, son ajustados por medio del circuito equivalente descrito en la fig. 42. En la tabla 11 se muestran los parámetros obtenidos por el mejor ajuste de los experimentos realizados a 1000 rpm y diferentes tiempos de inmersión sobre superficies limpias al potencial de corrosión.

**Tabla 11. Efecto del tiempo de inmersión a 1000 rpm en superficies limpias.**

Elemento	Tiempo de inmersión (minutos)		
	3	10	15
$R_s (\Omega)$	142	135	129
$R_f (\Omega)$	63	237	280
$C_f (\mu F)^*$	7.64	2.4	2.4
$\alpha_f$	0.78	0.72	0.68
$R_t (\Omega)$	2145	2201	2189
$C_d (\mu F)^*$	13	54	63
$\alpha_d$	0.54	0.57	0.58
$R_3 (\Omega)$	1008	2008	2457
$C_3 (mF)^*$	7.9	7.0	7.8
$\alpha_3$	0.91	0.69	0.61

\* Estos valores se calcularon por medio de la fórmula:  $C_i = (Y_0 R_i)^{1/n} / R_i$

Se observa que a medida que aumenta el tiempo de inmersión, la resistencia de la película  $R_f$  aumenta, lo que se asocia al crecimiento de la misma durante el tiempo de inmersión, además, la capacitancia de la película disminuye en los tiempos de inmersión de 3 a 10 minutos y se mantiene para 15 minutos, mientras que el elemento  $\alpha_f$ , indica que el espesor de la película aumenta de manera directa con el tiempo de inmersión.

Por otro lado, la resistencia a la transferencia de carga  $R_{t,}$ , se mantiene prácticamente constante, de la misma manera que  $\alpha_d$  de la superficie libre de incrustación, mientras que la carga de la doble capa aumenta en función del tiempo de inmersión, indicando que al incrementar el tiempo de inmersión, la superficie libre del electrodo será menor.

En lo que respecta a los elementos que se asocian a la difusión del oxígeno disuelto a través de los poros de la película, se observa que la resistencia aumenta al incrementar el tiempo de inmersión, lo cual indica que la película es menos porosa a medida que se incrementa el tiempo de inmersión, el capacitor se mantiene prácticamente constante con el incremento del mismo, mientras que los valores de  $\alpha_3$  muestran que al incrementar el tiempo de inmersión, el carácter difusivo es cada vez más notorio. Es importante mencionar, que los valores obtenidos en el ajuste para los diferentes experimentos, se encuentran en el mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura para trabajos similares [16-18].

Por otro lado, la tabla 12 muestra los parámetros obtenidos por el mejor ajuste de los experimentos a 2000 rpm y diferentes tiempos de inmersión sobre superficies recién pulidas.

**Tabla 12. Efecto del tiempo de inmersión a 2000 rpm en superficies limpias.**

Elemento	Tiempo de inmersión (minutos)		
	3	10	15
$R_s (\Omega)$	133	134	134
$R_f (\Omega)$	87	268	246
$C_f (\mu F)^*$	13	3	2.6
$\alpha_f$	0.71	0.69	0.72
$R_t (\Omega)$	1892	2148	3640
$C_d (\mu F)^*$	12	34	38
$\alpha_d$	0.58	0.61	0.53
$R_3 (\Omega)$	1872	2977	1613
$C_3 (mF)^*$	3.4	9.5	6.3
$\alpha_3$	0.63	0.53	0.53

\* Estos valores se calcularon por medio de la fórmula:  $C_i = (Y_0 R_i)^{1/n} / R_i$

De la misma manera que para 1000 rpm, la  $R_f$  aumenta con el tiempo de inmersión, mientras que  $C_f$  disminuye y  $\alpha_f$  se mantiene prácticamente constante. En el caso de la resistencia a la transferencia de carga, se observa que a los primeros tiempos de inmersión los valores son muy parecidos a los encontrados a 1000 rpm, pero en el caso de un tiempo de inmersión de 15 minutos, esta resistencia aumenta su valor de manera significativa. Por otro lado, la  $R_3$  aumenta en los dos primeros tiempos de inmersión y disminuye para el tiempo de inmersión mayor, el capacitor asociado se incrementa, mientras que  $\alpha_3$  es prácticamente constante. Este comportamiento hace suponer, que la naturaleza de las películas formadas a las dos diferentes velocidades de rotación del electrodo (1000 y 2000 rpm) es la misma.

Nuevamente, los valores presentados en la tabla 12 se encuentran en el mismo orden de magnitud a los reportados previamente en la literatura [16-18].

#### **VI.2.4 Efecto de la velocidad de rotación del electrodo.**

Las tablas 11 y 12, permiten evaluar comparativamente el efecto de la velocidad de rotación. De manera general se puede decir que un incremento en la velocidad de rotación incrementa la resistencia de la película, mientras que la resistencia a la transferencia de carga no se modifica de manera significativa (salvo a 15 min. de inmersión y 2000 rpm). Además, una mayor velocidad de rotación incrementará la resistencia a la difusión a través de los poros de la película, es decir que el incremento en la agitación provocará que la resistencia a la difusión no homogénea a la entrada de los poros sea mayor [26].

#### **VI.2.5 Efecto de la concentración de oxígeno disuelto en el medio.**

Para evaluar el efecto de la concentración de oxígeno (concentración de O<sub>2</sub> a 585 mmHg y 40°C:  $2.35 \times 10^{-7}$  mol/l), se realizaron experimentos con burbujeo de nitrógeno a las mismas condiciones que los experimentos anteriores (tablas 11 y 12).

La comparación de los espectros de impedancia para los experimentos realizados a un tiempo de inmersión de 10 minutos y rotando el electrodo a 2000 rpm, en la solución AS3C con y sin burbujeo de nitrógeno se presenta en la figura 47.

En el diagrama de Bode de la figura 47 se puede apreciar el efecto de la concentración de oxígeno disuelto. Se observa que cuando éste no se encuentra presente (figura 47b), el comportamiento a altas frecuencias, asociado a la naturaleza dieléctrica de los productos de corrosión prácticamente desaparece, mientras que el comportamiento de frecuencias intermedias, asociado a la transferencia de carga, así como el comportamiento difusivo del oxígeno, se mantienen.

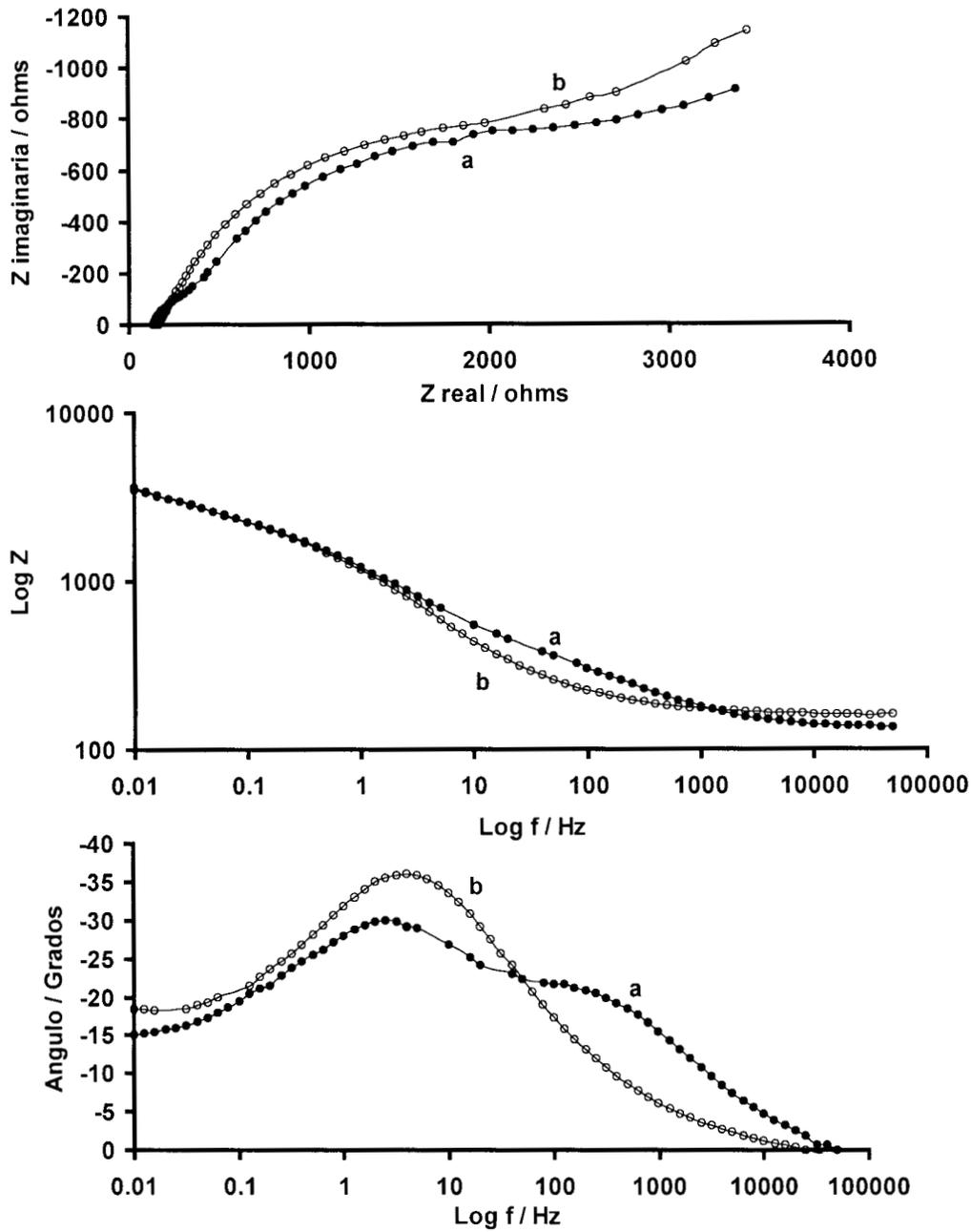


Figura 47. Efecto de la concentración de oxígeno a una velocidad de rotación del electrodo de 2000 rpm y un tiempo de inmersión de 10 minutos: a) Sin burbujeo de nitrógeno y b) Con burbujeo de nitrógeno.

Debido a que la constante de tiempo a altas frecuencias prácticamente desaparece, se intentó simular los diagramas de impedancia, obtenidos con burbujeo de nitrógeno y rotando el electrodo a 2000 rpm, con un arreglo eléctrico similar al de la figura 42, pero con una constante de tiempo RC menos; sin embargo, este arreglo no pudo ajustar correctamente los diagramas de impedancia, por lo que se utilizó, para el ajuste de los datos de impedancia obtenidos con burbujeo de nitrógeno, el circuito equivalente de la figura 42.

La figura 48 muestra a manera de ejemplo, los espectros obtenidos sobre superficies de acero con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm, después de haber estado sumergidas, por diferentes tiempos de inmersión, en la solución AS3C previamente burbujeada con nitrógeno.

Los espectros mostrados en la figura 48, presentan valores de impedancia imaginaria, mayores a los observados en los experimentos realizados sin burbujeo de nitrógeno ( figura 41). Sin embargo, en ellos se pueden apreciar nuevamente tres constantes de tiempo (aunque su identificación es más difícil que en presencia de oxígeno), por lo que se utilizó en el ajuste el circuito equivalente de la figura 42.

En la tabla 13 se presentan los valores de los parámetros electroquímicos, obtenidos por el mejor ajuste de los datos experimentales utilizando el circuito equivalente de la figura 42, para los espectros de impedancia obtenidos con y sin burbujeo de nitrógeno y con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm.

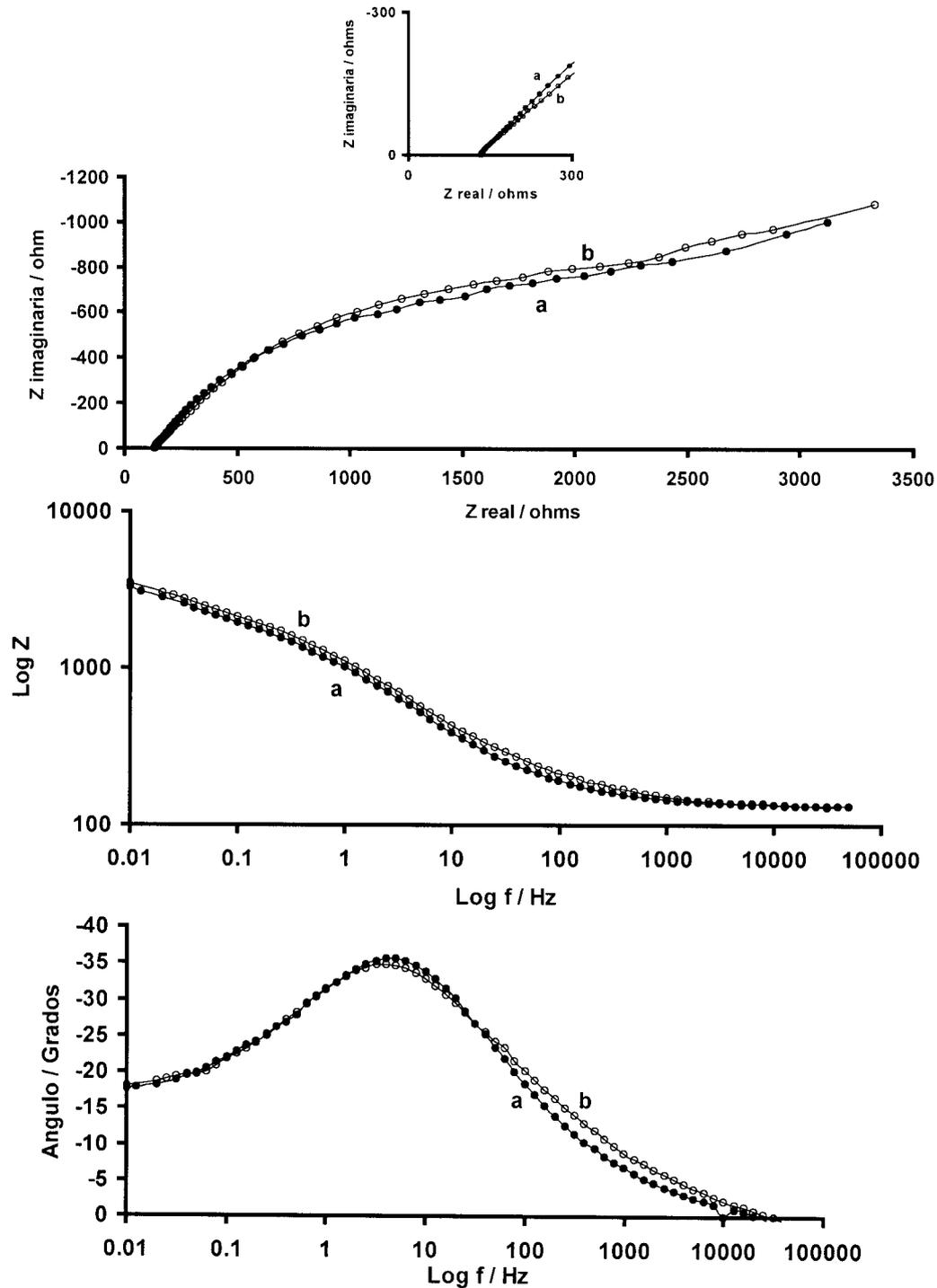


Figura 48. Diagramas de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en el sistema AS3C / superficie de acero al carbono, con burbujeo de nitrógeno a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 rpm: a) 10 y b) 15 minutos.

**Tabla 13. Efecto de la concentración de oxígeno rotando el electrodo a 1000 rpm sobre superficies recién pulidas con y sin burbujeo de nitrógeno.**

Elemento	Tiempo de inmersión (minutos)			
	10		15	
	Sin N <sub>2</sub>	Con N <sub>2</sub>	Sin N <sub>2</sub>	Con N <sub>2</sub>
R <sub>s</sub> (Ω)	135	133	129	131
R <sub>f</sub> (Ω)	237	62	280	134
C <sub>f</sub> (μF)*	2.4	10.6	2.4	8.7
α <sub>f</sub>	0.72	0.77	0.68	0.68
R <sub>t</sub> (Ω)	2201	1580	2189	2010
C <sub>d</sub> (μF)*	54	11	63	12.7
α <sub>d</sub>	0.57	0.61	0.58	0.59
R <sub>3</sub> (Ω)	2008	4287	2457	4636
C <sub>3</sub> (mF)*	7.0	8.2	7.8	12.3
α <sub>3</sub>	0.69	0.46	0.61	0.48

\* Estos valores se calcularon por medio de la fórmula:  $C_i = (Y_0 R_i)^{1/n} / R_i$

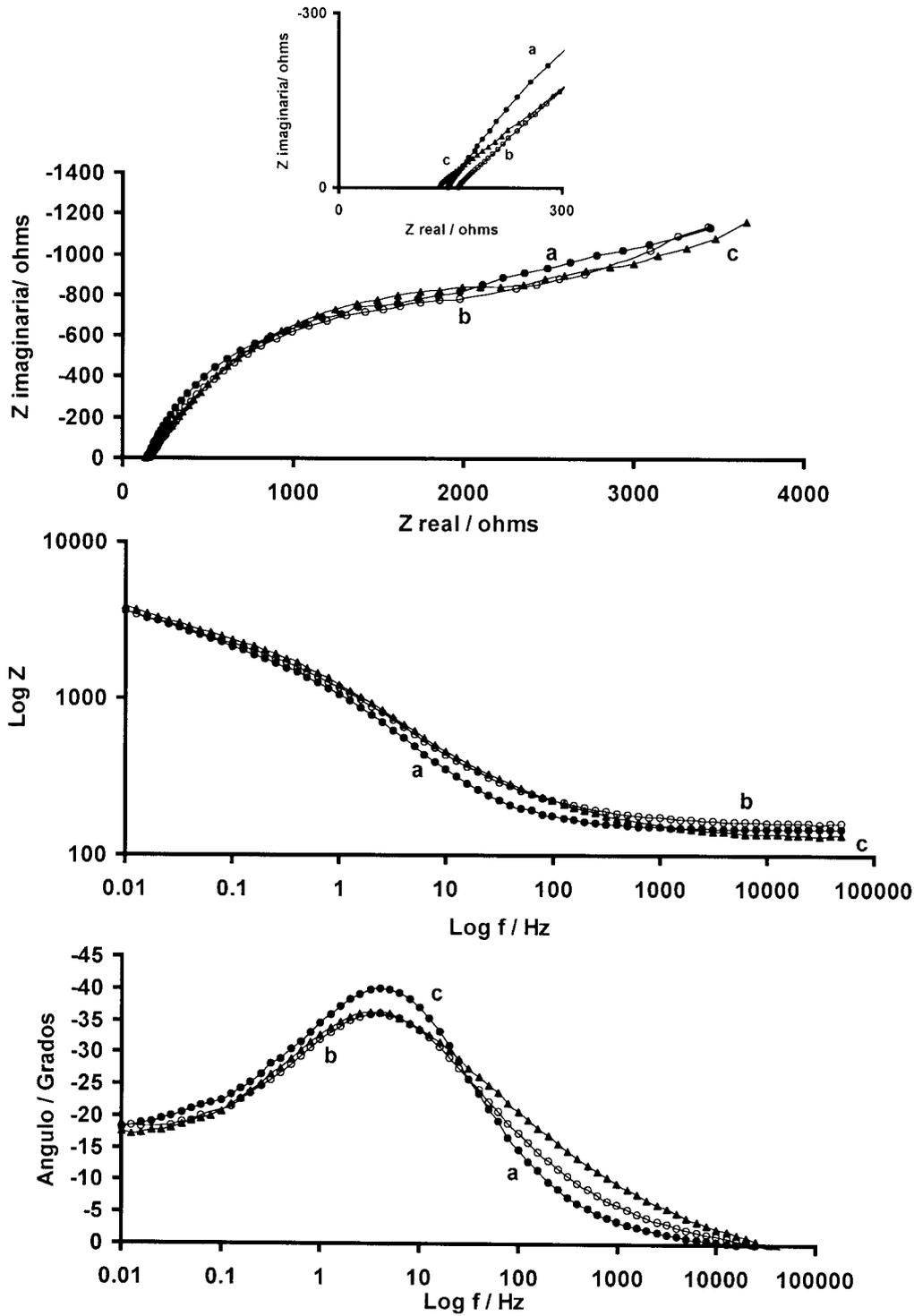
La comparación de estos resultados permite apreciar que la resistencia de la película R<sub>f</sub> es menor con el burbujeo de nitrógeno, lo cual se debe a que, al disminuir la concentración de oxígeno, la formación de la película de productos de corrosión se ve menos favorecida; los valores de C<sub>f</sub> son mayores que los observados en presencia de oxígeno, mientras que α<sub>f</sub> tiene valores muy similares.

Basados en la teoría de potencial mixto, se esperaría que si se reduce drásticamente la concentración de oxígeno, la corriente de corrosión debe disminuir, lo cual implica que a potencial de circuito abierto tanto la resistencia de transferencia de carga anódica como la catódica deben de aumentar significativamente. Es decir, la R<sub>t</sub> debió de aumentar con el burbujeo de nitrógeno en la tabla 13, pero esto no se observó. Esta aparente inconsistencia podría deberse a simplemente a que el circuito que se usó no es totalmente correcto. Sin embargo, la remoción de oxígeno provoca simultáneamente la remoción de CO<sub>2</sub> en la solución, hechos que modifican tanto el pH como las propiedades corrosivas e incrustantes de la solución. De esta manera, la modificación de la interfase acero/solución durante el tiempo de inmersión en los experimentos con burbujeo de nitrógeno, presentan formación de películas diferentes (ver más adelante). Al comparar los valores de R<sub>t</sub>, obtenidos con burbujeo de nitrógeno, con los obtenidos sin burbujeo

de nitrógeno (tabla 13), se observa que el valor de  $R_t$  disminuye con la remoción de oxígeno, aunque presenta valores del mismo orden de magnitud que los obtenidos con oxígeno, lo cual se debe a que en la superficie, después del burbujeo de nitrógeno, existe una mayor área disponible para que se lleve a cabo la transferencia de carga.

Los valores de la capacitancia de la doble capa son menores pero del mismo orden de magnitud que los correspondientes con oxígeno. En el caso de la resistencia asociada a la difusión del oxígeno a través de los poros de la incrustación son mayores debido a que se tiene una baja concentración del mismo, además, los valores de  $\alpha_3$  muestran un comportamiento netamente difusivo.

Por otro lado, la figura 49 muestra los espectros de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de inmersión a una velocidad de rotación de electrodo de 2000 rpm, con burbujeo de nitrógeno, mientras que la tabla 14 muestra los valores de los parámetros del circuito de la figura 42, obtenidos por el mejor ajuste de los datos experimentales de la figura 49, comparándolos con los obtenidos a las mismas condiciones en presencia de oxígeno.



**Figura 49.** Diagramas de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en el sistema AS3C / superficie de acero al carbono, con burbujeo de nitrógeno a una velocidad de rotación del electrodo de 2000 rpm: a) 3; b) 10 y c) 15 minutos.

**Tabla 14. Efecto de la concentración de oxígeno a una velocidad de rotación del electrodo de 2000 rpm sobre superficies recién pulidas con y sin burbujeo de nitrógeno.**

Elemento	Tiempo de inmersión (minutos)					
	3		10		15	
	Sin N <sub>2</sub>	Con N <sub>2</sub>	Sin N <sub>2</sub>	Con N <sub>2</sub>	Sin N <sub>2</sub>	Con N <sub>2</sub>
R <sub>s</sub> (Ω)	133	147	134	161	134	133
R <sub>f</sub> (Ω)	87	1965	268	2730	246	3570
C <sub>f</sub> (μF)*	13	46.5	3	27.7	2.6	16.6
α <sub>f</sub>	0.71	0.71	0.69	0.61	0.72	0.55
R <sub>t</sub> (Ω)	1892	622	2148	965	3640	1262
C <sub>d</sub> (μF)*	12	107	34	365	38	857
α <sub>d</sub>	0.58	1.0	0.61	1.0	0.53	1.0
R <sub>3</sub> (Ω)	1872	2584	2977	1290	1613	444.5
C <sub>3</sub> (mF)*	3.4	7.5	9.5	13.0	6.3	38.4
α <sub>3</sub>	0.63	0.66	0.53	0.99	0.53	1.0

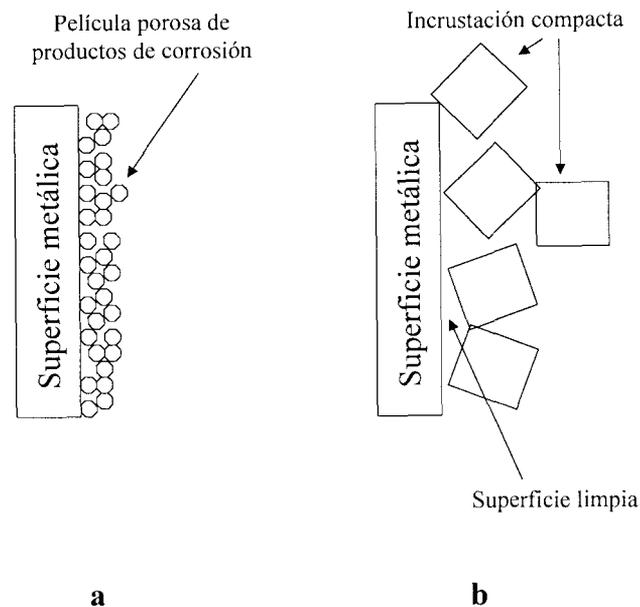
\* Estos valores se calcularon por medio de la fórmula:  $C_i = (Y_0 R_i)^{1/n} / R_i$

En este caso, la resistencia de la película es mayor que a 1000 rpm e inclusive que con los experimentos con oxígeno, lo cual parece estar en contradicción con esos experimentos, donde los valores de esta resistencia se asocian a la película de productos de corrosión formada en el tiempo de inmersión. Sin embargo, aunque la concentración de oxígeno en estos experimentos debe ser muy baja, parecería que tanto la velocidad de rotación del electrodo, como el burbujeo de nitrógeno facilitan la remoción de CO<sub>2</sub> presente en el medio. Lo anterior provoca la disminución de la solubilidad del carbonato de calcio, el cual se deposita sobre el electrodo generándose con esto una película mixta de productos de corrosión e incrustación.

Los valores de la capacitancia de la película son mayores a los obtenidos con oxígeno y muestran además un comportamiento descendente, mientras que α<sub>f</sub> indica que la película es cada vez más importante. En el caso de la resistencia a la transferencia de carga, se observa que los valores tienen un comportamiento ascendente en función del tiempo de inmersión, sin embargo, estos valores son menores a los obtenidos para 1000 rpm y para los experimentos con oxígeno, esto sugiere que en estas condiciones, a pesar de la posible existencia de la incrustación, la superficie del electrodo se disuelve más fácilmente; los valores de la capacitancia de la doble capa en la superficie recién pulida, ahora aumentan en función del tiempo de inmersión, mientras que los valores de α<sub>d</sub> indican que se tiene un proceso controlado netamente por transferencia de carga.

Por otro lado, la resistencia asociada al proceso difusivo disminuye cada vez más con el tiempo de inmersión, las capacitancias incrementan, mientras que los valores de  $\alpha_3$  muestran que cada vez el proceso es menos difusivo. Los valores de los elementos para los tres diferentes procesos, parecen indicar que, aunque en el periodo de inmersión la formación de una película de productos de corrosión se ve poco favorecida, se forma en su lugar la incrustación por carbonato de calcio debido a la remoción del  $\text{CO}_2$ . Esta película es de naturaleza compacta y crece de manera tridimensional, dejando áreas disponibles sobre la superficie del electrodo para que la transferencia de carga se lleve a cabo. Además, la mayor agitación en el sistema facilita la remoción de los productos de oxidación, por lo que la resistencia a la transferencia de carga es menor que en el caso de los experimentos con oxígeno. Sin embargo, a medida que la incrustación es mayor (tiempos de inmersión mayores), las áreas activas disminuyen, dificultando la transferencia de carga; a medida que el tiempo de inmersión aumenta, la película se hace cada vez más compacta, de tal forma que el proceso difusivo se lleva a cabo por entre las paredes de esta incrustación compacta, en lugar de a través de una estructura más porosa (ver fig. 17, Cap. IV).

Estos experimentos permitieron corroborar que, cuando se encuentra oxígeno disuelto en el medio, efectivamente se forma una película de productos de corrosión. Por otro lado, la remoción del oxígeno por el burbujeo de nitrógeno, facilitará la formación de incrustaciones sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, las zonas no cubiertas se encontraran más limpias y por lo tanto, la transferencia de carga será favorecida, lo cual se hace evidente al comparar los valores de  $R_t$  de los experimentos con y sin burbujeo de nitrógeno (tablas 12 y 14). La figura 50 muestra las superficies de acero al carbono modificadas, tanto por los productos de corrosión, como por incrustación.



**Figura 50. Superficies de acero al carbono modificadas durante el tiempo de inmersión: a) Por productos de corrosión cuando existe en el medio oxígeno disuelto y b) Por incrustación cuando se remueve el oxígeno con burbujeo de nitrógeno.**

Una vez caracterizada la respuesta de impedancia en superficies limpias e incrustadas, se procedió al estudio de la respuesta en impedancia, de superficies incrustadas de manera controlada, de acuerdo a lo reportado en el capítulo IV.

### **VI.3 Caracterización de superficies previamente incrustadas con diferentes formas alotrópicas de carbonato de calcio.**

Debido a que en superficies limpias, la respuesta de impedancia se modifica muy poco en función del incremento de la velocidad del electrodo (figura 41), se seleccionaron como condiciones de experimentación para caracterizar superficies previamente incrustadas con carbonato de calcio: un tiempo de inmersión de 10 minutos y rotando el electrodo a 2000 rpm. A continuación se presentan los resultados obtenidos con los diferentes tipos de incrustación a diferentes tiempos de daño, comparándolas con la superficie limpia a las mismas condiciones.

### VI.3.1 Superficies previamente incrustadas con Aragonita.

En la figura 51 se presentan los espectros de impedancia, obtenidos con superficies previamente incrustadas con la forma alotrópica de la aragonita (figura 19c, Cap. IV), a diferentes tiempos de daño, comparándolos con el obtenido con una superficie limpia. Estos espectros son obtenidos después de 10 minutos de inmersión en una solución renovada AS3C. Los valores de  $Z_{real}$  y  $Z_{imaginaria}$  son mayores a  $1\text{ K}\Omega$ , lo cual indica que la superficie está cubierta por películas no conductoras.

Como puede observarse en los diagramas de Nyquist, todos los espectros presentan un bucle a altas frecuencias, el cual se incrementa a medida que el tiempo de daño por la incrustación aumenta (ver recuadro), mientras que el bucle de frecuencias intermedias, está más achatado en el caso de las superficies previamente incrustadas, además, el comportamiento a bajas frecuencias presenta un proceso controlado por difusión. Este comportamiento es más evidente en los diagramas de Bode, donde se puede observar la existencia de las tres constantes de tiempo. En estos diagramas, se aprecia mejor cómo la constante de tiempo a altas frecuencias ( $f \geq 1\text{ KHz}$ ), se incrementa en función del tiempo de daño, mientras que la constante de tiempo a frecuencias intermedias ( $10\text{ Hz} \geq f \geq 1\text{ Hz}$ ), disminuye con respecto a la observada con la superficie limpia. Además la constante de tiempo de bajas frecuencias se presenta tanto en las superficies incrustadas, como en la superficie recién pulida.

Debido a la existencia de tres constantes de tiempo, el mejor ajuste de los datos experimentales para las superficies previamente incrustadas, como para la superficie recién pulida, se realizó por medio del circuito equivalente que se describe en la figura 42, utilizando el programa de ajuste no lineal por mínimos cuadrados Boukamp. En la figura 51, la línea continua representa los datos del ajuste.

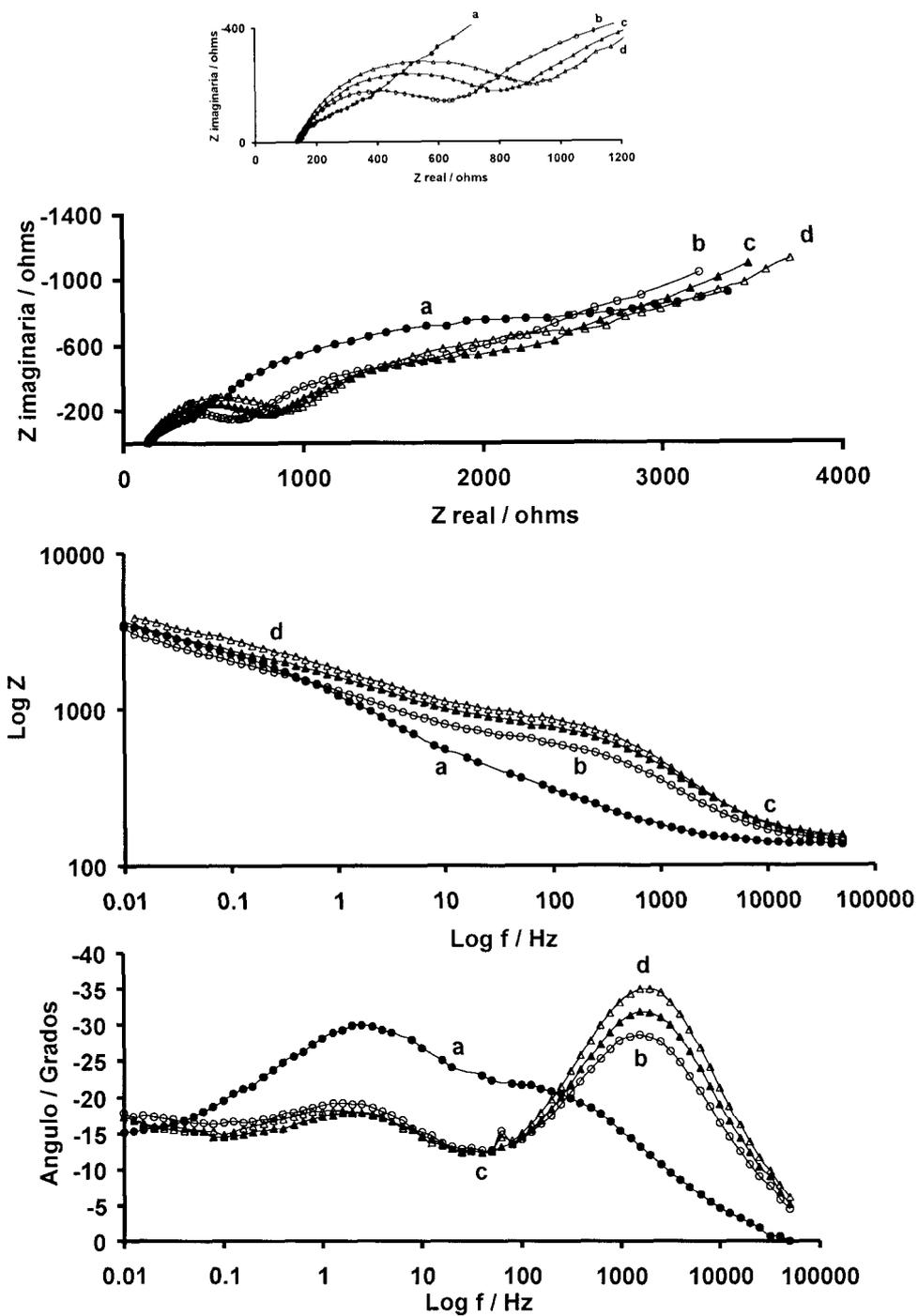


Figura 51. Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie limpia; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los datos ajustados.

En la tabla 15, se presentan los valores obtenidos por el mejor ajuste de los datos experimentales, utilizando el circuito equivalente de la figura 42. Como puede observarse, los valores de la resistencia de la solución,  $R_s$ , son ligeramente mayores para las superficies previamente incrustadas; la resistencia de la película,  $R_f$  se incrementa a medida que el tiempo de daño es mayor, lo cual indica que la incrustación es más importante, además, la capacitancia asociada a la película,  $C_f$ , disminuye, mientras que  $\alpha_f$  aumenta con respecto a la superficie recién pulida, indicando que la superficie incrustada con aragonita, tiene una naturaleza diferente a la película de productos de corrosión, que se forma después del tiempo de inmersión con la superficie recién pulida.

Por otro lado, la resistencia a la transferencia de carga,  $R_t$ , es menor en las superficies incrustadas, con respecto a la superficie limpia, lo que probablemente se deba a que la naturaleza porosa de la aragonita facilita la transferencia de carga, posiblemente por que las zonas no cubiertas por la incrustación se encuentren libres de productos de corrosión. Sin embargo, la capacitancia de la doble capa,  $C_d$ , en las superficies incrustadas, es ligeramente mayor a la de la superficie con productos de corrosión. Esto podría indicar la presencia de algún otro proceso, como la adsorción de iones sobre esta superficie, lo cual explicaría los pequeños valores de  $\alpha_d$ . Es importante hacer notar, que valores similares de  $C_d$  y  $\alpha_d$ , han sido reportados por Sfaira et. al. [18] para el área no cubierta de superficies de acero en soluciones que contienen sulfatos.

En lo que respecta al incremento de la resistencia asociada al arreglo  $R_3, C_3$  que describe la difusión de oxígeno a través de los poros de la incrustación, probablemente se deba, tanto al aumento del espesor de la película, como a un incremento en la “tortuosidad” de los poros, lo cual dificultaría el transporte del oxígeno a través de los mismos. Los valores de  $\alpha_3$ , confirman que el arreglo  $R_3, C_3$ , corresponde a la difusión de oxígeno a través de los poros de la película que se encuentra sobre la superficie. En este caso, los valores de los parámetros electroquímicos presentados en la tabla 1, son similares a los reportados en la literatura para superficies previamente incrustadas con aragonita [10].

**Tabla 15. Valores de los parámetros del circuito de la figura 42, obtenidos por el mejor ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con aragonita a diferentes tiempos de daño.**

Elemento	Referencia	Tiempo de daño (minutos)		
		5	10	15
$R_s (\Omega)$	134	137	147	141
$R_f (\Omega)$	268	483	640	738
$C_f (\mu F)^*$	3	0.37	0.27	0.25
$\alpha_f$	0.69	0.78	0.79	0.8
$R_t (\Omega)$	2148	1714	1717	1985
$C_d (\mu F)^*$	34	78	64	62
$\alpha_d$	0.61	0.58	0.60	0.59
$R_3 (\Omega)$	2977	2683	3714	19700
$C_3 (mF)^*$	9.5	10.7	9.17	217
$\alpha_3$	0.53	0.62	0.62	0.42

\* Estos valores se calcularon por medio de la fórmula:  $C_i = (Y_0 R_i)^{1/n} / R_i$

Con relación al efecto de la incrustación en el proceso de corrosión, se puede apreciar que la resistencia a la transferencia de carga  $R_t$ , es mayor en la superficie limpia, que en las superficies cubiertas por incrustación, lo cual se debe a que la película de productos de corrosión, que se forma durante el tiempo de inmersión, cubre mayor área del electrodo que la que se cubre cuando se inducen las incrustaciones. Además, la inducción de la incrustación se realiza polarizando el electrodo en dirección negativa (Cap. IV), por lo que, durante el dañado, se reducirán los productos de corrosión, que pudieran existir sobre la superficie. De esta manera, la superficie del electrodo se cubrirá sólo por incrustaciones, mientras que el área no cubierta se encontrará más limpia y puede incluso ser mayor. Sin embargo, al incrementar el tiempo de daño, el área cubierta por la incrustación será mayor provocando un incremento en  $R_t$ . Este comportamiento se reafirma al observar que el valor más bajo de  $C_d$ , corresponde a la superficie cubierta por productos de corrosión, se incrementa para la superficie incrustada por menor tiempo, y disminuye a medida de que el daño es mayor.

Lo anterior indica que, la incrustación puede influir en forma importante en el proceso de corrosión de dos maneras: acelerándola, al generar zonas cubiertas, alternadas con zonas no cubiertas (celdas de concentración); o retardándola cuando la incrustación es tan importante, que

la superficie puede quedar prácticamente cubierta, por la misma incrustación, así como por productos de corrosión.

### **VI.3.2 Superficies previamente incrustadas con calcita.**

En la figura 52, se presentan los espectros de impedancia de superficies incrustadas, con diferentes tiempos de daño, con la forma alotrópica de la calcita (figura 17, Cap. IV); las superficies previamente incrustadas, permanecieron 10 minutos en una solución nueva AS3C, transcurrido este tiempo, se trazó el espectro de impedancia. Es importante hacer notar, que los valores de la Z real e imaginaria, aunque son mayores a  $1.0\text{ K}\Omega$ , son menores a los que se presentan con las incrustaciones de aragonita, lo cual indica que las películas tienen naturaleza diferente.

En el caso de la comparación de la superficie recién pulida con las superficies previamente incrustadas con calcita (figura 52) se puede apreciar que para el tiempo de daño de 5 minutos (figura 52b), el bucle capacitivo a altas frecuencias disminuye en tamaño (ver recuadro), debido a que la capa de incrustación para esta forma alotrópica es más compacta, además el bucle de frecuencias intermedias es más pequeño en comparación con el de la superficie limpia, esto indica que el área descubierta después del periodo de incrustación se encuentra más activa, por lo que existe menos resistencia para la transferencia de carga. Por otro lado, el proceso difusivo que se presenta en la superficie limpia prácticamente desaparece y se alcanza a apreciar un efecto inductivo en la formación de un lazo a bajas frecuencias.

Para el daño a 10 minutos, figura 52c (Nyquist), se observa un incremento en la resistencia de la solución, lo cual se debe a una disminución de la concentración iónica de la misma, debida posiblemente a que los cristales de calcita formados en el dañado, sirvan de centros de crecimiento y promuevan la precipitación del carbonato de calcio, durante el tiempo de inmersión, a partir de la solución renovada AS3C (donde se traza el espectro de impedancia), lo cual genera una superficie más cubierta. Esta superficie ahora dificulta la transferencia de carga, manifestándose por el crecimiento del bucle a frecuencias intermedias, nuevamente el comportamiento difusivo a bajas frecuencias prácticamente desaparece.

En lo que respecta al tiempo de daño de 15 minutos, el espectro de impedancia de la figura 5d presenta un comportamiento similar al de la superficie menos dañada (fig. 5b) en el intervalo de frecuencias altas y moderadas, sin embargo, a frecuencias bajas, se observa un comportamiento claramente inductivo. Esto se puede explicar por la ocurrencia de un proceso de desprendimiento de la incrustación, el cual es provocado por la cantidad mayor de cristales de calcita formados durante el dañado, los cuales crecen en el tiempo de inmersión a partir de la solución AS3C renovada, y entonces pueden ser más fácilmente desprendibles por los efectos hidrodinámicos [30] provocados por la rotación del electrodo. De acuerdo con la literatura especializada en electrodeposición [30-32], los efectos inductivos se presentan cuando existe la relajación de las películas que cubren la superficie del electrodo, por procesos de desorción o disolución.

Con el propósito de confirmar este comportamiento, se efectuó la evaluación del área activa, en superficies previamente incrustadas con calcita, al mismo tiempo de daño antes y después de la prueba de impedancia. En esta prueba, descrita previamente en el capítulo V, se evalúa por voltamperometría cíclica, el grado de recubrimiento por medio de la carga asociada al proceso de disolución de un electrodo de acero, sumergido en una solución de ferricianuro de potasio. La figura 53 muestra los voltamperogramas típicos obtenidos en estos experimentos, se puede observar que, la carga asociada al pico voltamperométrico de la oxidación del acero, catalizada por el ferricianuro, en la superficie incrustada antes de la prueba de impedancia (fig. 53a), es menor a la carga asociada al experimento correspondiente a la superficie incrustada después de la prueba de impedancia (fig. 53b), esto indica entonces que efectivamente ocurre una remoción de la incrustación durante el tiempo de inmersión previo a la prueba de impedancia y posiblemente en el transcurso de la misma.

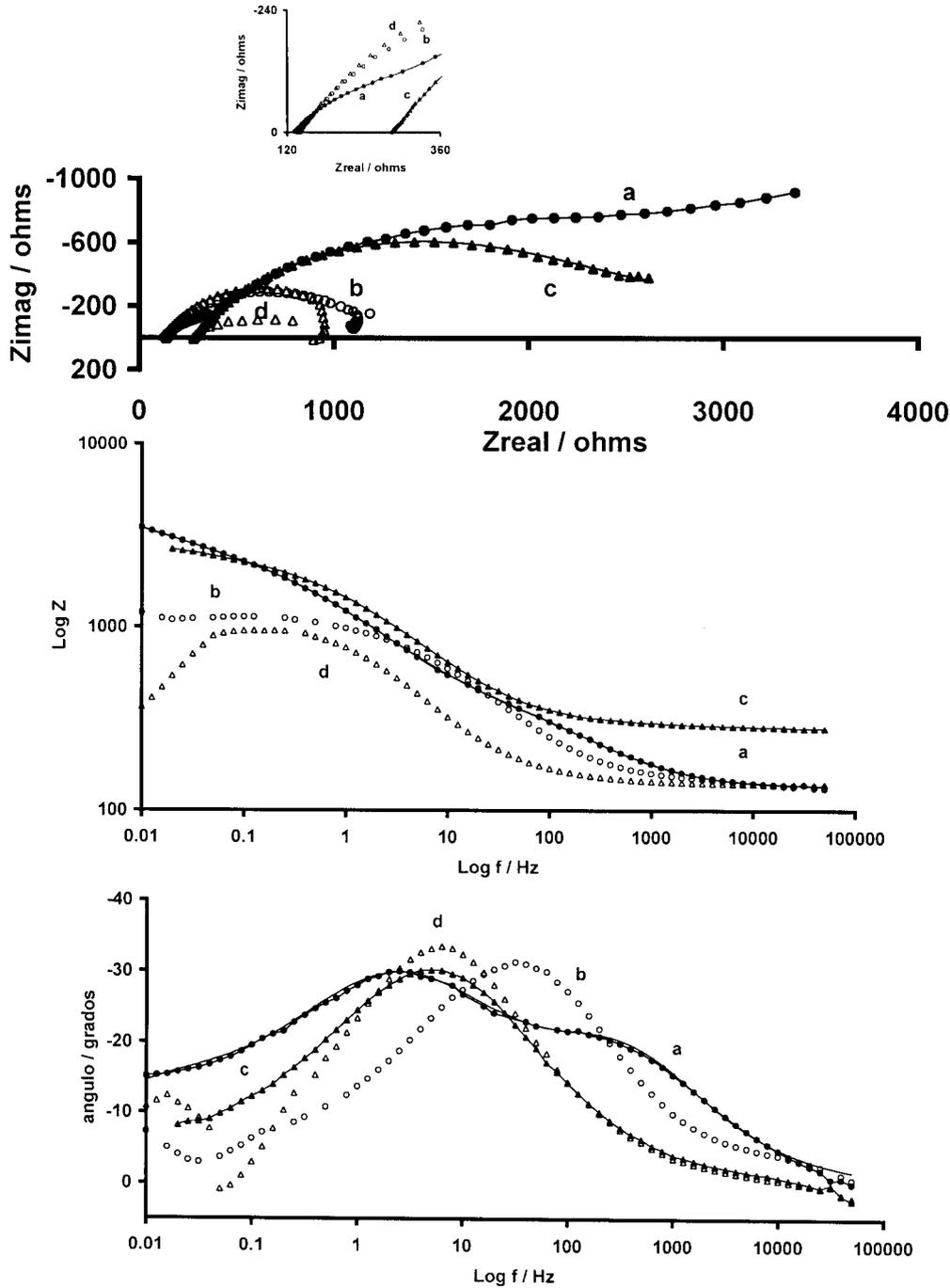
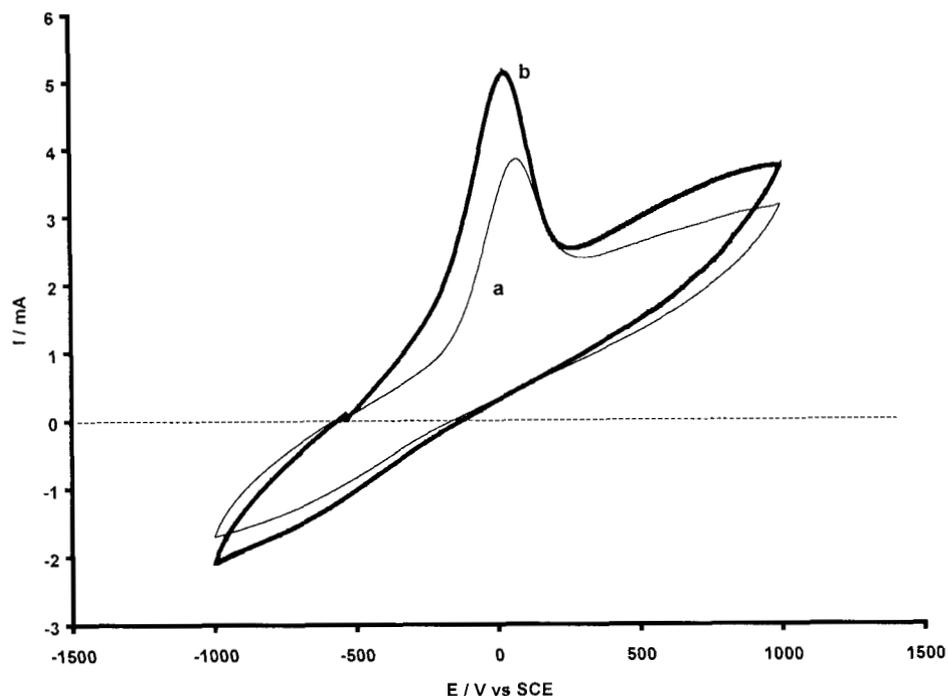


Figura 52. Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con calcita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie limpia; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los datos ajustados.



**Figura 53. Respuesta voltamperométrica de superficies previamente incrustadas con calcita a un tiempo de daño de 15 minutos. Medio oxidante: solución acuosa de ferricianuro de potasio  $10^{-2}$  M / nitrato de sodio 1.0 M con burbujeo de nitrógeno. El barrido de potencial se inicia en la dirección positiva ( $v = 50$  mV/s): a) antes de la EIS y b) después de EIS.**

Debido a los comportamientos inductivos mostrados en los experimentos con calcita, los datos experimentales de las superficies dañadas a 5 y 15 minutos no se ajustaron con el circuito equivalente de la figura 42, por lo que se propusieron circuitos diferentes para el ajuste de los datos experimentales. Sin embargo, aunque se logró un ajuste aceptable, no fue posible la asignación de un significado físico de los elementos involucrados en los circuitos utilizados en estos ajustes. De esta manera, el único experimento que se ajustó con el circuito equivalente de la figura 42, fue el efectuado con la superficie dañada por 10 minutos. En la figura 53, las líneas continuas representan el ajuste, mientras que los puntos representan los datos experimentales. La tabla 16 contiene los valores obtenidos por el mejor ajuste de los datos del experimento realizado a un tiempo de daño de 10 minutos.

**Tabla 16. Valores de los parámetros del circuito de la figura 42, obtenidos por el mejor ajuste de los datos de impedancia del experimento realizado sobre una superficie previamente incrustada con calcita a un tiempo de daño de 10 minutos.**

	Superficie limpia	T. daño/min.
		10
$R_s (\Omega)$	134	284
$R_f (\Omega)$	268	19
$C_f (\mu F)^*$	3	3
$\alpha_f$	0.69	1.0
$R_t (\Omega)$	2148	1800
$C_d (\mu F)^*$	34	62
$\alpha_d$	0.61	0.62
$R_3 (\Omega)$	2977	4000
$C_3 (mF)^*$	9.5	2110
$\alpha_3$	0.53	0.23

\* Estos valores se calcularon por medio de la fórmula:  $C_i = (Y_0 R_i)^{1/n} / R_i$

De acuerdo a los datos de la tabla 16, existe un incremento en la resistencia de la solución  $R_s$ , lo cual se asocia a la disminución de la concentración iónica de la solución, al ocurrir la incrustación a partir de la misma. Además, la resistencia asociada a la película,  $R_f$ , disminuye de manera significativa, esto se debe a que la naturaleza compacta de esta forma alotrópica, provocará que el espesor de la incrustación sea menor. Por otro lado, la resistencia asociada a la transferencia de carga,  $R_t$ , también disminuye de manera importante con respecto a la superficie recién pulida, ya que la incrustación compacta cubre menos área sobre el electrodo.

Por otra parte, el proceso difusivo que se manifiesta a frecuencias bajas, debe estar influido de manera importante, por la disolución-formación de la película de incrustación, esto explica el valor bajo de  $\alpha_3$  y hace poco confiable la descripción del proceso difusivo a través del arreglo  $R_3$ ,  $C_3$  para esta superficie.

Estos valores se encuentran en el mismo orden de magnitud de los reportados por otros autores [13], para superficies de hierro con incrustaciones de calcita.

Como puede observarse, en todas las superficies previamente incrustadas con calcita, el comportamiento a frecuencias intermedias, asociado a la resistencia a la transferencia de carga  $R_t$ ,

y por lo tanto a la corriente de corrosión, se ve disminuido de manera significativa con respecto a la superficie limpia. Para el caso de esta forma alotrópica se puede decir que para el daño inducido a 5 minutos, la superficie está poco cubierta por la incrustación de naturaleza compacta y además la superficie se encuentra más activa, lo cual facilita el proceso de corrosión; mientras que, cuando el tiempo de daño es mayor (10 minutos), la película de incrustación (generada en el dañado y durante el tiempo de inmersión), cubre de manera más importante la superficie, y dada su naturaleza compacta, la disolución del acero se ve más impedida. Sin embargo, cuando la incrustación inducida en el dañado es mayor (15 minutos), se favorece el crecimiento tridimensional de la incrustación durante el tiempo de inmersión, lo cual facilita su remoción, generando nuevamente áreas limpias donde la corrosión se ve favorecida.

### **VI.3.3 Superficies previamente incrustadas con la mezcla: Calcita / Aragonita.**

La figura 54, presenta los espectros de impedancia de superficies previamente incrustadas, por diferentes tiempos de daño, con la mezcla calcita-aragonita (figura 13c, Cap. IV), las superficies previamente incrustadas, permanecieron 10 minutos en una solución nueva AS3C, transcurrido este tiempo se trazó el espectro de impedancia. En este caso, las magnitudes de las impedancias real e imaginaria, son mayores a los observados con las incrustaciones de aragonita o calcita, lo cual indica que la superficie del electrodo, se encuentra más cubierta con esta mezcla.

El análisis cualitativo de los diagramas de Nyquist de las superficies incrustadas con la mezcla (figura 54), permite observar que a medida que el daño es mayor, la constante de tiempo a altas frecuencias ( $f \geq 1$  KHz), presenta un incremento en las magnitudes de las impedancias real e imaginaria. Por otro lado, los diagramas de Bode indican que la constante de tiempo a frecuencias intermedias, se recorre a frecuencias más bajas ( $1 \text{ Hz} \geq f \geq 0.1 \text{ Hz}$ ) y el ángulo de fase disminuye de manera significativa; Mientras que a frecuencias bajas sigue presentándose un comportamiento difusivo. Cabe mencionar que en estos experimentos, el ángulo de fase a altas frecuencias no es cero, lo cual indica la presencia de un comportamiento capacitivo importante. De la misma manera que lo que se realizó con las superficies incrustadas con aragonita y calcita, estos diagramas también se ajustaron con el circuito equivalente de la figura 42.

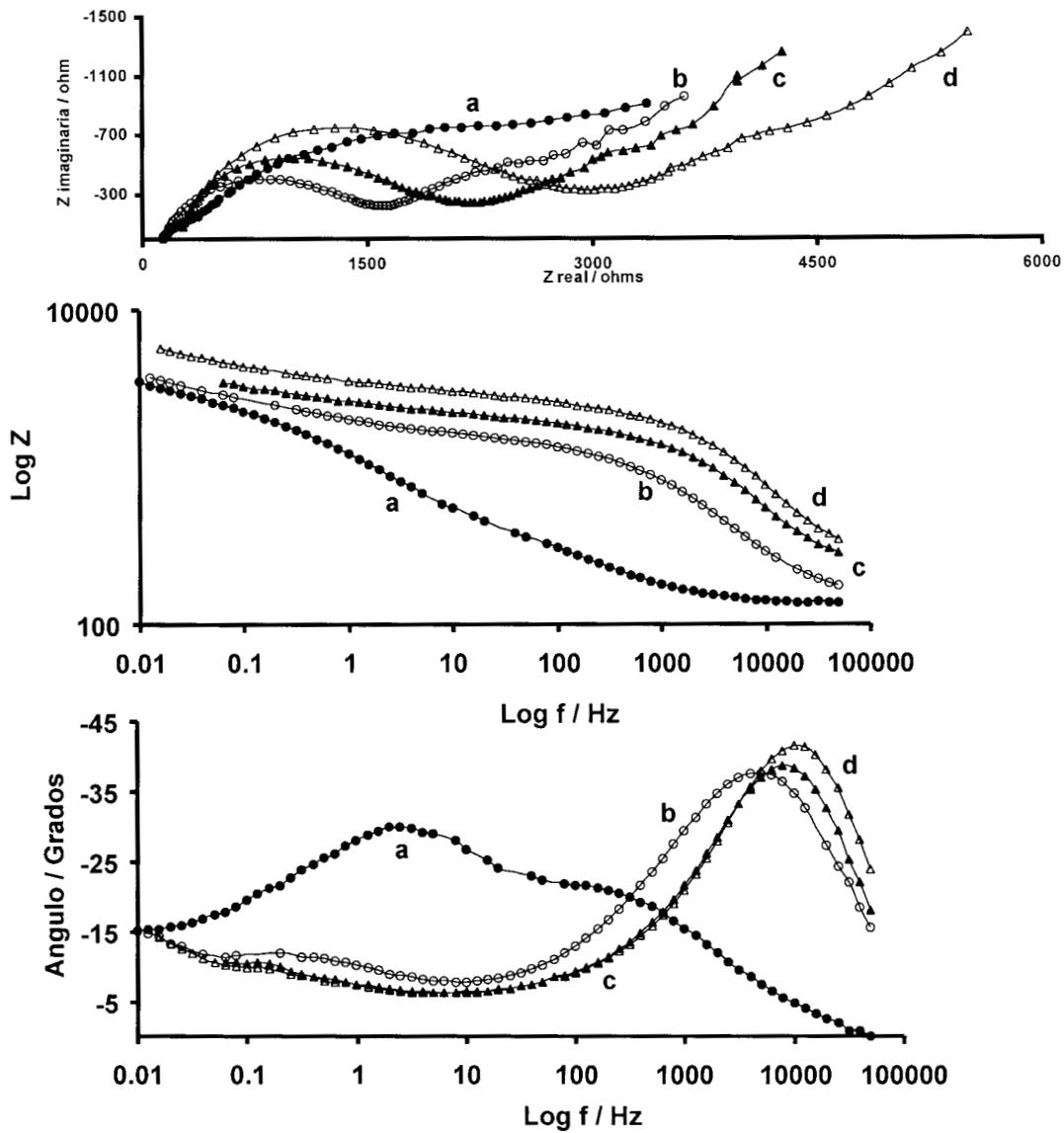


Figura 54. Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie recién pulida; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos.

La tabla 17 muestra los valores obtenidos por el mejor ajuste de los datos experimentales, utilizando el circuito equivalente de la figura 42.

**Tabla 17. Valores de los parámetros del circuito de la figura 42, obtenidos por el mejor ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita a diferentes tiempos de daño.**

Elemento	Referencia	Tiempo de daño (minutos)		
		5	10	15
$R_s (\Omega)$	134	137	220	250
$R_f (\Omega)$	268	1300	1500	1800
$C_f (\mu F)^*$	3	0.16	0.05	0.03
$\alpha_f$	0.69	0.72	0.78	0.81
$R_t (\Omega)$	2148	2200	5000	6000
$C_d (\mu F)^*$	34	545	4700	2474
$\alpha_d$	0.61	0.45	0.3	0.24
$R_3 (\Omega)$	2977	20,000	28,000	40,000
$C_3 (mF)^*$	9.5	312	7.1	6.6
$\alpha_3$	0.53	0.41	0.73	0.57

\* Estos valores se calcularon por medio de la fórmula:  $C_i = (Y_0 R_i)^{1/n} / R_i$

Los valores de la tabla 17, muestran que la resistencia de la solución  $R_s$ , se incrementa en función del tiempo de daño, lo cual supone un comportamiento similar al mostrado por la calcita, donde la incrustación inicial crece a expensas de la concentración iónica, de la solución nueva, en la que se traza el espectro de impedancia.

En lo que respecta a la resistencia de la película,  $R_f$ , a un tiempo de daño de 5 minutos, el valor del ajuste, es superior a los obtenidos en el caso de superficies dañadas con aragonita, a cualquier tiempo de daño. Sin embargo, es importante mencionar, que la superficie actual se compone de una incrustación que incluye además cristales de calcita, los cuales deben influir también en las características de la misma.

El incremento en los valores de  $R_f$  que se observa a tiempos de daño mayores, indica que la incrustación es cada vez más importante. Además, la disminución de los valores de  $C_f$ , indican que el espesor de la película aumenta de manera considerable con el tiempo de daño; mientras

que la rugosidad disminuye según los valores de  $\alpha_f$ , los cuales a medida que el daño es mayor, se aproximan al obtenido con calcita, en el experimento que se ajustó con el mismo circuito.

Los valores de  $R_t$ , presentan magnitudes mayores a las obtenidas con aragonita, calcita y aún con la superficie recién pulida, esto se debe nuevamente a la presencia simultánea de ambas formas alotrópicas, lo cual indica que la superficie se encuentra más cubierta a medida que el daño es mayor. Lo anterior se reafirma al observar los valores elevados de  $C_d$ , los que indican que el área descubierta es muy pequeña y disminuye con el tiempo de daño. Mientras que el comportamiento difusivo a bajas frecuencias se ve más impedido al incrementar el grado de daño por incrustación, esto se puede observar en los valores del arreglo  $R_3$ ,  $C_3$ , asociado a este proceso, así como en los valores de  $\alpha_3$ , los cuales hacen suponer la presencia simultánea del proceso difusivo, así como el proceso de disolución-formación observado en la calcita.

Como puede observarse, tanto los valores de  $R_t$ , así como de  $C_d$ , obtenidos con este tipo de incrustación, indican que el proceso de corrosión del acero al carbono, se ve más impedido si sobre la superficie se encuentra una mezcla de calcita-aragonita, lo cual probablemente se deba, a la estructura compacta de la calcita, combinada con la capacidad de cobertura de la aragonita, así como a su mayor resistencia a la remoción, por efectos hidrodinámicos.

#### **VI.3.4 Comparación de los espectros de impedancia obtenidos con diferentes tipos de incrustación.**

Con el propósito de comparar las respuestas de impedancia de las superficies incrustadas con los tres diferentes tipos de daño, en la figura 55 se presentan los espectros de impedancia, obtenidos sobre superficies cubiertas por incrustaciones del tipo calcita, aragonita y la mezcla de ellas (se comparan los diferentes tipos de incrustación a un mismo tiempo de formación de 10 minutos).

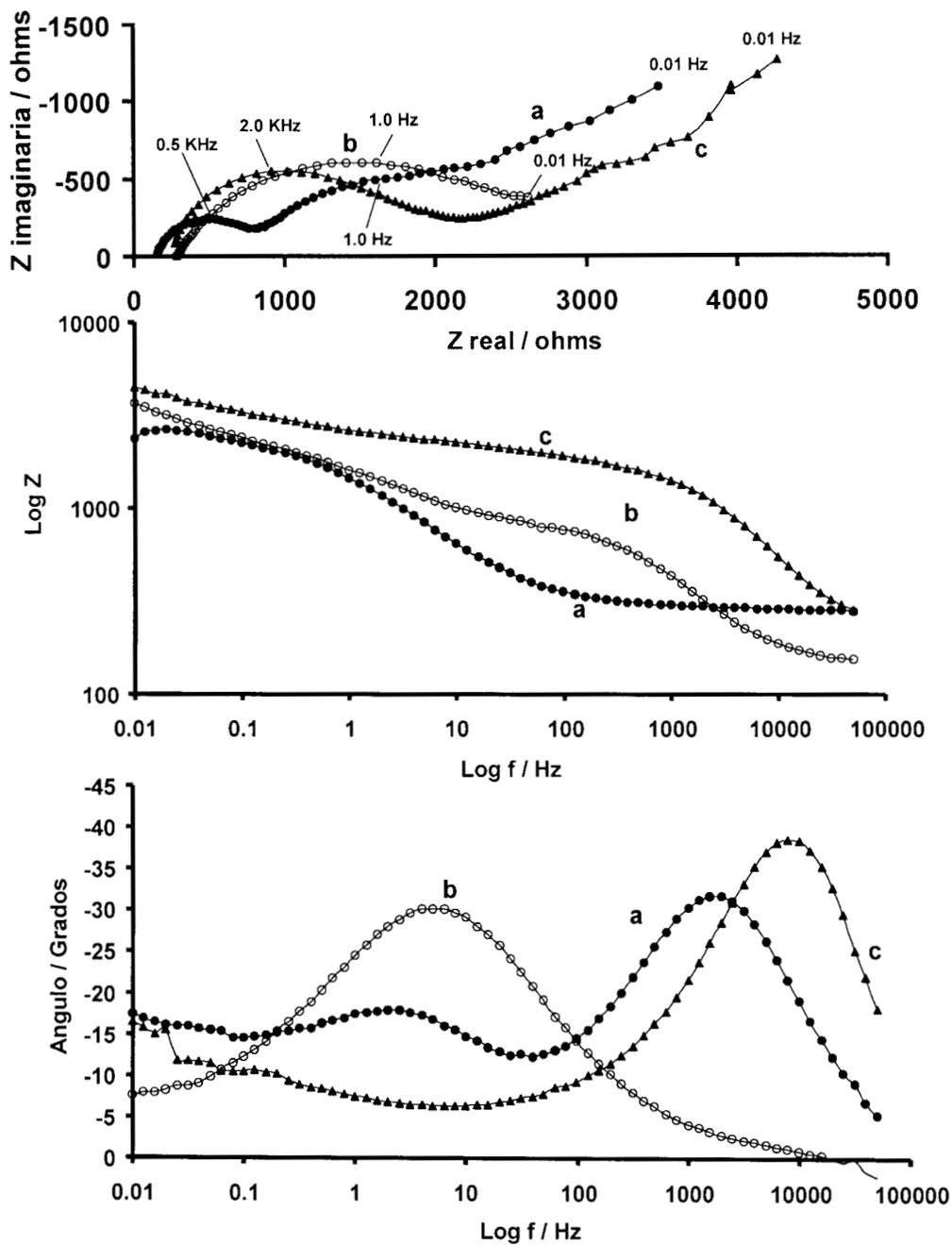


Figura 55. Comparación de los espectros de impedancia de superficies incrustadas con diferentes tipos de daño por un tiempo de 10 minutos: a) Aragonita; b) Calcita y c) Mezcla de calcita / aragonita.

La comparación de los diagramas de Nyquist, indica que existe una variación importante, ya que las magnitudes de la impedancia real e imaginaria, se modifican significativamente dependiendo del tipo de incrustación. Por otro lado, las diferentes constantes de tiempo aparecen en diferentes frecuencias, según se indica en estos mismos diagramas. Este hecho es más evidente en los diagramas de Bode, donde además se puede observar, que en el caso de la aragonita (fig. 55a) y la mezcla (fig. 55c), el comportamiento a altas frecuencias presenta características capacitivas, a diferencia del comportamiento resistivo que presenta la superficie incrustada con calcita (fig. 55b). En lo que respecta al comportamiento a frecuencias intermedias, la constante de tiempo en el caso de la calcita es más evidente (fig. 55b), disminuye en el caso de la aragonita (fig. 55a) y en el caso de la mezcla se percibe con dificultad (fig. 55c). Adicionalmente, el comportamiento difusivo a bajas frecuencias, se mantiene para los tres tipos de incrustación, siendo menos notorio en el caso de la calcita y presentando un comportamiento muy similar tanto en la aragonita como en la mezcla.

Por otro lado, en los diagramas de ángulo de fase de la figura 55, la constante de tiempo a frecuencias intermedias, asociada a la transferencia de carga sobre la superficie no cubierta, es más evidente en el caso de la calcita (figura 55b), indicando que la naturaleza compacta de la misma, permite que el área no cubierta sea mayor; esta constante de tiempo es menos evidente para la aragonita (figura 55a), debido a que el área no cubierta por este tipo de incrustación es menor; en el caso de la superficie previamente incrustada con la mezcla, la constante de tiempo a frecuencias intermedias se percibe con dificultad, debido a que la superficie se encuentra aún más cubierta con este tipo de incrustación.

El comportamiento a bajas frecuencias, asociado al proceso difusivo del oxígeno a través de los poros de la incrustación, muestra en el diagrama de ángulo de fase de la figura 55, que en las superficies incrustadas con aragonita (55a) y con la mezcla (55c), existe un comportamiento difusivo muy similar a través de la película de incrustación. Sin embargo, este comportamiento no es muy claro en la superficie incrustada con calcita, debido nuevamente a que, por su naturaleza compacta, esta forma alotrópica deja una mayor área no cubierta y por lo tanto, no se aprecia el proceso difusivo a través de la incrustación.

Estas diferencias, y principalmente las respuestas del ángulo de fase en los diagramas de Bode (figura 55), permiten identificar de manera cualitativa e inequívoca, los diferentes tipos de incrustación estudiados.

Debido a que el objetivo de este trabajo es identificar los diferentes tipos de incrustación, esta comparación cualitativa, se realizó con los diagramas de impedancia obtenidos a un mismo tiempo de daño de 10 minutos, ya que en el caso de la calcita, los efectos inductivos que se presentan para los tiempos de daño de 5 y 15 minutos, hacen que esta forma alotrópica se identifique más rápidamente.

Adicionalmente, la espectroscopia de impedancia electroquímica, permitió identificar el papel que tienen las incrustaciones de carbonato de calcio, en el proceso de corrosión del acero al carbono en sistemas de enfriamiento, información que no puede ser obtenida con el uso de otras técnicas electroquímicas, como la voltamperometría o la cronoamperometría. De esta manera, se pudo establecer que cuando la incrustación se compone de una sola forma alotrópica (calcita o aragonita), el proceso de transferencia de carga, se encuentra menos impedido con respecto a la superficie cubierta por productos de corrosión. Sin embargo, cuando en la incrustación se encuentran estas dos morfologías (mezcla), la disolución del acero se ve más impedida.

A pesar de la complejidad que representa el estudio de sistemas donde se llevan a cabo, de manera simultánea, los procesos de incrustación y corrosión, en este trabajo se presenta un primer intento cuantitativo, para discernir los fenómenos físicos que tienen lugar en los sistemas reales.

### VI.3.5 Posible evaluación del grado de recubrimiento por EIS.

Por otro lado, se ha propuesto la posibilidad de evaluar el grado de recubrimiento comparando las pseudo capacitancias de alta frecuencia  $C_{HF}$ , de las superficies previamente incrustadas con la de la superficie recién pulida [33], las cuales se evalúan a partir de la razón de bloqueo,  $\sigma$ , la que se calcula con resistencia a la transferencia de carga, la capacitancia de la doble capa en la superficie no cubierta y el factor  $\alpha$  de acuerdo a la expresión 9.

$$\sigma = [C_{HF}(\sigma = 0) - C_{HF}] / C_{HF} \quad (9)$$

mientras que la velocidad de recubrimiento,  $\theta$ , por incrustaciones de calcio se estima con,

$$\theta = \sigma / 1 + \sigma \quad (10)$$

De esta manera, se evaluaron los grados de los experimentos presentados en este capítulo y se compararon con los obtenidos con la metodología voltamperométrica propuesta en el capítulo V, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 18.

Como puede observarse en la tabla 18, los valores obtenidos con la metodología voltamperométrica presentada en el capítulo V, conducen a valores más reales. El hecho de que se presenten valores negativos al aplicar la metodología propuesta en la literatura, se debe principalmente a que la superficie libre de incrustación que se utiliza en este trabajo como superficie patrón, se encuentra según lo descrito anteriormente, parcialmente cubierta por productos de corrosión, los cuales se forman durante el tiempo de inmersión. Por lo tanto se introduce un error en la estimación de la superficie libre de incrustación. Sin embargo, este error no se debe a la falta de escalamiento de la superficie no cubierta. Es importante mencionar, que en el caso del trabajo de Deslouis et al. [33], se utiliza un electrodo de platino, por lo que este último no se modifica significativamente por productos de corrosión, lo que conduce a una evaluación real de la superficie cubierta. De esta manera, la metodología propuesta en la literatura [33], no es apropiada para evaluar el grado de recubrimiento por incrustaciones de carbonato de calcio sobre superficies de acero al carbono.

**Tabla 18. % de recubrimiento, por incrustaciones de carbonato de calcio, evaluado por la metodología propuesta en la literatura [33], y por la técnica voltamperométrica propuesta en este trabajo.**

<b>Tiempo de daño minutos</b>	<b>Recubrimiento / %</b>	
	<b>Literatura (Ecuaciones 9 y 10)</b>	<b>Voltamperometría (capítulo V)</b>
<b>Superficies incrustadas con aragonita</b>		
<b>5</b>	<b>-129</b>	<b>33</b>
<b>10</b>	<b>-88</b>	<b>57</b>
<b>15</b>	<b>-82</b>	<b>84</b>
<b>Superficies incrustadas con calcita</b>		
<b>10</b>	<b>-82</b>	<b>59</b>
<b>Superficies incrustadas con la mezcla calcita/aragonita</b>		
<b>5</b>	<b>-150</b>	<b>32.2</b>
<b>10</b>	<b>-137</b>	<b>34.9</b>
<b>15</b>	<b>-77</b>	<b>48.8</b>

## CONCLUSIONES

En la industria, los principales procesos a controlar en los sistemas de enfriamiento son: la corrosión, la incrustación y el crecimiento bacteriológico, los cuales ocurren de manera simultánea y se ven afectados unos con otros, además de diversos factores de operación y control como son: Temperatura, pH, concentración iónica del agua, aditivos y contaminantes. Debido a su complejidad, este trabajo se presenta como el principio de un estudio sistemático encaminado a establecer el efecto de cada uno de estos factores en el comportamiento de los sistemas de enfriamiento.

De esta manera, inicialmente se efectuó la caracterización del sistema acero al carbono/agua de enfriamiento y se evaluó el efecto de la temperatura, el pH y la concentración iónica del agua. Así, el empleo de la voltamperometría cíclica, permitió establecer la composición de muestras de aguas sintéticas, que reproducen las existentes en campo tanto en condiciones normales (AS), así como una condición drástica en cuanto a concentración de calcio (AS3C). El uso de estas aguas sintéticas, se validó con una muestra del Complejo Petroquímico Independencia de San Martín Texmelucan, Pue.

Por otro lado, se mostró que en estos sistemas existe una caída óhmica importante, la cual complica el estudio del mecanismo de corrosión por medio de voltamperometría. Sin embargo, a pesar de esta limitación, fue posible observar el efecto del pH, la temperatura y la concentración, mediante la estimación de los parámetros de resistencia a la polarización,  $R_p$  y de la corriente de corrosión,  $I_{corr}$ .

Debido a la importancia industrial de las incrustaciones por carbonato de calcio, se logró establecer una metodología para inducir en forma reproducible y controlada, incrustaciones de carbonato de calcio, empleando técnicas electroquímicas. Esta incrustación se logró de manera indirecta, generando iones hidróxido en la interfase acero al carbono/electrolito, de tal manera que se promueve la precipitación del carbonato de calcio al imponer un potencial de polarización negativa, de tal forma que se favorecieran las reacciones de reducción del oxígeno disuelto o de las moléculas de agua. Adicionalmente, la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) mostró que

es posible favorecer selectivamente la forma alotrópica de la incrustación, dependiendo del tratamiento electroquímico utilizado. Así, se logró incrustar la superficie del electrodo con cristales de calcita, aragonita y con una mezcla de ellas, lo cual es muy importante, ya que estas formas alotrópicas del carbonato de calcio, son las que comúnmente se presentan en los sistemas reales. Por lo que la metodología desarrollada, permite la obtención de superficies patrón, que pueden utilizarse, en estudios posteriores de mecanismos de corrosión e incrustación, en la evaluación y desarrollo de inhibidores, así como en el establecimiento de condiciones de operación que favorezcan la estructura más fácilmente removible por procedimientos de limpieza (calcita).

Por otro lado, se establecieron metodologías que utilizan la voltamperometría cíclica en medios oxidantes, que permiten una adecuada evaluación del grado de recubrimiento, así como la identificación de la forma alotrópica de la incrustación, de manera rápida y económica.

La utilización de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), permitió el estudio y la caracterización del proceso de corrosión en superficies recién pulidas, así como en superficies previamente incrustadas con tres tipos de daño (calcita, aragonita y una mezcla de ellas). De esta manera, se pudo identificar los diferentes procesos involucrados en el mecanismo de corrosión del acero al carbono en medios de sistemas de enfriamiento. Para una superficie recién pulida, son; la formación espontánea, durante el tiempo de inmersión, de una película porosa de productos de corrosión; el proceso de transferencia de carga sobre el área descubierta; y el transporte difusivo del oxígeno disuelto a través de los poros de la película de productos de corrosión. Mientras que en el caso de superficies previamente incrustadas se presentan los procesos siguientes: Una resistencia al proceso de corrosión, debida a la naturaleza dieléctrica de la incrustación; un proceso de transferencia de carga sobre el área libre de incrustación; y un proceso difusivo del oxígeno disuelto a través de los poros de la incrustación.

De esta manera, a pesar de la resistividad del medio y de las películas de incrustación, se pudieron dilucidar diferentes procesos que ocurren en la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento, los cuales no pueden ser estudiados adecuadamente con el uso de técnicas como la voltamperometría o la cronoamperometría. Así, la espectroscopia de impedancia electroquímica

permitió identificar, que las incrustaciones evolucionan con el tiempo, presentándose procesos de desprendimiento o disolución. Por otro lado, se pudo establecer la ocurrencia de un proceso de transición de aragonita a calcita, cuando en la superficie metálica se encuentran inicialmente las dos formas alotrópicas y se dan las condiciones para que la incrustación continúe creciendo. Además, se pudo establecer que la incrustación por carbonato de calcio, independientemente de su morfología, tiene un papel importante en el proceso de corrosión del acero al carbono. Esto se debe a que, aunque la incrustación tiene naturaleza dieléctrica, las transiciones en la morfología, los fenómenos de desprendimiento o disolución, así como un recubrimiento parcial, generan zonas sobre la superficie metálica, donde la corrosión puede incrementarse, por la formación de celdas de concentración.

Adicionalmente, se mostró que los diagramas de Nyquist y principalmente los de Bode, obtenidos en superficies previamente incrustadas con las diferentes morfologías de carbonato de calcio, permiten identificar de manera más contundente, la forma alotrópica (calcita, aragonita o mezcla) presente sobre la superficie de acero al carbono. Lo anterior con respecto a la técnica voltamperométrica propuesta en este trabajo

Tanto las metodologías, como los resultados presentados, además de procurar contribuir al entendimiento de los procesos que ocurren en este tipo de sistemas, pueden ser utilizadas en la evaluación y desarrollo de inhibidores de corrosión e incrustación apropiados para las condiciones de operación reales, así como en la comprensión de los problemas específicos que a menudo se presentan en los sistemas de enfriamiento.

## BIBLIOGRAFÍA

1. P.R. Puckorius and S.D. Strauss, *Power*, **5** (1995) 17.
2. G. Hooper, Meeting of Materials Preservation Group of the SCI held in London, **June** (1987).
3. H. M. Herro and R. D. Port, *The Nalco Guide to Cooling Water System Failure Analysis*, Ed. Mc Graw Hill, USA 1993 cap. 1 y 2.
4. Alexander and Moccari, *Corrosion Science*, **49**, (1993) 921.
5. G. Bohnsack, K. H. Lee, D. A. Johnson and E. Buss, *Mater. Perform.*, **35** (1986) 32.
6. Patrick J. Sullivan and Beverly J. Hepburn, *Industrial Water Treatment*, **November/December** (1993) 52-57.
7. P.R. Puckorius, *Corrosion*, **4** (1983) 18
8. G. Pátzay, G. Stáhl, F. H. Kármán and E. Kálmán, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 137.
9. A. Neville, T. Hodgkiess and A. P. Morizot, *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 455.
10. C. Gabrielli, M. Keddám, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset and M. Zidoune, *J. Electroanal. Chem.*, **412** (1996) 189.
11. C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous and R. Rosset, *J. Cryst. Growth*, **200** (1999) 236.
12. C. Gabrielli, M. Keddám, A. Khalil, R. Rosset and M. Zidoune, *Electrochim. Acta*, **42** (1997) 1207.

13. C. Gabrielli, M. Keddou, A. Khalil, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset and M. Zidoune, J. Electrochem. Soc., **145** (1998) 2386.
14. L. Dudin, Extended Abstract of the National Association of Corrosion Engineers Annual Meeting, (1980) 291
15. A. D. Mercer, Mater. Perform., **6** (1990) 45.
16. M. A. Pech-Canul and L. P. Chi-Canul, Corros. Sci. **55** (1999) 948.
17. L. Bouselmi, C. Fiaud, B. Tribollet and E. Triki, Electrochim. Acta, **44** (1999) 4357.
18. M. Sfaira, A. Srhiri, M. Keddou and H. Takenouti, Electrochim. Acta, **44** (1999) 4395.
19. D. M. Drazic, en Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 19. Conway, Bokris and White, Editors. Plenum Press.
20. H. M. Nykyforchyn, Z. V. Slobodyan and D. M. Zaverbnyi, Materials Science, **33**, (1997) 346-357.
21. H.J. Meyer, J. Cryst. Growth, **66** (1984) 639.
22. S. Xu, C. A. Melendres, J. H. Park and M. A. Kamrath, J. Electrochem. Soc., **149** (1999) 3315-3323.
23. Cotton and Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers New York (1967) 860-861.

24. Application Note AC-1, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, EG and G Princeton Applied Research.
25. B. A. Boukamp, Users Manual Equivalent Circuit, ver. **4.51** (1993).
26. K. Jüttner, W. J. Lorenz, M. W. Kendig and F. Mansfeld, J. Electrochem. Soc. **135** (1988) 332.
27. R. Cottis and S. Turgoose, Electrochemical Impedance and Noise, NACE International, Houston (1999) 135.
28. Mc Donald J. R., Electrochim. Acta, **38** (1990) 1559.
29. Argarwal P., Orazem M. E. And García-Rubio L. H., J. Electrochem. Soc., **142** (1995) 4159.
30. C. Cachet and R. Wiart, J. Electrochem. Soc., **141** (1994) 131.
31. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddami and R. Wiart, J. Electroanal. Chem., **100** (1979) 745
32. C. Cachet and R. Wiart, J. Appl. Electrochem., **20** (1990) 1009.
33. C. Deslouis, C. Gabrielli, M. Keddami, A. Khalil, Rosset, B. Tribollet and M. Zidoune, Electrochim. Acta, **42** (1997) 1219.
34. M. Stern, J. Electrochem. Soc., **104**, (1957) 645.
35. M. Stern, J. Electrochem. Soc., **104**, (1957) 559.

## ANEXO A

### Evaluación de parámetros cinéticos, $R_p$ y corriente de corrosión.

En los estudios de corrosión, los parámetros de interés a evaluar son los coeficientes de intercambio  $\beta_c$  y  $\beta_a$ , así como la resistencia a la polarización  $R_p$ , los cuales son asociados con las velocidades y mecanismos de corrosión.

Cálculo de los parámetros cinéticos  $\beta_c$  y  $\beta_a$ :

En la electroquímica, para los estudios de corrosión, se utiliza la ecuación de Stern and Geary [34], basada en el principio de que el potencial del estado estacionario de un electrodo, es aquel donde, la suma de todas las velocidades de la reacción de oxidación, es igual a la suma de todas las velocidades de la reacción de reducción. Este potencial es llamado el potencial de corrosión o el potencial mixto y ocurre cuando:

$$\sum i_{ma}, i_{ya}, i_{za}, \dots = \sum i_{mc}, i_{yc}, i_{zc}, \dots \quad (\text{A-1})$$

donde:  $i_{ma}$ ,  $i_{za}$ ,  $i_{ya}$  son las corrientes totales, equivalentes a las velocidades de oxidación de los sistemas oxido/reducción M, Y, Z, y  $i_{mc}$ ,  $i_{zc}$ ,  $i_{yc}$  son las corrientes totales, equivalentes a las velocidades de reducción para estos sistemas. Cuando se impone un potencial por medio de una fuente externa, la corriente resultante  $i_x$  (p. ej. corriente catódica) es igual a la diferencia entre la corriente equivalente del total de las reacciones de reducción y la corriente equivalente del total de las reacciones de oxidación.

$$i_x = \sum i_{mc}, i_{yc}, i_{zc}, \dots - \sum i_{ma}, i_{ya}, i_{za}, \dots \quad (\text{A-2})$$

Considerando un sistema con dos pares oxido/reducción ( $Z^{n+}/Z^0$ ,  $M^{n+}/M^0$ ), las velocidades de las reacciones catódica y anódica de cada par son iguales en el equilibrio, entonces:

$$\begin{aligned} i_{za} &= i_{zc} = i_{0z} \\ i_{ma} &= i_{mc} = i_{0m} \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

donde  $i_0$  es la corriente de intercambio para cada uno de los pares.

Por otro lado, la corriente equivalente a la velocidad total de las reacciones individuales de oxidación o reducción, para cada una de los pares, se pueden expresar en la siguiente forma:

Par  $Z^{n+}/Z^{\circ}$ :

$$\text{Para la rama catódica, } \log(i) = \log(i_{0z}) - \beta_c nF\eta/RT$$

$$\text{y para la rama anódica, } \log(i) = \log(i_{0z}) + \beta_a nF\eta/RT \quad (\text{A-4})$$

Par  $M^{n+}/M^{\circ}$ :

$$\text{Para la rama catódica, } \log(i) = \log(i_{0m}) - \beta_c nF\eta/RT$$

$$\text{y para la rama anódica, } \log(i) = \log(i_{0m}) + \beta_a nF\eta/RT \quad (\text{A-5})$$

adicionalmente, cuando el potencial está lo suficientemente desplazado de  $E_{i=0}$ , es decir cuando  $\eta > 118 \text{ mV}/n$  (aproximaciones de alto campo), alguna de las reacciones, ya sea la oxidación o la reducción se ve favorecida, entonces puede asumirse que la influencia de la reacción acoplada es despreciable y se tiene que:

$$\text{Para la rama catódica del par } Z^{n+}/Z^{\circ}, \log(i) = \log(i_{0z}) - \beta_c nF\eta/RT \quad (\text{A-6})$$

$$\text{y para la rama anódica del par } M^{n+}/M^{\circ}, \log(i) = \log(i_{0m}) + \beta_a nF\eta/RT \quad (\text{A-7})$$

que son las ecuaciones de Tafel, que en forma diferencial dan:

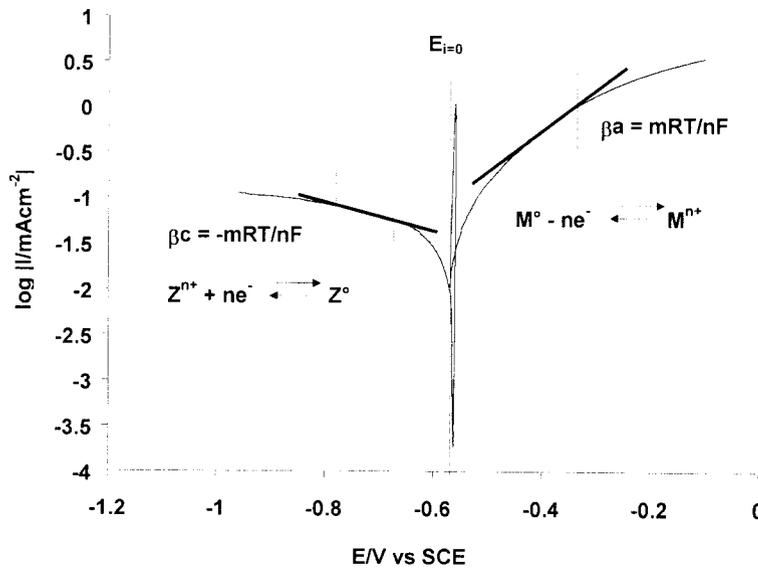
$$d\log(i)/d\eta = -\beta_c nF\eta/RT = m \quad (\text{A-8})$$

$$d\log(i)/d\eta = \beta_a nF/RT = m \quad (\text{A-9})$$

para la rama catódica del par Z y la rama anódica del par M respectivamente.

Por lo tanto a partir de la pendiente de la línea recta trazada en cada una de las ramas (figura a), en un intervalo de potencial de  $\pm 118$  y  $\pm 300$  mV, donde el  $\log|i|$  tiene una dependencia lineal con el potencial, es posible calcular  $\beta_c$  y  $\beta_a$  a partir de las siguientes expresiones:

$$\beta_c = -mRT/nF \quad \text{y} \quad \beta_a = mRT/nF.$$



**Fig. a Comportamiento lineal Tafel en aproximaciones de alto campo.**

Cálculo de la resistencia a la polarización  $R_p$ .

A desplazamientos del potencial lo suficientemente pequeños (aproximaciones de bajo campo),  $\pm 20$  mV a partir de  $E_{i=0}$ , ninguna de las reacciones de oxidación o reducción de cada una de los pares se ve favorecida, por el contrario, la totalidad de las reacciones

opuestas al sentido de la polarización imponen una resistencia al paso de la corriente, esta resistencia se conoce como resistencia a la polarización ( $R_p$ ), como consecuencia, la respuesta de la corriente es lineal en función del potencial, la figura b, muestra el trazo de la línea recta en el intervalo mencionado, en un gráfico I vs E, la pendiente de la cual se define como:

$$di/dE = m \quad (A-10)$$

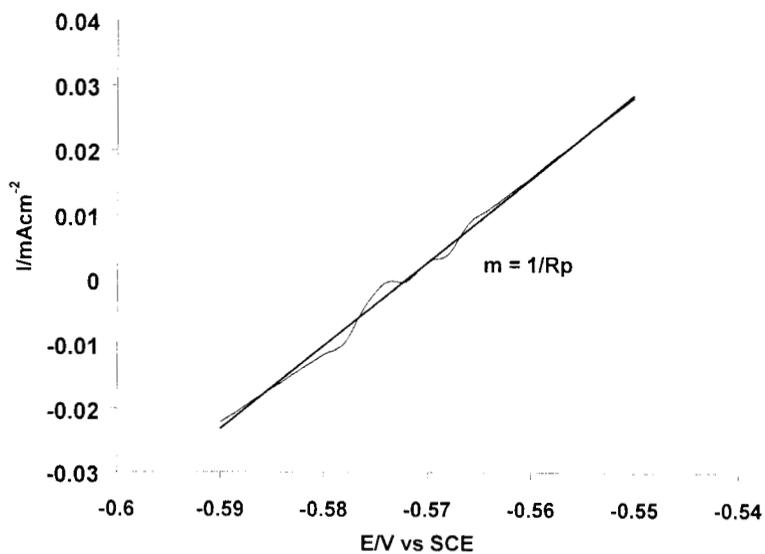
Sin embargo, de la ley de Ohm,

$$R = E/I \quad (A-11)$$

Entonces por analogía, la pendiente de la recta trazada será igual al inverso de la resistencia a la polarización o,

$$m = 1/R_p \quad (A-12)$$

Por lo tanto, es posible calcular  $R_p$  a partir de la pendiente de la línea trazada.



**Fig. b. Suposición de comportamiento lineal en aproximaciones de bajo campo para el cálculo de  $R_p$  en el sistema AC/Agua de enfriamiento.**

Cálculo de  $I_{corr}$  ( relación de  $\beta_c$ ,  $\beta_a$  y  $R_p$ ).

Considerando de manera general, un sistema electroquímico cuyo potencial está determinado por la intersección de dos curvas de polarización cuyas pendientes son  $\beta_c$  y  $\beta_a$ , la respuesta de la corriente en función del potencial aplicado por una fuente externa sigue la siguiente relación [35]:

$$I_x = i_0 [ 10^{-(\eta/\beta_c)} - 10^{+(\eta/\beta_a)} ] \quad (A-13)$$

Donde, para pequeños valores de  $\eta$  ( $\pm 20$  mV),  $10^{-(\eta/\beta_c)}$  puede aproximarse por  $1 - (\eta/\beta_c)2.3$  y  $10^{+(\eta/\beta_a)}$  por  $1 + ((\eta/\beta_a)2.3$ , la ecuación ( 13 ) se reduce entonces a:

$$i_x = 2.3 i_0(\beta_c + \beta_a) / (\beta_c \beta_a) \quad (A-14)$$

Para un sistema que se corroe, la corriente de intercambio se sustituye por la corriente de corrosión, reorganizando y derivando con respecto a  $i_x$ :

$$i_{corr} = \beta_c \beta_a / 2.3(\beta_c + \beta_a) R_p \quad (A-15)$$

que es la ecuación a partir de la cual se puede calcular la corriente de corrosión en función de  $\beta_c$ ,  $\beta_a$  y  $R_p$ .