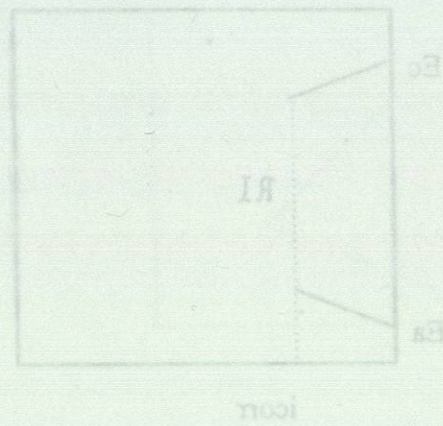
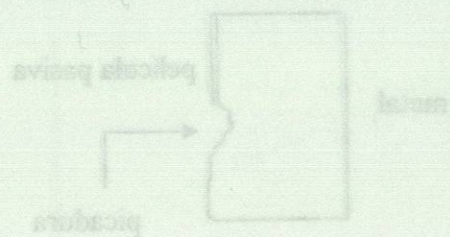


Control por resistencia, el efecto de una fuerte caída química (IR) entre la región anódica y la catódica de una iocit muy por debajo del valor máximo si continuaran ambas reacciones



La pasivación es la formación de capas superficiales sobre un metal, el cual queda protegido de los agentes químicos agresivos. Por lo general, estas capas son óxidos del metal que se está protegiendo.

Para la formación de estas capas es necesario que exista humedad, si no está presente, el metal sufrirá una corrosión severa en lugar de una pasivación. Durante el período de que estas capas pasivas se rompan, ya sea mecánicamente o por la acción de agentes químicos agresivos, en este caso el ion cloruro, que rompe la capa pasiva, cuando en la superficie una serie de orificios, formando localmente la pasividad y generando una corrosión por picaduras.



El picado se presenta por causas de un cierto potencial que se conoce como potencial de picado (E_p) o potencial de picado y es el valor del potencial donde inician las picaduras en el electrodo pasivo y es siempre más positivo que el potencial de corrosión ($E_p > E_{corr}$)

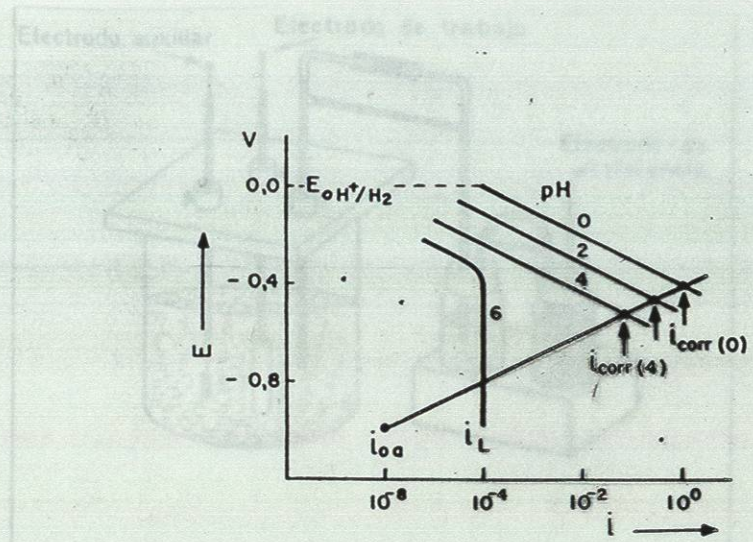


Figura 3.9.—Esquema del diagrama de Evans, correspondiente a un metal que se corroe con desprendimiento de hidrógeno, en soluciones ácidas de diferente pH.

Figura 3.1.—Ejemplo de una célula electroquímica para la corrosión en un laboratorio, indicando el elemento de corrosión.

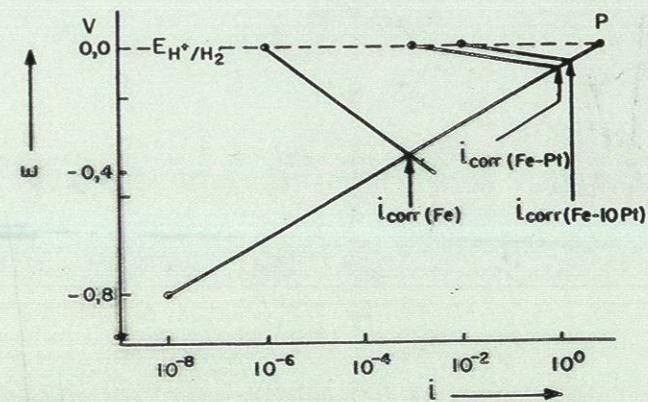


Figura 3.14.—Efecto de la relación de áreas cátodo/ánodo sobre la actividad de los pares galvánicos, en soluciones ácidas.

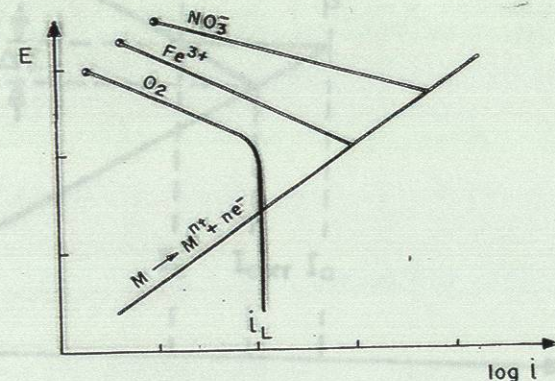


Figura 3.16.—Despolarizaciones provocadas en la semirreacción catódica por la presencia de oxidantes más fuertes que el oxígeno.

Figura 3.2.—La aplicación de una pequeña polarización rompe el equilibrio existente entre i_a e i_c en E_{corr} , permitiendo medir instrumentalmente un AI, a partir del cual se obtiene la i_{corr} .

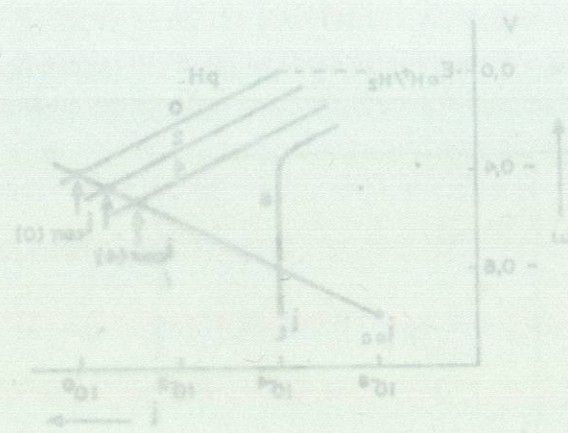


Figura 3.9.—Ejemplos del diagrama de líneas de líneas, correspondientes a un metal que se corroe con dependencia de hidrógeno, en soluciones ácidas de diluente pH.

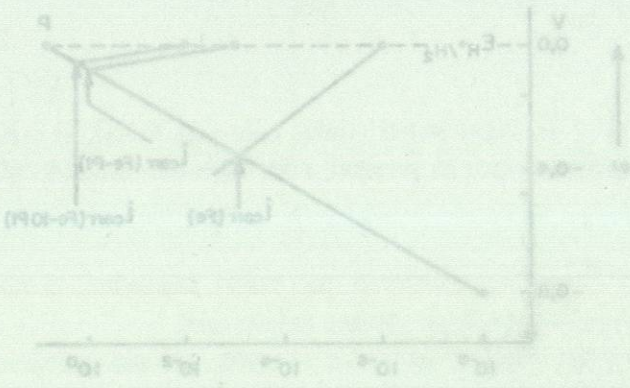


Figura 3.10.—Efecto de la actividad de los iones sobre la actividad de los iones H^+ en soluciones ácidas.

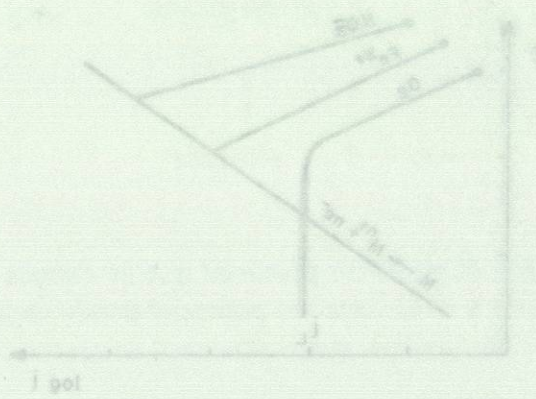


Figura 3.11.—Distribuciones provocadas en la saturación catalítica por la presencia de oxígeno más fuerte que el oxígeno.

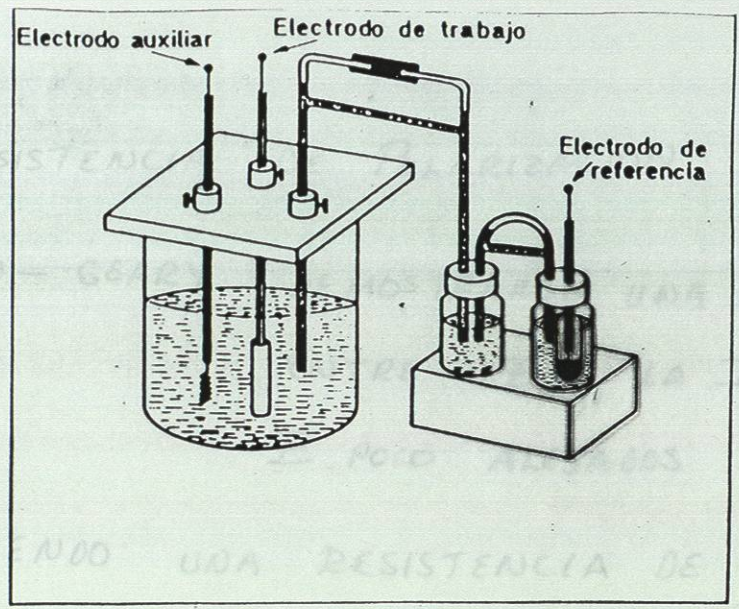


Figura 3.1.—Ejemplo de una célula electroquímica fácil de construir en el laboratorio, incluido el electrodo de referencia.

CURVAS DE POLARIZACIÓN

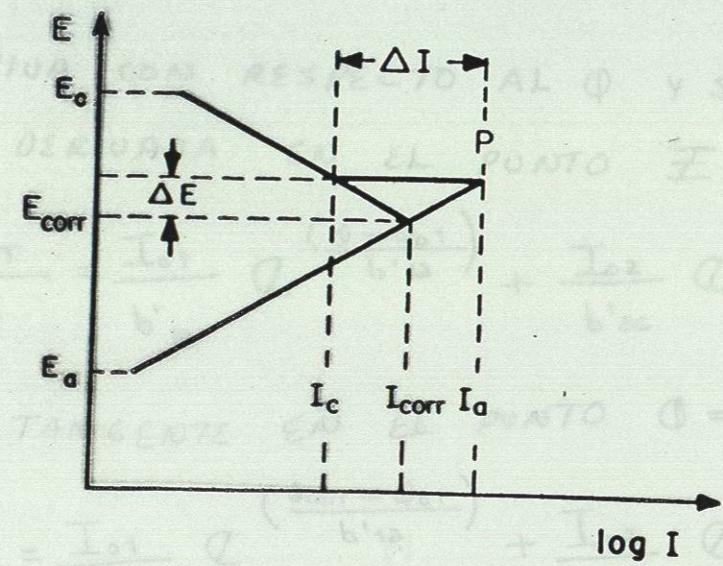


Figura 3.2.—La aplicación de una pequeña polarización rompe el equilibrio existente entre I_a e I_c en el E_{corr} , permitiendo medir instrumentalmente un ΔI , a partir del cual se estima la I_{corr} .

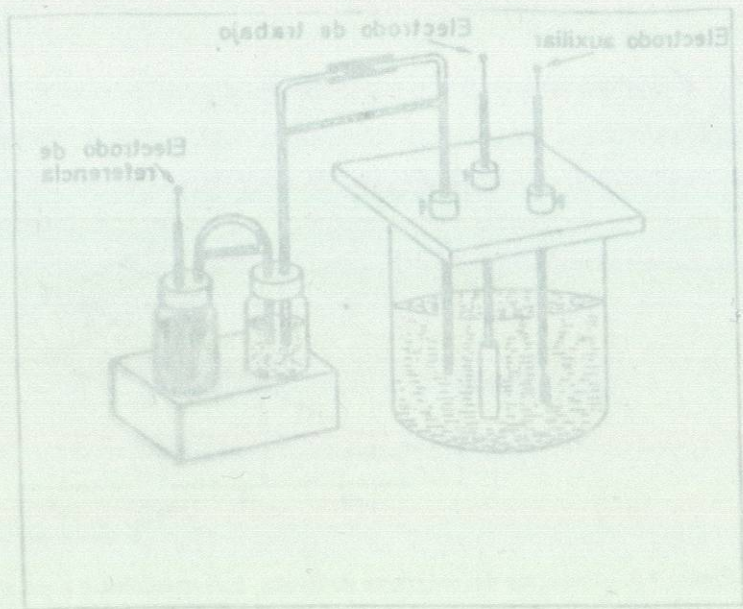


Figura 1.1.-Ejemplo de una celda electroquímica fácil de construir en el laboratorio, incluido el electrodo de referencia.

RESISTENCIA DE POLARIZACION

STERN - GEARY DEMOSTRARON UNA RELACION LINEAL ENTRE E y I APLICADA A E POCO ALEJADOS DEL E_{corr}

DEFINIENDO UNA RESISTENCIA DE POLARIZACION

$$V = RI \Rightarrow R = \frac{V}{I} \equiv \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

$$R_p = \left(\frac{dQ}{dI_T} \right)_{Q_{corr}}$$

ESTA R_p ES LA DERIVADA DE UNA CURVA POLARIZACION

SI SE PARTE DE LA ECUACION

GENERAL

$$I_T = \left(I_{o1} \mathcal{O} \left(\frac{Q - Q_{o1}}{b'_{1a}} \right) - I_{o2} \mathcal{O} \left(\frac{-Q - Q_{o2}}{b'_{2c}} \right) \right)$$

Y SE DERIVA CON RESPECTO AL Q Y SE TOMA

ESTA DERIVADA EN EL PUNTO E_{corr}

$$\frac{dI_T}{dQ} = \frac{I_{o1}}{b'_{1a}} \mathcal{O} \left(\frac{Q - Q_{o1}}{b'_{1a}} \right) + \frac{I_{o2}}{b'_{2c}} \mathcal{O} \left(\frac{-Q - Q_{o2}}{b'_{2c}} \right)$$

Y LA TANGENTE EN EL PUNTO $Q = Q_{corr}$

$$\frac{dI_T}{dQ_{corr}} = \frac{I_{o1}}{b'_{1a}} \mathcal{O} \left(\frac{Q_{corr} - Q_{o1}}{b'_{1a}} \right) + \frac{I_{o2}}{b'_{2c}} \mathcal{O} \left(\frac{-Q_{corr} - Q_{o2}}{b'_{2c}} \right)$$

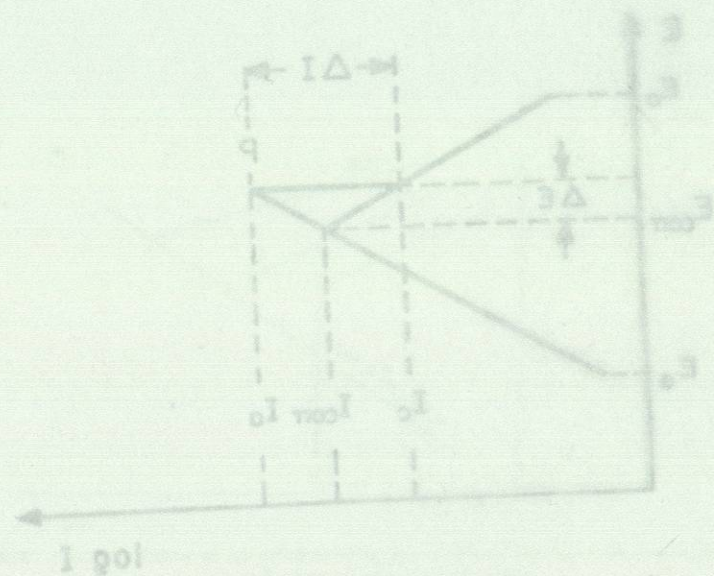


Figura 1.1.-La relación de una pequeña polarización rompe el equilibrio existente entre I_a y I_c en el E_{corr} permitiendo medir instrumentalmente un ΔI a partir del cual se estima la R_p .

DE TAL MANERA QUE

$$\left(\frac{dI_T}{d\Phi}\right)_{\Phi_{corr}} = I_{corr} \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}} \right)$$

Y COMO $R_p = \left(\frac{d\Phi}{dI_T}\right)_{\Phi_{corr}}$

$$\frac{1}{R_p} = I_{corr} \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}} \right)$$

$$\therefore I_{corr} = \frac{1}{R_p} \left(\frac{b'_{1a} * b'_{2c}}{b'_{1a} + b'_{2c}} \right) \quad \text{COMO } b = 2.3 b'$$

$$I_{corr} = \frac{1}{R_p} \left(\frac{b_{1a} * b_{2c}}{2.3(b_{1a} + b_{2c})} \right)$$

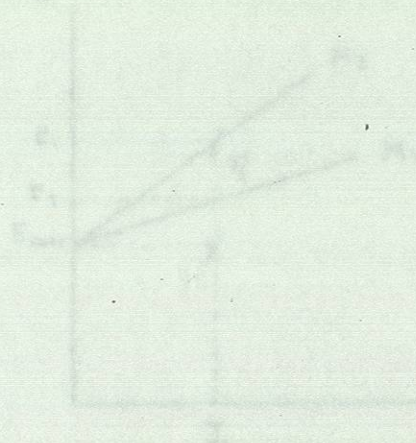
⇓

CONSTANTE β

DONDE $\beta = 0.013 - 0.052 \cdot V$

✓
0.026

$$\therefore I_{corr} = \frac{\beta}{R_p}$$



RESISTENCIA DE POLARIZACION

DE MOSTRAN UNA RELACION LINEAL

ENTRE E Y I APLICADA A

E POCO ALEJADOS DEL E_{corr}

DEFINIENDO UNA RESISTENCIA DE POLARIZACION

$$V = RI \Rightarrow R = \frac{V}{I} \equiv \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

$$R_p = \left(\frac{d\Phi}{dI_T}\right)_{\Phi_{corr}}$$

ESTA R_p ES LA DERIVADA DE UNA CURVA DE POLARIZACION

SI SE PARTE DE LA ECUACION

GENERAL

$$I_T = I_{01} \left(\frac{e^{a_1(E - E_{01})}}{b'_{1a}} - I_{02} \left(\frac{e^{a_2(E - E_{02})}}{b'_{2c}} \right) \right)$$

SE DERIVA CON RESPECTO AL Φ Y SE TOMA

ESTA DERIVADA EN EL PUNTO E_{corr}

$$\frac{dI_T}{d\Phi} = \frac{I_{01} a_1 e^{a_1(E_{corr} - E_{01})}}{b'_{1a}} - \frac{I_{02} a_2 e^{a_2(E_{corr} - E_{02})}}{b'_{2c}}$$

Y LA TABLAMOS EN EL PUNTO E_{corr}

$$\frac{dI_T}{d\Phi} = \frac{I_{01} a_1 e^{a_1(E_{corr} - E_{01})}}{b'_{1a}} - \frac{I_{02} a_2 e^{a_2(E_{corr} - E_{02})}}{b'_{2c}}$$

$$\left(\frac{1}{p_{sc}'} + \frac{1}{c_{12}'} \right) m_{00} I = \left(\frac{\tau I b}{\phi b} \right)$$

$$\left(\frac{\phi b}{\tau I b} \right) = \dots$$

$$\left(\frac{1}{p_{sc}'} + \frac{1}{c_{12}'} \right) m_{00} I = \frac{1}{R_p}$$

$$\left(\frac{p_{sc}' * c_{12}'}{p_{sc}' + c_{12}'} \right) \frac{1}{R_p} = m_{00} I$$

$$\left(\frac{p_{sc}' * c_{12}'}{(p_{sc}' + c_{12}') * S} \right) \frac{1}{R_p} = m_{00} I$$

CONSTANTE B

$$V - 0.025 - 0.01 = B$$

0.052

$$\frac{B}{R_p} = m_{00} I$$

ENSAYOS DE POLARIZACION

Al potencial fuera de equilibrio se conoce como potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial mixto (E mixto)

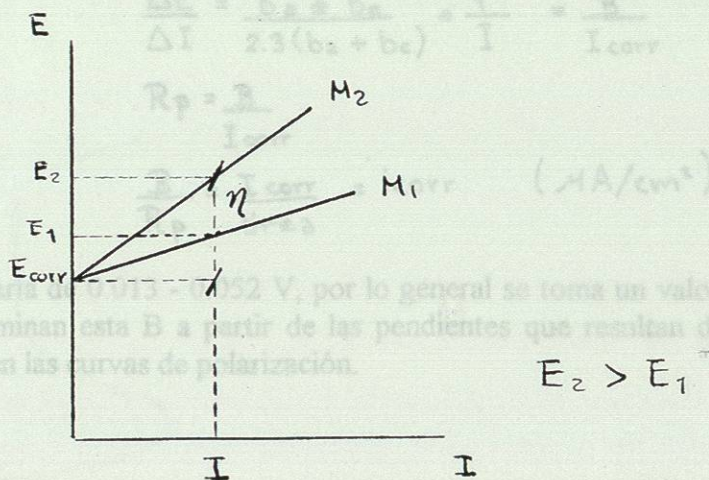
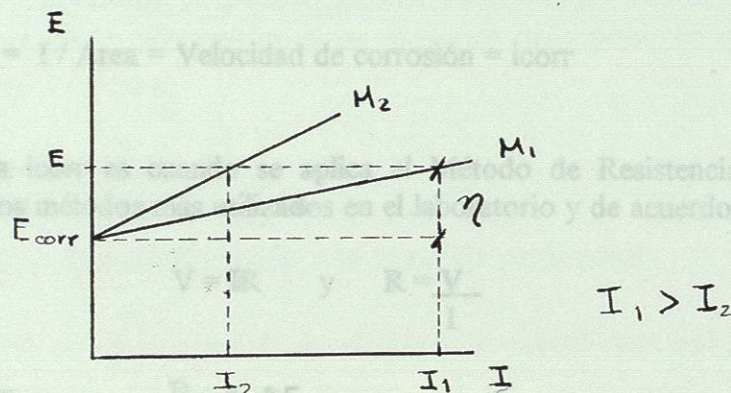
EQUILIBRIO $I_c = I_a = E_{corr} = E_{mixto}$

INSTRUMENTALMENTE $I_{neta} = 0$

PARA MEDIR UNA VELOCIDAD DE CORROSION SE ALTERA EL SISTEMA A TRAVES DE CURVAS DE POLARIZACION DESPLAZANDO EL E de LA SITUACION DE REPOSO DE TAL FORMA QUE SE MIDE UNA I_{neto}

$$I_t = I_a - |I_c| = f(E)$$

A ESTA RELACION ENTRE LA I y EL E SE LA CONOCE CURVA DE POLARIZACION



La velocidad de reacción depende del sobrepotencial y de las velocidades de reacción, de la velocidad de oxidación y reducción de cada una de las especies del proceso de corrosión. La velocidad de corrosión es el cociente entre la corriente generada durante la disolución del metal y el área del mismo metal:

$$i = \frac{I}{A} \text{ (Velocidad de corrosión) } = i_{corr}$$

Un método para calcular una resistencia de polarización (R_p), es uno de los métodos más sencillos es el método de Stern y de acuerdo a la Ley de Ohm:

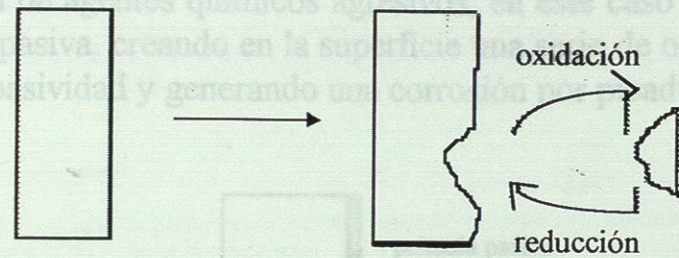
$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a + b_c}{2.3(b_a + b_c)} = \frac{1}{I} = \frac{B}{i_{corr}}$$

Donde B es una constante que varía entre 0.01 y 0.02 V, por lo general se toma un valor de B = 0.026V. Stern-Geary determinan esta B a partir de las pendientes que resultan de la polarización anódica y catódica en las curvas de polarización.

La pasivación es la formación de capas superficiales sobre un metal, el cual Al potencial fuera del equilibrio se le conoce como potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial mixto (E mixto):

$$E_{eq} = [\Phi_{metal} + \eta] - \Phi_{solución} = E_{corr} = E_{mixto}$$

se dice potencial mixto porque está involucrado tanto el potencial del metal que se disuelve o se oxida como el potencial que adquiere la solución o el potencial del elemento que se reduce o se deposita.



la corrosión y la depositación ocurren al mismo tiempo $i_{oa} = i_{oc}$.

La velocidad o cinética del proceso va a depender del sobrepotencial y de las velocidades de reacción, de la velocidad de oxidación y reducción de cada metal, originando una rapidez del proceso de corrosión, esta rapidez o velocidad se mide a través de una densidad de corriente, que es igual al cociente entre la corriente generada durante la disolución del metal y el área del mismo metal:

$$i = I / \text{Area} = \text{Velocidad de corrosión} = i_{corr}$$

Un método para calcular una i_{corr} es cuando se aplica el Método de Resistencia de Polarización (R_p), es uno de los métodos más utilizados en el laboratorio y de acuerdo a la Ley de Ohm:

$$V = IR \quad \text{y} \quad R = \frac{V}{I}$$

y una resistencia de polarización

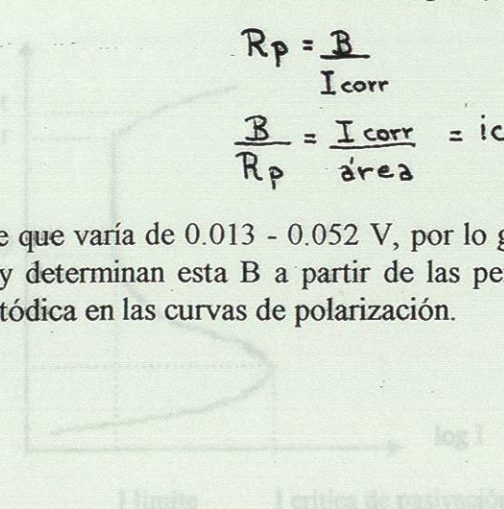
$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a * b_c}{2.3(b_a + b_c)} * \frac{1}{I} = \frac{B}{I_{corr}}$$

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}}$$

$$\frac{B}{R_p} = \frac{I_{corr}}{\text{área}} = i_{corr} \quad (\mu A/cm^2)$$

donde B es una constante que varía de 0.013 - 0.052 V, por lo general se toma un valor de B = 0.026V. Stern-Geary determinan esta B a partir de las pendientes que resultan de la polarización anódica y catódica en las curvas de polarización.



ENSAYOS DE PASIVACION

EQUILIBRIO $I_c = I_a$

INSTRUMENTALMENTE $I_{neto} = 0$

PARA MEDIR UNA VELOCIDAD DE CORROSION SE ALTERA

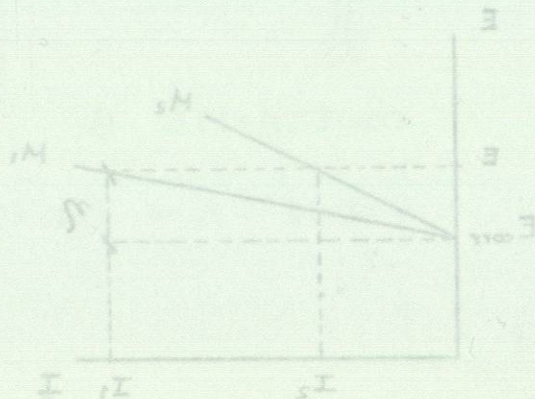
EL SISTEMA A TRAVES DE CURVAS DE PASIVACION

DESPLAZANDO EL E DE LA SITUACION DE REPOSO

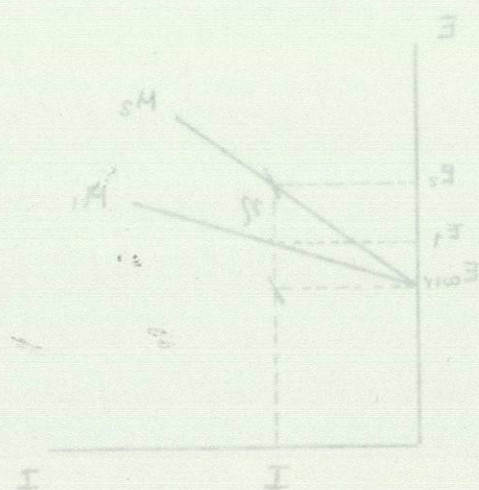
DE TAL FORMA QUE SE MIDE UNA I_{neto}

$$I_a = I_c - |I_c| = f(E)$$

A ESTA RELACION ENTRE LA I y EL E SE LA CONOCE CURVA DE PASIVACION



$I' < I_c$



$E' > E_{corr}$