

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA.



---

**“DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE DEPOSICIÓN  
DE PELÍCULAS DE SAMARIO COMO INHIBIDOR EN  
SOLUCIONES ACUOSAS”**

PRESENTADO POR:

**I.Q. EDGAR JOCSAN RUIZ RUIZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

*Noviembre 2003.*

*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico  
en Electroquímica*

REALIZADO POR:

**I.Q. EDGAR JOCSAN RUIZ RUIZ**

DIRIGIDA POR

**Dr. LUIS A. GODÍNEZ MORA-TOVAR.**

**SINODALES**

**Dr. Yunny Meas Vong**

Presidente

\_\_\_\_\_  
**Firma**

**Dr. José Luis Jurado Baisaval**

Secretario

\_\_\_\_\_  
**Firma**

**Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar**

Vocal

\_\_\_\_\_  
**Firma**

**Dr. José de Jesús Pérez Bueno**

Suplente

\_\_\_\_\_  
**Firma**



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar**



<b>2.4 ELECTROQUÍMICA DE LAS REACCIONES CATÓDICAS DE HIDRÓGENO Y OXÍGENO</b>	34
2.4.1 Evolución de hidrógeno	34
2.4.2 Reducción de oxígeno	37

### **CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL**

<b>3.1 INTRODUCCIÓN</b>	39
<b>3.2 MECANISMOS PROPUESTOS</b>	39
<b>3.3 ESTUDIO CON SUSTRATO DE PLATINO</b>	41
3.3.1 Estudio voltamperometrico	41
3.3.1.1 Efecto del $\text{Sm}^{3+}$ en la evolución de Hidrógeno sobre platino	41
3.3.1.2 Determinación de condiciones para la formación de la película	41
3.3.2. Deposición por polarización y Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) sobre platino	43
<b>3.4 ESTUDIO SOBRE SUSTRATO DE ORO</b>	45
3.4.1 Estudio voltamperometrico	45
3.4.2 Deposición por polarización y electrodo de disco rotario sobre oro	45
<b>3.5 ESTUDIO CON ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO</b>	46
3.5.1 Estudio voltamperometrico	46
3.5.2 Deposición de la película de samario sobre carbón vítreo	46
<b>3.6 ESTUDIO CON MICROBALANZA ELECTROQUÍMICA DE CRISTAL DE CUARZO (MECC)</b>	47
3.6.1 Voltametrías y Depósitos sobre Pt y Au con MECC	47
3.6.2 Voltametrías sobre Fe y Al con MECC	48
<b>3.7 ANÁLISIS QUÍMICO</b>	49
3.7.1 Microanálisis por Difracción de Rayos X (EDS)	49
<b>3.8 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD INHIBIDORA DEL SAMARIO EN SOLUCIÓN ACUOSA</b>	49

## **CAPITULO 4: RESULTADOS**

<b>4.1 INTRODUCCIÓN</b>	51
<b>4.2 EXPERIMENTOS CON SUSTRATO DE PLATINO</b>	51
4.2.1 Estudio del efecto del samario sobre platino	51
4.2.2 Voltametrías sobre Pt	53
4.2.3 Estudio de los depósitos sobre Platino	54
4.2.3.1 Morfología de los depósitos sobre Pt en solución estacionaria	54
4.2.3.2 Morfología de los depósitos con RDE	56
<b>4.3 EXPERIMENTOS CON SUSTRATO DE ORO</b>	59
4.3.1 Voltametrías sobre oro	59
4.3.2 Morfología de los depósitos sobre oro	61
<b>4.4 EXPERIMENTOS CON SUSTRATO DE CARBÓN VÍTREO</b>	63
4.4.1 Voltametrías cíclicas con Carbón Vítreo	63
4.4.2 Morfología de las películas de Sm sobre carbón vítreo	64
<b>4.5 EXPERIMENTOS CON MICROBALANZA ELECTROQUÍMICA DE CRISTAL DE CUARZO</b>	65
4.5.1 Polarización de platino y oro	65
4.5.2 Voltametrías cíclicas acopladas a la MCC sobre Pt y Au	68
4.5.3 Voltametrías lineales sobre Fe y Al	70
<b>4.6 ANÁLISIS QUÍMICO</b>	71
4.6.1 Análisis por EDS	71
<b>4.7 EVALUACIÓN DE LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE LAS PELÍCULAS DE SAMARIO SOBRE ACERO 1018 Y ALUMINIO</b>	73
4.7.1 Determinación de la densidad de corriente de corrosión sobre Acero 1018	73
4.7.2 Determinación de la densidad de corriente de corrosión sobre Aluminio	77

<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	81
<b><u>ANEXOS</u></b>	
<b>ANEXO I: Material y Equipo</b>	85
Al.I Material	85
Al.II Equipo	85
Al.III Celdas	86
Al.III.I Celda 1	86
Al.III.II Celda 2	86
Al.III.I.III.I Arreglo del sistema de la MECC	87
Al.III.III Celda 3	88
<b>ANEXO II: Pretratamiento de los sustratos</b>	89
All.I Pretratamiento de los electrodos platino, oro y carbón vítreo	89
All.II Pretratamiento de las placas de acero al carbón 1018	90
All.III Pretratamiento de las placas aluminio	91
<b>ANEXO III: Técnicas Electroquímicas y Analíticas</b>	92
AIII.I Voltametrías	92
AIII.II Cronoamperometría	93
AIII.III Electrodo de Disco Rotatorio	94
AIII.IV Extrapolación de Tafel	96
AIII.V. Microbalanza Electroquímica de cristal de cuarzo (MECC)	96
AIII.VI. Microscopía de Barrido electrónico (SEM)	98
AIII.VII Espectrometría de Dispersión de Rayos X (EDS)	98
<b>REFERENCIAS</b>	101

**CAPITULO 1**

<b>Tabla 1.</b> <i>Costos de la corrosión en algunos países (% de su PIB).</i>	1
--	---

**CAPITULO 2**

<b>Tabla 2.</b> <i>Series galvanicas de algunos metales.</i>	11
--	----

<b>Tabla 3.-</b> <i>Potenciales formales de media reacción de algunas tierras raras.</i>	24
--	----

<b>Tabla 4.-</b> <i>Potenciales de polarización en DMF + 50 mM de Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.</i>	32
---	----

<b>Tabla 5.-</b> <i>Algunos usos y aplicaciones sugeridos para tierras raras como inhibidores de corrosión.</i>	33
---	----

**CAPITULO 3**

<b>Tabla 6.-</b> <i>Condiciones experimentales para las voltametrías cíclicas sobre platino.</i>	41
--	----

<b>Tabla7.-</b> <i>Condiciones experimentales para la deposición de samario sobre platino a temperatura ambiente durante 40 min en solución de NaCl 0.6 M + SmCl<sub>3</sub> 10 mM a) pH 5.8 B) pH 3.</i>	42
---	----

<b>Tabla 8.-</b> <i>Serie de voltametrías cíclicas sobre electrodos de oro.</i>	44
---	----

<b>Tabla 9.-</b> <i>Condiciones para polarización de electrodo de oro durante 40 min, en solución de NaCl 0.6 M + 10<sup>-3</sup> M SmCl<sub>3</sub>.</i>	44
---	----

<b>Tabla 10.-</b> <i>Condiciones de polarización para las muestras que se evaluaron con microanálisis, así como la reacción precursora de la formación de la película.</i>	10
--	----

**CAPITULO 4**

<b>Tabla 11.-</b> <i>Resumen de los resultados obtenidos para la formación de la película inhibidora de Sm.</i>	55
---	----

<b>Tabla 12.-</b> <i>Masa depositada sobre Pt bajo diferentes condiciones experimentales.</i>	64
---	----

<b>Tabla 13.-</b> <i>Masa depositada sobre Oro en diferentes condiciones.</i>	64
---	----

<b>Tabla 14.-</b> <i>E<sub>corr</sub> y J<sub>Corr</sub> para acero tratado por inmersión y polarización en solución de Sm.</i>	72
---	----

<b>Tabla 15.-</b> <i>E<sub>corr</sub> y J<sub>Corr</sub> para aluminio tratado por polarización de inmersión en solución de Sm.</i>	76
---	----

**CAPITULO 2**

<b>Figura 2.1.-</b> <i>Diagrama de energía libre de un metal con tendencia a corroerse (<math>\Delta G &lt; 0</math>). La reacción necesita vencer la energía de activación (<math>Q_0</math>) para poderse llevar a cabo.</i>	<b>7</b>
<b>Figura 2.2.-</b> <i>Representación del fenómeno de la corrosión electroquímica.</i>	<b>9</b>
<b>Figura 2.3.-</b> <i>Crevice Corrosión a) estado inicial b) durante el proceso.</i>	<b>13</b>
<b>Figura 2.4.-</b> <i>Corrosión Filiforme: a) Bajo barniz transparente sobre acero, X 10 aumentos; b) Esquema de la sección transversal que ilustra su crecimiento.</i>	<b>14</b>
<b>Figura 2.5.-</b> <i>Representación esquemática de la secuencia del daño por cavitación.</i>	<b>15</b>
<b>Figura 2.6.-</b> <i>Representación de la acción de desgaste de una superficie metálica con una capa de óxido.</i>	<b>16</b>
<b>Figura 2.7.-</b> <i>Clasificación de los inhibidores de corrosión.</i>	<b>20</b>
<b>Figura 2.8.-</b> <i>Principales modificaciones producidas en las curvas de polarización por diferentes inhibidores b) anódicos c) catódicos d) mixtos; en a) se presenta el comportamiento sin inhibidor.</i>	<b>21</b>
<b>Figura 2.9.-</b> <i>Curvas de polarización obtenidas en acero inoxidable 430 en solución 35 g/L a varias concentraciones de samario.</i>	<b>25</b>
<b>Figura 2.10.-</b> <i>Curvas de polarización para Al 7075 in 0.1M NaCl, y 0.1 M NaCl con 100 ppm de varios cloruros de tierras raras (NACE).</i>	<b>25</b>
<b>Figura 2.11.-</b> <i>Curvas de polarización para AISI 540 tratadas por inmersión en solución de NaCl 3.5% sin y con a) 500 ppm <math>\text{SmCl}_3</math> b) 1000 ppm <math>\text{SmCl}_3</math>.</i>	<b>26</b>
<b>Figura 2.12.-</b> <i>Perfiles de profundidad Auger de concentración atómica vs profundidad después de exponer AL7075 por 20 días en 0.1 M de NaCl + 100 ppm de <math>\text{CeCl}_3</math>.</i>	<b>27</b>
<b>Figura 2.13.-</b> <i>Espectro EDS de una muestra de Al-Mg después de 30 días de inmersión en solución de NaCl 3.5% + 500 ppm de <math>\text{CeCl}_3</math>.</i>	<b>28</b>
<b>Figura 2.14.-</b> <i>Espectro EDX de una muestra de Acero AISI 434 S después de 6 días de inmersión en solución de NaCl 3.5% + 100 ppm de <math>\text{LaCl}_3</math>.</i>	<b>28</b>
<b>Figura 2.15.-</b> <i>Imágenes SEM de la superficie de muestras de AA5083 expuestas a a) Solución 3.5% de NaCl; y b) Solución 3.5% NaCl + <math>\text{CeCl}_3</math> 500 ppm; ambas durante 30 días.</i>	<b>28</b>
<b>Figura 2.16.-</b> <i>Imágenes SEM de la superficie de una muestra de Acero 1018 expuesta por inmersión en una solución 10mM de <math>\text{Sm}(\text{PO}_4)_3</math> durante 6 días, a) 200 aumentos b) 3500 aumentos.</i>	<b>29</b>
<b>Figura 2.17.-</b> <i>Curvas de polarización para un baño de DMF + 50 mM de <math>\text{Dy}(\text{NO}_3)_3</math> sobre diferentes sustratos, velocidad de barrido 50 mV/seg (1-acero inoxidable, 2-cobre, 3-latón, 4-titanio, 5-vidrio ITO.)</i>	<b>32</b>
<b>Figura 2.18.-</b> <i>Variación de las densidades de corriente de intercambio para la reacción de evolución de hidrógeno sobre varios metales como función de la energía libre de adsorción de hidrógeno sobre el metal.</i>	<b>35</b>
<b>Figura 2.19.-</b> <i>Modelos para reducción de Oxígeno en medio acuosos. Damjanovic et al, b) Wroblowa et al, c) Appleby and Sabih, d) Zurilla et al, e) Bagotkii et al.</i>	<b>37</b>

### **CAPITULO 3**

**Figura 3.1** Mecanismos propuestos para la formación de la película de Samario, a partir de :  
A) Reducción de O<sub>2</sub> B) Evolución de H<sub>2</sub>, C) Reducción de O<sub>2</sub> y Evolución de H<sub>2</sub> simultáneamente D) sin reacción generadora de OH<sup>-</sup>. 39

**Figura 3.2.-** Diagrama de zonas de predominio para la especie Samario en solución acuosa de NaCl. 41

**Figura 3.3.-.** La definición de la capa de difusión  $\delta$ ;  $(\partial c/\partial x)_0$  es gradiente de concentración desde la superficie del electrodo. Y como afecta la velocidad angular  $w$  en el espesor de la capa de difusión. 43

### **CAPITULO 4**

**Figura4.1.-** Voltametría cíclica en 0.6 M NaCl con electrodo de platino. 49

**Figura 4.2.-** Voltametrías cíclicas sobre Platino con diferentes concentraciones de Sm<sup>3+</sup> en solución acuosa 0.6 M de NaCl. Velocidad de barrido 50 mv/s. 50

**Figura 4.3.-** Voltametrías cíclicas sobre platino en Solución NaCl 0.6M + 10 mM SmCl<sub>3</sub> pH 5.8, saturada con O<sub>2</sub> o con N<sub>2</sub>. Velocidad de barrido 50 mV/s. 51

**Figura 4.4.-** Voltametrías cíclicas sobre platino en Solución NaCl 0.6M + 10 mM SmCl<sub>3</sub> pH 5.8, saturada N<sub>2</sub>. Velocidad de barrido 50 mV/s. 52

**Figura 4.5.-** SEM de la superficie de Pt sin recubrir. 53

**Figura 4.6.-** SEM de la película formada sobre Pt en solución de Samario bajo distintas condiciones experimentales a) -785 mV con O<sub>2</sub> b) -730 mV con N<sub>2</sub> c) -200 mV con O<sub>2</sub>. 53

**Figura 4.7.-** Película de compuestos de Sm sobre Pt polarizado a -785 mV (ECS), en solución pH 5.8 sin O<sub>2</sub> 4000 rpm; b) 2000 rpm c) 800 rpm. 54

**Figura 4.8** SEM de la Película de compuestos de Sm sobre Pt polarizado a -785 mV (ECS), en solución pH 3 y 0 rpm. 54

**Figura 4.9.-** SEM de la Película de compuestos de Sm sobre Pt polarizado a -785 (ECS), en solución pH 3 y 4000 rpm. 54

**Figura 4.10.-.** Voltametrías cíclicas sobre oro en solución 0.6 NaCl + 10 mM SmCl<sub>3</sub> pH 5.8 saturada con O<sub>2</sub> y saturada N<sub>2</sub>. 58

**Figura 4.11.-** SEM, del deposito sobre oro polarizado a -1100 mV (SCE) en solución a pH 5.8. 59

**Figura 4.12.-**SEM, del deposito sobre oro polarizado a -1100 mV (SCE) en solución a pH 5.8 y 4000 rpm. 59

**Figura 4.13.-** SEM del depósito sobre Au Polarizado a -1100 mV (SCE) en solución pH 3. Y 0 rpm. 59

**Figura 4.14.-**SEM del depósito sobre Au Polarizado a -1100 mV (SCE) en solución pH 3. Y 4000 rpm. 59

**Figura 4.15.-** Voltametrías cíclicas sobre electrodo de carbón vítreo en solución acuosa a) Blanco sin oxígeno y b) 0.6 M de NaCl + 10<sup>-3</sup> M de SmCl<sub>3</sub>, saturada con oxígeno. Velocidad de barrido 50 mv/s. 61

<b>Figura 4.16.-</b> Micrografías SEM. Del electrodo de carbón vítreo <b>a)</b> Sustrato desnudo <b>b)</b> Sustrato recubierto con samario después de polarizar a $-600$ mV 40 minutos en presencia de oxígeno <b>c)</b> Mismo recubrimiento en una zona en donde se ha dañado.	<b>62</b>
<b>Figura 4.17.-</b> Cambios de frecuencia de MECC sobre sustratos de Pt polarizado a diferentes potenciales(SCE) en solución saturada con $N_2$ .	<b>62</b>
<b>Figura 4.18.-</b> Cambios de frecuencia de MECC sobre sustratos de Pt polarizado a diferentes potenciales(SCE) en solución saturada con $O_2$ .	<b>62</b>
<b>Figura 4.19.-</b> Cambios de frecuencia de EQCM sobre sustratos de AU polarizado a diferentes potenciales (SCE) en solución saturada con $N_2$ .	<b>63</b>
<b>Figura 4.20.-</b> Cambios de frecuencia de EQCM sobre sustratos de Au polarizado a diferentes potenciales (SCE) en solución saturada con $O_2$ .	<b>63</b>
<b>Figura 4.21.-</b> Voltametrías cíclicas Pt (superior izq.) y Au(íferior izq), en solución 0.6M NaCl + 10 mM SmCl <sub>3</sub> saturada con O <sub>2</sub> , con los respectivos cambios de frecuencia respecto al potencial (derecha).	<b>66</b>
<b>Figura 4.22.-</b> Voltametrías leneales Fe (superior izq.) y Al(inferior izq), en solución 0.6M NaCl + 10 mM SmCl <sub>3</sub> saturada con N <sub>2</sub> , con los respectivos cambios de frecuencia respecto al potencial (derecha).	<b>67</b>
<b>Figura 4.23.-</b> EDX de la película de sm sobre diferentes sustratos <b>a)</b> Platino a $-400$ mV con O <sub>2</sub> <b>b)</b> Oro a $-1100$ mV con N <sub>2</sub> <b>c)</b> carbón vítreo $-600$ mV <b>d)</b> Aluminio <b>e)</b> Hierro.	<b>69</b>
<b>Figura 4.24.-</b> SEM, Película se Sm formada por polarización a $-900$ mV (ECS) en solución acusa 0.6M NaCl + 10 mM SmCl <sub>3</sub> .	<b>70</b>
<b>Figura 4.25.-</b> SEM, picaduras formadas sobre la superficie de acero después del tratamiento por 24 horas de inmersión en solución 10 M NaCl + 0.6 SmCL <sub>3</sub> .	<b>70</b>
<b>Figura 4.26.-</b> Ramas catódicas obtenidas en solución 0.6 M de NaCl saturada con O <sub>2</sub> Sobre acero 1018 recubierto con Sm por polarización a diferentes tiempos.	<b>72</b>
<b>Figura 4.27.-</b> Ramas catódicas obtenidas en solución 0.6 M de NaCl saturada con O <sub>2</sub> sobre acero 1018 recubierto con Sm por inmersión a diferentes tiempos.	<b>72</b>
<b>Figura 4.28 .-</b> J <sub>corr</sub> , vs tiempo, para acero tratado por A) Polarización a $-900$ ; B) Inmersión	<b>62</b>
<b>Figura 4.29.-</b> SEM; Película se Sm formada por polarización de Hierro a $-900$ mV (SCE) durante 15 minutos.	<b>73</b>
<b>Figura 4.30.-</b> SEM. película de Sm sobre aluminio obtenida por polarización a $-1500$ mV (SCE) durante 10 minutos.	<b>75</b>
<b>Figura 4.31.-</b> Ramas catódicas obtenidas en solución 0.6 M de NaCl saturada con O <sub>2</sub> sobre aluminio recubierto con Sm por polarización a diferentes tiempos.	<b>76</b>
<b>Figura 4.32.-</b> Ramas catódicas obtenidas en solución 0.6 M de NaCl saturada con O <sub>2</sub> sobre aluminio recubierto con Sm por inmersión a diferentes tiempos.	<b>76</b>
<b>Figura 4.33.-</b> J <sub>corr</sub> , vs tiempo, para Aluminio tratado por polarización a $-900$ mV.	<b>76</b>
<b>Grafica 4.34.-</b> J <sub>corr</sub> , vs tiempo, para Aluminio tratado por inmersión.	<b>76</b>

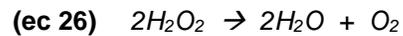
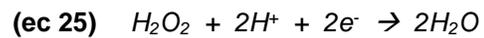
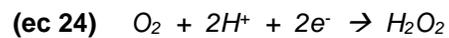
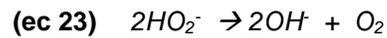
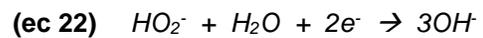
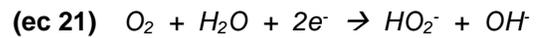
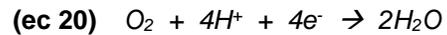
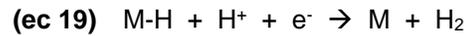
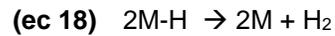
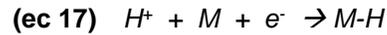
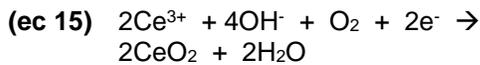
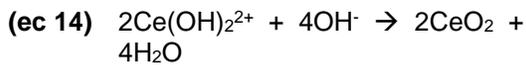
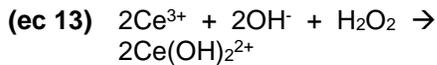
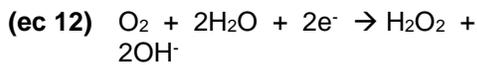
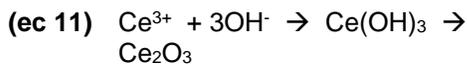
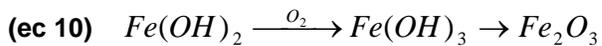
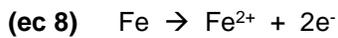
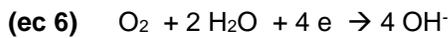
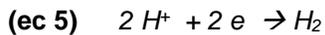
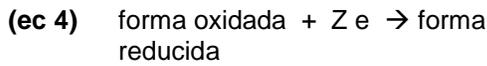
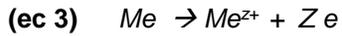
## **ANEXOS**

<b>Figura AI-1.-</b> <i>Celda empleada para realizar los depósitos por polarización y electrodo de disco rotatorio.</i>	<b>82</b>
<b>Figura AI-2.-</b> <i>Celda con capacidad de 250 ml. A) arreglo para experimentos con MECC y; b) Arreglo para la realización de depósitos sobre placas de acero al carbón 1018 y aluminio.</i>	<b>82</b>
<b>Figura AI-3.-</b> <i>Arreglo del sistema implementado en los experimentos de MECC.</i>	<b>83</b>
<b>Figura AI-4.-</b> <i>Celda 3. Utilizada para evaluar la resistencia a la corrosión de las muestras de acero al carbón 1018 y aluminio.</i>	<b>84</b>
<b>Figura AII-1</b> <i>Secuencia de limpieza de electrodos de Platino, Oro y Carbón Vítreo</i>	<b>85</b>
<b>Figura AIII-2.-</b> <i>Diagrama de flujo, del procedimiento seguido para la limpieza de las placas de acero según la norma NOM STM G1.</i>	<b>86</b>
<b>Figura AII-3.-</b> <i>Metodología del pretratamiento de las placas de aluminio.</i>	<b>87</b>
<b>Figura AIII-1.-</b> <i>Estimulo respuesta de voltimetría lineal y cíclica.</i>	<b>89</b>
<b>Figura AIII-2.-</b> <i>a) Perturbación: salto de potencial b) respuesta en corriente c) Perfiles de concentración para la misma perturbación.</i>	<b>91</b>
<b>Figura AIII-3.-</b> <i>Electrodo de disco rotatorio. (Las flechas bajo el electrodo indican la dirección de flujo del líquido).</i>	<b>91</b>
<b>Figura AIII-4.-</b> <i>Determinación de la corriente de corrosión y el potencial de corrosión por extrapolación de Tafel.</i>	<b>93</b>
<b>Figura AIII-5.-</b> <i>Esquema del arreglo del bastago de la Microbalanza de cuarzo.</i>	<b>94</b>
<b>Figura AIII-7.-</b> <i>Esquema de la representación de un Espectrómetro de energía dispersiva y sus aparatos asociados.</i>	

NUMERACIÓN DE ECUACIONES



(ec 2)  $k = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$



(ec 27)  $J = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 = D \frac{(c_\infty - c_0)}{u}$

(ec 28)  $u = 1.61D^{1/3}v^{1/6}w^{-1/2}$

(ec 29)  $\Delta m_{sam} = -C'_f (\Delta f_{ads})$

(ec 30)  $i(t) = \frac{nFAC^{1/2}}{f^{1/2}t^{1/2}} = kt^{1/2}$

(ec 31)  $i_l = 0.62nFAD^{2/3}w^{1/2}v^{-1/6}$

(ec 32)  $\Delta f = -2\Delta mnf_0^2 / A\sqrt{\sim \dots}$

## RESUMEN

### **“Determinación del mecanismo de deposición de películas de samario como inhibidor de corrosión en soluciones acuosas”**

En años recientes se han buscado nuevas alternativas que contribuyan en la lucha contra la corrosión y que además sean amigables con el medio ambiente. Bajo esta premisa, se han realizado estudios con algunas tierras raras, tanto en la evaluación de la corrosión, así como en el estudio del mecanismo de formación de películas protectoras. Sin embargo, no se tienen reportes directos sobre el mecanismo de formación de las películas protectoras de samario, pese a que se ha demostrado que protege contra la corrosión al acero, aluminio y otros metales.

Por lo que en este trabajo se propone que durante el proceso de corrosión en presencia de  $\text{Sm}^{3+}$  se forma una película estable de hidro(óxidos) de samario sobre los sitios catódicos, como consecuencia de un incremento en el pH en la interfase metal-solución debido al aumento en la concentración del  $\text{OH}^-$ , producidas en las reacciones electroquímicas de reducción de oxígeno y del medio.

Apoyados en técnicas como voltametría cíclica, cronoamperometría, microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo, se ha demostrado que verdaderamente se forma una película sobre el sustrato en los potenciales en donde se llevan a cabo las reacciones que producen  $\text{OH}^-$  sobre platino, oro, carbón vítreo, hierro y aluminio, mismas que se evalúan mediante EDS. Así mismo, se identifican las contribuciones de cada reacción en la masa del la película depositada sobre Pt y Au.

En cuanto a la inhibición de la corrosión sobre acero y aluminio, se comparan 2 tratamientos, uno por polarización y otro por inmersión, ambos en solución que contiene cationes de  $\text{Sm}^{3+}$ . Los resultados obtenidos permiten destacar el tratamiento por polarización sobre aluminio

---

---

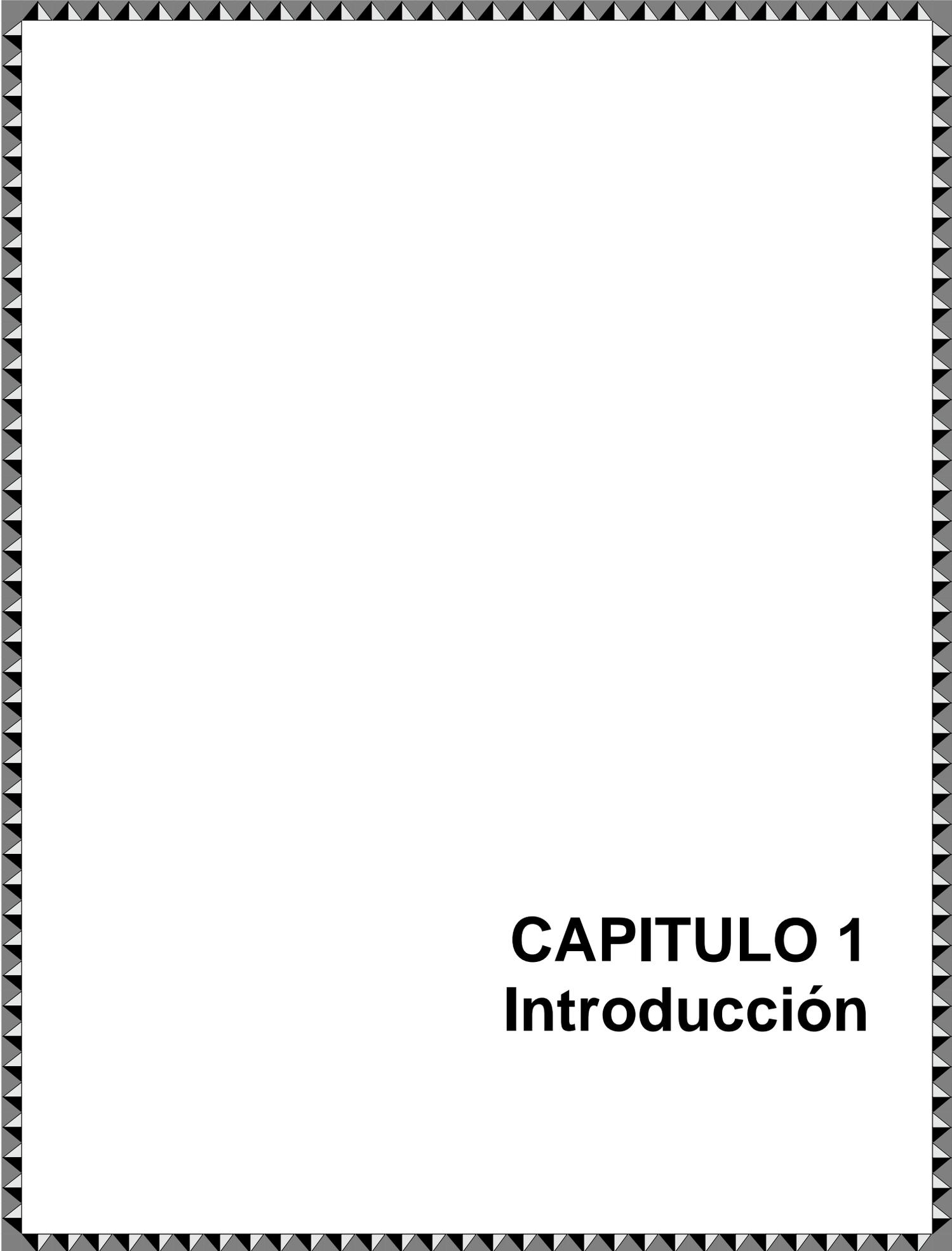
## ABSTRACT

### **"Determination of the mechanism of deposition of samarium films like corrosion inhibitor in aqueous solutions"**

In recent years new alternatives have been looked for in order to contribute to the fight against corrosion and to be friendly with the environment also. According to this premise, it have been carried out studies with some rare earths, so much in evaluation of corrosion, as well as in mechanism of formation of protector films. However, there are not direct reports on the mechanism of formation of the protector films samarium, in spite of the fact it have been demonstrated that samarium protects against the corrosion at the steel, aluminum and other metals.

In this work, it is proposed that during the process of corrosion in presence of  $\text{Sm}^{3+}$  a stable hidro(oxides) of samarium film is formed on the cathodic zones, as consequence of an increment in the pH in the interface metal-solution due to the increase in the concentration of the  $\text{OH}^-$ , that is produced in the electrochemical reactions of reduction of oxygen and water. By means in techniques as cyclic voltametry, cronoamperometry, QCM, it has been demonstrated that a film is formed really on the substrate, in the potentials where the reactions carried out producing  $\text{OH}^-$  on platinum, gold, glassy carbon, iron and aluminium electrodes. This films are evaluated by EDS. Likewise, the contributions of each reaction are identified by means the mass of the film deposited on Pt and Au.

On the other hand, the inhibition of the corrosion on Steel and Aluminum, are compared, by means two treatments: polarization and immersion, both in solution that contains  $\text{Sm}^{3+}$  cations. The results obtained allow to highlight the treatment for polarization on aluminum.



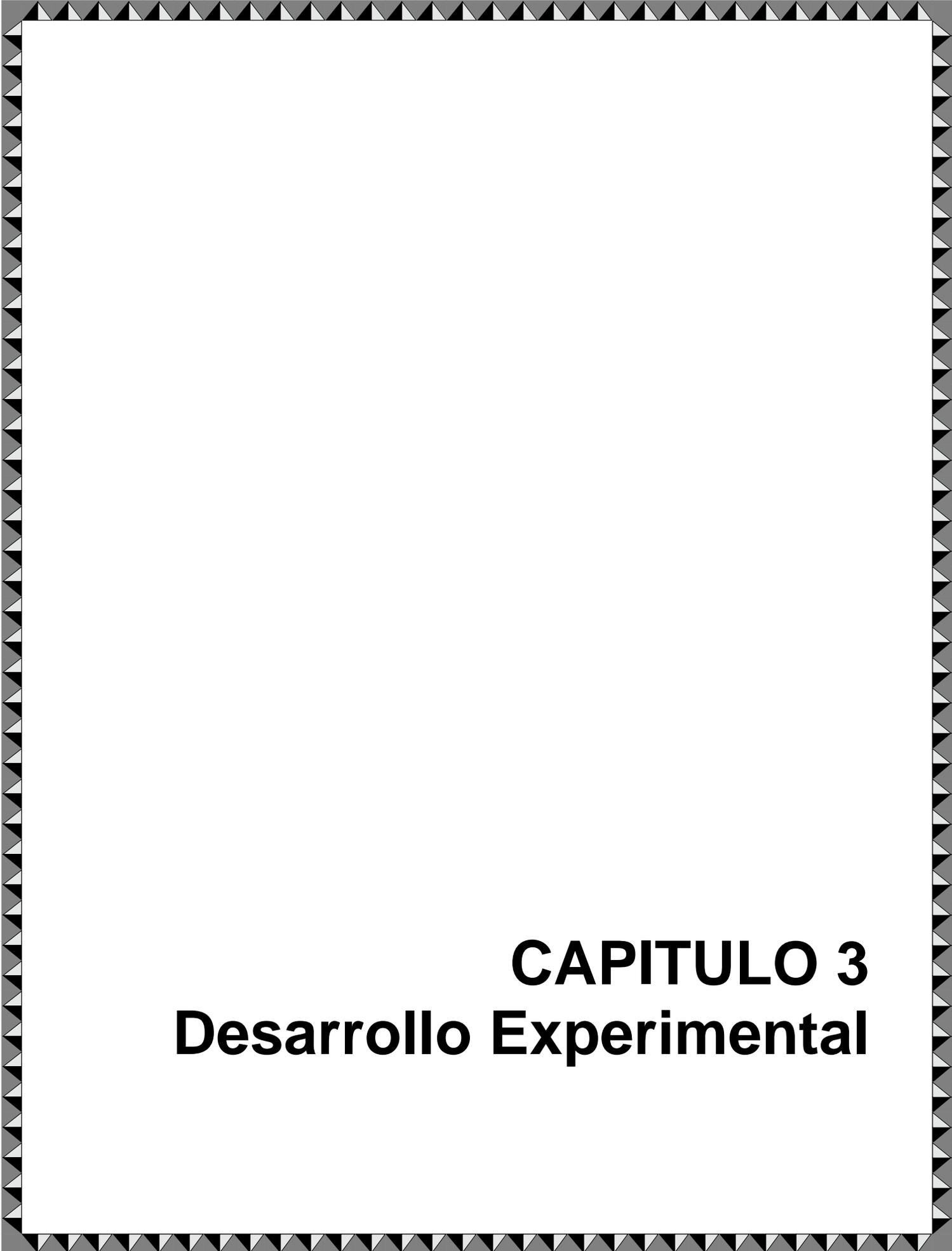
# **CAPITULO 1**

## **Introducción**



# **CAPITULO 2**

## **Antecedentes**



# **CAPITULO 3**

## **Desarrollo Experimental**



# **CAPITULO 4**

## **Resultados**

# **CONCLUSIONES**

**ANEXOS**

# REFERENCIAS

# CAPITULO 1

## Introducción

Los metales y aleaciones constituyen el grupo más importante en estudio y desarrollo dentro de la ingeniería de materiales, por lo tanto, la demanda para materiales metálicos de alta dureza y propiedades especiales está aumentando acorde con el avance tecnológico. Sin embargo la corrosión, definida como el deterioro de las propiedades metálicas originales debido a la interacción con el medio, constituye una seria desventaja de los materiales metálicos.

Frecuentemente esto conlleva a fallas prematuras de los componentes metálicos de un sistema, teniendo como consecuencia pérdidas económicas, contaminación ambiental y situaciones de riesgo a las vidas humanas<sup>[1]</sup>.

Cada año alrededor del 10-20% de la producción mundial de metal se pierde por completo a causa del fenómeno de la corrosión<sup>[2]</sup>. A nivel global las pérdidas económicas a causa de la corrosión son millonarias, podemos citar a manera de ejemplo el caso de algunos países desarrollados como el Reino Unido, Alemania, Canadá y Estados Unidos, (Tabla 1) en donde las pérdidas por corrosión ocupan un alto porcentaje del Producto Interno Bruto (PIB) <sup>[3]</sup>.

País	Año	Costos % PIB
Alemania	1969	3%
Reino Unido	1970	3%
Estados Unidos	1986	4.2%
Canadá	1991	0.52 %

*Tabla 1. Costos de la corrosión en algunos países (% de su PIB)*

Las pérdidas estimadas de la corrosión, sin embargo están muy lejos de ser los costos reales de la corrosión. Los costos indirectos de la corrosión asociados con el paro en la producción en plantas, fugas en líneas o tuberías de distribución, baja eficiencia de los equipos o incluso el rediseño de los mismos, representan un aumento muy significativo en los costos reales debido al deterioro causado por la corrosión<sup>[3]</sup>.

Empero, los problemas causados por la corrosión no solo repercuten en la economía, sino que también en problemas ligados a la contaminación del medio ambiente o riesgos a la salud humana.

Afortunadamente la humanidad ha desarrollado métodos y tecnologías con la finalidad de contrarrestar los daños y pérdidas de toda índole causados por la corrosión.

En el campo de la lucha contra la corrosión, los cromatos se han usado en la industria de acabados metálicos por más de 100 años. Esto se debe a que el ion cromato se reconoce como un excelente inhibidor de la corrosión, que se puede aplicar en pinturas y pigmentos, en recubrimientos de conversión de cromatos <sup>[4]</sup>, y en sellado de anodizado y recubrimientos de fosfatos entre otras aplicaciones. Sin embargo, también se ha reconocido que los compuestos que contienen cromatos son altamente tóxicos. Por ejemplo, la ingestión oral de 1-2 g de ácido crómico o 6-8 g de dicromato de potasio pueden causar daños en el riñón e hígado e incluso pueden causar la muerte. Los cromatos también pueden entrar al cuerpo por inhalación y eventualmente causar cáncer pulmonar<sup>[5]</sup>.

No obstante, alrededor de la década de los 80's la industria de acabados metálicos ha presenciado una revolución que implica la introducción de nuevas tecnologías para recubrimientos, pinturas, electrodeposición etc; más amigables con el medio ambiente y con la salud humana <sup>[5]</sup>. Hinton y Arnott <sup>[7][8][9]</sup> han introducido un nuevo tipo de recubrimientos basados en sales de tierras raras como inhibidores de corrosión para algunos metales de uso común como aluminio, acero, hierro, cobre y zinc. Encontrando así, que el uso de las sales de tierras raras como Ce, La, Ne, Pr, y Sm, realmente es efectivo en la lucha contra la corrosión, se ha sugerido que la inhibición es causada por una capa protectora de óxidos de tierra rara sobre la superficie del metal. Con base a esto y debido a la baja toxicidad de los lantanidos <sup>[10]</sup>, se han desarrollado recubrimientos de conversión de Cerio, obtenidos por inmersión o por polarización catódica que proporcionan una protección significativa contra la corrosión general, galvanica y por picaduras en medios que contienen cloruros <sup>[5][6][8]</sup>. Además Hinton y Arnott <sup>[7][8][9]</sup> han propuesto un mecanismo para la formación de una película sobre la superficie del sustrato en presencia de cationes de tierras raras, este mecanismo se ha estudiado para algunos cationes como Ce, La, Ne pero no se tienen referencias de que se haya estudiado el mecanismo de deposición que involucre cationes de Samario. Dentro de este contexto para la realización de esta investigación podemos citar nuestra

## JUSTIFICACIÓN

Constituida por aspectos tales, como la búsqueda de nuevas tecnologías amigables al medio ambiente en la lucha contra la corrosión , aunado a la poca información que se tiene sobre el mecanismo de formación e inhibición de los compuestos que se forman usando cationes de Sm. Con la efectiva comprensión de este mecanismo de formación y de acción anticorrosiva de la película de cationes de samario se pretende establecer el fundamento para el desarrollo de nuevos productos, o mejorar substancialmente los ya existentes; como pinturas, selladores, barnices, etc.

Por lo que este trabajo de investigación tiene como

## OBJETIVO GENERAL

**Demostrar el mecanismo mediante el cual se deposita una película protectora sobre la superficie de sustratos metálicos a partir de una solución acuosa que contiene cationes de samario.**

Y los **objetivos particulares** son:

- Establecer los potenciales de deposición para las películas de Sm, en condiciones diversas y en diferentes sustratos.
- Realizar el estudio morfológico de las películas formadas en diversas condiciones de pH y agitación.
- Monitorear el cambio de masa en los sustratos por medio de la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo.
- Evaluar la capacidad inhibidora que el tienen las películas de cationes de Sm formadas sobre Acero Y Aluminio en solución acuosa.

Este trabajo de investigación se lleva a cabo bajo la siguiente:

## HIPÓTESIS

*La cual dice que “durante el proceso de corrosión, la presencia de cationes de Samario promueve la formación de una película protectora de óxido hidratado/hidróxido de Samario en los sitios catódicos en donde existe un aumento en el pH en la interfase metal/solución debido a la reducción de Oxígeno o evolución de Hidrógeno, o ambas reacciones”.*

Para lograr los objetivos y comprobar la hipótesis, fue necesario seguir una estrategia que conlleva varios pasos, los cuales se organizan de la siguiente manera en esta tesis, con la finalidad de facilitar la comprensión del lector:

**Revisión bibliográfica.** La cual se encuentra plasmada en el capítulo 2 de este trabajo, en la que se definen los conceptos básicos y clasificación de la corrosión y prevención de la misma. Además, los antecedentes del uso de tierras raras como inhibidores de corrosión, particularmente cationes de samario. Esta revisión incluye la electroquímica de las reacciones que generan un aumento en la concentración de OH<sup>-</sup> en la interfase electrodo-solución, es decir, las reacciones de reducción de oxígeno y del medio.

En el **capítulo 3** se encuentra el **Desarrollo experimental**. En él se describe la metodología seguida durante la presente investigación. Se da inicio explicando gráficamente el fenómeno propuesto en la hipótesis, seguido por la determinación de los valores de pH de la solución empleada: 0.6 M NaCl + 10 mM de SmCl<sub>3</sub>. Los potenciales de polarización se determinan a partir de voltametrías cíclicas realizadas en ausencia y presencia de O<sub>2</sub> en la solución. Adicionalmente se hace el estudio de un sustrato no metálico (Carbón Vítreo) a fin de determinar la presencia de un “intermetálico”. Para comprobar este mecanismo se acopló la microbalanza de cristal de cuarzo en voltametrías cíclicas sobre Pt, Au, Fe, y Al, y polarización de Pt y Au. Adicionalmente se evaluó la resistencia a la corrosión de las películas formadas por polarización e inmersión sobre Acero y Aluminio.

En el **capítulo 4** de este trabajo se presentan y discuten los **resultados** obtenidos concernientes al establecimiento del mecanismo de deposición de la película que contiene cationes de Sm en las condiciones establecidas en capítulo de desarrollo experimental. También se presentan los resultados conseguidos en la evaluación de la resistencia a la corrosión que proporciona la película sobre Acero y Aluminio en el último apartado de este capítulo.

Finalmente se presentan las **conclusiones** a las que se llegó después del análisis y discusión de los resultados presentados en el capítulo 4.

Este trabajo escrito contiene también un apartado de **anexos**, el cual está dividido en tres partes, la primera describe el material y equipo usado en la parte experimental. La segunda parte, detalla la metodología seguida para la limpieza de los sustratos. Y por último la tercera parte, explica el fundamento teórico de las técnicas electroquímicas empleadas.



## CAPITULO 2

---

---

### Antecedentes

#### 2.1 Introducción

En esta sección se despliegan los antecedentes que tiene esta investigación, partiendo desde los conceptos generales de corrosión, su termodinámica y las formas de controlarla, con la finalidad de comprender de mejor manera el mecanismo de formación de la película de samario, pues su formación así como su mecanismo de acción esta íntimamente ligada a este fenómeno. Posteriormente se particulariza el uso de los cationes de tierras raras, y de manera particular el samario, como inhibidores de corrosión. Y finalmente las reacciones que dan lugar a un aumento de  $\text{OH}^-$  en la interfase, y que a la postre dan lugar a las condiciones necesarias para poder formar la especie  $\text{Sm}(\text{OH})_3$ .

#### 2.2 Corrosión

##### 2.2.1 Definición de Corrosión

En el sentido más amplio entendemos por corrosión metálica la reacción de un metal o aleación con el medio, teniendo como consecuencia el deterioro de sus propiedades metálicas. A causa de este fenómeno los metales pierden su estado elemental y retornan al estado combinado de origen. Dicho de otra manera, es el proceso inverso de la metalurgia extractiva, en virtud del cual los materiales metálicos tienden a volver al estado combinado en el que se encuentran en la naturaleza<sup>[1][11]</sup>. En términos químicos, el átomo metálico se transforma en ión, cediendo sus electrones a un no metal (oxígeno, azufre; etc).

La formación de herrumbre sobre el hierro y acero es el mejor ejemplo de cómo la corrosión arruina grandes estructuras metálicas. La herrumbre se parece mucho al mineral de partida (óxido) del cual se extrajo.

Desde el primer momento de su obtención e inmediatamente después de haberles dado forma conveniente de acuerdo con su destino, los metales muestran una tendencia inherente a reaccionar con el medio (atmósfera, agua, suelo, etc.) El proceso es natural y espontáneo<sup>[11]</sup>.

## 2.2.2 Termodinámica de la corrosión

Toda transformación química real que experimente un sistema deberá ser irreversible y de acuerdo con los principios de la termodinámica, a presión y temperatura constantes, condiciones que usualmente se presentan en los procesos de corrosión, la energía libre o potencial termodinámico del sistema disminuye, de forma que habrá equilibrio cuando sea mínima su energía libre, G:

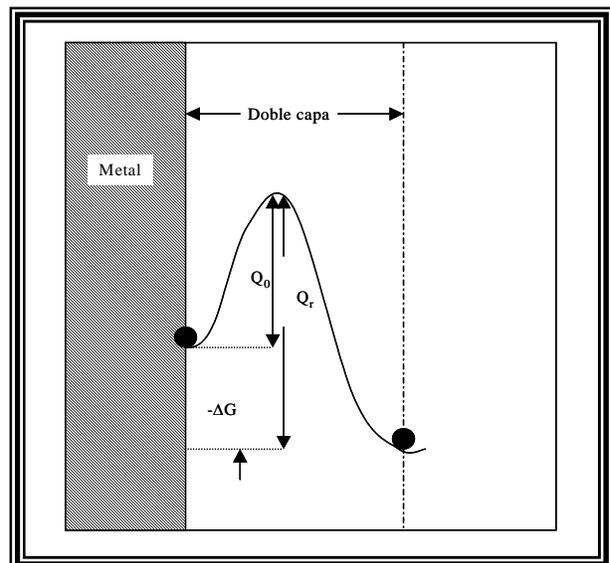
$$G_1 = G_2 \text{ es decir, } \Delta G = 0 \quad (\text{ec 1})$$

La fuerza impulsora hacia el equilibrio, es la disminución de energía libre, que representa la afinidad o tendencia natural de la reacción a producirse. Según estos conceptos, toda reacción que implique una disminución de la energía libre, no debe cesar hasta que alcance un valor mínimo en el sistema<sup>[1]</sup>. Sin embargo, el cambio de energía libre, que es una función de estado, independiente tanto de la forma o camino seguido por la transformación, no es útil para predecir la velocidad de la reacción, sino que refleja sólo su tendencia a producirse.

Para poder llevarse a cabo, las reacciones necesitan vencer una barrera de energía denominada energía de activación,  $Q_0$ , como se ilustra en la figura 2.1. Es precisamente la energía de activación y no el cambio de energía libre el parámetro que regula la velocidad de las reacciones químicas. La ecuación de *Arrhenius* (ec 2) hace esta relación entre la energía de activación y la constante de velocidad  $k$ <sup>[12]</sup>:

$$k = A e^{-Q_0/RT} \quad (\text{ec 2})$$

**Figura 2.1.**-Diagrama de energía libre de un metal con tendencia a corroerse ( $\Delta G < 0$ ). La reacción necesita vencer la energía de activación ( $Q_0$ ) para poderse llevar a cabo.



En donde ,  $A$  es una constante cinética específica de la reacción,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. A partir de ella se puede comprender que una considerable barrera de energía  $Q$ , puede dar lugar a velocidades de corrosión tan lentas, que resulta factible su utilización en medios y condiciones en que la evolución hacia su estado natural es prácticamente imperceptible<sup>[1][11]</sup>.

### 2.2.3 Tipos de corrosión

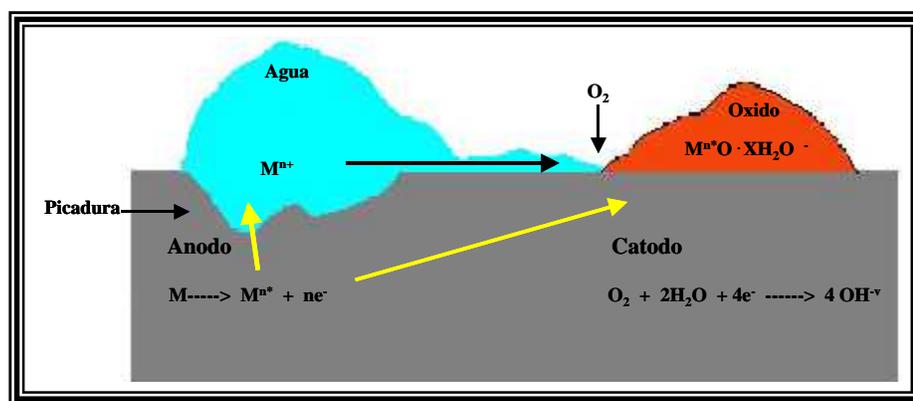
De acuerdo a los mecanismos de reacción por los que se lleva a cabo, el fenómeno de corrosión puede clasificarse en: oxidación directa y corrosión electroquímica. En la **oxidación directa** el metal se combina con el medio por acción directa; los átomos metálicos reaccionan químicamente con la sustancia agresiva, interesando el proceso a toda la superficie metálica. En este caso el término oxidación ha de tomarse en el sentido más amplio, es decir, la pérdida de electrones, de modo que abarca no solo la reacción metal-oxígeno, sino cualquier otra combinación del metal con paso a iones cargados positivamente. Por otro lado la **corrosión electroquímica** se debe a la actuación de pilas electroquímicas en las que la disolución metálica ocurre en las regiones anódicas; en este caso el proceso no afecta por igual a toda la superficie, ya que en las regiones catódicas no hay ataque. Globalmente, la corrosión electroquímica participa en mucho mayor escala en las fallas de los metales.

Todo proceso de oxidación y de reducción supone un movimiento de electrones, es decir podemos hablar de una reacción electroquímica. Pero este término se restringe al movimiento de electrones desde una región anódica (en donde tiene lugar la oxidación) a otra catódica (lugar de la reducción) a través de las regiones de metal que se encuentran en "*corto circuito*".

La unión eléctrica de dos metales distintos, sumergidos en la misma solución, genera una corriente eléctrica cuya energía proviene de cambios químicos. El paso de la electricidad a través del líquido es posible a causa del movimiento de aniones y cationes hacia el ánodo y hacia el cátodo, respectivamente. En las regiones anódicas, el metal es corroído en un proceso en que los átomos metálicos se disuelven como iones positivos al ceder electrones a otros átomos o iones. En contraste, en las regiones catódicas, el metal recibe los electrones liberados en el ánodo, permaneciendo relativamente inmune.

Cuando se tienen las condiciones necesarias, es decir, cuando están presentes oxígeno y agua y además existe el contacto entre metales distintos, o bien, cuando existen regiones de actividad diversa en la superficie de un mismo metal, las áreas más activas tienden a ser los ánodos de las pilas de corrosión que se forman. Sobre ellas se localiza, por lo tanto, el ataque electroquímico, que necesariamente ha de estar acompañado por un proceso de reducción en el cátodo (en donde se consumen los electrones generados en el ánodo)<sup>[13]</sup>. Como lo muestra gráficamente la figura 2.2.

*Figura 2.2.- Representación del fenómeno de la corrosión electroquímica*



De este modo se puede formular:

Reacción anódica (**oxidación**)



Reacción catódica (**reducción**)



De todas las reacciones catódicas posibles, solamente a unas cuantas les son imputables la mayoría de los problemas de corrosión electroquímica. Estas reacciones se escriben a continuación:



La reacción de descarga de iones Hidrógeno tiene lugar preferentemente en medios ácidos, en los que existe una notable concentración de estos iones. En medios prácticamente neutros, tales como el agua, atmósfera o terrenos en donde existe una gran humedad, su papel es insignificante, siendo en cambio fundamental para el funcionamiento de las pilas de corrosión la reacción de reducción de  $O_2$ , de modo que si falta también este elemento en el medio, lo normal es que no haya corrosión<sup>[1][11]</sup>.

Los fenómenos de corrosión, además, pueden clasificarse de acuerdo con muy variados criterios. Por la morfología del ataque: corrosión uniforme, corrosión localizada, corrosión intergranular; etc.. Por las acciones físicas que junto con las químicas motivan al deterioro del metal: corrosión bajo tensión, fatiga por corrosión, corrosión por cavitación, corrosión por corrientes vagabundas, etc. A continuación se describen brevemente los tipos de corrosión.

### **2.2.3.1 Corrosión Galvánica**

También es conocida como corrosión bimetálica. Aparece cuando dos metales distintos en contacto eléctrico se exponen a soluciones corrosivas o atmosféricas húmedas. Uno de ellos, el más activo, se corroe con mayor rapidez que cuando se encuentra aislado (sin formar un par), mientras que la corrosión del metal más noble generalmente disminuye.

No se puede anticipar con seguridad la magnitud de estos efectos a partir de los potenciales de electrodo, ya que la corrosión galvánica depende sólo en parte, de la diferencia de potencial entre dos metales en circuito abierto. En realidad, la velocidad de funcionamiento de la pila, una vez unidos los dos metales está condicionada por la polarización que sufren los electrodos. Dos pilas galvánicas con una misma diferencia de potencial inicial pueden dar velocidades de corrosión muy distintas según el grado de polarización que experimenten en su funcionamiento.

A menudo, el proceso de polarización está bajo control catódico, determinado por la difusión del oxígeno hacia la superficie catódica. En este caso, independientemente de la naturaleza de los materiales que se forman en la pila bimetálica, y bajo el supuesto de condiciones similares de superficie catódica y velocidad de llegada del oxígeno, la corriente de corrosión sobre el metal que actúa como ánodo será siempre la misma.

En las llamadas series galvánicas los metales y aleaciones se clasifican por el orden de sus potenciales de disolución libre frente a medios de utilización corriente. El potencial de un metal o aleación es función de la composición química del medio, de las películas de óxido u otros productos de corrosión que puedan existir o desarrollarse sobre la superficie metálica, y hasta de la temperatura o la velocidad de flujo del medio.

Por lo tanto, no se puede hablar de potenciales de metales y aleaciones con independencia del medio y de las condiciones experimentales. Podrán existir tantas series galvanicas como medios y condiciones se tomen en consideración. Así por ejemplo, en la práctica, el agua de mar es un electrolito de sumo interés desde el punto de vista de la corrosión [2][11].

Serie Galvánica en agua de mar	
Extremo anódico (activo)	Magnesio
	Zinc
	Aluminio, Cadmio
	Acero, Hierro
	Plomo
	Estaño
	Níquel (activo)
	Latones
	Cobre
	Bronce
	Níquel (pasivo)
	Titanio
	Acero inox (18/8)
	Plata
	Grafito
	Oro
Extremo catódico (noble)	Platino
<i>Tabla 2. Series galvanicas de algunos metales</i>	

En la *tabla 2* se presenta una de estas series galvanicas en agua de mar. De acuerdo con ella puede predecirse, que el hierro tendrá un desempeño anódico frente al cobre (más noble), de modo que la corrosión del hierro en contacto con el cobre se agravará tanto que la corrosión del cobre disminuirá. El zinc, en cambio, es anódico frente al hierro y lo protege en agua de mar, formando un par galvánico con él [14].

Junto con la corrosión galvánica aparecen, en ocasiones, otros tipos de problemas, como los derivados de la producción catódica de hidrógeno (cuando las condiciones de exposición son propicias a esta reacción) en el caso de materiales susceptibles a fragilización por este gas, o los derivados del ataque del aluminio a consecuencia de la fuerte alcalinización de la inmediata vecindad de este

metal con los iones hidroxilo formados por la reducción catódica del oxígeno en el par Al(cátodo)-Mg(ánodo), sumergido en agua de mar aereada.

### 2.2.3.2 Corrosión localizada

La corrosión localizada generalmente se denomina como “picaduras” cuando la dimensión del diámetro de un hoyo o cavidad en la superficie del metal es igual o menor que la de su profundidad. La corrosión general se convierte en **picadura** cuando los sitios anódicos y catódicos se sitúan en algunos puntos específicos de la superficie

del metal. Esto puede atribuirse a ciertas variaciones en la estructura del metal, por ejemplo defectos en la superficie, películas o recubrimientos dañados que no cubran la superficie completamente. Entre las características más importantes de las picaduras encontramos que <sup>[1][15]</sup>:

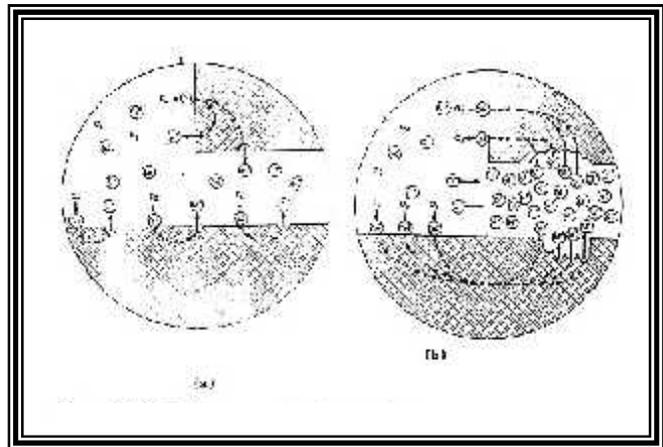
- El ataque se extiende por pequeñas áreas. Las picaduras en ocasiones aparecen en forma aislada y en otras muy cerca unas de otras, dando al área afectada una apariencia rugosa.
- Usualmente requieren un periodo de iniciación extenso, antes de hacerse visibles.
- Este tipo de corrosión es auto-catalítico. Las condiciones que prevalecen dentro de la picadura hacen que se auto-propaguen sin la necesidad de un estímulo externo. Es decir, una vez que se han iniciado, las condiciones dentro de las picaduras hacen que la velocidad de su crecimiento siempre aumente.
- Los aceros inoxidable, el aluminio y las aleaciones de ambos son particularmente susceptibles a las picaduras. Los aceros al carbón son más resistentes a las picaduras que los aceros inoxidable. La mayoría de las fallas en aceros inoxidable ocurren en soluciones neutrales a ácidas que contienen cloruros.
- Frecuentemente una concentración diferencial de oxígeno en la celda es la responsable de iniciar la picadura. Una vez que la picadura ha comenzado, el ambiente dentro de la picadura empieza a cambiar. Los ánodos cargados positivamente atraen iones cloruro (con carga negativa) causando una acumulación de cloruros metálicos ácidos.

### **2.2.3.3 Corrosión en resquicio**

Un resquicio es un pequeño espacio creado por contacto de un material con otro. El área de resquicio de un metal o aleación en contacto con otro material, metal o no metal, tiende a ser corroído preferentemente en un ambiente comparado al área fuera del resquicio. A este tipo especial de picadura se le conoce como corrosión en resquicio. Para funcionar como un sitio de corrosión, una hendidura debe ser lo suficientemente grande para permitir la entrada de líquido, pero a la vez lo

suficientemente estrecho para mantener el líquido estancado en la zona. Los metales o aleaciones que dependen de una película de óxido u otro tipo de capas pasivas para obtener resistencia a la corrosión, son particularmente susceptibles a este tipo de ataque. Su mecanismo de acción obedece a las siguientes reacciones generales descritas en la ec 3 y ec 6. Cuando proceden estas reacciones, el oxígeno disuelto en el pequeño volumen estancado entre la grieta reacciona y se agota. Sin embargo, esto no impide la disolución de metal dentro de la grieta, por que los electrones reaccionan fuera de la misma a través del metal donde existe abundancia de oxígeno disponible para la reducción. Este fenómeno se observa en las celdas de concentración de aeración diferencial, entre el área de la grieta y el área fuera de ella [1][15].

En presencia de iones cloruro, (Figura 2.3) los cationes acumulados dentro de la grieta atraen a los aniones ( $\text{Cl}^-$ ) desde el seno de la disolución. Los  $\text{OH}^-$  también migran pero su movilidad es menor que la de los  $\text{Cl}^-$ . Los cloruros metálicos así formados se hidrolizan para producir hidróxido metálico y ácido clorhídrico como se aprecia en la ec 7:

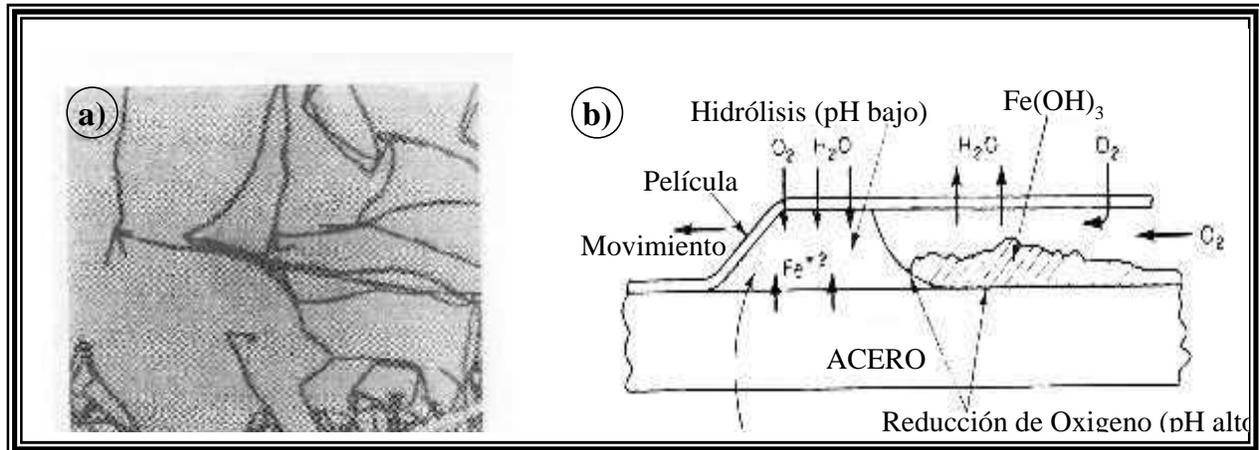


**Figura 2.3.-Corrosión en resquicio a) estado inicial b) durante el proceso**  
(Fuente: ref. 1)

El ácido clorhídrico destruye la capa pasiva y acelera la velocidad de corrosión del metal dentro de la grieta. La reacción catódica queda restringida a áreas fuera de la grieta [1].

Un tipo de corrosión especial de Corrosión en resquicio, encontrado algunas veces bajo capas protectoras del metal, es la **Corrosión Filiforme**. El ataque se manifiesta en forma de hilos o filamentos que se extienden en “zigzag”. Los filamentos tienen una anchura de 0.1 a 0.5 mm, crecen continuamente y no se cruzan (Figura 2.4-a). Los

filamentos presentan una cabeza activa y un tallo inactivo. Si al avanzar un filamento se topa con otro filamento, entonces toman otra dirección y continúan su expansión. Se ha observado corrosión filiforme en metales como aluminio, zinc y magnesio, generalmente bajo películas protectoras de origen orgánico como lacas y pinturas (Figura 2.4-b) [16].



**Figura 2.4.-Corrosión Filiforme:** a) Bajo barniz transparente sobre acero, X 10 aumentos; b) Esquema de la sección transversal que ilustra su crecimiento. (Fuente: ref. 1)

#### 2.2.3.4 Corrosión por corrientes vagabundas

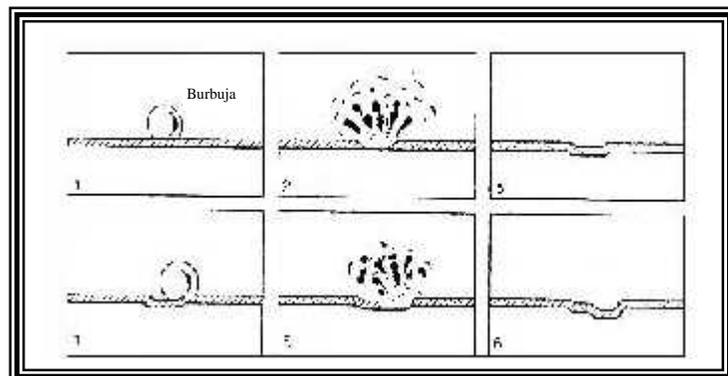
La **Corrosión por corrientes vagabundas** difiere de las otras formas de corrosión, en que la fuente de la corriente que causa la corrosión proviene del exterior del sistema afectado. Esto causa un deterioro del metal, que puede ser diagnosticado por pérdida de peso. Puesto que la corrosión por corrientes vagabundas puede causar pérdidas locales de metal en estructuras enterradas o sumergidas, esto ocurre con menos frecuencia en sistemas submarinos que en estructuras subterráneas. Este tipo de corrosión se asocia casi siempre con la corriente directa. En áreas anódicas, el metal oxidado tiende a migrar hacia la solución y el electrolito se vuelve más ácido [15].

#### 2.2.2.5 “Leaching” selectivo

Que describe un proceso de corrosión también llamado “parting” o de-aleación, en este proceso se remueve uno de componentes de la aleación por corrosión. “Leaching” selectivo puede ocurrir en una forma de “tapón”, o en un tipo de capa distribuida uniformemente. El estancamiento proporciona las condiciones para que las regiones bajo los depósitos puedan conducir a un “leaching” selectivo.

### 2.2.3.6 Erosión y corrosión por erosión.

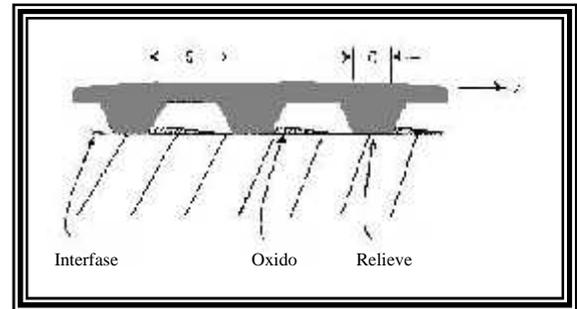
La erosión es estrictamente un fenómeno mecánico, ahora bien, la corrosión por erosión es una combinación de una acción mecánica y una reacción química o electroquímica. La erosión pura, raramente ocurre en sistemas acuosos. La corrosión por erosión se caracteriza por presentar canales, surcos y ondas rodeadas de hoyos y valles y usualmente exhibe un patrón direccional. La **corrosión por erosión** es la aceleración de velocidad de corrosión del metal a causa del movimiento relativo entre el fluido (gas o líquido) y la superficie del metal. Generalmente el movimiento es rápido, y se involucran los efectos del desgaste mecánico; el metal es removido en forma de iones disueltos o como productos de corrosión sólidos que son arrancados de la superficie. La mayoría de los metales son susceptibles a este tipo de corrosión, sin embargo, algunos como el cobre, aluminio y plomo, son particularmente susceptibles por que son desgastados muy fácilmente por la acción mecánica. Por otra parte, la protección de muchos otros metales depende de la formación de una capa pasiva en la superficie que los proteja contra la corrosión; cuando las fuerzas erosivas remueven esas capas, entonces se presenta la corrosión por erosión. Las partículas o burbujas de algún gas llevadas en suspensión pueden también incrementar la pérdida del metal. La **cavitación** es otro tipo particular de corrosión por erosión, causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en la interfase metal-líquido. El daño causado al metal de esta manera recibe el nombre de erosión por cavitación o daño por cavitación. En este caso, las burbujas formadas que colapsan producen ondas de choque con altas presiones, lo suficientemente grandes para dislocar partículas de metal o destruir su capa protectora. Si el líquido es corrosivo, rápidamente se da el ataque de las zonas expuestas hasta que la capa protectora sea restaurada, como se puede apreciar en la figura 2.5



*Figura 2.5.- Representación esquemática de la secuencia del daño por cavitación (Fuente: ref. 1)*

Otro tipo parecido a la corrosión por erosión es la **corrosión por desgaste**. La cual ocurre cuando dos metales se friccionan fuertemente uno contra otro, causando daño en uno o en ambos metales (Figura 2.6). Usualmente la vibración es responsable del desgaste del metal, pero la corrosión es un factor importante ya que el calor generado por la fricción acelera la oxidación. Además, la remoción mecánica de la capa protectora de productos de corrosión hace que continuamente se exponga una capa de metal fresco susceptible a la corrosión. Este tipo de corrosión ocurre con mas frecuencia en aire que en ambientes marinos.

*Figura 2.6.- Representación de la acción de desgaste de una superficie metálica con una capa de óxido. (Fuente: ref. 1)*



### 2.2.3.7 Corrosión Intergranular.

En ella, los metales están compuestos por granos de cristales, los cuales conforman su estructura sólida. Un cristal crece hasta que se topa con otro cristal en crecimiento. Las regiones de desarreglo entre los cristales reciben el nombre de limite de grano, los cuales difieren en composición del resto de la estructura cristalina. La corrosión intergranular tiene un ataque selectivo sobre los límites de grano o zonas adyacentes a ellos. Ya que la región de limite de grano es un área de una mala asociación cristalográfica entre las estructuras ordenadas dentro de los granos adyacentes, esto los hace ligeramente más activos que el interior del grano.

### 2.2.3.8 Agrietamientos (CRACKING)

Cuando una parte de una metal falla por agrietamiento, generalmente es obvio decir que este se ha agrietado, sin embargo, el tipo exacto de agrietamiento resulta menos obvio. Para determinarlo, es necesaria un examen microscópico, además de tener en consideración los factores que contribuyen a su formación:

**Sobre carga.** Cuando un metal o una parte de él, se somete a una fuerza tensionante mas allá de capacidad de carga, este puede fallar por sobrecarga.

**Fatiga.** Un material que se somete continuamente a una presión o tensión, finalmente se fracturará. El ambiente puede tener algún efecto sobre el límite de fatiga del material, sin embargo este suele ser un factor menor. Generalmente, una falla por fatiga es una simple fractura, la cual es intergranular en los metales más comunes.

**Corrosión por fatiga.** La acción simultánea de la corrosión y la tensión cíclica resulta en una falla conocida como corrosión por fatiga. El efecto combinado de estos dos factores es mucho más significativo que el efecto provocado sólo por uno de ellos. El agrietamiento generalmente inicia en los defectos sobre la superficie, picaduras, o irregularidades, desarrollándose en más de un punto, y propagándose transgranularmente. Estas fallas tienen un perfil en forma de cuña. La anchura de la misma puede relacionarse con la frecuencia de la tensión o presión. Las grietas finas resultan de tensión con una alta frecuencia, en tanto que las más gruesas son causadas por tensiones poco frecuentes.

**Corrosión bajo tensión.** Es el resultado de la acción de tensiones estáticas y de la corrosión. El medio ambiente juega un papel muy importante en este tipo de cracking. Las grietas resultantes son ramificadas y se puede propagar tanto transgranular como intergranularmente, o ambas <sup>[1][15]</sup>.

## **2.3 Prevención de la corrosión**

### **2.3.1 Medidas de prevención de la corrosión**

Hasta ahora hemos hablado de lo que es la corrosión y de las formas en las que se hace presente. Por lo tanto, es ahora pertinente hablar de la contraparte, la **prevención de la corrosión**, la cual es parte fundamental en el presente trabajo ya que investigamos alguna de las formas en las que podemos prevenir o disminuir la velocidad de corrosión.

La acción de las medidas preventivas tiene una relación directa con el tipo de corrosión al cual se quieran aplicar. Es posible clasificarlas en seis grandes grupos:

1. Selección del material
2. Control del ambiente
3. Protección catódica
4. Protección anódica
5. Perfección del diseño

Puesto que la corrosión involucra la interacción entre el material y el ambiente, en primera instancia se piensa en la **selección del material** más compatible en un ambiente específico, ya que los metales o aleaciones más resistentes a la corrosión no siempre son la mejor elección debido a su poca abundancia, alto costo, difícil fabricación, o su inestabilidad en los procesos en los que sea requerido. La segunda opción es controlar el ambiente, es decir, reducir la agresividad del medio hacia el material en uso, mediante un cambio en las variables operacionales, remoción de algún elemento corrosivo o mediante el uso de **inhibidores de corrosión**, estos últimos se verán en la sección 2.3.2 con cierto detalle, puesto que es la parte medular de este trabajo en cuanto medios para la prevención de corrosión se refiere. Otra consideración es proveer al material de un recubrimiento (barrera física) con el fin de que no permita que haya una interacción directa entre el material y el medio corrosivo, en este campo se han desarrollado y usado muchos tipos de recubrimientos.

La protección catódica y anódica, por otro lado, son medidas preventivas basadas en los principios de la corrosión electroquímica. La **protección catódica** se basa en la disminución o eliminación de la reacción de corrosión, por medios electroquímicos. En los que una fuente de poder externa o pares galvánicos generan un flujo de corriente hacia el cátodo hasta cambiar el potencial de mismo hasta un valor en donde la reacción de oxidación no pueda ocurrir. Otra descripción de la protección catódica consiste en convertir toda la superficie en un cátodo, localizando la reacción anódica en un electrodo externo.

La **protección anódica**, al igual que la catódica, se basa en un método electroquímico para el control de la corrosión, pero se fundamenta en un principio electroquímico diferente. La protección anódica se basa en fenómenos de "pasivación". La naturaleza electroquímica de la pasivación requiere que el potencial del metal sea mantenido en la región pasiva, esto se logra con la ayuda de un potencióstato. La estructura a proteger se conecta a una terminal del potencióstato, la otra terminal se conecta a un electrodo auxiliar que funge como cátodo, y se mantiene constante con respecto a un electrodo de referencia <sup>[1][17]</sup>. Por lo tanto puede resultar complicado aplicar este tipo de protección para estructuras de gran tamaño, además de que no todos los metales son pasivables.

En términos generales, cuando hacemos una comparación entre la protección catódica y anódica, se puede concluir que ambos sistemas son complementarios. La protección

catódica es efectiva en ambientes de baja o moderada agresividad, en tanto que, la protección anódica es efectiva en medios de moderada a alta agresividad. El costo de instalación para protección anódica es alto, comparado con el de la protección catódica, pero se compensa con el costo de mantenimiento <sup>[1][2][11]</sup>. Y por último, el perfeccionamiento del **diseño de componentes metálicos** o del sistema mismo con el fin de reducir los efectos de la corrosión. El fenómeno de la corrosión puede combatirse desde el diseño del sistema. Un diseño adecuado para un sistema incluye la satisfactoria elección del sitio, los materiales y los componentes.

## 2.3.2 Inhibidores de corrosión

### 2.3.2.1 Definición de los inhibidores de corrosión

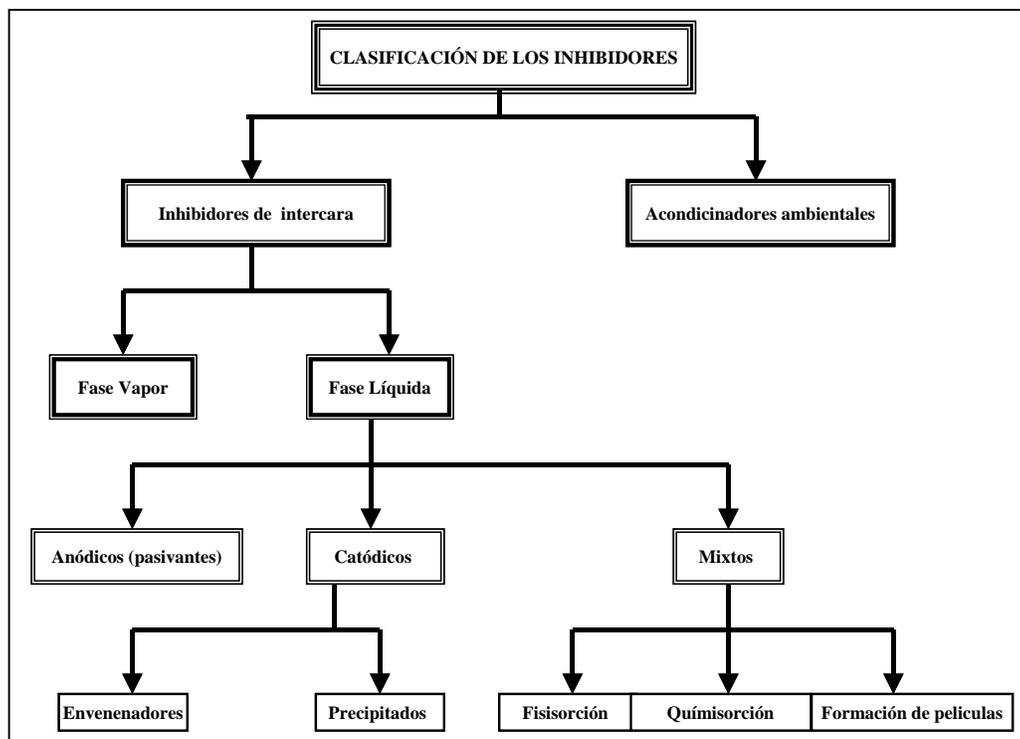
Hoy en día uno de los métodos más importantes para minimizar la corrosión es el uso de inhibidores de corrosión. Su uso es muy extenso, al grado de que muchas plantas de operación dependen de su exitosa aplicación <sup>[18]</sup>. Podemos decir que a cualquier tipo de retardo en el proceso de corrosión, se le puede llamar **inhibición de la corrosión**. En general, la inhibición de la corrosión significa la reducción en la velocidad de oxidación de un metal por la adición de un compuesto químico o sustancia al sistema en contacto con un medio corrosivo. La sustancia inhibidora puede ser añadida en estado líquido o vaporizado, o bien, en ambas fases. Específicamente, un **inhibidor de corrosión** es un compuesto químico el cual es añadido en la solución o fluido y que tiene algún efecto sobre la superficie del metal <sup>[3]</sup>. Considerando la naturaleza electroquímica de la mayoría de los procesos de corrosión constituido por al menos dos reacciones parciales (ánodica y otra catódica), la inhibición es en la mayoría de las veces de tipo electroquímico, reduciendo las velocidades de una o ambas de esas reacciones parciales (oxidación ó reducción). Como consecuencia podemos tener inhibidores anódicos, catódicos o mixtos actuando sobre uno o ambos procesos parciales.

Se incluyen dos procesos en la acción del inhibidor sobre la superficie del metal. El primer paso implica el transporte del inhibidor a la superficie del metal seguida por un segundo paso que implica la interacción entre el inhibidor y la superficie del metal formando una capa, la cual puede afectar la corrosión básica del metal de diferentes maneras <sup>[2][18]</sup>:

- Por efecto de bloqueo en la superficie del electrodo debido a adsorción de un inhibidor estable.
- Por una capa reactiva de la superficie del metal. En este caso el proceso de adsorción es seguido de una reacción química o electroquímica del inhibidor en la interfase
- Modificando las características del medio corrosivo, mediante la formación de precipitados protectores que lo separan del metal, o bien, eliminando o desactivando el constituyente corrosivo del mismo.

### 2.3.2.2 Clasificación de los inhibidores de corrosión

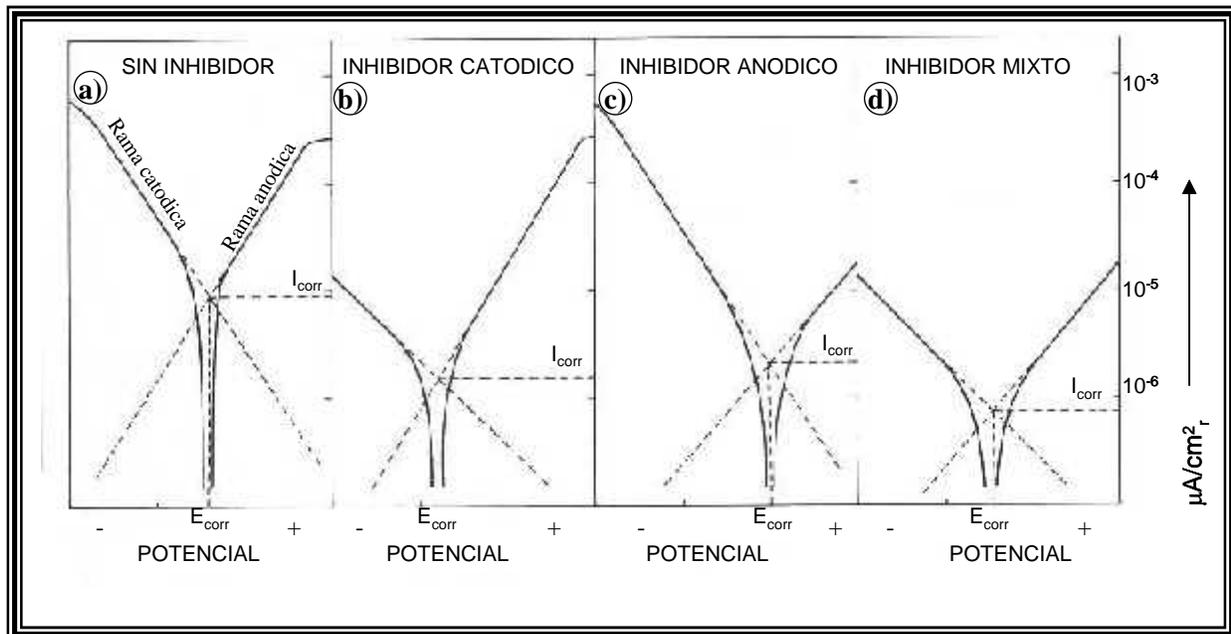
Respecto a la clasificación de los inhibidores, Papavisam <sup>[19]</sup> propone una clasificación cualitativa tomando en cuenta para la selección del inhibidor tanto el metal como el ambiente, (Ver figura 2.7)



*Figura 2.7.- Clasificación de los inhibidores de corrosión*

Los **Inhibidores de intercara** controlan la corrosión mediante la formación de una película en la interfase metal/ambiente. Dentro de los inhibidores de intercara se encuentran los inhibidores de fase vapor y **fase líquida**; estos últimos se pueden clasificar tomando en cuenta la reacción del proceso de corrosión que se inhibe, así

por ejemplo podemos encontrar inhibidores catódicos, anódicos y mixtos<sup>[2]</sup>. Su efecto se puede comparar con ayuda de la figura 2.8, en donde comparativamente se muestra un sustrato sin inhibidor en el inciso **a)** del grafico.



**Figura 2.8.- a)** Curvas de polarización anódica y catódica de un metal **a) sin inhibidor**. Efecto del tipo de inhibidor en las curvas de polarización **b)** catódico **c)** anódico **d)** mixto. (Fuente: ref. 2)

Los **inhibidores catódicos** (figura 2.8 b) son aquellos que tienden a oponerse a la reacción catódica (reducción), por precipitación selectiva de áreas catódicas (precipitados catódicos) como lo son el grupo que impide o reduce la descarga de hidrógeno en medio ácido ( $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{3+}$ ); o bien otro grupo constituido por inhibidores que bloquean las zonas catódicas por depósitos de productos insolubles. Tal es el caso de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , que dan lugar a hidróxidos insolubles. Además, algunos cationes de tierras raras actúan bloqueando las reacciones catódicas. El potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  se desplaza a valores más negativos.

Los **inhibidores anódicos**, (figura 2.8 c) son aquellos que tienden a oponerse a la reacción anódica. Estas sustancias forman o facilitan la formación de capas pasivantes que inhiben la reacción anódica que disuelve el metal. También se les conoce como inhibidores pasivantes. Algunos de estos inhibidores son oxidantes (cromatos, nitritos y molibdatos) en tanto que otros requieren el concurso del oxígeno disuelto en el medio, como: fosfatos, benzoatos, silicatos y boratos; es por esto que la mayoría de los autores aplica el termino “pasivante” únicamente a los inhibidores oxidantes. El potencial de corrosión de desplaza a potenciales más positivos. Pero debe tomarse en

cuenta que, cuando la concentración de un inhibidor anódico no es suficiente, se puede acelerar la velocidad de corrosión.

En la figura 2.8 d), se muestra el diagrama de las curvas de polarización cuando se usan **inhibidores mixtos**, podemos decir que el 80% de estos inhibidores son compuestos orgánicos que no están diseñados específicamente como catódicos o anódicos; tienen la capacidad de inhibir ambas reacciones, es decir, la reacción catódica, y la anódica. En este caso el potencial de corrosión no aumenta ni disminuye, pero las pendientes de las ramas catódica y anódica se ven afectadas.

En tanto que los **inhibidores en fase vapor** proporcionan protección temporal contra la corrosión atmosférica, particularmente en ambientes cerrados. Este tipo de inhibidores tiene baja presión de vapor, aunque suficiente para inhibir por medio de una lenta vaporización protegiendo al sustrato contra las propiedades corrosivas del aire y la humedad.

Por otro lado se pueden clasificar los inhibidores de corrosión por su naturaleza, en inhibidores orgánicos e inorgánicos. Un inhibidor orgánico puede ser anódico, catódico, o mixto; según la reacción en la superficie del metal que es afectada y la tendencia al desplazamiento del potencial de corrosión del mismo. La estructura química de la molécula del inhibidor juega un papel significativo y a menudo puede determinar si un compuesto es realmente efectivo o no, para las especificaciones de inhibición del sistema. Algunos factores que influyen en este aspecto son:

- El tamaño de la molécula orgánica.
- Su aromaticidad y/o sus enlaces conjugados.
- La longitud de la cadena de carbonos.
- El tipo y el número de átomos o grupos enlazados (pueden ser  $\pi$  o  $\sigma$ ).
- La capacidad de la capa para ser compacta.
- La capacidad de complejarse con otros átomos para formar un sólido dentro del entramado del metal.

Todos estos aspectos son importantes pero debe tomarse en cuenta un prerrequisito en todos ellos: la estructura debe ser suficientemente soluble, como para promover una eficiente inhibición a muy bajas concentraciones y con un mínimo de saturación en la superficie <sup>[20]</sup>.

### 2.3.2. Inhibición de la corrosión con cromatos

Desde hace más de 100 años se han usado algunas sales inorgánicas como inhibidores de corrosión, de manera particular cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ), cuyo uso se ha extendido ampliamente. El ión cromato es uno de los inhibidores anódicos de corrosión en solución acuosa más efectivos para metales como aluminio, zinc, cadmio y magnesio [3][5][6]. Su inhibición se debe a la formación de una película protectora de óxido de metal/cromo sobre la superficie del metal cuyo espesor oscila normalmente entre 0.1 – 1  $\mu\text{m}$ , como resultado de la reducción electroquímica del ión cromato. Las películas basadas en óxidos de cromo se introdujeron desde 1920 cuando se desarrolló el proceso del zinc; hoy en día es el proceso de recubrimiento más usado para aluminio, zinc y cadmio en tratamiento ácido (pH 1-2), basado en una solución que contiene  $\text{Cr}^{6+}$  en forma de cromato, dicromato o bien, ácido crómico. Para el tratamiento de aluminio la solución también debe contener iones fluoruro, los cuales tienen la función de reemplazar la capa de óxidos original.

Uno de los beneficios del cromatizado es que la capa de la mezcla de óxidos de cromo/metal sobre el sustrato proporciona una mejor resistencia a la corrosión que la capa de óxidos metálicos por sí sola. Además de que los iones cromato atrapados en la película proporcionan una protección adicional contra la corrosión.

Otra propiedad del recubrimiento es que pueden mejorar la adherencia de algunas pinturas, esto probablemente debido a que la estructura de la película formada proporciona más sitios de anclaje para las pinturas. El color de la película depende del sustrato metálico y varía desde el amarillo pálido hasta el dorado, café oscuro o negro. Desde que el uso de cromatos se sugirió en 1907 como inhibidores en pigmentos y pinturas, son los inhibidores más comunes en los mismos [5]. Aunque son baratos y efectivos, los cromatos son reconocidos como altamente tóxicos y carcinogénicos (US Public Health Service 1989) y su uso y disposición se ha restringido [3][21]. Actualmente se ha buscado métodos de cromatizado con  $\text{Cr}^{3+}$  y no con  $\text{Cr}^{6+}$ .

Es por eso que desde hace algunos años se han investigado Inhibidores alternos “*amigables*” con el medio ambiente como los molibdatos, inhibidores inorgánicos como los fosfatos, mezclas de fosfatos, boratos y silicatos y surfactantes como los sulfonatos

han sido usados en lugar de los cromatos. Incluso un nuevo tipo de recubrimiento basado en el uso de tierras raras.

### 2.3.4 Inhibición de la corrosión con películas de tierras raras

Los lantánidos o tierras raras son los catorce elementos subsecuentes al Lantano (La) en la tabla periódica. En ellos, los electrones 4f se añaden sucesivamente a la configuración del La. El término lantánido incluye al propio lantano, ya que este elemento es el prototipo de los 14 siguientes. Estos elementos son muy electronegativos y el potencial  $M^{3+}/M$  varía entre  $-2.25$  V(Lu) y  $-2.52$  V(La) (ENH) [22] como lo muestra la tabla 3. La química es fundamentalmente iónica y concerniente al estado de oxidación  $M^{3+}$ [23][24].

*Tabla 3.- Potenciales formales de media reacción de algunas tierras raras*

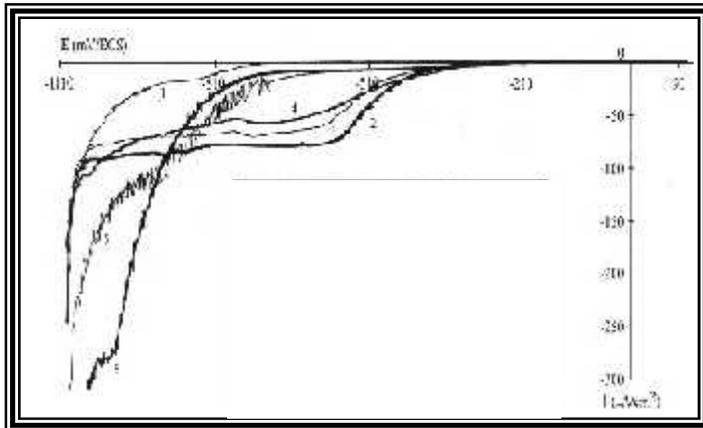
Tierra rara	Media reacción	$E_0$ (25°C)
Lantano	$La^{3+} + 3e = La$	-2.52
Cerio	$Ce^{3+} + 3e = Ce$	-2.48
Prasedonio	$Pr^{3+} + 3e = Pr$	-2.47
Neodimio	$Nd^{3+} + 3e = Nd$	-2.44
Samario	$Sm^{3+} + 3e = Sm$	-2.41
Disprosio	$Dy^{3+} + 3e = Dy$	-2.35

Desde hace algunos años Hinton y Arnott [7][8][9] han introducido un nuevo tipo de recubrimientos basados en el uso de sales de tierras raras o lantánidos como inhibidores de corrosión en aleaciones de Aluminio. Además se ha encontrado que las sales de tierras raras son efectivos inhibidores para la protección de aleaciones de acero, zinc y cobre. Previniendo así varios tipos de corrosión que incluyen la general, la corrosión galvanica, corrosión en resquicio y corrosión por fatiga [25][26][27].

Los cationes de algunas tierras raras, como el Cerio, en las condiciones adecuadas forman una película de oxido/hidróxido sobre el sustrato, que aparentemente proporciona mayor resistencia a la corrosión que la capa de óxidos metálicos formada naturalmente sobre el metal [28][29].

El mecanismo de inhibición de película de tierras raras implica obstaculizar los sitios activos para que se lleve a cabo la reducción de  $O_2$ , como lo han demostrado R. Ortega et al [30], usando acero 430 como sustrato y diversas concentraciones de  $Sm^{3+}$  cuyas curvas de polarización de muestran en la figura 2.9 Es notable la diferencia en la densidad de corriente para reducción de oxígeno existente cuando están presentes los

caciones de samario. Además se puede observar un pico debido a la presencia de Sm a  $-0.81$  mV (ECS) en la curva 1 obtenida en ausencia de  $O_2$ . La naturaleza electroquímica de la reacción no es clara debido a que el Sm no presenta actividad electroquímica, considerando los diagramas de Pourbaix del samario.



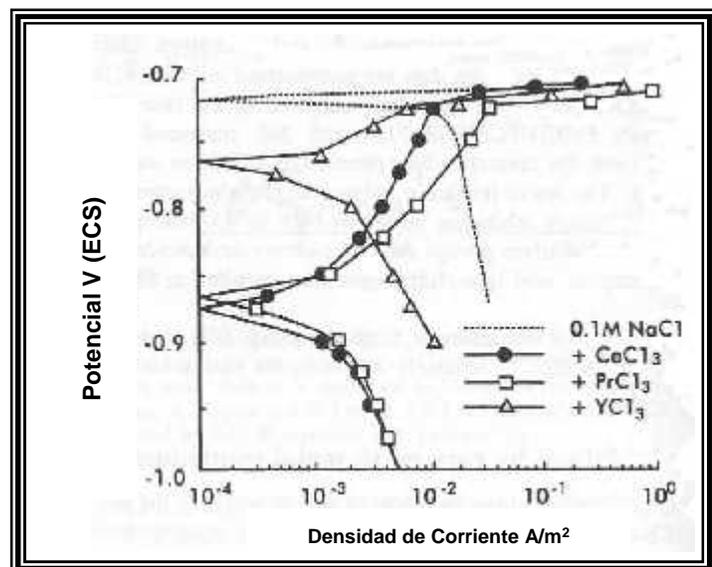
**Figura 2.9.-** Curvas de polarización obtenidas en acero inoxidable 430 en solución 35 g/L a varias concentraciones de samario

- 1)  $N_2$  sat, Sm (III)  $10^{-3}$  M,
- 2)  $O_2$  sat,
- 3)  $O_2$  sat, Sm(III)  $10^{-4}$  M
- 4)  $O_2$  sat, Sm(III)  $10^{-3}$  M
- 5)  $O_2$  sat, Sm(III)  $5 \times 10^{-3}$  M
- 6)  $O_2$  sat, Sm(III)  $10^{-2}$  M

(Fuente: ref. 30)

Se ha demostrado que esta película tiene un comportamiento catódico, un ejemplo de ello son los experimentos realizados por Hinton [27], quien mediante curvas de polarización estudia el comportamiento de varios cloruros de tierras raras (Ce, Pr, Y) a una concentración de 100 ppm sobre Aluminio 7075. En la figura 2.10 se observa claramente un desplazamiento hacia sitios más negativos del potencial de corrosión, con la presencia de cationes de tierras raras.

**Figura 2.10.-** Curvas de polarización para Al 7075 in 0.1M NaCl, y 0.1 M NaCl con 100 ppm de varios cloruros de tierras raras. (Fuente: ref. 27) (NACE)



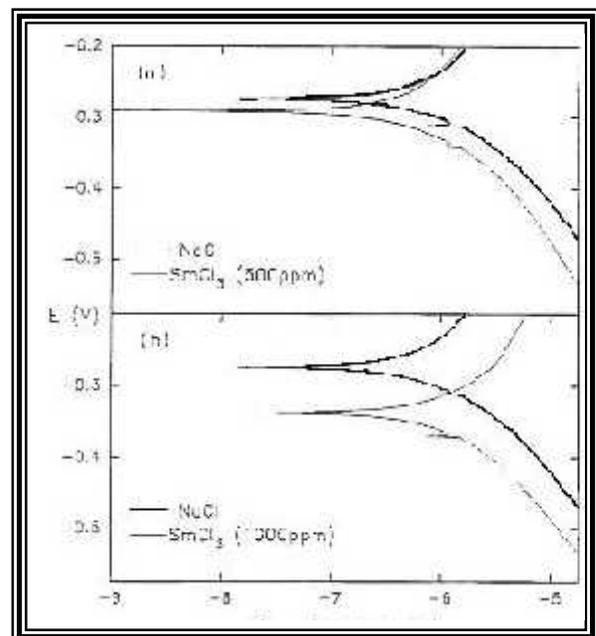
Así mismo las densidades de corriente más bajas en la rama catódica indican una disminución en la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno en uno o dos órdenes de magnitud. Resultando menor en tanto más catódico sea el potencial.

Otros autores han reportado resultados similares sobre el comportamiento catódico de los recubrimientos formados por tierras raras [8][26][27], por ejemplo cuando se usa Ce en acero [31] a temperaturas elevadas (95°C), se observa la disminución significativa en la corriente de reducción del oxígeno. O bien, a la misma temperatura para muestras de aluminio tratadas por inmersión el Ce [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/CeCl<sub>3</sub>] en combinación con otros inhibidores como el molibdeno, presenta una disminución en las densidades de corriente de pasivación de tres ordenes de magnitud con relación a las que presenta el molibdeno únicamente [25]. Esto habla de que se puede combinar con otros inhibidores para mejorar sustancialmente su eficiencia, inclusive cuando se incluyen cationes de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> en el procesos de pasivación del acero inoxidable AISI 304L se incrementan las propiedades protectoras de la capa pasiva [32]. Sin embargo, las propiedades inhibitoras dependen del lantánido usado, por ejemplo Hong Shih et al. [33], reporta que para Al6061 la resistencia a la corrosión producida por cloruros de Ce, Nd, Pr, e Y, decrece de acuerdo al siguiente orden:



Los estudios realizados usando cationes de Samario, han demostrado de igual forma un comportamiento catódico como inhibidor [34][35]. En la figura 2.11 se puede apreciar este comportamiento, además de la disminución de la densidad de corriente para la rama catódica, así mismo el efecto que tiene la concentración de SmCl<sub>3</sub> sobre AISI 434 SS tratado por inmersión en solución 3.5% NaCl.

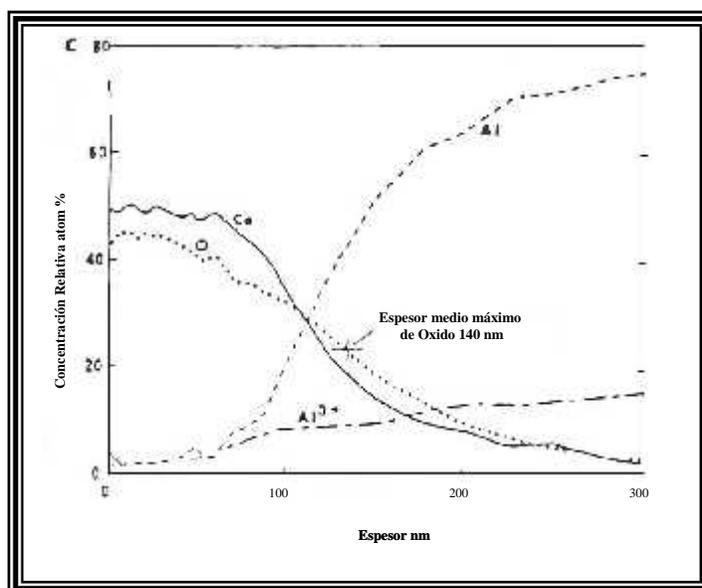
**Figura 2.11.-** Curvas de polarización para AISI 540 tratadas por inmersión en solución de NaCl 3.5% sin y con a) 500 ppm SmCl<sub>3</sub> b) 1000 ppm SmCl<sub>3</sub>. (Fuente: ref. 34)



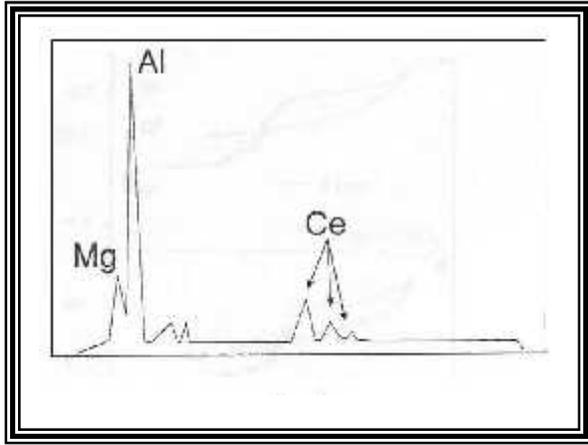
### 2.3.4.1 Características del depósito o película

La topografía y estructura de los inhibidores de corrosión formados sobre aluminio, zinc y acero, expuestos a soluciones que contiene tierras raras es compleja. Pero entre las características comunes que tienen las tierras raras como inhibidores de corrosión, se encuentra la formación de una película de partículas finas, con un espesor que oscila entre los 100 y 500 nm de espesor. Las diferencias en el espesor se deben en gran parte al tiempo de exposición de los sustratos en soluciones que contienen cationes de tierras raras. La capa o película resultante está conformada típicamente por una mezcla de óxido hidratado e hidróxidos de tierras raras y el sustrato metálico [36]. Con la ayuda de los perfiles de profundidad Auger (Figura 2.12) realizado sobre aluminio se puede determinar la composición de la capa superficial, así como su profundidad. En la figura se denota la presencia de Cerio y Oxígeno, además de  $Al^{3+}$  por lo que se concluye la formación de una película óxidos de Ce y Al.

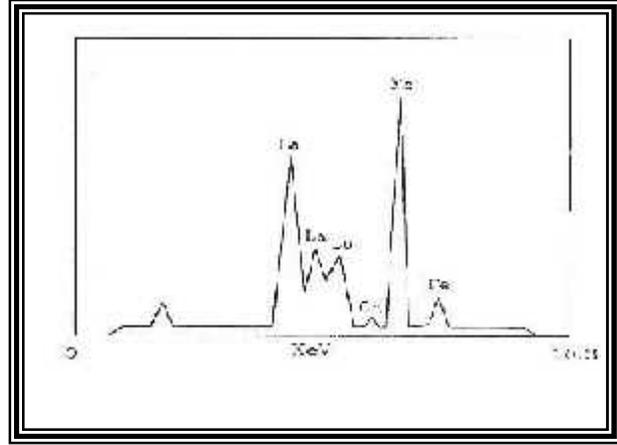
**Figura 2.12.**-Perfiles de profundidad Auger de concentración atómica vs profundidad después de exponer AL7075 por 20 días en 0.1 M de NaCl + 100 ppm de  $CeCl_3$ . (Fuente: ref. 8)



Por otro lado los espectros de microanálisis (EDS) confirman rotundamente la incorporación del lantánido en la película protectora sobre aleación manganeso-aluminio tratada con Ce [35] (Ver figura 2.13) y de acero AISI 434 tratada con lantano Figura 2.14 [34]. En ambos espectros observan los tres picos característicos de las tierras raras empleadas.



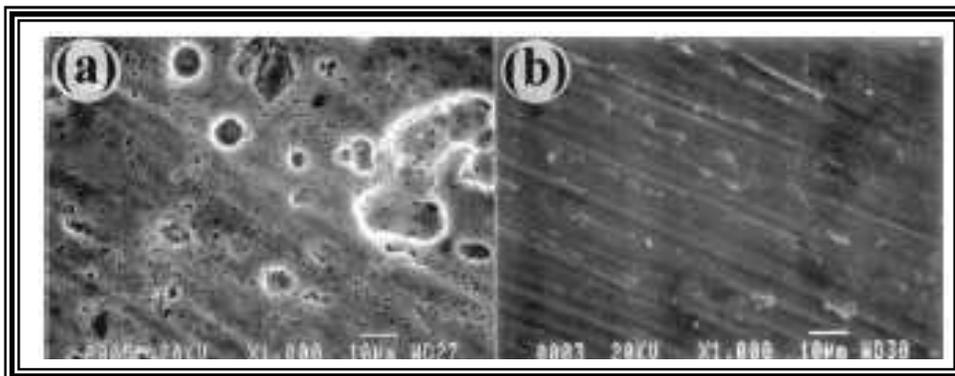
**Figura 2.13.-** Espectro EDS de una muestra de Al-Mg después de 30 días de inmersión en solución de NaCl 3.5% + 500 ppm de CeCl<sub>3</sub>. (Fuente: ref. 35)



**Figura 2.14.-** Espectro EDX de una muestra de Acero AISI 434 S después de 6 días de inmersión en solución de NaCl 3.5% + 100 ppm de LaCl<sub>3</sub>. (Fuente: ref. 34)

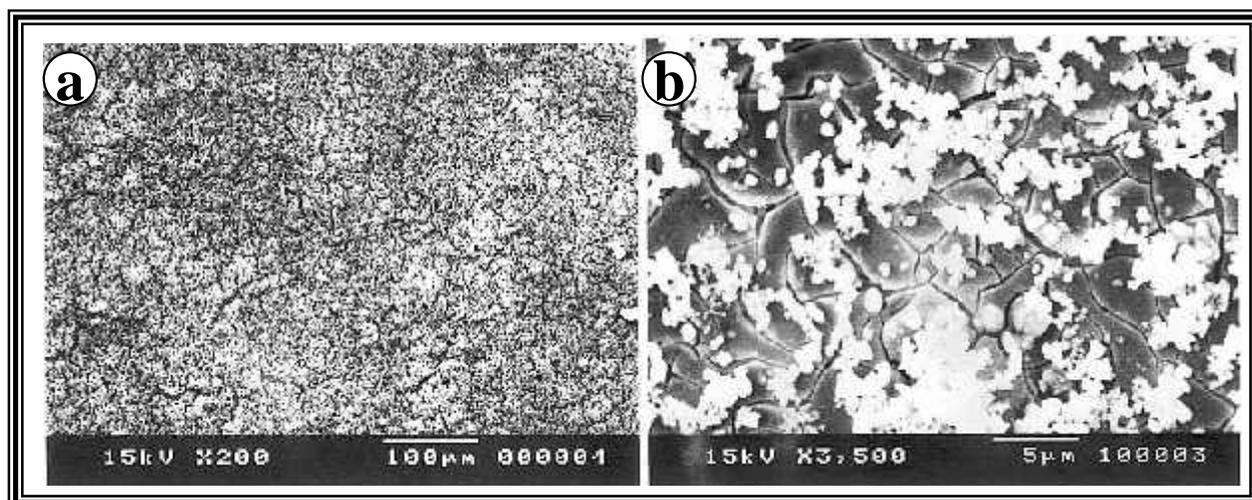
Hinton <sup>[36]</sup> refiere que la capa formada sobre la superficie de Al 7075 y Zn varía de un color amarillo pálido transparente hasta un amarillo oscuro, dependiendo del tiempo de inmersión siendo el primero para el menor tiempo. Esta película es llamada película de fondo, sobre la cual se encuentran adheridas “partículas” de más de 100 μm. Los estudios de EDS revelan que estas partículas cristalinas contienen elementos de cerio, y no elementos del sustrato. A toda la formación en conjunto le denominan “*película superficial*”.

El examen con Microscopio de Barrido Electrónico sobre esta película revela la presencia de agrietamientos relacionados con el crecimiento del depósito y de picaduras y que estos agrietamientos aumentan con el tiempo de inmersión. En tanto que los trabajos de Botana <sup>[34]</sup> y colaboradores revelan la formación de una película superficial uniforme cuando se encuentra presente el Ce como inhibidor, después de 30 días de inmersión, formada sobre AA5083, en contraposición con una muestra sin inhibidor sometida al mismo tratamiento <sup>[37]</sup>(Figura 2.15).



**Figura 2.15.-** Imágenes SEM de la superficie de muestras de AA5083 expuestas a a) Solución 3.5% de NaCl; y b) Solución 3.5% NaCl + CeCl<sub>3</sub> 500 ppm; ambas durante 30 días. (Fuente: ref. 37)

Cuando se usa Sm como inhibidor se obtiene una película superficial con similares características. Los estudios SEM revelan la topografía de esta película formada sobre acero por inmersión en solución con cationes de  $\text{Sm}^{3+}$  [38](Figura 2.16).



**Figura 2.16.-** Imágenes SEM de la superficie de una muestra de Acero 1018 expuesta por inmersión en una solución 10mM de  $\text{Sm}(\text{PO}_4)_3$  durante 6 días, a) 200 aumentos b) 3500 aumentos. (Fuente: ref. 38)

#### 2.3.4.2 Mecanismo de formación de la película

Algunos autores [7][8][9][26] han propuesto que un mecanismo catódico es el responsable para la formación de óxidos de tierras raras sobre la superficie del metal. Este mecanismo requiere la activación de muchas celdas electroquímicas, dispersas a través de toda la superficie del metal. En estos sitios ocurren simultáneamente una de las reacciones que involucra la corrosión; una anódica y una catódica. El proceso catódico genera condiciones alcalinas cerca de la superficie del metal como consecuencia de las reacciones de reducción de oxígeno o evolución de hidrógeno, provocando así una precipitación localizada de óxidos de tierras raras hidratados con la consiguiente formación de la película. Para que la formación y crecimiento de la película pueda ocurrir debe existir alguna forma de corrosión. Los altos niveles de corrosión localizada pueden ser asociados a un proceso catódico para la formación de la película, actuando simultáneamente con un proceso anódico de disolución del metal que ocurre en las grietas de la película.

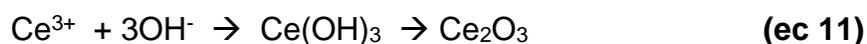
En el perfil de profundidad Auger (Figura 2.12) realizado en Al tratado por inmersión durante 20 días en una solución  $\text{NaCl}$  0.1 + 100 ppm  $\text{CeCl}_3$ , se observa que la presencia de óxido de cerio reemplaza gradualmente la capa de óxido de Al natural.

Así mismo, los experimentos de polarización identifican a la reacción de reducción de oxígeno como la que controla la velocidad de reacción, ya que el  $E_{\text{corr}}$  se vuelve más negativo con la presencia de Cerio. La rama catódica es la que corresponde a la reacción:

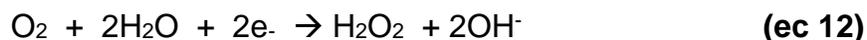


La formación de la película de óxidos de cerio tiene una marcada influencia en la disminución de la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno, ya que se crea una barrera en los sitios catódicos que no permite el suministro de oxígeno o electrones para llevar a cabo esta reacción [8].

Basados en la polarización electroquímica y en los datos de análisis de superficie disponibles, es posible suponer el siguiente mecanismo para la inhibición por óxidos metálicos de cerio sobre hierro[3].



Sin embargo, en algunas superficies como el Oro, donde la reducción del oxígeno es predominantemente vía dos electrones [39], el Ce(III) es oxidado por el peróxido de hidrógeno produciendo un hidróxido de Ce(IV). Como el pH se incrementa como resultado de las reacciones en el electrodo, el hidróxido de Ce(IV) en la interfase reacciona con  $OH^-$  y precipita en la superficie del electrodo predominantemente en forma de  $CeO_2$ . El proceso se describe en las siguientes reacciones [26][40].



Entonces la reacción global vía 2 electrones sobre oro es:



Feng-Bin et al <sup>[41]</sup>, estudiaron este proceso que involucra la vía de 2 electrones sobre oro polarizado a  $-850$  mV (ECS) *in-situ* por medio de microscopía de fuerza atómica. Demostraron que durante la polarización, las especies de cerio, principalmente óxidos, son inicialmente producidos en cantidades abundantes en forma de un gel transitorio en toda la superficie catódica. Y que la verdadera deposición de la película sólida procede a través de un proceso de nucleación, es decir, mediante la formación de unidades cristalinas microscópicas sobre la superficie, seguida por un crecimiento sobre las partículas sólidas formadas.

#### **2.3.4.3 Electrodeposición catódica de películas de compuestos de tierras raras**

Hinton et al (1986) han investigado el uso de la electrodeposición con la finalidad de reducir el tiempo requerido para producir una película de óxido de cerio. Como ya se ha planteado, estas películas se forman por un mecanismo catódico de deposición. Supusieron además, que la polarización catódica de aluminio, puede acelerar la deposición de las películas de óxido. De este modo por polarización galvanostática, en una solución con 1000 ppm de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a una densidad de corriente de entre  $0.1 \text{ Am}^{-2}$  y  $2.8 \text{ Am}^{-2}$  durante 30 minutos, estas películas se produjeron en sustratos de aluminio 7075. Se encontró que las capas formadas contienen una mezcla de óxidos de Ce y aluminio con un espesor de alrededor de 150 nm. Si bien, estas capas proporcionan una protección del sustrato cuando se sumerge en una solución 0.1 M de NaCl, eventualmente fallan por causa de la formación de pequeños defectos hemisféricos en la película. Se puede pensar que, estos defectos están asociados con la precipitación de óxidos de tierras raras sobre la superficie atrapando burbujas de hidrógeno, lo cual ocurre simultáneamente en toda la superficie. Esto persiste aún cuando las muestras son polarizadas a bajas densidades de corriente <sup>[5][6]</sup>.

En 1987 Hinton et al, produjeron exitosamente en un periodo de tiempo de 2 a 3 minutos una película de Óxido de Cerio sobre Aluminio 7075, por electrodeposición a altos potenciales DC (40-50 V). Los electrolitos usados fueron solventes orgánicos como el butoxietanol con una concentración de 10,000 ppm de  $\text{CeCl}_3$ . El análisis XPS muestra que las películas consisten en una mezcla de óxidos de Cerio y aluminio con un espesor de alrededor de 300 nm. Los estudios de polarización muestran que estas películas pueden proporcionar buena resistencia a la corrosión en soluciones de NaCl. Estos resultados indican que las películas tienen un marcado efecto en la cinética de la

reacción catódica. Al incrementar el tiempo de tratamiento, la rama catódica se desplaza a densidades de corriente más bajas, indicando que la velocidad de reducción de oxígeno ha sido disminuida. Esto tiene el efecto de mover el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) lejos del potencial de picado ( $E_{pit}$ ) dentro de la región pasiva del aluminio en esta solución. Los resultados del “gap” entre el  $E_{corr}$  y  $E_{pit}$  es de al menos 250 mV después de una aplicación de 120 segundos.

Los datos de corrosión obtenidos por pérdida de peso después de la inmersión de las muestras de aluminio 7075 en una solución 0.1 M de NaCl durante 3 semanas indican que cuando se somete la muestra a un tratamiento de 150 segundos, se puede obtener una reducción en la velocidad de corrosión en un factor de 10. Con tratamientos más largos, el desempeño de la película no es bueno. Esto se atribuye a un engrosamiento de la película asociado con agrietamientos y astillamientos de la misma. Sin embargo estas películas son efectivas para la protección de la superficie de aluminio de la corrosión [21].

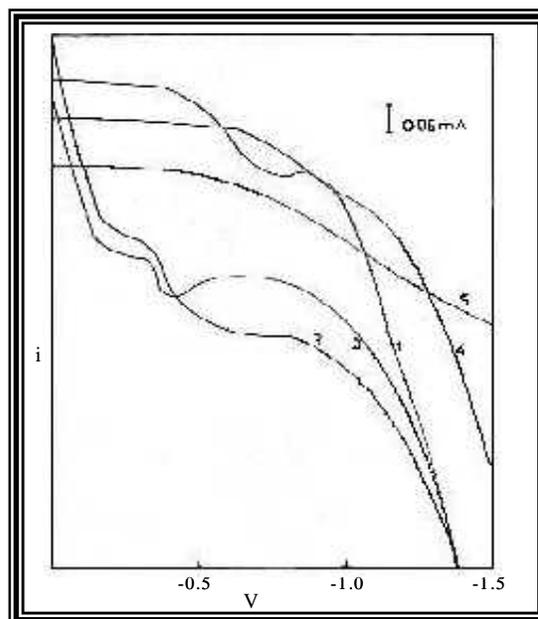
Kumbhar et al [42] han realizado estudios de electrodeposición de Disprosio en distintos medios no acuosos, y usando diferentes sustratos metálicos. Ellos obtuvieron las curvas que se muestran en la Figura 2.17 a partir de la polarización de los sustratos (vidrio conductor, titanio, latón, cobre y acero inoxidable) en un medio de DMF con una concentración de  $Dy(NO_3)_3$  de 50 mM. A partir de los resultados obtenidos en estas curvas se pudo estimar el potencial de deposición para cada uno de los sustratos mostrado en la tabla; la deposición se llevo a cabo imponiendo el potencial indicado para cada sustrato durante 40 minutos.

**Tabla 4.-** Potenciales de polarización en DMF + 50 mM de  $Dy(NO_3)_3$

Baño	50 mM $Dy(NO_3)_3$ + DMF	
	Sustrato	Potencial
	Vidrio (ITO)	-0.685
	Titanio	-1.120
	Latón	-1.050
	Cobre	-1.060
	Acero inoxidable	-1.037
Depósito	Grueso, homogéneo, amarillo-grisáceo, adhesivo	

**Tabla 4.-** Potenciales de polarización en DMF + 50

**Figura 2.17.-** Curvas de polarización para un baño de DMF + 50 mM de  $Dy(NO_3)_3$  sobre diferentes sustratos, velocidad de barrido 50 mV/seg (1-acero inoxidable, 2-cobre, 3-latón, 4-titanio, 5-vidrio ITO). (Fuente: ref. 42)



Los depósitos así formados son lisos y homogéneos y de color amarillo grisáceo. El estudio de la variable temperatura sobre los depósitos arroja como resultado que entre 25 y 50°C son aceptables, mayores de 50 °C son azulosos, con tendencia a pulverizarse y no homogéneos, pero las condiciones óptimas de temperatura se encuentran en el intervalo de 25 a 35°C [42].

#### 2.3.4.4 Aplicaciones de sales de tierras raras como inhibidores de corrosión

A partir de toda la evidencia obtenida a través de los estudios realizados sobre las tierras raras y su efectivo desempeño como inhibidor de sustratos como aluminio, acero, zinc y cobre, es posible pensar que tienen un considerable potencial para ser considerados como una buena alternativa para aplicaciones de diversos sectores industriales. Se resumen a continuación algunas de las posibles aplicaciones prácticas de las tierras raras en la inhibición de la corrosión en situaciones industriales, que se ya se han estudiado con resultados prometedores en este aspecto [3][8].

Inhibidor	Aplicación
Sales metálicas de tierras raras	Industria de aviación. Efectivo en corrosión por picaduras, corrosión por fatiga, corrosión stress, corrosión por agrietamiento usando las sales de tierras raras en el agua de lavado de las aeronaves. Su disposición final es segura para el ambiente. Sistemas de recirculación de agua
Oxido de cerio	Recubrimientos de oxido de Cerio sobre aleaciones de aluminio
Recubrimientos de óxidos de otras tierras raras	Recubrimientos sobre aleaciones de aluminio.
Otros compuestos de tierras raras	Pigmentos inhibidores en pinturas. Silica, alumina, oxido de hierro con tierras raras adsorbidas, y pinturas basadas en resinas.

*Tabla 5.- Algunos usos y aplicaciones sugeridos para tierras raras como inhibidores de corrosión*

## 2.4 Electroquímica de las reacciones catódicas de Hidrógeno y Oxígeno

### 2.4.1 Reacción de evolución de hidrógeno

Esta es una reacción muy importante en la tecnología de electroquímica, en algunas circunstancias es deseable un bajo sobrepotencial para esta reacción, y en otras la inhibición de la evolución de H<sub>2</sub> es esencial. En el primer caso, ya que la evolución de hidrógeno es una reacción catódica en la electrolisis del agua, se han desarrollado

procesos en los que se aprovechan los bajos sobre potenciales que puede tener esta reacción, como por ejemplo en la manufactura del cloro y otras síntesis que se llevan a cabo en el ánodo.

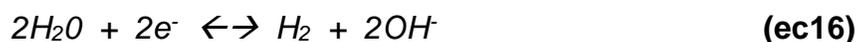
En contra parte, esta reacción compite con la deposición de metales y otros muchos procesos de síntesis catódica. La evolución de hidrógeno es en muchos casos, también es uno de los determinantes de la velocidad de corrosión de metales en donde la oxidación del metal es importante, por ejemplo en algunas celdas de combustible <sup>[43]</sup>.

Estudios experimentales muestran que en las pendientes de Tafel para la evolución de hidrógeno, el orden de la reacción con respecto al protón así como la densidad de corriente varían con el material del cátodo. Tal comportamiento es apropiado solo para un mecanismo multipaso y el concepto de un átomo de hidrógeno adsorbido intermedio es la consecuencia de las investigaciones cinéticas.

En solución ácida, la reacción de evolución de hidrógeno es:



y en solución neutral o alcalina obedece a :



Es necesario recordar que el par  $H^+/H_2$  es la posición central en termodinámica, por convención el potencial de equilibrio del par  $H^+/H_2$  en 1 mol  $dm^{-3}$  de solución ácida debe ser cero.

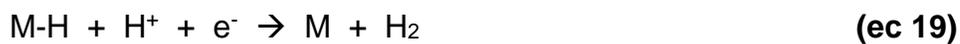
Los átomos de hidrógeno adsorbidos se forman en la reacción



Donde M es un sitio de la superficie del cátodo. Frecuentemente, se considera que se trata de un metal, pero igualmente puede ser considerado como un sitio intersticial. La formación de las especies adsorbidas cambia la energía libre para la reducción de un protón a un valor igual a la energía libre de adsorción de un átomo de hidrógeno. Además, la estabilización del producto de la transferencia de electrones debe hacer que la reducción ocurra más fácilmente y entonces el potencial de equilibrio para la reacción de la (ec 13) será positivo con respecto a la reacción de la (ec 5), por lo tanto

$-\Delta G_{\text{ADS}}/F$  ( $\Delta G_{\text{ADS}}$  es, por supuesto, una cantidad negativa). Se puede notar que la energía libre de adsorción de átomos de hidrógeno dependerá mucho de la elección del material del electrodo y también de la morfología local de la superficie del electrodo. La distribución de los sitios sobre la superficie influyen todas las propiedades catalíticas del electrodo [43].

Desde el punto de vista de la evolución de hidrógeno, estas son las reacciones adicionales para la conversión de protones a hidrógeno gaseoso, esto es posible por la presencia del intermediario adsorbido, lo cual es importante. Si cada vía tiene una baja energía de activación, la evolución de hidrógeno será catalizada. Las dos reacciones de adsorción de átomos de hidrógeno que ampliamente se consideran [44].



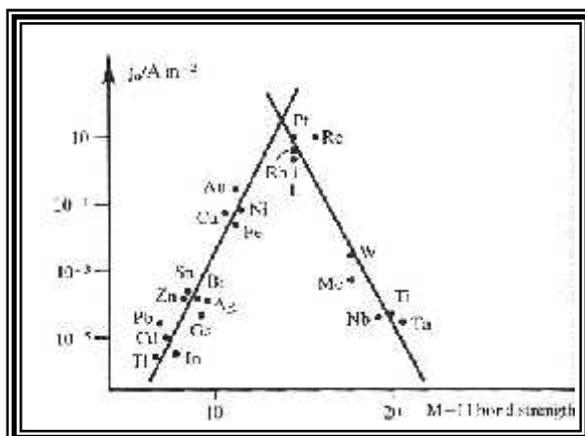
Claramente, sobre cualquier superficie, ellas competirán; la reacción más rápida será la que domine. El material del cátodo determina las velocidades relativas de las dos reacciones. Sin embargo, el material del electrodo determina ambos mecanismos de la evolución de hidrógeno y su velocidad [45][78]. Como se aprecia en la figura 2.18, el platino es el mejor catalizador de esta reacción.

Entonces los dos mecanismos a considerar son [44]:

(I)



(II)



**Figura 2.18.-** Variación de las densidades de corriente de intercambio para la reacción de evolución de hidrógeno sobre varios metales como función de la energía libre de adsorción de hidrógeno sobre el metal. (Fuente: ref. 45)

En cada mecanismo, la primera o la segunda reacción puede ser el paso determinante. Además, se puede ver que ambos mecanismos requieren ambas, formación y la división del enlace M-H. Entonces, mientras un cambio en el material del electrodo para incrementar la energía libre de adsorción tenderá a aumentar la velocidad del paso (A), esto causará que el paso siguiente (B) o (C) sea retardado. Como resultado, se puede esperar que la mayor velocidad de evolución de hidrógeno ocurre en metales en donde M-H es de un enlace intermedio fuerte y hay un significativo número, aunque no una monocapa de átomos de hidrógeno cubriendo la superficie.

#### 2.4.2 Reacción de reducción de oxígeno

El Oxígeno tiene gran importancia a nivel industrial, ya sea en forma pura o bien, el que contiene al aire. Una de sus desventajas es la promoción de la corrosión metálica actuando como un depolarizador catódico, que acelera la velocidad de corrosión.

Los datos experimentales obtenidos por varios investigadores no siempre coinciden, debido al pretratamiento de las superficies, cambios dependientes del tiempo en las superficies, impurezas y otros factores. La cinética y mecanismo para la reacción de reducción de oxígeno son función de varios factores durante la experimentación, incluyendo el tipo de material de electrodo (cátodo) y el electrolito.

La reducción de oxígeno en soluciones acuosas puede seguir dos vías globales <sup>[46]</sup>.

##### A) Mecanismo directo Vía 4 electrones

Soluciones alcalinas:

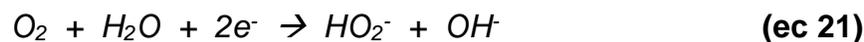


Soluciones ácidas:

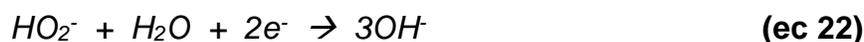


##### B) Mecanismo Vía Peroxido de Hidrógeno

Soluciones alcalinas:



Seguida por su reacción de reducción:



O la reacción de descomposición:



Soluciones ácidas:



Seguida por:



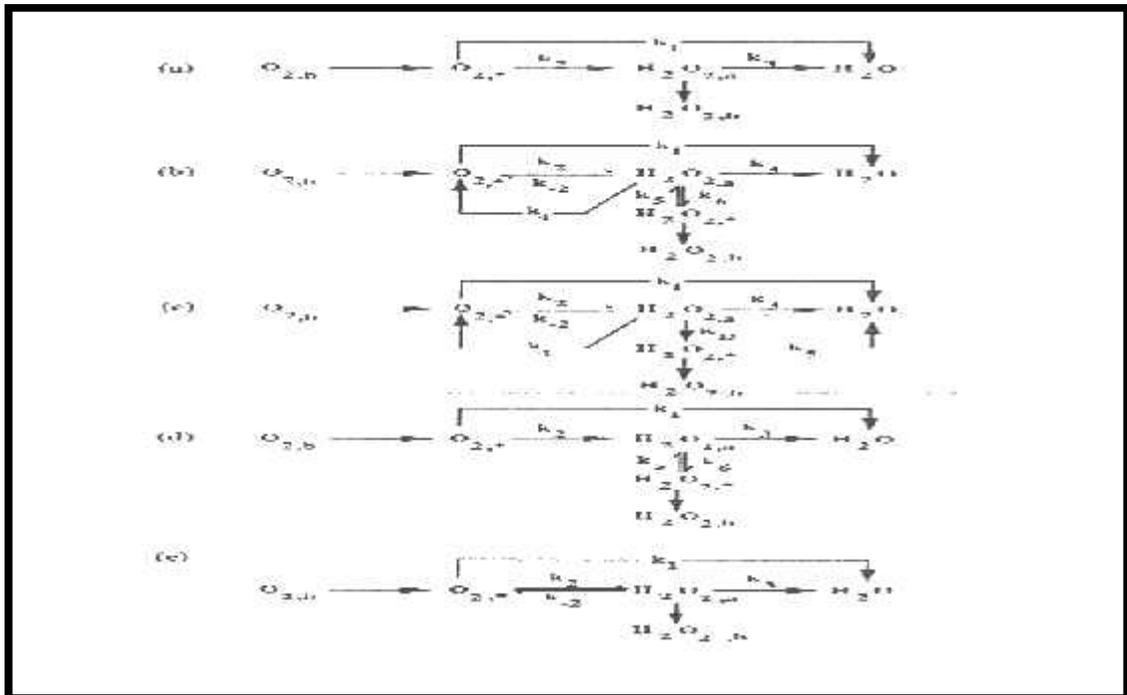
O bien por la reacción:



Cabe mencionar que la vía directa de 4 electrones implica una secuencia de pasos en los cuales el  $O_2$  es reducido a  $OH^-$  o a agua. Pudiendo involucrar peróxido adsorbido como intermediario, pero estas especies no conducen a peróxido en la solución.

El material del electrodo también es importante para que la reacción siga uno u otro camino. Para que pueda predominar la reacción del primer camino, se necesitan cátodos de metales nobles (Pt, Pd, Ag), óxidos metálicos (perovskitas) y algunos metales de transición microcristalinos. En tanto que, sobre electrodos de mercurio, grafito y la mayoría de los tipos de carbón el camino que prevalece es por medio del peróxido de hidrógeno [46].

Se han propuesto, modelos que representan estas reacciones como los que se presentan en la figura 2.19. Estos modelos corresponden a Damjanovic y colaboradores, Wroblowa y colaboradores, Appleby and Sabih, Zurilla y colaboradores, Bagotskii y colaboradores [47].



**Figura 2.19.-** Modelos para reducción de Oxígeno en medio acuoso. Damjanovic et al, b) Wroblowa et al, c) Appleby and Sabih, d) Zurilla et al, e) Bagotskii et al. (Fuente: ref. 47)

## CAPITULO 3

### Desarrollo experimental

#### 3.1 Introducción

En la presente sección se describe la metodología seguida en la parte experimental de esta investigación. Cabe hacer mención que los electrodos empleados recibieron un pretratamiento como se indica en la sección de anexos, a menos que se especifique lo contrario y todas las pruebas se realizaron por triplicado.

#### 3.2 Mecanismos propuestos

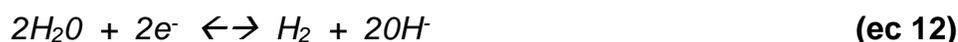
De acuerdo con Mansfeld y Hinton <sup>[7][8][9]</sup> la deposición de óxidos e hidróxidos de cerio y otras tierras raras sobre una superficie metálica se lleva a cabo en sitios catódicos durante el proceso de la corrosión, así mismo se ha probado que las sales de tierras raras son un inhibidor de la corrosión.

Como se vio anteriormente las reacciones posibles sobre los sitios catódicos en un medio acuoso son las siguientes <sup>[43][46]</sup>:

En solución ácida, la reacción de evolución de hidrógeno es:



y en solución neutral o alcalina es :



Así mismo se tiene la reacción de reducción de oxígeno:



Como se puede notar a pH neutro o alcalino se llevan a cabo ambas reacciones (reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno) que producen iones hidroxilo, los cuales causan un cambio en el pH en la interfase metal-solución. El aumento en la concentración de los OH<sup>-</sup> es lo que suponemos hace posible que los cationes de tierras raras (samario en este caso) reaccionen para formar hidróxidos y posteriormente óxidos hidratados de samario.

De manera más específica, en la figura 3.1 se representa el mecanismo propuesto para la deposición de samario **A)** cuando se reduce el oxígeno. Los  $\text{OH}^-$  producidos en la reacción se combinan con el ion  $\text{Sm}^{3+}$  para formar hidróxidos e óxidos hidratados de samario, que se precipitan uniformemente sobre la superficie del electrodo formando una película protectora; **B)** cuando tiene lugar la evolución de hidrógeno sin la presencia de oxígeno, se generan  $\text{OH}^-$  que se combinan de manera similar a la anterior, la película formada a partir de estos potenciales, sin embargo, posee algunas diferencias. En estos casos se sugiere que las burbujas de  $\text{H}_2$  adsorbidas en algunos sitios del electrodo bloquean estos sitios activos y consecuentemente la película así formada no será completamente uniforme, si no que, por el contrario se formará una película porosa y **C)** cuando las contribuciones para la formación  $\text{OH}^-$  de ambas reacciones están presentes, por lo que el depósito debe ser más voluminoso aunque como en el caso anterior, las burbujas de  $\text{H}_2$  adsorbidas sobre el electrodo ocasionarán una película porosa. Y finalmente **D)** cuando no sucede ninguna reacción generadora de iones  $\text{OH}^-$ , no se realiza la producción de las especies que precipitan sobre la superficie del electrodo, por lo tanto el electrodo permanece desnudo.

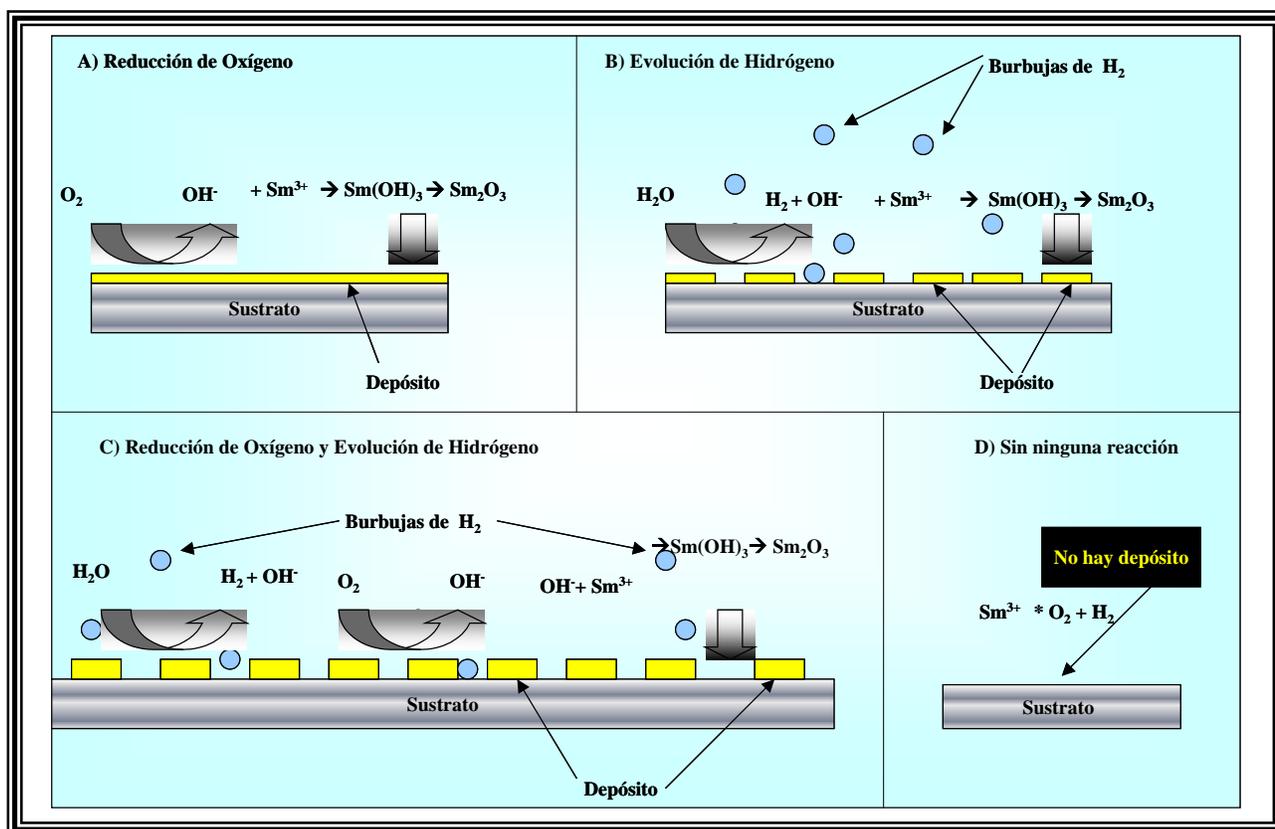


Figura 3.1 Mecanismos propuestos para la formación de la película de Samario, a partir de : A) Reducción de  $\text{O}_2$  B) Evolución de  $\text{H}_2$ , C) Reducción de  $\text{O}_2$  y Evolución de  $\text{H}_2$  simultáneamente D) sin reacción generadora de  $\text{OH}^-$ .

Estas reacciones conforman la parte medular de este trabajo, puesto que, cada una de ellas puntualiza las condiciones para la obtención de una película con características específicas. Y todas ellas en conjunto representan el mecanismo global que se ha propuesto en la hipótesis de esta investigación, las cuales fueron inducidas al aplicar un potencial catódico sobre cada sustrato como se verá a continuación.

### **3.3 Estudio con sustrato de Pt**

#### **3.3.1 Estudio voltamperometrico**

##### **3.3.1.1 Efecto del $\text{Sm}^{3+}$ en la evolución de Hidrógeno sobre platino**

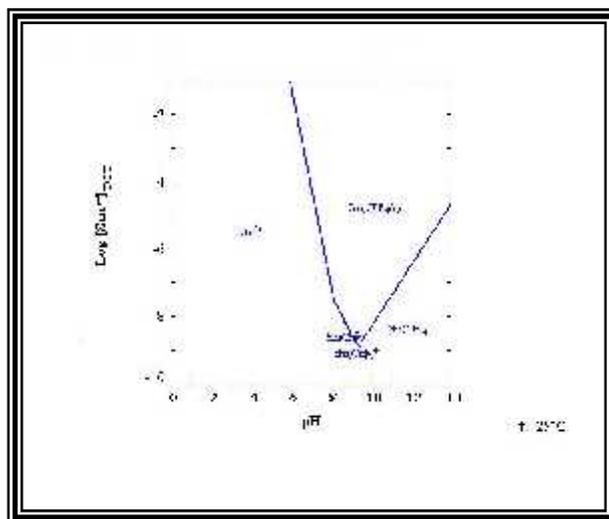
El primer paso para la comprobación de nuestra hipótesis fue implementar una serie de voltametrías cíclicas, en las cuales el electrodo de trabajo se somete a un barrido de potencial en sentido catódico para observar el comportamiento del sistema en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de cationes de  $\text{Sm}^{3+}$  en la solución. Las concentraciones usadas son  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  y  $5 \times 10^{-3}$  M de  $\text{SmCl}_3$  en 0.6 M de NaCl como electrolito soporte. La ventana de potencial establecida (0.5 a  $-1$  V vs ECS) permite estudiar el efecto que tiene sobre la reacción de evolución de hidrógeno [48]. En todos los casos, los electrodos recibieron el pretratamiento que se indica en la figura All-1 de la sección de anexos.

##### **3.3.1.2 Determinación de condiciones para la formación de la película**

Con la finalidad de establecer los potenciales de polarización del electrodo para la formación de la película de samario, se llevaron a cabo una serie de voltametrías para determinar los potenciales de reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno. Estas reacciones son importantes pues ellas generan los  $\text{OH}^-$  necesarios para formar la película. Por ello dentro de la ventana de potencial se encuentran ambas reacciones.

En primera instancia se preparó una solución de NaCl 0.6 M + 10 mM  $\text{SmCl}_3$  cuyo pH sin modificar es de 5.8. Sin embargo, al considerar el diagrama de zonas de predominio (Figura 3.2) que nos indica que para un pH de 5.8 y una concentración de 10mM para el ion  $\text{Sm}^{3+}$ , la zona de predominio de especie  $\text{Sm}(\text{OH})_3 \downarrow$ , se encuentra a

apenas una diferencia de pH de aproximadamente 0.9, se consideró entonces, el uso de una solución a la cual se acondicionó el pH hasta un valor de 3 con HCl para disminuirlo, o NaOH para aumentarlo [50]. La solución a pH 3 con el mismo contenido de Sm nos permitirá comprobar que efectivamente el cambio de pH en la interfase solución-electrodo es la que promueve la formación de la película inhibidora de samario, como se explicará posteriormente en los experimentos de disco rotatorio.



**Figura 3.2.-** Diagrama de zonas de predominio para la especie Samario en solución acuosa de NaCl

Las voltametrías cíclicas realizadas en esta sección se llevaron a cabo en la **celda 1** con el arreglo descrito en Anexo I; bajo las condiciones que se resumen en la tabla 1, aplicando un barrido de potencial a 50 mv/s a partir del potencial de circuito abierto y en sentido catódico y hasta la evolución de H<sub>2</sub>. El gas de saturación de la solución se burbujeo durante 40 minutos y cada experimento se realizo bajo atmósfera del gas, ya sea O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>, según corresponda

	<b>Solución</b>	Sat	pH
Blanco 1	NaCl 0.6 M	N <sub>2</sub>	5.8
Blanco 2	NaCl 0.6 M	O <sub>2</sub>	5.8
Muestra 1	NaCl 0.6 M + 10 <sup>-3</sup> M SmCl <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	5.8
Blanco 1	NaCl 0.6 M	N <sub>2</sub>	3
Muestra 2	NaCl 0.6 M + 10 <sup>-3</sup> M SmCl <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	3

**Tabla 6.-**Condiciones experimentales para las voltametrías cíclicas sobre platino.

### 3.3.2 Deposición por polarización y Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) sobre platino

A partir de las voltametrías cíclicas anteriores se establecen los potenciales de polarización para el electrodo de platino, de esta forma y como se verá en la sección de resultados se puede deducir que a  $-200$  mV (SCE) ocurre la reacción de reducción de Oxígeno y que las reacciones que ocurren a  $-730$  y  $-785$  mV (ECS) son procesos de adsorción de Hidrógeno catalizada por la presencia de cationes de Samario, además de la reacción de reducción de  $O_2$ , en los casos en los que esta suceda [48][51].

Los depósitos concernientes a esta parte de la investigación se llevaron a cabo empleando la misma celda de tres electrodos descrita en el anexo I como **celda 1**, en ella conjuntamente se realizaron los depósitos usando el electrodo de disco rotatorio a distintas velocidades de rotación, y usando  $O_2$  o  $N_2$  como gases de saturación de la solución (ver tabla 5). El tiempo de polarización para cada prueba fue de 40 minutos estandarizado para todas las muestras. Para mayor detalle sobre la técnica de cronoamperometría ver anexo III

A) Solución pH 5.8						B) Solución pH 3			
Oxígeno	Velocidad Angular rpm					Oxígeno	Velocidad Angular (rpm)		
	E mV vs ECS	0	400	800	2000		4000	0	4000
-400	✓	✓	✓	✓	✓	-400	✓	✓	
-730	✓				✓	-730	✓	✓	
-785	✓	✓	✓	✓	✓	-785	✓	✓	
Nitrogeno						Nitrogeno			
-730	✓				✓	-730	✓	✓	
-785	✓				✓	-785	✓	✓	

**Tabla7.-** Condiciones experimentales para la deposición de samario sobre platino a temperatura ambiente durante 40 min en solución de NaCl 0.6 M + SmCl3 10 mM a) pH 5.8 B) pH 3

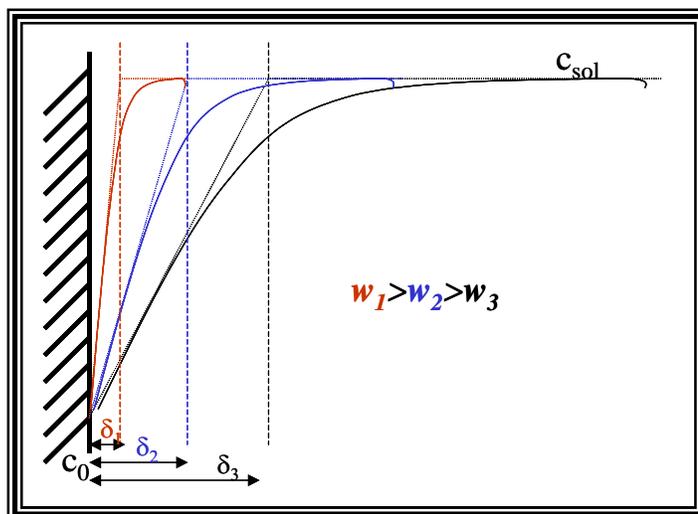
Como ya se ha mencionado, el incremento en los iones  $OH^-$  en la interfase electrodo-solución, como consecuencia de la reacción electroquímica de reducción de Oxígeno o de evolución de Hidrógeno es la fuente de materia para la formación de la película de óxidos e hidróxidos de samario. Este ascenso en la concentración de los grupos  $OH^-$  tiene lugar dentro de la capa de difusión; fuera de ella el valor de pH de la solución es igual al que tiene la solución inicialmente. Por lo que el tamaño de la capa de difusión es un factor determinante para la formación de la película inhibidora de samario.

Con fines de comparación se puede definir la longitud de la capa de difusión a partir de la primera ley de Fick como [52]:

$$J = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_0 = D \frac{(c_\infty - c_0)}{u} \quad (\text{ec 27})$$

en donde  $\delta$  es el espesor de la capa de difusión. La capa de difusión resulta, entonces, de la extrapolación del gradiente de concentración desde la superficie del electrodo hasta la concentración del seno de la disolución (ver figura 3.3)

**Figura 3.3.-** La definición de la capa de difusión  $u$ ;  $(\partial c/\partial x)_0$  es gradiente de concentración desde la superficie del electrodo. Y como afecta la velocidad angular  $w$  en el espesor de la capa de difusión.



La dimensión de la capa de difusión se puede obtener imponiendo una convección forzada en electrodos grandes. Para un electrodo de disco rotatorio el espesor de la capa de difusión está dada por la ecuación [12][52]:

$$u = 1.61D^{1/3} \nu^{1/6} w^{-1/2} \quad (\text{ec 28})$$

en donde  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  es la viscosidad cinemática de la solución ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) y  $w$  es la velocidad angular ( $\text{rad s}^{-1}$ ).

La ecuación (ec 28) muestra que, cuando se emplea un electrodo de disco rotatorio,  $\delta$  está en función inversa de la velocidad angular al exponente  $1/2$ . Esto sugiere que a mayor velocidad angular menor será la capa de difusión, dentro de la cual se generan las condiciones necesarias para que se pueda lograr la formación de la película. Lo cual fundamenta los experimentos de disco rotatorio empleados en esta investigación.

Con una frecuencia de rotación adecuada el espesor de la capa de difusión disminuirá de tal forma que la formación de la película inhibidora de samario sobre la superficie del electrodo no se llevará a cabo, o en su defecto, estas condiciones provocarán que

la película sea muy delgada en relación con los depósitos logrados con una frecuencia de rotación menor.

Inicialmente se planteó usar todas las velocidades angulares a todos los potenciales referidos en la tabla 7, pero el desarrollo experimental de este trabajo nos llevo a la conclusión de solo usar una sola velocidad angular y por supuesto, en estado estacionario. Los experimentos realizados están marcados con ✓ como notación.

### 3.4 Estudio sobre sustrato de Oro

#### 3.4.1 Estudio voltamperometrico

Por otro lado se estudió la influencia catódica del samario sobre otro metal noble: el oro. Este estudio se realizó repitiendo los criterios y condiciones experimentales, así como también la metodología usada en los experimentos sobre platino, es decir, previo a cada experimento se sometieron los electrodos de oro al pretratamiento indicado en la figura All-1. Posteriormente se realizó una serie de voltametrías cíclicas para establecer los potenciales a los cuales suceden las reacciones de interés. La velocidad de barrido 50 mV/s en sentido catódico hasta evolución de H<sub>2</sub> en solución acuosa usando como gas de saturación O<sub>2</sub> ó N<sub>2</sub> burbujeadado durante 40 minutos. La tabla 8 resume las voltametrías realizadas en esta fase de la investigación.

	Solución		pH
Blanco 1	NaCl 0.6 M	N <sub>2</sub>	5.8
Muestra 1	NaCl 0.6 M + 10 <sup>-3</sup> M SmCl <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	3
Muestra 1	NaCl 0.6 M + 10 <sup>-3</sup> M SmCl <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	3

*Tabla 8.- Serie de voltametrías cíclicas sobre electrodos de oro*

#### 3.4.2 Deposición por polarización y electrodo de disco rotario sobre oro

Los resultados obtenidos a partir de la serie de voltametrías anterior nos permite conocer cual es el potencial al que debemos polarizar el electrodo a fin de obtener el deposito de samario conforme a los mecanismos sugeridos en la figura 3.1. Se polarizó el electrodo en solución de NaCl 0.6 M +10<sup>-3</sup> M SmCl<sub>3</sub> conforme a los potenciales y condiciones indicadas en la tabla 9.

A) Solución pH 5.8			B) Solución pH 3		
Oxígeno	Velocidad Angular rpm		Oxígeno	Velocidad Angular rpm	
E mV vs ECS	0	4000	E mV vs ECS	0	4000
-350	✓	✓	-1100	✓	✓
-1100	✓	✓			

*Tabla 9.- Condiciones para polarización de electrodo de oro durante 40 min, en solución de NaCl 0.6 M + 10<sup>-3</sup> M SmCl<sub>3</sub>*

### 3.5 Estudio con Electrodo de carbón vítreo

#### 3.5.1 Estudio voltamperometrico

Para comparar el comportamiento de los dos metales nobles usados en este trabajo, se empleó un electrodo no metálico a base de carbón vítreo. La idea fundamental detrás de estos experimentos fue comprobar si el comportamiento observado en los electrodos metálicos es atribuible a la formación de una especie intermetálica entre el sustrato y los cationes de Sm<sup>3+</sup> adsorbidos sobre la superficie [55][56]. Los experimentos concernientes al carbón vítreo se realizaron de manera similar a los anteriores realizados con platino y oro; siguiendo el pretratamiento de la figura All-1, para posteriormente proceder a la ejecución de las voltametrías cíclicas.

En este caso se realizaron voltametrías cíclicas para observar el comportamiento catódico de la sal de samario en la solución. Estas voltametrías se llevaron a cabo en la **celda1** en solución de NaCl 0.6 M + 10 mM de SmCl<sub>3</sub> saturada con O<sub>2</sub>. La velocidad de barrido fue 50 mV/s en sentido catódico hasta evolución de H<sub>2</sub>.

#### 3.5.2 Deposición de la película de samario sobre carbón vítreo

La formación de los películas de samario sobre el electrodo de carbón vítreo, se llevo de igual manera: por polarización del electrodo en solución de 0.6 M NaCl + 10 mM SmCl<sub>3</sub> saturada con Oxígeno. La polarización se llevo a cabo al potencial en cual se lleva a cabo la reducción de Oxígeno sobre electrodo de carbón vítreo. En solución pH 5.8 saturada con Oxígeno. El potencial se mantuvo constante durante 40 minutos.

### 3.6 Estudio con Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC)

Usando las técnicas de Voltametría o Cronoamperometría acopladas con MECC se puede monitorear *in-situ* el cambio de frecuencia en la oscilación piezoeléctrica del cristal de cuarzo, asociada a la adsorción de Hidróxido de Samario sobre la superficie del electrodo y como consecuencia puede calcularse el cambio de masa adsorbida sobre el electrodo por medio de la ecuación de Sauerbrey, que establece un cambio de masa relacionado con un cambio de frecuencia en la resonancia del cristal en la MECC [57][58].

$$\Delta m_{Sam} = -C_f' (\Delta f_{ads}) \quad \text{(ec 29)}$$

en donde  $\Delta m_{Sam}$  es el cambio de masa sobre el electrodo,  $Uf_{ads}$  es el cambio de frecuencia asociado a la adsorción de compuestos de samario y  $C_f$  es el recíproco de la constante de Sauerbrey ( $17.7 \times 10^{-9} \text{ Hz}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{g}$ ).

El monitoreo del cambio de frecuencia se llevo a cabo usando dos técnicas electroquímicas distintas (Voltametría y Cronoamperometría); en ambos casos se acoplaron con la MCC, para de esta forma tener un sistema de MECC, que se muestra en la figura AI-3 del anexo I.

La celda electroquímica utilizada en esta fase de la investigación es la No 2. Las especificaciones pueden verse en el anexo I, las condiciones para la implementación de las voltametrías a 50 mV/S en sentido catódico desde el potencial de reposo hasta la evolución de H<sub>2</sub> (-1000 mV para Pt y -1500 para Au).

Los cristales de cuarzo recubiertos con Pt y Au en estos experimentos recibieron un tratamiento previo como se explica en el Anexo II. Los cristales recubiertos con hierro y aluminio se usaron tal como se recibieron.

#### 3.6.1 Voltametrías y depósitos sobre Pt y Au con MECC

Los resultados obtenidos por polarización de electrodo pueden demostrar que la deposición de samario sobre Platino y Oro se lleva a cabo en los potenciales y condiciones propuestas. Sin embargo, las voltametrías cíclicas acopladas a la MECC

nos proporcionan la información de lo que sucede en toda la ventana de potencial, es decir, la masa que se adhiere al sustrato incluyendo los potenciales en donde no existe ninguna reacción precursora del depósito de Samario.

Así pues, las condiciones para la implementación de las voltametrías a 50 mV/S en sentido catódico desde el potencial de reposo hasta la evolución de  $H_2$  (-1000 mV para Pt y -1500 para Au), saturando previamente la solución de NaCl 0.6M + 10 mM  $SmCl_3$  con  $O_2$ .

Las depósitos se formaron usando la técnica electroquímica de cronoamperometría, manteniendo el potencial constante durante 40 minutos. La solución empleada fue NaCl 0.6M + 10 mM  $SmCl_3$ , en condiciones de saturación de  $O_2$  o  $N_2$  según se requirió. Los potenciales se determinaron a partir de las voltametrías y se evaluó la cantidad de masa adherida al electrodo por la contribución de cada reacción por separado, y por la combinación de ambas. Es decir, cada depósito se realizó monitoreando el cambio de frecuencia en el cristal de cuarzo, para un potencial al cual se lleva a cabo cada reacción de interés (ec 12 y ec 6), o bien, en caso de saturación de la solución con  $O_2$  y potencial de evolución de  $H_2$  se obtiene la contribución en la formación de la película de ambas reacciones. Recordando que el aumento en la concentración de  $OH^-$  producto de las reacciones anteriores, promueve la formación de  $Sm(OH)_3$  y de  $Sm_2O_3$ .

### **3.6.2 Voltametrías sobre Fe y Al con MECC**

La meta que se persigue al realizar las voltametrías con Hierro y Aluminio, es la misma que para los experimentos usando Platino y Oro. Sin embargo, únicamente se hicieron en el sentido catódico a partir del potencial de circuito abierto y hasta la evolución de Hidrógeno, ya que estos sustratos son fácilmente corroíbles, y por lo tanto, pierden sus propiedades originales con respecto a la frecuencia de oscilación del cristal. La velocidad de barrido fue de 50 mV/s en solución de NaCl 0.6 M + 10 mM  $SmCl_3$ , en ausencia de  $O_2$ . Se eligió un cristal de cuarzo como sustituto del acero, ya que no se encuentran disponibles electrodos para la MECC con este material. Siendo el Fe el elemento principal del acero.

### 3.7 Análisis Químico

#### 3.7.1 Microanálisis por Difracción de Rayos X (EDS)

Con la finalidad de poder determinar la presencia de samario sobre cada uno de los sustratos empleados en esta investigación (Platino, Oro, Carbón vítreo, Hierro y Aluminio). Se evaluaron los depósitos formados por la acción de alguna de las reacciones de nuestro interés, conforme a la tabla 10

Sustrato	Potencial mV (SCE)	Sat.	Reaccion
Platino	-400	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O + 4 e → 4 OH <sup>-</sup>
Oro	-1100	N <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ↔ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>
Carbón Vítreo	-600	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O + 4 e → 4 OH <sup>-</sup>
Hierro	-1100	N <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ↔ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>
Aluminio	-1500	N <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> ↔ H <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>

*Tabla 10.- Condiciones de polarización para las muestras que se evaluaron con microanálisis, así como la reacción precursora de la formación de la película.*

Así pues, se analizaron 5 muestras, cada una de ellas de un sustrato diferente con la finalidad de comprobar que el depósito formado en su superficie tiene la misma composición cualitativa independientemente del sustrato. Sin embargo, pueden diferir cuantitativamente por las características electroquímicas de cada electrodo y de las reacciones de reducción estudiadas.

### 3.8 Capacidad inhibidora del Samario en solución acuosa

Se hizo un depósito de samario sobre las placas de acero y aluminio, siguiendo la misma metodología que para las demás polarizaciones. Paralelamente se prepararon muestras por inmersión, a diferentes tiempos en solución 0.6 M NaCl + 10 mM SmCl<sub>3</sub> en condiciones ambientales. Las placas se trataron previamente conforme al Anexo II. Para evaluar capacidad inhibidora del samario, es decir, la resistencia a la corrosión de película de óxidos hidratados e hidróxidos de samario formados sobre la superficie de

acero y aluminio, se analizaron placas mediante las pruebas de corrosión según la norma ASTM B52.

Estas pruebas se realizaron usando la técnica de voltametría lineal, comenzando el barrido de potencial, a partir de un potencial 300 mV más catódico que el potencial de reposo del sustrato con la película inhibidora, a una velocidad de barrido de 0.166 mV s<sup>-1</sup>. Todas las demás pruebas de corrosión se llevaron a cabo bajo una atmósfera de Oxígeno en solución de NaCl 0.6 M, en la celda 3 descrita en el anexo I <sup>[13][60]</sup>.

## CAPITULO 4

### Resultados

#### 4.1 Introducción

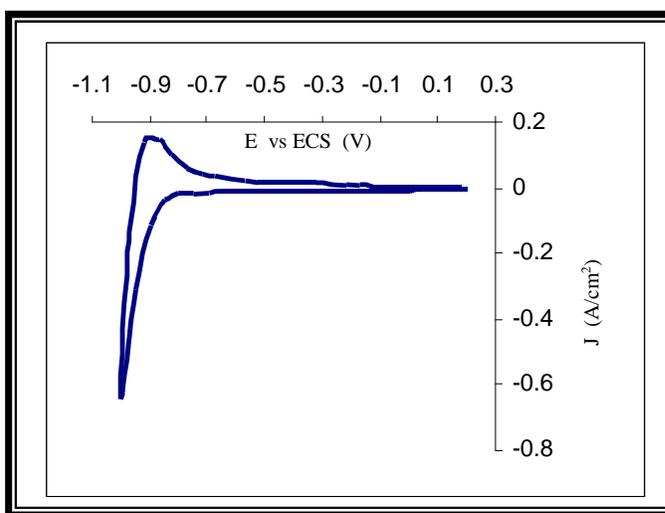
A partir de los experimentos propuestos en la sección anterior se obtuvieron los resultados que a continuación se muestran, haciendo en cada uno de ellos el respectivo análisis de la información arrojada. Sin embargo, solo se presentan los gráficos representativos obtenidos en cada experimento.

#### 4.2 Experimentos con Platino

##### 4.2.1 Estudio del efecto del samario sobre platino

Como se explicó en la sección de desarrollo experimental, se pretende mediante voltametrías cíclicas evaluar el efecto que tienen los cationes de Samario sobre la reacción general  $2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$  con electrodo de platino.

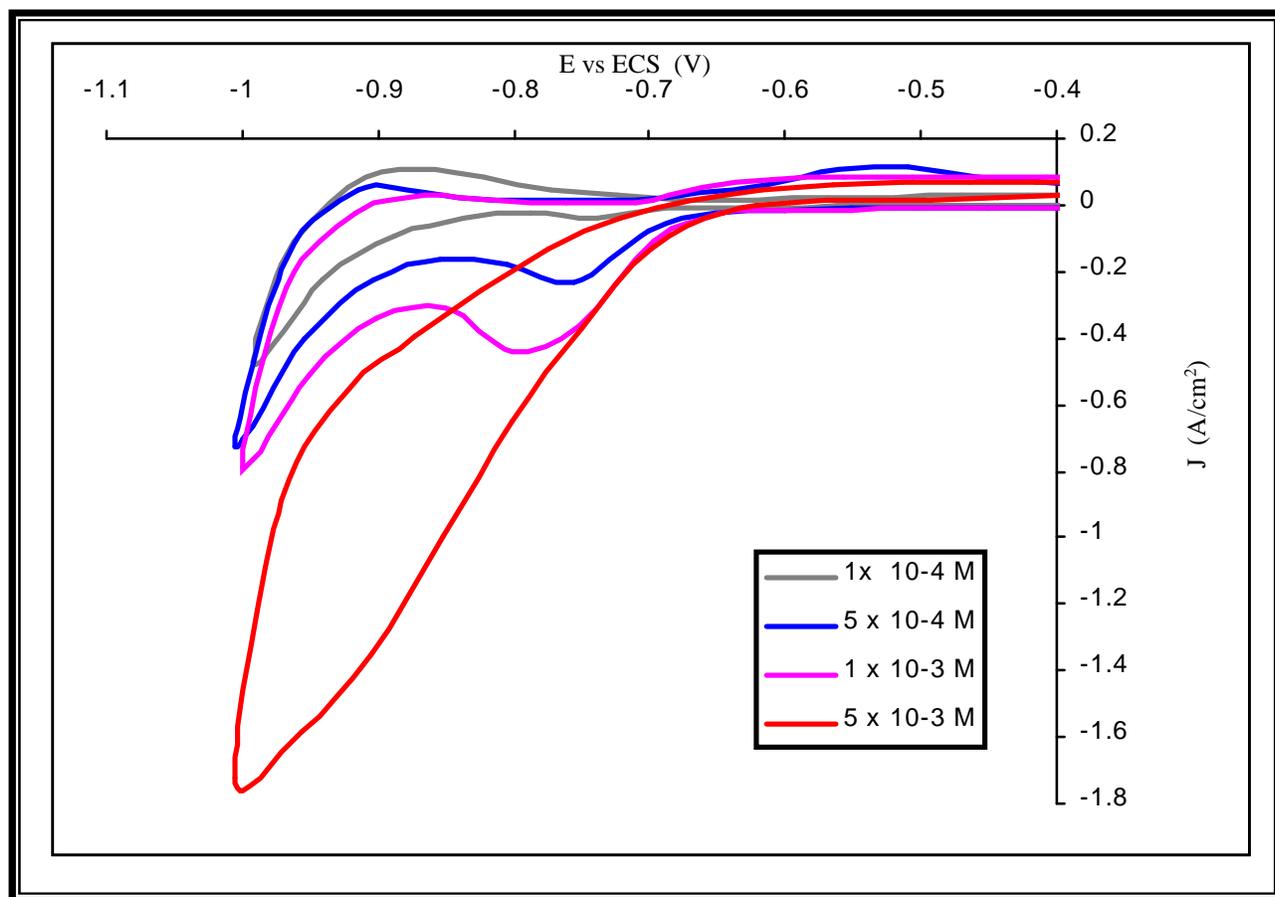
Al realizar las voltametrías cíclicas en solución acuosa sin cationes de samario, es decir un blanco, se obtuvieron gráficos similares al que se presenta en la grafica de la figura 4.1, en donde solo se obtuvo respuesta a potenciales cercanos al muro de potencial de la reacción de evolución de hidrógeno próximo a  $-1000$  mV (ECS). Al invertir el potencial se denota la desorción del mismo.



*Figura4.1.- Voltametría cíclica en 0.6 M NaCl con electrodo de platino*

El efecto que tiene el samario, puede apreciarse cuando se varía la concentración del mismo en la solución. Pues cuando están presentes los cationes de samario y el barrido se realiza en sentido catódico se presenta un pico a potenciales de entre  $-730$  y  $800$  mV (ECS). El tamaño del pico, es decir, la corriente de respuesta tiene una

relación directa con la concentración de cationes de  $\text{Sm}^{3+}$  en la solución como lo evidencia la figura 4.2. Cabe mencionar que Kumbhar et al <sup>[42]</sup>, encontró que con otros cationes de tierras raras como el Disprosidio también se presentan estos picos en potenciales catódicos cercanos a la evolución de  $\text{H}_2$  sobre algunos sustratos metálicos (ver figura 2.17) La presencia de este pico, se atribuye a la reacción de evolución de hidrógeno catalizada por los cationes de samario como lo sugieren U Morales y A. Becerril <sup>[48][51]</sup>.



**Figura 4.2.-** Voltametrías cíclicas sobre Platino con diferentes concentraciones de  $\text{Sm}^{3+}$  en solución acuosa 0.6 M de NaCl. Velocidad de barrido 50 mv/s.

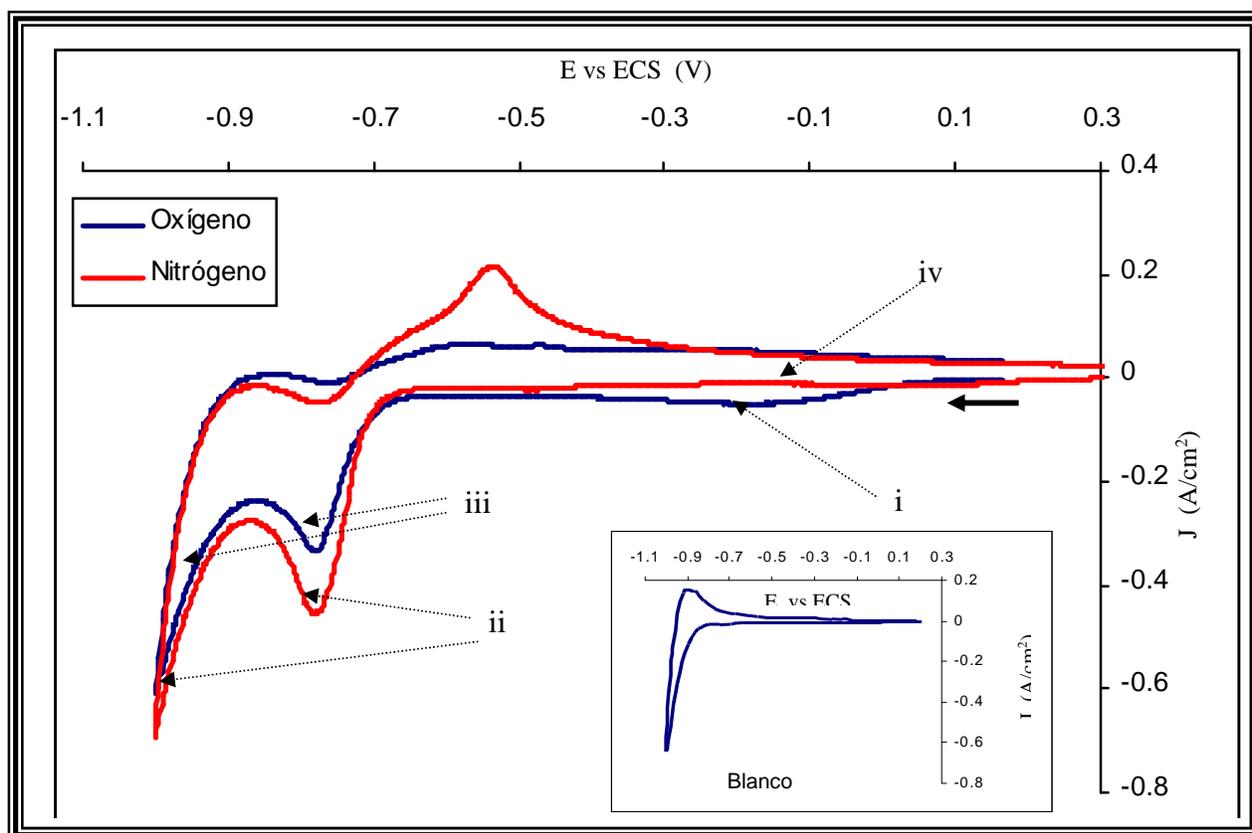
De tal modo que con una concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M la densidad de corriente del pico es de  $-0.038 \text{ A/cm}^2$ , cuando la concentración aumenta a  $5 \times 10^{-4}$  M es de  $-0.232 \text{ A/cm}^2$ , y con una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{SmCl}_3$ , entonces la densidad de corriente es de  $-0.443 \text{ A/cm}^2$ . Sin embargo, con una concentración mayor de  $\text{Sm}^{3+}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M), el pico ya no está bien definido, esto es atribuible a la superposición de este pico, con el muro de potencial provocado por la reacción de evolución de hidrógeno.

## 4.2.2 Voltametrías sobre Pt

Al ampliar la ventana de potencial para las voltametrías cíclicas propuestas tal y como se indica en la tabla 1 de la sección de desarrollo experimental para solución con pH de 5.8, se obtuvieron los gráficos que se presentan en la figura 4.3. En donde se observan 4 zonas o regiones en las cuales pueden ocurrir o no, las reacciones generadoras de OH<sup>-</sup>. Estas zonas son de sumo interés, pues existe un estrecho vínculo entre ellas y la hipótesis propuesta para este trabajo experimental, y que se establece gráficamente en la figura 3.1. El vínculo se establece de la siguiente forma:

- i) Reducción de Oxígeno (ver figura 3.1 A)
- ii) Evolución de Hidrógeno (ver figura 3.1 B)
- iii) Ambas reacciones (ver figura 3.1 C)
- iv) Ninguna de estas reacciones (ver figura 3.1 D)

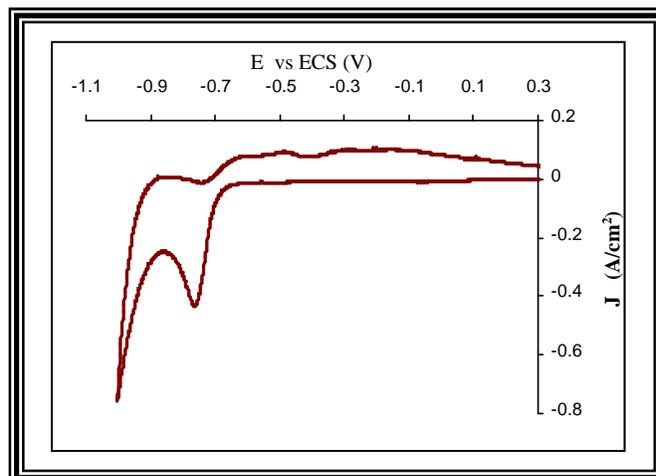
Como se puede apreciar, existe una meseta ( i ) a  $-207$  mV (ECS) correspondiente a la reacción de reducción oxígeno, que se contrapone a la ausencia del mismo pico en la grafica que se obtuvo cuando el O<sub>2</sub> ha sido desplazado de la solución por N<sub>2</sub> (iv).



**Figura 4.3.-** Voltametrías cíclicas sobre platino en Solución NaCl 0.6M + 10 mM SmCl<sub>3</sub> pH 5.8, saturada con O<sub>2</sub> o con N<sub>2</sub>. Velocidad de barrido 50 mV/s

En los mismos gráficos es notable la presencia de los picos ya referidos anteriormente como consecuencia de la reacción de evolución de hidrógeno (**ii** y **iii**). Este pico aparece incluso cuando el pH de la solución se ha disminuido hasta 3. Como se puede observar en la figura 4.4. Por lo que podemos inferir que aún con un valor de pH igual a 3, se generan las condiciones necesarias para la formación de la película en la interfase electrodo-solución.

Otra característica a denotar, es que cuando la reacción de evolución de hidrógeno catalizada por los cationes de Sm (**iii**) es antecedida por la reducción de oxígeno (**i**) no se desplaza en el potencial, pero si disminuye su densidad de corriente hasta en  $140 \text{ mA/cm}^2$  con relación a los mismos picos (**iv**) que no han sido precedidos por una reacción de reducción de oxígeno.



**Figura 4.4.-** Valmetrías cíclicas sobre platino en Solución NaCl 0.6M + 10 mM SmCl<sub>3</sub> pH 3, saturada N<sub>2</sub>. Velocidad de barrido 50 mV/s

Por lo que, se puede atribuir este decrecimiento en la corriente de pico a que durante la formación de la película de Sm sobre la superficie del electrodo por la reducción de O<sub>2</sub>, se bloquean los sitios activos para la siguiente reacción.

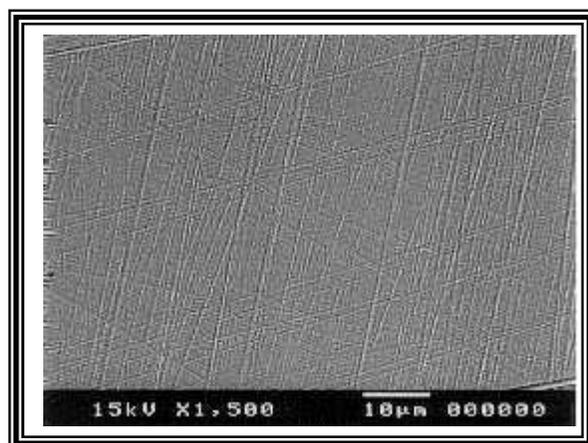
A partir de la información obtenida de las voltametrías de la figuras 4.3 y 4.4 se pudo entonces, deducir los potenciales de polarización para la formación del depósito. Teniendo en cuenta las reacciones que participan en este proceso, se pudo suponer la morfología de cada depósito.

## 4.2.3 Estudio de los depósitos sobre Platino

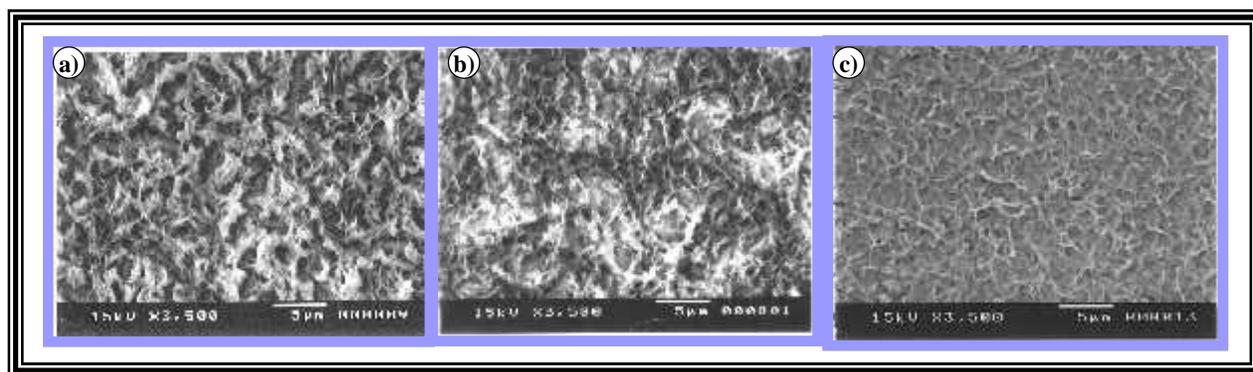
### 4.2.3.1 Morfología de los depósitos sobre Pt en solución estacionaria

Una vez que se han definido los potenciales a los cuales es posible obtener un depósito, alrededor de los  $-0.2 \text{ V}$  (200 mV), para la formación vía reducción de Oxígeno,  $-0.73 \text{ V}$  (730 mV) y  $-0.785 \text{ V}$  (785mV) vía reducción del medio, es decir,

evolución de hidrógeno. Para la obtención de un depósito con la participación de ambas reacciones, entonces es necesario saturar la solución con  $O_2$  y polarizar a potenciales en donde se lleva a cabo la reducción del medio. La polarización del electrodo tiene una duración de 40 min. Posteriormente se analiza la morfología de los depósitos obtenidos mediante SEM. En la figura 4.5 se muestra la superficie del electrodo después del pretratamiento correspondiente hasta lograr un acabado espejo. Esta es la morfología obtenida para las muestras de Platino sin ser sometido a ningún tratamiento con cationes de Samario.



*Figura 4.5.- SEM de la superficie de Pt sin recubrir*



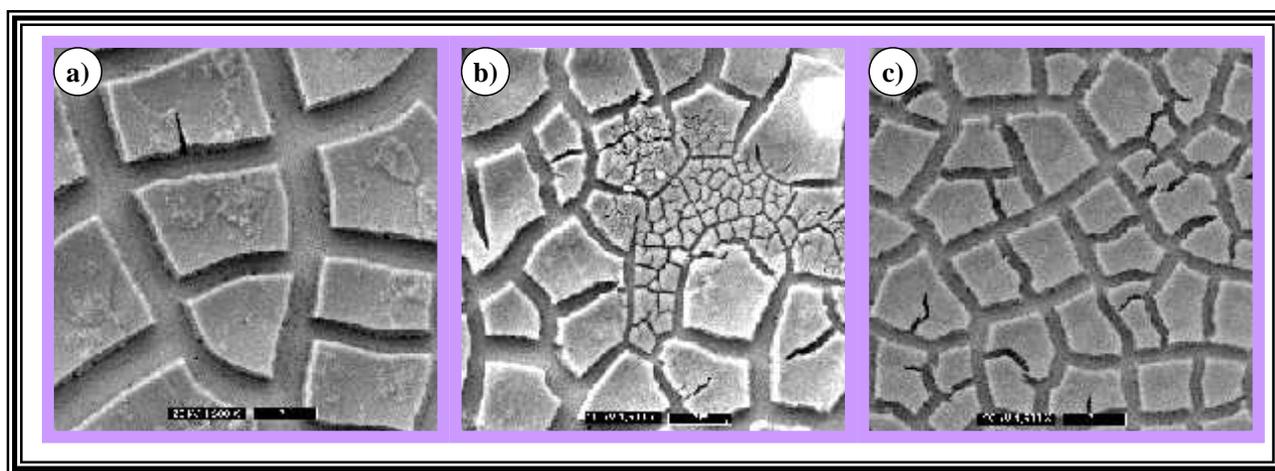
*Figura 4.6.- SEM de la película formada sobre Pt en solución de Samario bajo distintas condiciones experimentales a)  $-785$  mV con  $O_2$  b)  $-730$  mV con  $N_2$  c)  $-200$  mV con  $O_2$*

En las micrografías de la figura 4.6 se muestran las morfologías representativas de la película de samario formada por polarización a diferentes potenciales. Se puede apreciar claramente que el potencial de polarización tiene una gran influencia sobre la misma. A los potenciales de  $-785$  y  $-730$  mV el depósito es de color amarillo pálido y presenta “islas” sin recubrimiento en donde se formaron burbujas de  $H_2$  durante la

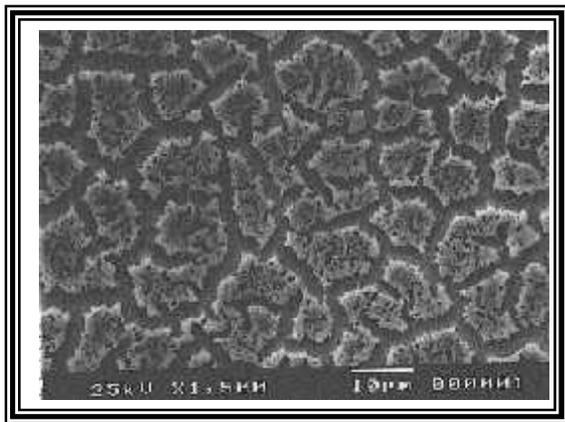
polarización. Este fenómeno ya ha sido advertido por varios autores al trabajar con cerio [26][27]. Concluyendo que estos defectos son asociados a la formación de burbujas de  $H_2$ . Por otro lado, en las muestras que se prepararon aplicando un potencial de  $-200$  mV se obtiene un depósito que a simple vista es delgado, de apariencia tornasol pero translucido que cubre uniformemente toda la superficie del electrodo. El tipo del depósito así como su morfología coinciden con la propuesta de la figura 3.1 tomando en cuenta cada reacción y como se ha indicado en la sección anterior.

#### 4.2.3.2 Morfología de los depósitos con RDE

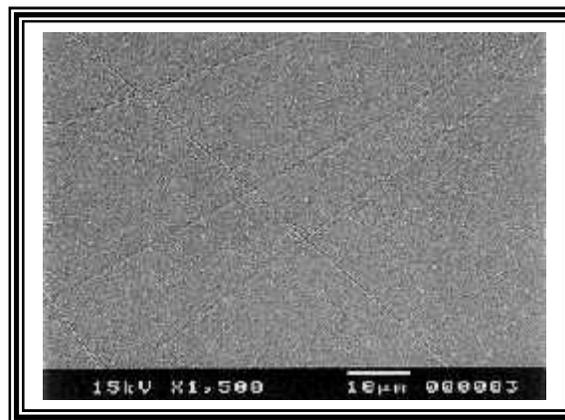
La morfología de los depósitos también se ve afectada al cambiar longitud de la capa de difusión, que define el espacio o volumen susceptible de tener un cambio de pH, es decir, indirectamente por la velocidad de rotación del electrodo. Cuando se aplica una velocidad de rotación de electrodo al tiempo que se mantiene fijo el potencial aplicado, la película vista en SEM, exhibe fracturas y agrietamientos cuya área aumenta de manera significativa con la velocidad de rotación (Ver figura 4.7). No obstante, aún con la mayor velocidad de rotación usada en esta investigación (4000 rpm) el depósito permanece sobre el sustrato (Ver figura 4.7 a), por lo que se puede deducir que el flujo de solución hacia el electrodo no tiene la fuerza necesaria para separar la película del electrodo. Así mismo, la cantidad generada de  $OH^-$  en la interfase es suficiente para generar una densa capa de Óxidos e hidróxidos de Sm.



**Figura 4.7.-** Película de compuestos de Sm sobre Pt polarizado a  $-785$  mV (ECS), en solución pH 5.8 sin  $O_2$   
a) 4000 rpm; b) 2000 rpm c) 800 rpm



**Figura 4.8** SEM de la Película de compuestos de Sm sobre Pt polarizado a  $-785$  mV (ECS), en solución pH 3 y 0 rpm.



**Figura 4.9.-** SEM de la Película de compuestos de Sm sobre Pt polarizado a  $-785$  (ECS), en solución pH 3 y 4000 rpm

Por otro lado, en solución con un pH 3 y aplicando un potencial de  $-785$  mV, la película formada toma una morfología distinta a las anteriores, es ahora mucho más agrietada y así mismo más porosa; la micrografía correspondiente se muestra en la figura 4.8. Esta superficie porosa se atribuye a que debido al bajo pH de la solución la película ya formada y adherida se deteriora. Pues, de acuerdo al diagrama de zonas de predominio de especies, el  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  no es estable a valores de pH de 3 y por lo tanto, al ser un hidróxido tiende a disolverse en soluciones ácidas.

Ahora bien, en la micrografía de la figura 4.9, se aprecia el resultado de combinar ambos factores: una alta velocidad de rotación (4000 rpm) y un pH ácido (3) a  $-785$  mV. En ella se identifican claramente ralladuras de superficie del electrodo pulido, en este caso la velocidad de rotación ocasiona una disminución en el espesor de la capa de difusión, dentro de la cual esta restringida la formación de la película, debido a que fuera de esta capa las condiciones de pH no son favorables para la formación del depósito. No obstante, no es posible hablar de que no se ha formado una capa de Samario sobre la superficie del electrodo, puesto que para esto ocurra el espesor de la capa de difusión que delimita la zona en la que se lleva a cabo la formación del  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  debe ser cero, y para obtener esta condición es necesario que la velocidad de rotación del electrodo sea infinita, como se puede deducir de la ecuación (ec 28).

En la tabla 11 resumen los resultados obtenidos para los depositos de Sm sobre platino en las diferentes condiciones experimentales que han sido propuestas.

Denotados con el simbolo “✓” encontramos la combinación de las condiciones en las cuales se pudo lograr la formación de una capa visible; presumiblemente de hidroxidos y oxidos de Sm sobre la superficie del electrodo de Pt. Y con “✗” cuando se advirtio la ausencia de esta película superficial. Es necesario mencionar que las películas inhibitoras tienen características comunes entre ellas, las cuales se describen a continuación.

A) Solución pH 5.8						B) Solución pH 3			
Sat. Con Oxígeno		Vel. Angular rpm				Sat. conOxígeno		Vel. Angular rpm	
E mV vs ECS	0	400	800	2000	4000	E mV vs ECS	0	4000	
-400	✓	✗	✗	✗	✗	-400	✓	✗	
-730	✓				✓	-730	✓	✗	
-785	✓	✓	✓	✓	✓	-785	✓	✗	
Sat. Con Nitrogeno						Sat. conNitrogeno			
-730	✓				✓	-730	✓	✗	
-785	✓				✓	-785	✓	✗	

Tabla 11.- Resumen de los resultados obtenidos para la formación de la película inhibitora de Sm.

La velocidad de rotación es un factor importante en la formación de la película; puede notarse en la misma tabla que se logro formar la película de compuestos de Sm en ambas condiciones de saturación de gas (O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>) y de valores de pH (5.8 y 3) de la solución, en los 3 potenciales de polarización, el factor común de estos depósitos es que el electrodo se mantuvo estatico. Con la obvia excepción de aplicar un potencial de -400 mv cuando el medio no contiene oxigeno disuelto.

En general la capa formada unicamente al potencial de reducción de oxígeno es delgada, compacta, translúcida y simple vista de color tornasol. La morfología que presenta este tipo de depósitos en todos los experimentos realizados en condiciones experimentales similares es semejante al presentado en las micrografías de la figura 4.6 c.

En cambio, cuando el potencial de polarización es de -730 y -785 mV, el deposito tiene un aspecto rugoso, una característica de estos depositos es que exhiben “islas” en donde no hay deposito, estas islas se encuentran en los sitios en donde se observo formación de burbujas, que por los potenciales aplicados se deduce son de H<sub>2</sub>.

Los depósitos obtenidos en la solución con un pH 5.8 y aplicando una velocidad angular se fracturan y presentan grietas a través de toda la superficie mismas que aumentan en tamaño y profundidad con la velocidad de rotación, siendo mayores para una velocidad de rotación alta, y disminuyen conforme decrece la velocidad de rotación del electrodo.

En la solución con pH 3, las películas obtenidas tienen la misma estructura y apariencia física a simple vista, que las películas obtenidas en condiciones similares en solución con un valor de pH 5.8; sin embargo, vistos en SEM estos depósitos presentan además, una gran cantidad de poros de alrededor de 1 micra de diámetro. Como se puede observar en la figura 4.8.

En los casos en los que no se formó una capa superficial, la morfología mostrada por SEM del electrodo tiene una gran similitud a la micrografía presentada en la figura 4.9. En estos casos la película de Sm puede encontrarse restringida al espesor de la capa de difusión de Nernst, cuyo espesor no es formalmente cero en estas condiciones, como se explicó anteriormente.

### **4.3 Experimentos con sustrato de Oro**

#### **4.3.1 Voltametrías sobre Oro**

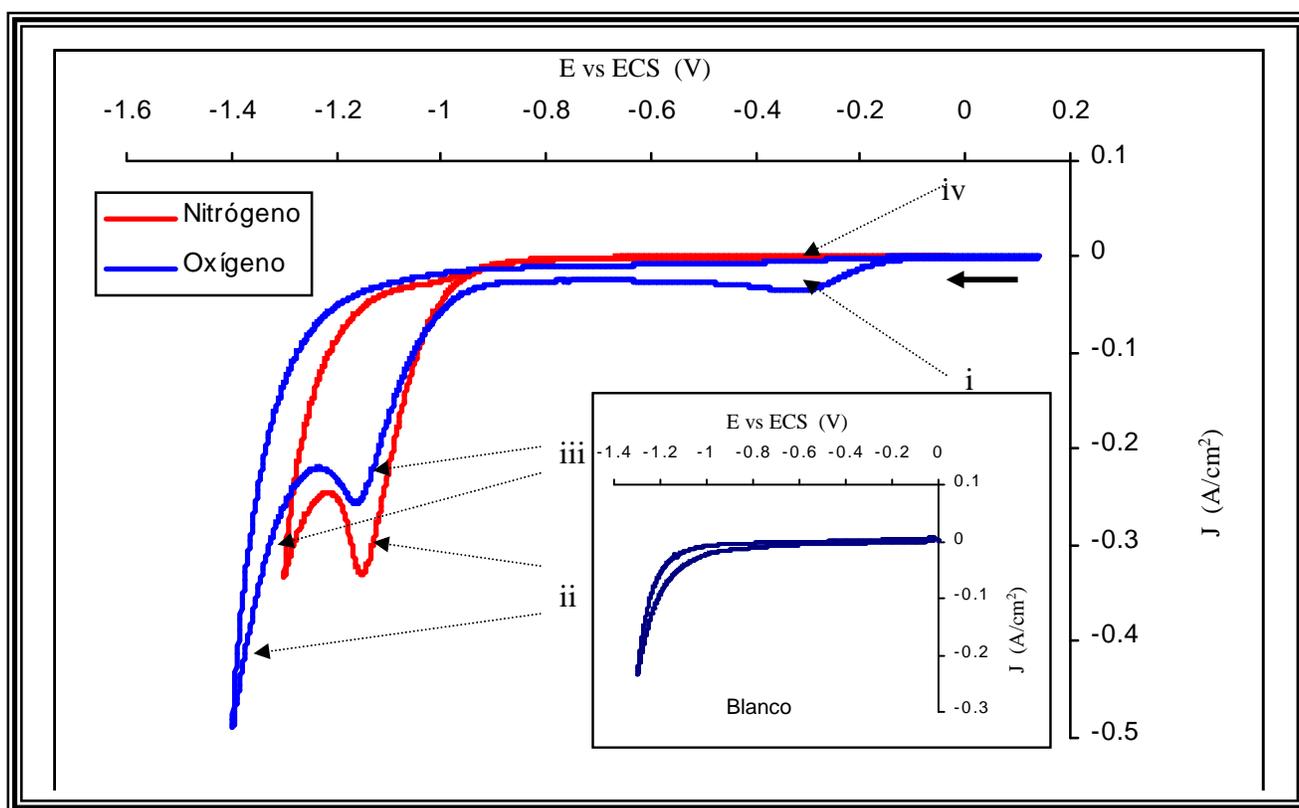
Los resultados obtenidos en las voltametrías cíclicas usando un electrodo de oro como cátodo (ver figura 4.10), nos permiten deducir que el comportamiento es muy similar al que se aprecia con un electrodo de Pt. En la figura 4.10 se pueden identificar las mismas regiones denotadas:

- i)** Reducción de Oxígeno (ver figura 3.1 A)
- ii)** Evolución de Hidrógeno (ver figura 3.1 B)
- iii)** Ambas reacciones (ver figura 3.1 C)
- iv)** Ninguna de estas reacciones (ver figura 3.1 D)

En las voltametrías de la misma figura se indica la existencia de cada una de estas zonas. En la zona ( i ) se lleva a cabo la reducción de Oxígeno  $-350$  mV. Estas

voltametrías presentan el pico que se atribuye a la reacción de evolución de hidrógeno catalizada, a potencial de  $-1150$  mV, este pico está presente independientemente del gas de saturación. Pero en donde se tiene  $O_2$  disuelto tenemos la contribución de ambas reacciones (iii) para la formación de la película. En tanto que con  $N_2$  disuelto únicamente ocurre la evolución de hidrógeno (ii). Y en la zona (iv) no hay reacción al no haber  $O_2$ , disuelto en la solución.

Se encontró además, otra semejanza con el comportamiento observado con el electrodo de platino. Cuando se tiene  $O_2$  disuelto en el medio, la densidad de corriente disminuye hasta en  $0.75$  A/cm<sup>2</sup>, con respecto a la densidad de corriente del mismo pico cuando el gas que satura la solución es  $N_2$ . Es decir, la película formada durante la reacción de reducción de oxígeno bloquea los sitios activos para las reacciones subsecuentes y como consecuencia la corriente de pico disminuye.



**Figura 4.10.-.** Voltametrías cíclicas sobre oro en solución  $0.6$  NaCl +  $10$  mM  $SmCl_3$  pH  $5.8$  saturada con  $O_2$  y saturada  $N_2$

Al invertir el sentido del barrido de potencial no se observa ningún pico de reacción en este sustrato.

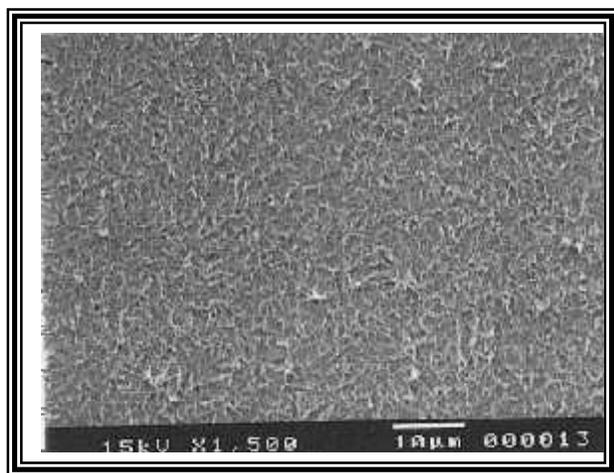
Ahora bien, a partir de estas series de voltametrías ciclicas se pueden establecer los potenciales de polarización para formar la capa de oxidos e hidroxidos de Sm sobre un sustrato de Au. Los potenciales referidos son  $-1100$  mv en donde esperamos un deposito inducido por la reaccion de evolución de  $H_2$  tal como el que se muestra en la figura 3.1 b) de la sección de desarrollo experimental. El segundo potencial fijado, en el cual se lleva a cabo la reducción de oxígeno, es de  $-350$  mV.

#### 4.3.2 Morfología de los depositos sobre oro

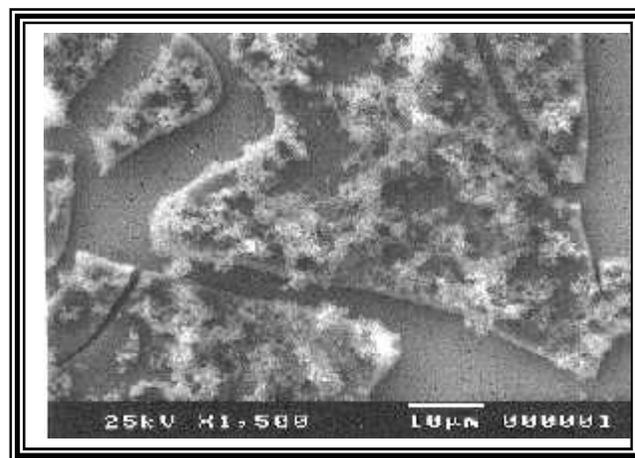
A partir de estos potenciales se realizaron los depósitos por polarización del electrodo durante 40 minutos. Los resultados obtenidos a partir de los experimentos referidos en la tabla 9 de la sección experimental se presentan a continuación.

En la micrografia de la figura 4.11 se muestra la morfología típica de la película obtenida cuando se polariza el electrodo de oro a  $-1100$  mV en solución acuosa pH 5.8 sin agitación. A este potencial la capa no fue uniforme, debido a la presencia de “Islas” en los sitios en donde se observaron burbujas de  $H_2$ . El número de defectos es menor que en el Platino, puesto que el platino es mejor catalizador de la reacción de evolución de hidrogeno, es decir existe menor deprendimiento de  $H_2$  sobre electrodo de Oro y por lo tanto forma menor numero de burbujas.

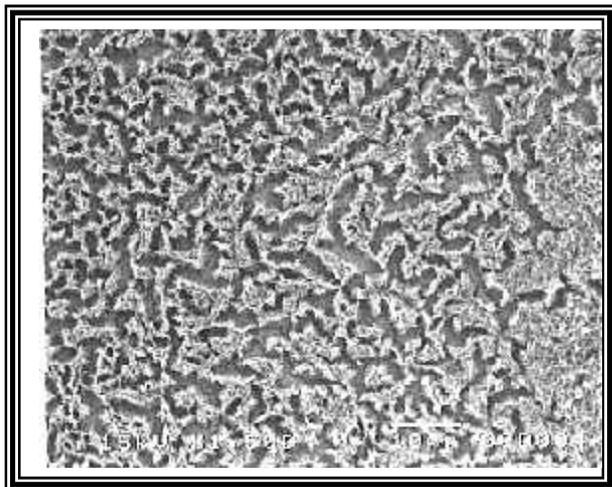
En contraste, cuando se aplica una velocidad de rotación de 4000 rpm y se polariza el electrodo a  $-1100$  mV. El depósito exhibe fracturas de tamaño variable, a través de toda la superficie como se exhibe en la micragrafia de la figura 4.12. Cabe mencionar que en ambos casos la capa superficial formada es de color amarillo palido con una tonalidad distinta a del oro desnudo.



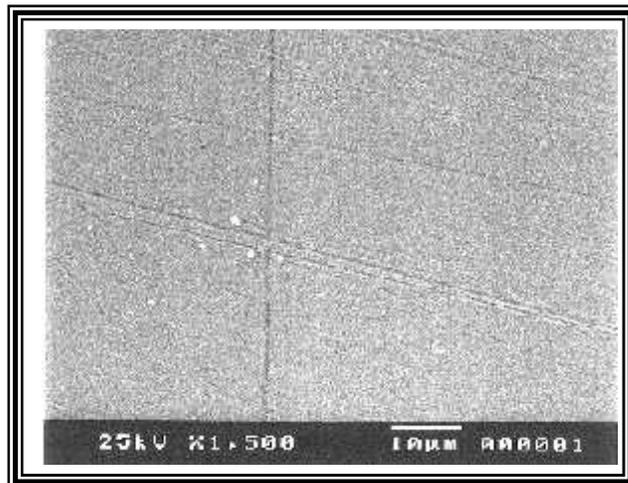
*Figura 4.11.- SEM, del deposito sobre oro polarizado a  $-1100$  mV (SCE) en solución a pH 5.8 sin agitación*



*Figura 4.12.-SEM, del deposito sobre oro polarizado a  $-1100$  mV (SCE) en solución a pH 5.8 y 4000 rpm.*



**Figura 4.13.-** SEM del depósito sobre Au Polarizado a  $-1100$  mV (SCE) en solución pH 3 sin agitación.



**Figura 4.14.-** SEM del depósito sobre Au Polarizado a  $-1100$  mV (SCE) en solución pH 3 y 4000 rpm

Comparativamente las morfologías expuestas por la película de Sm observadas al usar un cátodo de Oro son muy similares a las obtenidas bajo las mismas condiciones con un cátodo de Platino. Como puede apreciarse en la micrografía de la figura 4.13 están presentes grietas y poros sobre la película, producto del desprendimiento de  $H_2$  y de la inestabilidad de los compuestos de la misma a un valor de pH =3.

En tanto que, sobre las muestras a las que se empleó una velocidad de rotación de 4000 rpm no se observó a simple vista capa o película alguna sobre la superficie del electrodo. Y en la micrografía de este depósito mostrada en la figura 4.14 puede observarse la superficie del sustrato, llegando a apreciarse detalles como las “rayaduras” formadas durante el pulido del electrodo.

Esto, se debe a que el flujo de  $H^+$  desde el seno de la disolución promovido por la agitación, no permite que aumente el pH hasta valores en donde sea posible la formación de compuestos de Hidróxido de Samario de mayores dimensiones, y que según el diagrama de zonas de predominio, es de 6. El incremento en el pH en la interfase debido al aumento de iones  $OH^-$  producidos por la reacción de evolución de  $H_2$ , está limitado por las dimensiones de la capa de difusión, y por ende la capa superficial de samario es muy delgada. Así pues, de acuerdo con la hipótesis de este trabajo, la formación de la película se lleva a cabo en zonas en donde la concentración de  $OH^-$  es suficiente para generar las condiciones necesarias para producir  $Sm(OH)_3$ .

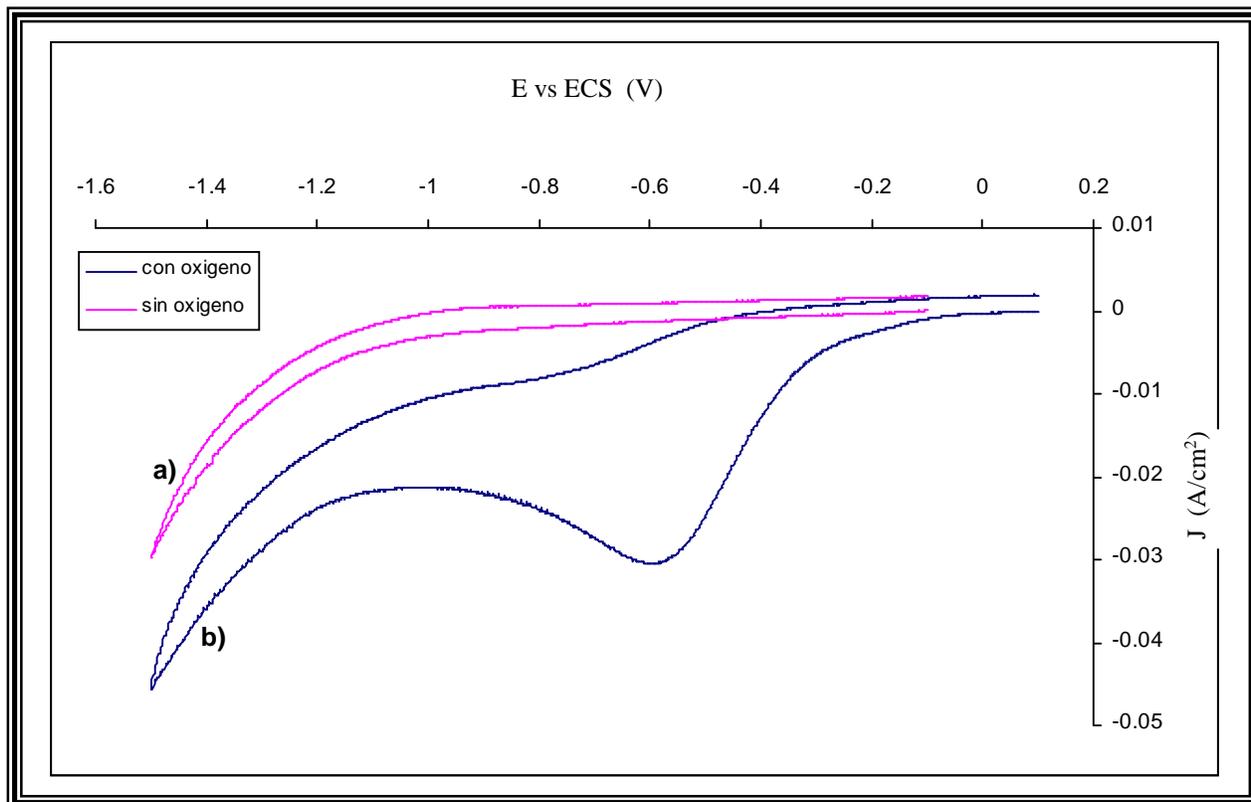
Los experimentos anteriores tanto para Platino, como para Oro demuestran que el tamaño de la capa de difusión ( $\delta$ ) restringe la formación de la película de samario, Al generarse dentro de la capa de difusión las condiciones de pH necesarias para que la especie  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  se produzca y pueda subsistir. Fuera de ella, en el seno de la solución el pH 3 no permite que existan las condiciones necesarias para la formación del compuesto, de acuerdo con el diagrama de zonas de predominio de la figura 3.2. por lo tanto, podemos decir que a velocidad de rotación de 4000 rpm, las dimensiones que tiene la capa de difusión se ven disminuidas respecto a las que tiene cuando no se ejerce agitación, y por lo tanto el notorio cambio en la morfología de la película en obedece a este fenómeno.

#### **4.4 Experimentos con sustrato de Carbón Vítreo**

##### **4.4.1 Voltametrías cíclicas con Carbón Vítreo**

Sobre carbón vítreo, no se registra un pico asociado a la evolución de hidrógeno catalizada por los cationes de Sm presentes en la solución. Como se puede ver en la figura 4.15 solo se registra un pico a  $-600$  mv correspondiente a la reducción del oxígeno disuelto en el medio. En comparación con la grafica obtenida sin saturar con oxígeno previamente. La ausencia del pico de evolución de hidrógeno catalizada sobre un electrodo no metálico apoya la teoría de Jak i <sup>[55][56]</sup> de la formación de una capa intermetálica formada por el sustrato metálico y los iones en la solución catalizando la reacción de evolución de  $\text{H}_2$ .

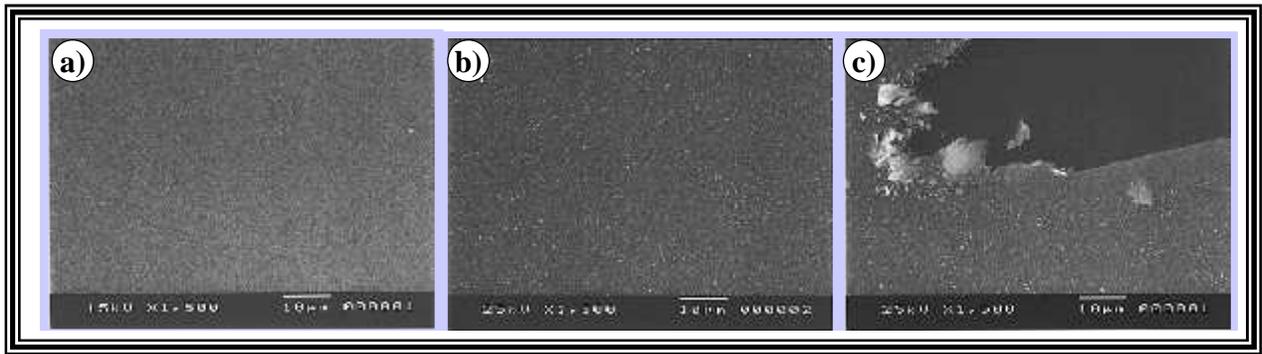
En este caso se sugirió la formación de la película vía reducción de oxígeno, polarizando el electrodo a  $-600$  mv (ECS).



**Figura 4.15.-** Voltametrías cíclicas sobre electrodo de carbón vítreo en solución acuosa a) Blanco sin oxígeno y b) 0.6 M de NaCl +  $10^{-3}$  M de SmCl<sub>3</sub>, saturada con oxígeno. Velocidad de barrido 50 mv/s

#### 4.4.2 Morfología de las películas de Sm sobre carbón vítreo

En la serie de micrografías de la figura 4.16 se demuestra la formación de una película uniforme y compacta sobre la superficie de carbón vítreo (b), de apariencia similar a la superficie del electrodo de carbón vítreo sin recubrimiento (a), y que por lo tanto puede causar confusión. Sin embargo después de polarizar el electrodo se puede observar a simple vista una película tornasol formada sobre la totalidad de la superficie del electrodo. Se dañó entonces la película con una punta de grafito, a fin de establecer una diferencia entre el sustrato y la película de samario. La micrografía correspondiente se muestra en el inciso (c) de la figura 4.16. Estas micrografías permiten establecer que el mecanismo para la formación de la película de Sm, a  $-600$  mV (ECS) es netamente debido a la reacción de reducción de O<sub>2</sub> que genera la precipitación de Sm(OH)<sub>3</sub> por un aumento en el pH en la interfase electrodo-solución, esto implica que la formación de la película se lleva a cabo incluso sobre sustratos no metálicos como el carbón vítreo.

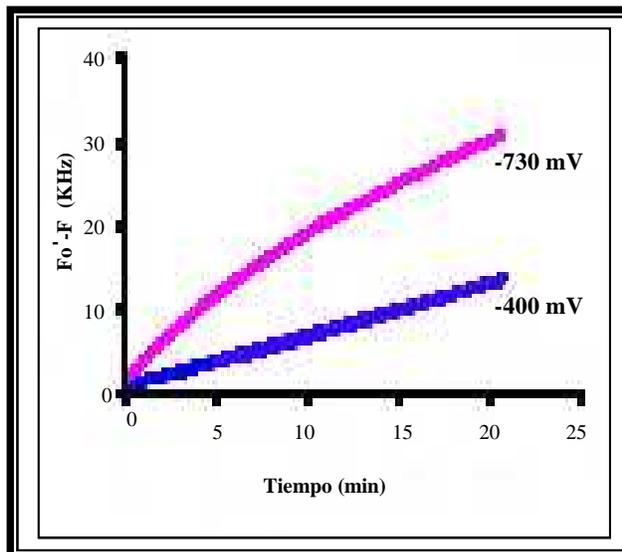


**Figura 4.16.-** Micrografías SEM. Del electrodo de carbón vítreo a) Sustrato desnudo b) Sustrato recubierto con samario después de polarizar a  $-600$  mV 40 minutos en presencia de oxígeno c) Mismo recubrimiento en una zona en donde se ha dañado

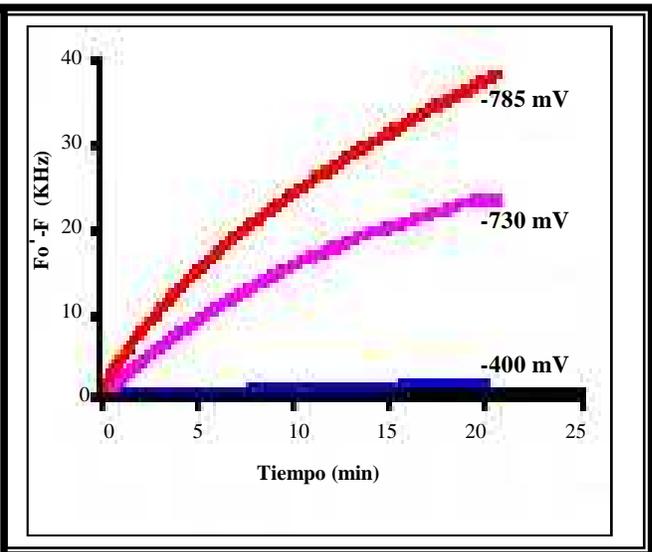
## 4.5 Experimentos con Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo

### 4.5.1 Polarización de platino y oro

Mediante el uso de la microbalanza de cristal de cuarzo acoplada a la polarización del electrodo se pudo corroborar la formación de la película sobre sustratos de platino y de oro; reproduciendo experimentalmente los mecanismos propuestos en la figura 3.1, los cuales son parte fundamental de hipótesis planteada en este trabajo de investigación.



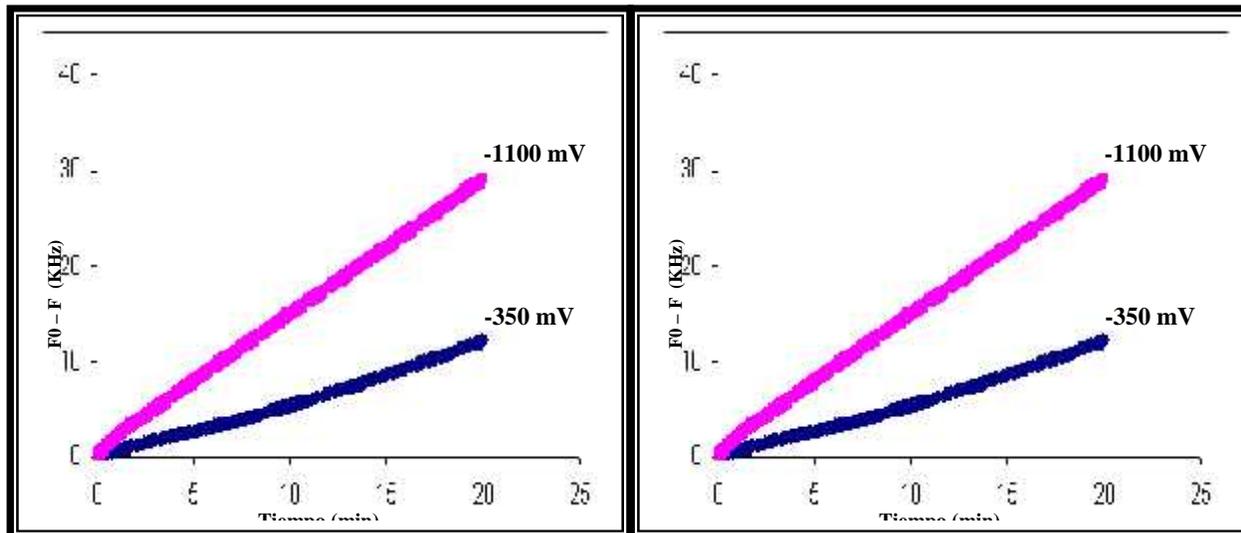
**Figura 4.17.-** Cambios de frecuencia de MECC sobre sustratos de Pt polarizado a diferentes potenciales(SCE) en solución saturada con  $N_2$ .



**Figura 4.18.-** Cambios de frecuencia de MECC sobre sustratos de Pt polarizado a diferentes potenciales(SCE) en solución saturada con  $O_2$ .

Los cambios de frecuencia absoluta en el electrodo, aplicando diferentes potenciales en los que se registro un pico de corriente en las voltametrías, son consecuencia de un

incremento en la masa sobre la superficie del electrodo, misma que es producida por las vías propuestas anteriormente (i,ii,iii).



**Figura 4.19.-** Cambios de frecuencia de EQCM sobre sustratos de Au polarizado a diferentes potenciales (SCE) en solución saturada con  $N_2$ .

**Figura 4.20.-** Cambios de frecuencia de EQCM sobre sustratos de Au polarizado a diferentes potenciales (SCE) en solución saturada con  $O_2$ .

Entonces, los cambios de frecuencia ( $\Delta f$ ) absolutos resultantes al hacer depósitos de Sm sobre platino y oro demuestran que cuando no se lleva a cabo la reducción de oxígeno no se registra cambio de frecuencia significativo en la oscilación del cristal de cuarzo. Como lo ilustran la figuras 4.17 a  $-400$  mV y figura 4.19 a  $-350$  mV para Platino y Oro, respectivamente. Sin embargo, a potenciales mas catódicos el cambio de frecuencia en el cristal de cuarzo revela la contribución de la reacción de evolución de  $H_2$  individualmente, llegando a ser de aproximadamente de 18 KHz para oro a  $-1100$  mV y para platino 22 KHz a  $-730$  y 39 KHz a  $-785$  mV (SCE); todos ellos valores promedio de los experimentos realizados por triplicado. Se confirma entonces que la formación de la película se lleva a cabo en presencia de la reacción de reducción de  $O_2$  o en la adsorción de  $H_2$  en una solución con un pH de 5.8.

Empero, en la solución que se ha saturado con oxígeno, cuando se polariza a potenciales de reducción de  $O_2$  se registra un cambio de frecuencia de alrededor de 13 KHz con un sustrato de platino (ver figura 4.18) y 12 KHz con oro (ver figura 4.20). Lo cual evidencia la formación de una película sobre la superficie. En las mismas graficas se puede observar un incremento al realizar el deposito a potenciales de evolución de

H<sub>2</sub> para ambos materiales de electrodo. Este incremento tiene un valor muy aproximado al obtenido por la reacción que la antecede, en este caso la de reducción de oxígeno en ambos sustratos. El resumen de estos resultados obtenidos con el electrodo de platino se presenta en la tabla 12. En donde adicionalmente al cambio de frecuencia, se encuentra la masa depositada por unidad de área **m·A<sup>-1</sup> (g·cm<sup>-2</sup>)**.

Así, por ejemplo, la masa calculada con la ecuación de Saurbrey (ec 29) que se ha adherido durante la reacción únicamente de reducción de O<sub>2</sub> (-400 mv) es de 2.3 x10<sup>-4</sup> g.cm<sup>-2</sup>, en tanto que a un potencial mas negativo (-730 mV) la masa adherida considerando solamente la evolución de H<sub>2</sub> es de 3.894 x10<sup>-4</sup> g.cm<sup>-2</sup>. La adición de estos dos valores es de 6.194 x 10<sup>-4</sup> g.cm<sup>-2</sup>, el cual es muy aproximado al registrado experimentalmente al evaluar las contribuciones de ambas reacciones: 5.841x10<sup>-4</sup> g.cm<sup>-2</sup>.

O <sub>2</sub>	Uf (KHz)	Um.A-1 (g.cm <sup>-2</sup> )	N <sub>2</sub>	Uf (KHz)	Um.A <sup>-1</sup> (g.cm <sup>-2</sup> )
-400	13	2.30 x10 <sup>-4</sup>	-400	1	1.77x10 <sup>-5</sup>
-730	33	5.841 x10 <sup>-4</sup>	-730	22	3.894x10 <sup>-4</sup>
-785			-785	39	6.903 x 10 <sup>-4</sup>

*Tabla 12.- Masa depositada sobre Pt bajo diferentes condiciones experimentales (Valores promedio)*

Este fenómeno también se presenta con el oro cuando se aplica un potencial de -1100 mV en solución saturada con O<sub>2</sub>, el cambio de frecuencia en el electrodo y por consecuencia la masa adherida, es debida a la contribución de ambas reacciones generadoras de OH<sup>-</sup>. Esto se puede vislumbrar de otra manera, para tal fin se expone la tabla 13); calculada por medio de la ecuación de Saurbrey (ec 29).

O <sub>2</sub>	Uf (KHz)	Um.A-1 (g.cm <sup>-2</sup> )	N <sub>2</sub>	Uf (KHz)	Um.A <sup>-1</sup> (g.cm <sup>-2</sup> )
-350	12.1148	2.1443 x10 <sup>-4</sup>	-350	0.6896	1.2205x10 <sup>-5</sup>
-1100	29.0337	5.1389 x10 <sup>-4</sup>	-1100	18.3721	3.2518x10 <sup>-4</sup>

*Tabla 13.- Masa depositada sobre Oro en diferentes condiciones. (Valores promedio)*

Evidentemente, la reacción que más contribuye al incremento de masa al deposito es la evolución de H<sub>2</sub> agregando aproximadamente 3.123 x10<sup>-4</sup> g.cm<sup>-2</sup>. Pero si adicionamos a esta cantidad, la masa por la contribución de la reducción de O<sub>2</sub>, que es

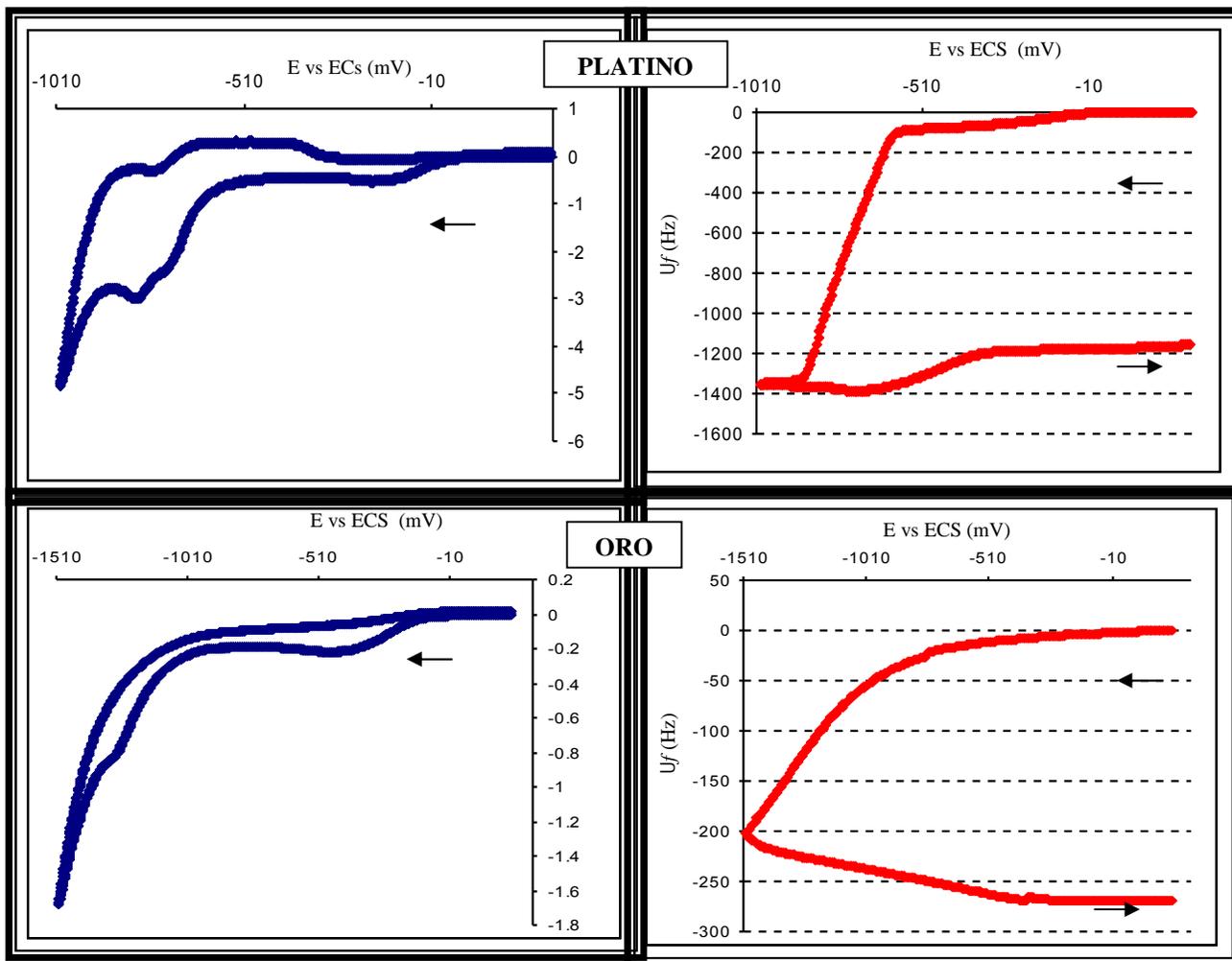
alrededor de  $2.14 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , podemos obtener en valor muy aproximado a la cantidad de masa depositada a  $-1100 \text{ mV}$  en solución saturada con oxígeno, es decir, cuando se lleven a cabo ambas reacciones.

Los resultados de estos experimentos confirman la hipótesis de la formación de la película de Samario sobre Platino y Oro, a partir del cambio de pH en la interfase electrodo electrolito. Es decir, que los  $\text{OH}^-$  generados por medio de las reacciones de reducción de oxígeno y evolución de Hidrógeno (ecs 6,12 y 16), se recombinan con iones  $\text{Sm}^{3+}$  para la formación de  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  que posteriormente forman  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Adicionalmente, estos resultados coinciden perfectamente con las expectativas creadas en base a los 4 mecanismos propuestos en la figura 3.1. Tanto en la formación de la película, como en la cantidad de masa adherida sobre el electrodo.

#### **4.5.2 Voltametrías cíclicas acopladas a la MECC sobre Pt y Au**

Se puede corroborar, por medio de la técnica electroquímica de voltametría cíclica y lineal que verdaderamente se registra un cambio de masa en los potenciales en los que se llevan a cabo las reacciones generadoras de  $\text{OH}^-$ . Como lo demuestran la figura 4.21, en donde se presentan las curvas representativas.

Sobre el electrodo de cristal de cuarzo, recubierto con platino se observa que a partir de  $-10 \text{ mV}$  se registra un aumento en la corriente de reducción (Figura 4.21 superior izquierda), tomando su valor máximo a  $-170 \text{ mV}$ . Sin duda, se trata de la reacción de reducción de  $\text{O}_2$ , cuyos  $\text{OH}^-$  son precursores del depósito de samario. De la misma forma, cuando se usa un electrodo recubierto con oro, vemos que se presenta el pico característico de la misma reacción a  $-470 \text{ mV}$  (figura 4.21 inferior izquierda). Para ambos sustratos el cambio de frecuencia debido al aumento de masa sobre el electrodo inicia prácticamente en los mismos potenciales en donde se lleva a cabo la reacción (Figura 4.21 derecha). Al continuar el barrido de potencial, es notorio el cambio de pendiente en la grafica de cambio de frecuencia en ambos casos. Siendo el mas fácilmente apreciable sobre platino a  $-600 \text{ mV}$ . Continuando hasta el pico a  $-810 \text{ mV}$ , en donde no se registra un cambio de pendiente significativo con respecto a la cantidad de masa depositada. Sobre oro, es posible que se tenga una buena apreciación debido que las corrientes registradas para este experimento fueron muy pequeñas.



**Figura 4.21.-** Voltametrías cíclicas Pt (superior izq.) y Au (inferior izq.), en solución 0.6M NaCl + 10 mM SmCl<sub>3</sub> saturada con O<sub>2</sub>, con los respectivos cambios de frecuencia respecto al potencial (derecha).

Al invertir el potencial, se registra una desorción de masa sobre el electrodo de platino, de apenas 228 Hz ( $4.0426 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>). Esta misma se refleja en la voltametría cíclica respectiva en la región de potencial en donde se registra un pico. Sin embargo, sobre oro no existe corriente alguna que indique una desorción de masa sobre el electrodo.

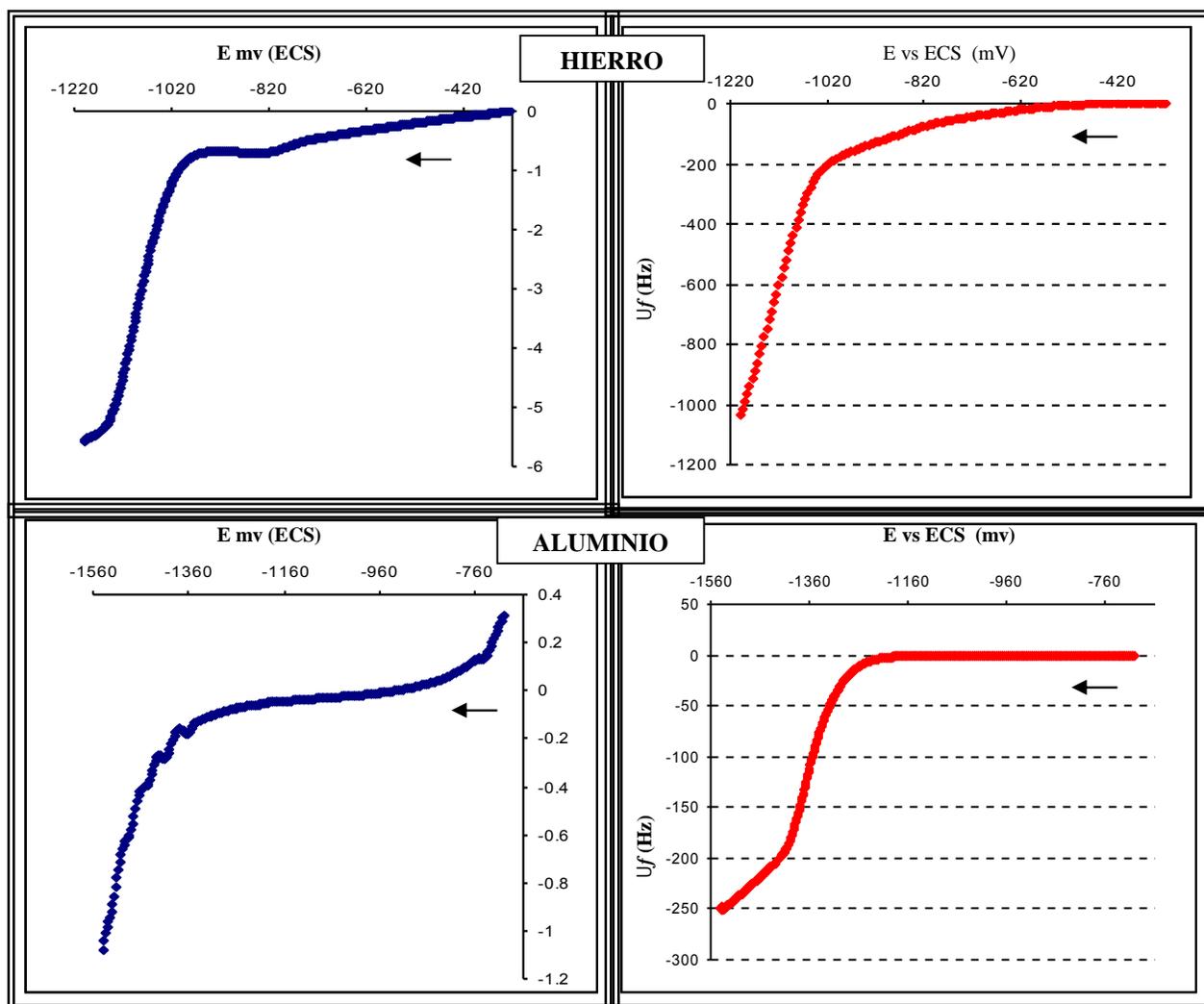
El gráfico respectivo al cambio de frecuencia demuestra que no se desorbe masa de la superficie del electrodo. Continuando agregándose materia pero en menor cantidad que la adherida durante el barrido en sentido catódico. Esta adsorción representa apenas un 26% ( $1.2567 \times 10^{-6}$ ) del total de la masa depositada sobre el electrodo. La desorción que ocurre al invertir el potencial puede deberse al hidrógeno que se desprende del electrodo.

De esta manera se deduce que la formación de Sm(OH)<sub>3</sub> se lleva a cabo únicamente en los potenciales en donde suceden las reacciones de reducción de oxígeno y/o evolución de hidrógeno y que el cambio de frecuencia no es reversible al invertir el

potencial lo cual nos indica que la masa adherida al ocurrir las reacciones que producen  $\text{OH}^-$ , no se desprende ni disuelve al invertir el potencial, aún cuando la respuesta en corriente si vuelva al punto inicial.

#### 4.5.3 Voltametrías lineales sobre Fe y Al

Esta relación entre la corriente y el cambio de frecuencia con respecto al potencial se presenta en forma similar, cuando se utilizan cristales de cuarzo recubiertos con Fe y Al. Como se observa en las graficas de la figura 4.22 el cambio de frecuencia sobre el electrodo de hierro se registra al mismo potencial que cuando se verifica un aumento en la corriente, esto es alrededor de  $-430\text{ mV}$ . Y la masa depositada tiene relación directa con la densidad de corriente registrada, pues a mayor densidad de corriente es mayor el cambio de frecuencia.



**Figura 4.22.-** Voltametrías lineales Fe (superior izq.) y Al(inferior izq), en solución  $0.6\text{M NaCl} + 10\text{ mM SmCl}_3$  saturada con  $\text{N}_2$ , con los respectivos cambios de frecuencia respecto al potencial (derecha).

Comparativamente se observa este fenómeno con el Aluminio. En la misma figura se observan densidades de corriente menores a la del hierro pero se guarda la misma proporción en cuanto al cambio de frecuencia y de igual forma el mismo comportamiento en relación con el potencial.

Las voltametrías realizadas sobre hierro y aluminio, fueron precursoras de los depósitos realizados sobre placas de Acero y Aluminio aplicando un potencial constante de  $-1100$  mV y  $-1500$  (ECS), respectivamente. Los cuales son evaluados y comparados con los recubrimientos obtenidos por inmersión.

A partir de estos resultados se puede concluir que la evolución de hidrógeno sobre Hierro y Aluminio, es una reacción que promueve la formación de la película de Samario en los potenciales en donde la misma reacción ocurre.

## **4.6 Analisis Químico**

### **4.6.1 Análisis por EDS**

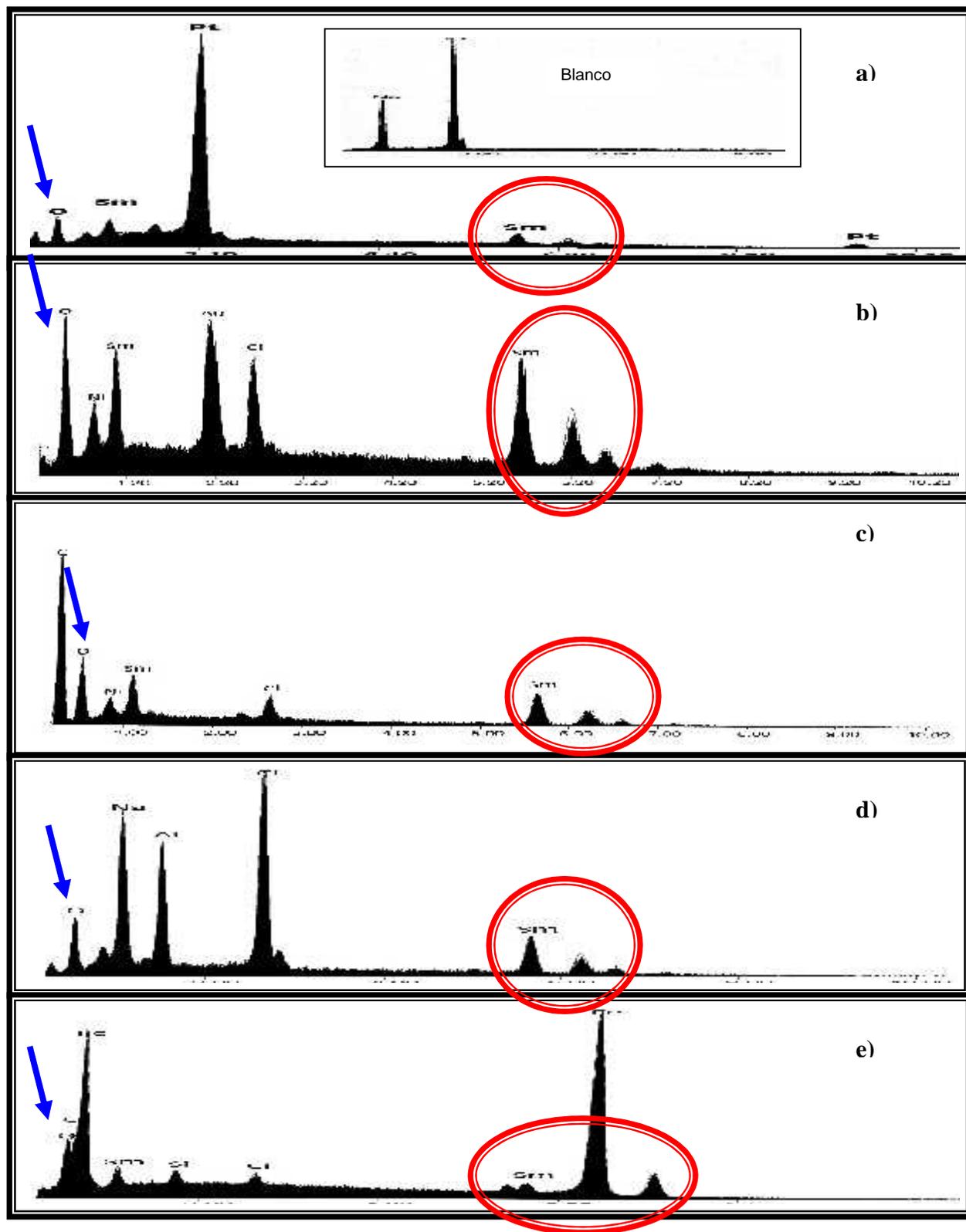
Las microanálisis EDS, demuestran que en todos los sustratos metálicos se ha formado una película, así mismo en un sustrato no metálico como el carbón vítreo.

Los tres picos característicos del Sm, se identifican claramente y denotados con un círculo rojo, a alrededor de 6 tantos de energía. Estos picos son similares en número a los encontrados por Botana et al <sup>[34,35]</sup>. La presencia de oxígeno es común en todos los depósitos, incluso en los que no se suministro oxígeno a la solución al realizar el depósito. La presencia de oxígeno y samario en la película sugiere que el compuesto formado puede ser hidro(óxido) de Samario.

Tal es el caso de los sustratos de Hierro y Aluminio. Sin embargo, también se detecta la presencia de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ ; el electrolito soporte de la solución. Cabe señalar que el tamaño de los picos no es representativo cuantitativamente, debido a que las muestras se analizaron en condiciones diferentes de voltaje, tiempo y distancia.

Empero, los resultados son concluyentes, puesto que se ha obtenido la película de Óxidos e hidróxidos de Sm, sobre diferentes sustratos metálicos y un no metálico. Aún cuando la formación de la película se llevo a cabo bajo diferentes condiciones experimentales. Conforme a las ecuaciones globales propuestas:

- i) Reducción de Oxígeno (ver figura 3.1 A)
- ii) Evolución de Hidrógeno (ver figura 3.1 B)
- iii) Ambas reacciones (ver figura 3.1 C)



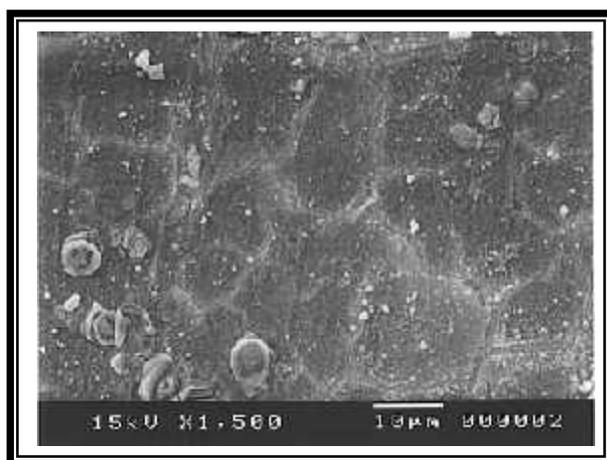
**Figura 4.23.-** EDX de la película de sm sobre diferentes sustratos **a)** Platino a -400 mV con O<sub>2</sub> **b)** Oro a -1100 mV con N<sub>2</sub> **c)** carbón vítreo -600 mV **d)** Aluminio a -1500 mV **e)** Hierro a -1100 mV vs (SCE).

## 4.7 Evaluación de la inhibición de la corrosión de las películas de Samario sobre Acero 1018 y Aluminio

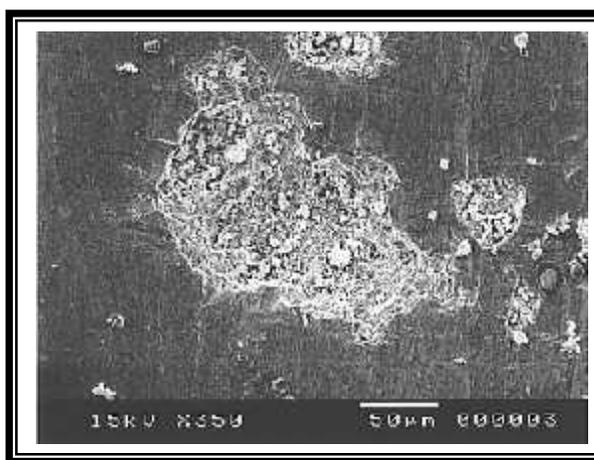
En este apartado se muestran y se analizan los resultados obtenidos mediante el método de extrapolación de Tafel, sobre placas de acero y aluminio. A partir de los cuales se obtuvo el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la densidad de corriente de corrosión ( $J_{corr}$ ). En una comparación entre ambos tratamientos sugeridos (aplicando un potencial fijo, o bien, por inmersión) en solución acuosa de 0.6M NaCl + 10 mM SmCl<sub>3</sub>. Se presentan de igual forma los valores promedio y las curvas representativas de cada experimento.

### 4.7.1 Determinación de la densidad de corriente de corrosión sobre Acero 1018

La micrografía de la figura 4.24 muestra la morfología característica de los depósitos de samario formados aplicando un potencial fijo de -1100 mV (ECS) durante 10 minutos. La película se ha formado uniformemente sobre toda la superficie del electrodo. En contraparte, en la imagen de la figura 4.25, se muestra una picadura formada durante el tratamiento por inmersión. Estas picaduras, como lo afirma Hinton<sup>[36]</sup> son provocadas en los sitios anódicos durante el eventual fenómeno de corrosión. Sin embargo, este tipo de corrosión no se presentan en la totalidad de la superficie, y la fracción del área total que representa es mínima.



**Figura 4.24.-** SEM, Película de Sm formada por polarización de acero a -900 mV (ECS) en solución acuosa 0.6M NaCl + 10 mM SmCl<sub>3</sub>



**Figura 4.25.-** SEM, picaduras formadas sobre la superficie de acero después del tratamiento por 24 horas de inmersión en solución 10 M NaCl + 0.6 SmCl<sub>3</sub>

La evaluación de la resistencia a la corrosión de las muestras en las que se logró un depósito por **polarización** del electrodo a  $-1100$  mV (SCE), durante períodos de tiempo de 0, 5 10 15 y 20 minutos, se realizó a través del estudio de las ramas catódicas correspondientes a la corriente de reducción de oxígeno utilizando el método de extrapolación de Tafel (ver figura 4.26). De acuerdo con las graficas de la figura, la película de Hidróxido de Samario induce un desplazamiento del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) hacia valores mas positivos con respecto al  $E_{\text{corr}}$  obtenido para el aluminio desnudo. Así mismo, se puede notar que en este caso, existe una relación directa entre la densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión, es decir que cuando la  $J_{\text{corr}}$  disminuye, el  $E_{\text{corr}}$  se desplaza anódicamente. Las corrientes y potenciales obtenidas en estos experimentos se reportan en la tabla 14.

Con la información de la misma tabla se puede determinar que las densidades de corriente disminuyen gradualmente al polarizar durante 5 y 10 minutos, siendo para 10 minutos cuando se obtiene el mejor recubrimiento en cuanto a prevención de la corrosión se refiere, con una  $J_{\text{corr}}$  de  $1.1150 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>. Pero a mayores tiempos de polarización (15 y 20 minutos) la capacidad protectora de la película de samario decrece con respecto al valor mínimo de  $J_{\text{corr}}$  obtenido a 10 minutos; esto se puede apreciar más claramente en la figura 4.28 para los tratamientos por polarización. Sin embargo, esta es solo una pequeña mejora en la resistencia a la corrosión no es substancial al encontrarse en el mismo orden de magnitud que la muestra sin tratamiento. La  $J_{\text{corr}}$  que se obtuvo del recubrimiento formado por polarización durante 20 minutos incluso es mayor que la del sustrato desnudo, es decir, en estas condiciones experimentales la película formada no tiene ningún efecto retardante de la corrosión, muy por el contrario estas condiciones promueven un aumento en la velocidad de corrosión.

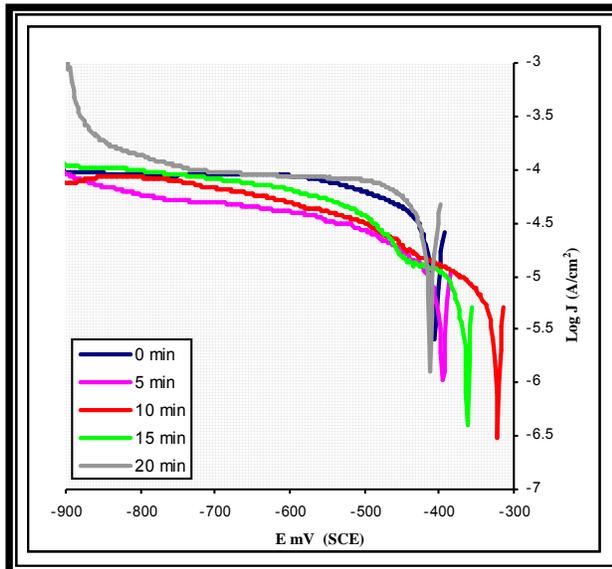


Figura 4.26.- Ramas catódicas obtenidas en solución 0.6 M de NaCl saturada con O<sub>2</sub> Sobre acero 1018 recubierto con Sm por polarización a diferentes tiempos.

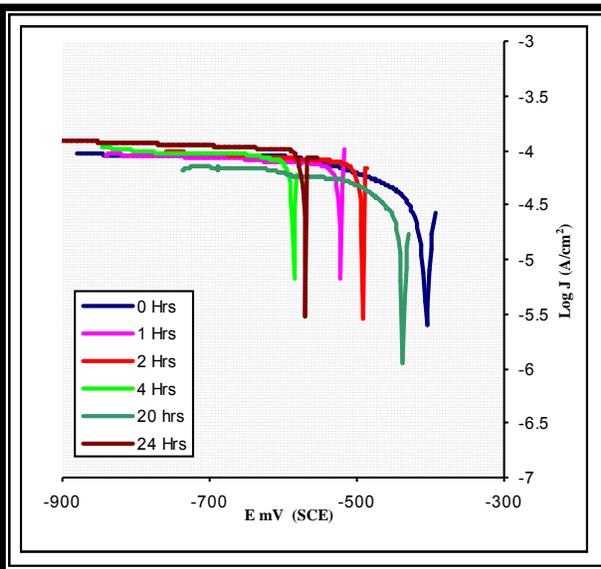


Figura 4.27.- Ramas catódicas obtenidas en solución 0.6 M de NaCl saturada con O<sub>2</sub> sobre acero 1018 recubierto con Sm por inmersión a diferentes tiempos.

Acero 1018 tratado por polarización a -900 mV (SCE) en solución 0.6 M NaCl + 10mM SmCl <sub>3</sub>		
Tiempo (min)	E <sub>corr</sub> (V vs SCE)	J <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
0	-405	4.9056 x 10 <sup>-5</sup>
5	-395	1.9579 x 10 <sup>-5</sup>
10	-324	1.1150 x 10 <sup>-5</sup>
15	-363	1.6826 x 10 <sup>-5</sup>
20	-412	6.4298 x 10 <sup>-5</sup>

Acero 1018 tratado por inmersión en solución 0.6 M NaCl + 10mM SmCl <sub>3</sub>		
Tiempo (Hrs)	E <sub>corr</sub> (V vs SCE)	J <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
0	-405	4.9056 x 10 <sup>-5</sup>
1	-522	7.4817 x 10 <sup>-5</sup>
2	-491	7.7072 x 10 <sup>-5</sup>
4	-585	8.6317 x 10 <sup>-5</sup>
20	-437	4.3521 x 10 <sup>-5</sup>
24	-569	10.09 x 10 <sup>-5</sup>

Tabla 14.- E<sub>corr</sub> y J<sub>Corr</sub> para acero tratado por inmersión y polarización en solución de Sm

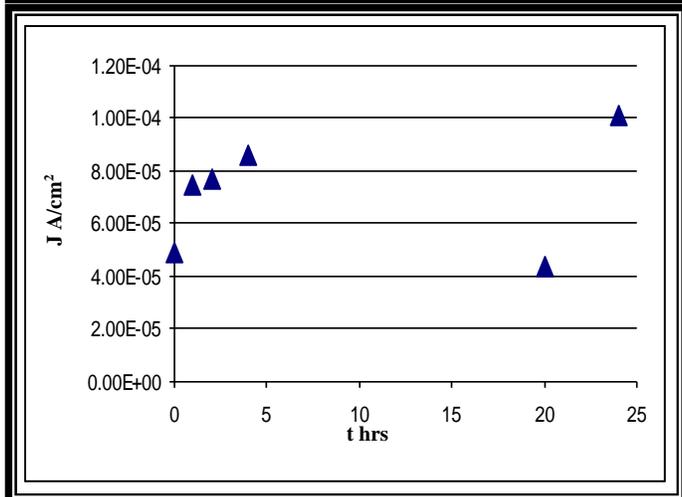
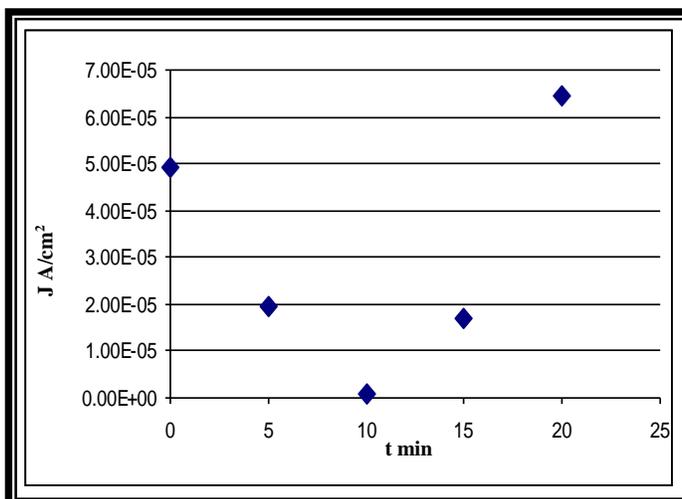
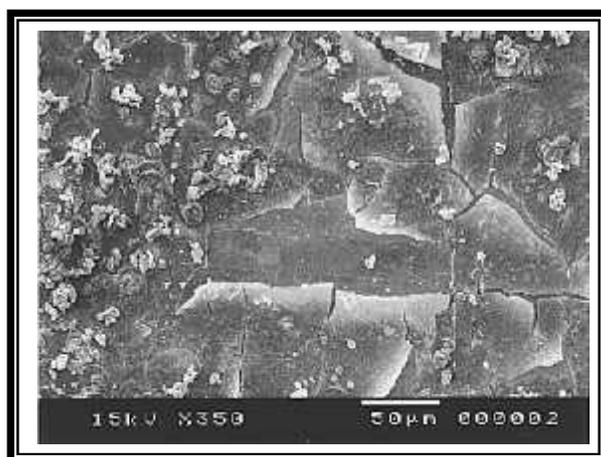


Figura 4.28.- J<sub>corr</sub>, vs tiempo, para acero tratado por A) Polarización a -900; B) Inmersión

Por otro lado, cuando el mismo sustrato se somete al tratamiento por **inmersión** en una solución que contiene samario el  $E_{\text{corr}}$  se desplaza a potenciales más catódicos en todos los casos, como lo muestra la figura 4.27. Sin embargo, a un período de inmersión de 20 horas la diferencia con el potencial de corrosión de la muestra sin tratar es de  $-32$  mV siendo la que mejor resistencia a la corrosión que presentó, en tanto que para los demás tiempos de inmersión la diferencia en  $E_{\text{corr}}$  con respecto al blanco se desplaza catódicamente pese a que estas muestras no presentan una densidad de corriente menor a la de la muestra sin tratamiento. En la tabla 14 se reportan las  $J_{\text{corr}}$  y  $E_{\text{corr}}$  para los tratamientos por inmersión. Por otro lado, se puede comparar la inhibición de corrosión con mayor facilidad con ayuda de la figura 4.28 (parte inferior), para este tipo de tratamientos. En donde se observa claramente que en estas condiciones de deposición y tiempos de 1,2, 4 y 24 horas no tienen disminución alguna en la inhibición de la reducción de  $\text{O}_2$ , y por lo tanto tienen  $J_{\text{corr}}$  incluso mayores que las del sustrato desnudo.

Cabe mencionar que las placas de acero después de obtener el depósito después de 24 horas de inmersión, presentaban algunas picaduras y el depósito no se presentaba de manera uniforme sobre toda la superficie del sustrato (ver figura 4.29). Puesto que la masa adherida a sustrato se desprende en algunas zonas creando grietas, las cuales son sitios propicios para desarrollar algún tipo de corrosión. Lo que favorece un aumento significativo en la  $J_{\text{corr}}$ .



**Figura 4.29.- SEM; Película de Sm formada por polarización de Hierro a  $-900$  mV (SCE) durante 15 minutos.**

Sin embargo, a tiempos relativamente cortos, la película no tiene la suficiente densidad para tener un efecto de barrera que evite la reducción de  $O_2$  sobre el electrodo. Por lo que no resulta extraño este aumento en  $J_{corr}$  al tratar la muestra por polarización. Esta relación del tiempo de tratamiento y la resistencia a la corrosión ha sido ya observada en Magnesio por Rudd et al [53], en donde después de 10 horas de inmersión en solución con Ce a pH 8.5 se decrementa la resistencia a la corrosión. Y por Hinton sobre Aluminio 7075[6].

En cuanto a las placas tratadas por inmersión solamente se observa un efecto inhibitor de corrosión cuando se trata la muestra durante 20 horas con respecto a la muestra no tratada. A tiempos cortos de tiempo, de entre 1 y 4 horas no existe una disminución en la  $J_{corr}$ , y de igual manera no existe efecto inhibitor a tiempos e 24 horas de inmersión.

La formación de sitios anódicos sobre el sustrato para compensar los sitios catódicos en donde se forma la película, aunado a la agresividad del medio y de los cloruros, no hacen posible la formación uniforme de la película.

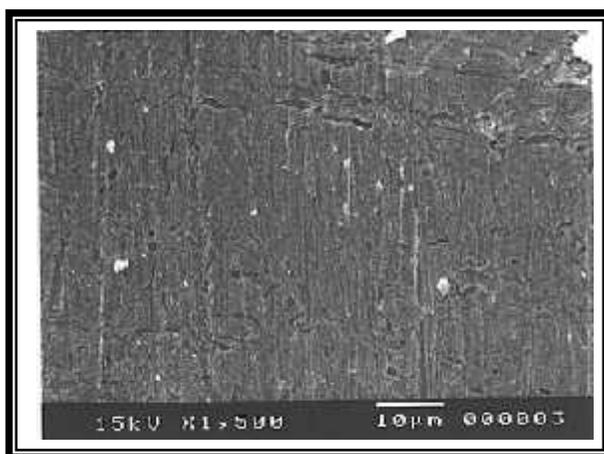
Por lo tanto bajo estas condiciones de tiempo de inmersión y concentración de  $Sm^{3+}$  en la solución, la disminución de la corriente, en los casos en los que la hay, es inferior a 10 veces la del no tratado. Lo cual no predice que la disminución en la velocidad de corrosión pueda ser significativa. En todo caso, se observa que un tratamiento por polarización adecuado es mas eficiente que uno por inmersión, para esta investigación un tiempo ideal es de 10 minutos a  $-1100$  mV.

Sin embargo, pese a que se registra una mayor protección en las muestras recubiertas mediante polarización, los valores obtenidos de densidades de corriente de corrosión para ambos tratamientos, tanto por inmersión como por polarización, se encuentran todas en el mismo orden de magnitud con respecto a la obtenida en el sustrato no tratado.

#### **4.7.2 Determinación de la densidad de corriente de corrosión sobre Aluminio**

El efecto del samario como inhibitor de la corrosión sobre aluminio se evaluó de manera similar a la del acero. Las películas de samario sometidas a evaluación se

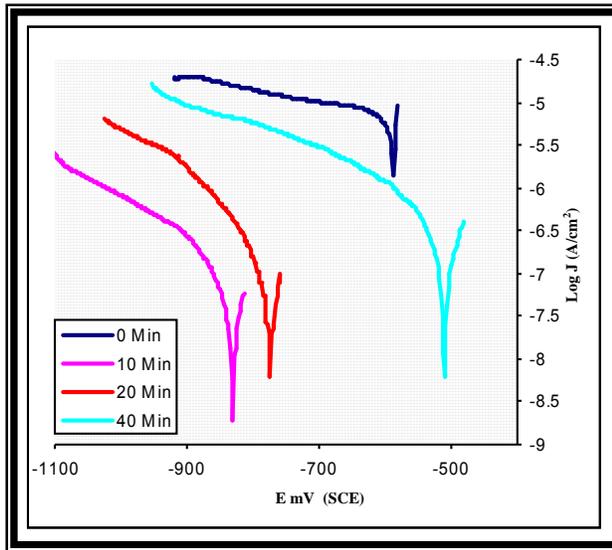
crearon mediante polarización e inmersión de placas. En la figura 4.30 se observa la morfología del depósito por polarización de aluminio durante 10 minutos a  $-1500$  mV que a la postre resulto tener la mejor resistencia a la corrosión.



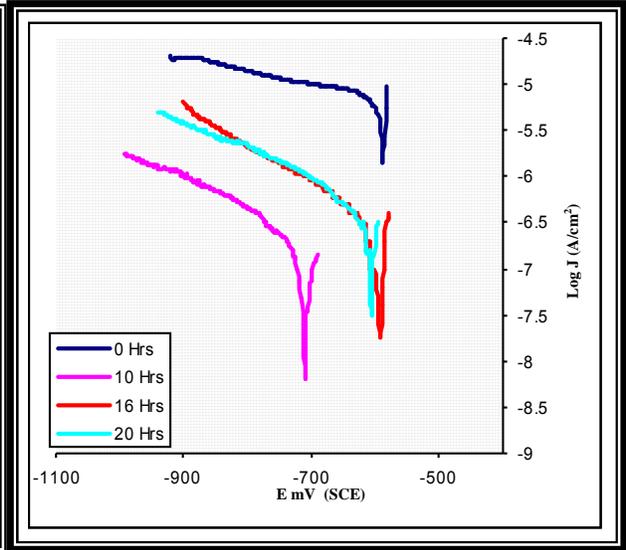
*Figura 4.30.- SEM. película de Sm sobre aluminio obtenida por polarización a  $-1500$  mV (SCE) durante 10 minutos.*

Las ramas catódicas resultantes de las curvas potenciodinámicas obtenidas a partir de las placas recubiertas con Sm aplicando un potencial de  $-1500$  mV (SCE) durante 10, 20 y 40 minutos se exponen en la grafica 4.31. En donde se destaca un desplazamiento hacia potenciales mas negativos con relación a la muestra no tratada, este desplazamiento inducido por la presencia de la película de samario sobre el Aluminio es afín con desempeño de diversas sales de tierras raras como Ce, Pr, e Y investigados por Hinton [8][36].

En esta investigación se logra un desplazamiento en  $E_{corr}$  de  $272$  mV más catódico con la película concebida aplicando  $-1500$  mV durante 10 minutos, en la cual se registra de igual forma la menor densidad de corriente de corrosión (figura 4.31). Por lo tanto ofrece mejor desempeño en cuanto a la inhibición de corrosión, siendo este tratamiento 63 veces mejor que el sustrato no tratado. En tanto que el desplazamiento de potencial es menor cuando se deposita Sm por periodos de tiempo mayores a 10 min, es  $-216$  mV a 20 min. La  $J_{corr}$  reportada para este tratamiento (ver tabla 15), supone una inhibición de corrosión de apenas 14 veces mejor que la de la muestra no tratada, en tanto que con un periodo de tiempo de 40 minutos la resistencia a la corrosión que presento la muestra decayó en comparación con tiempos inferiores, con una  $J_{corr}$  de  $7.2811 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> es de solo 9 veces menor que la del sustrato no tratado.. Con ayuda de la grafica 4.33 se pueden comparar estos resultados con mayor facilidad.



**Figura 4.31.-** Ramas catódicas obtenidas en solución 0.6 M de NaCl saturada con O<sub>2</sub> sobre aluminio recubierto con Sm por polarización a diferentes tiempos.

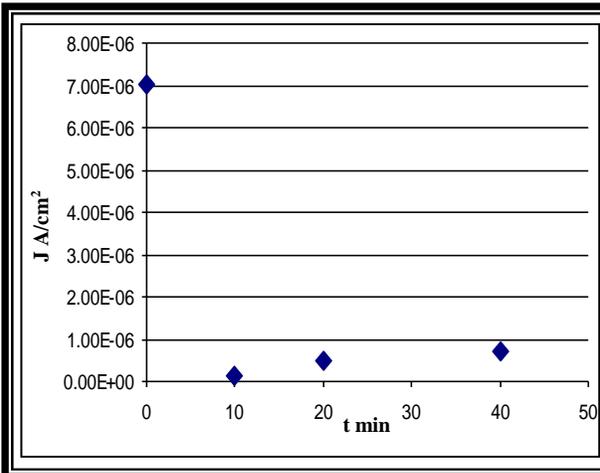


**Figura 4.32.-** Ramas catódicas obtenidas en solución 0.6 M de NaCl saturada con O<sub>2</sub> sobre aluminio recubierto con Sm por inmersión a diferentes tiempos.

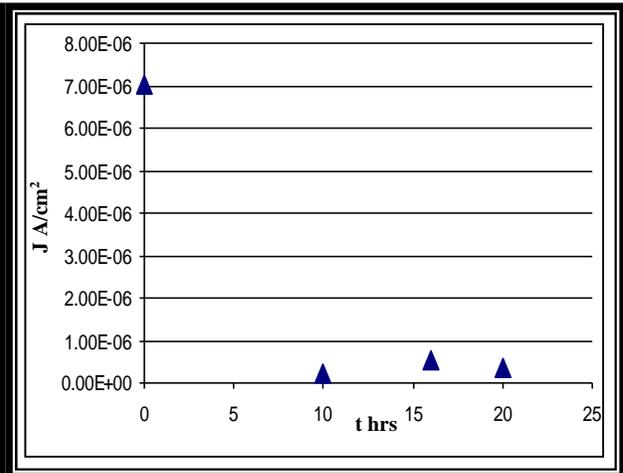
Aluminio tratado por polarización a -1500 mV (SCE) en solución 0.6 M NaCl + 10mM SmCl <sub>3</sub>		
Tiempo (min)	E <sub>corr</sub> (V vs SCE)	J <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
0	-580	7.03 x 10 <sup>-6</sup>
10	-830	1.1153 x 10 <sup>-7</sup>
20	-774	4.9249 x 10 <sup>-7</sup>
40	-510	7.2811 x 10 <sup>-7</sup>

Aluminio tratado por inmersión en solución 0.6 M NaCl + 10mM SmCl <sub>3</sub>		
Tiempo (Hrs)	E <sub>corr</sub> (V vs SCE)	J <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
0	-580	7.03 x 10 <sup>-6</sup>
10	-710	2.2877 x 10 <sup>-7</sup>
16	-500	5.1856 x 10 <sup>-7</sup>
20	-590	3.5669 x 10 <sup>-7</sup>

**Tabla 15.-** E<sub>corr</sub> y J<sub>corr</sub> para aluminio tratado por polarización e inmersión en solución de Sm



**Figura 4.33.-** J<sub>corr</sub> vs tiempo, para Aluminio tratado por polarización a -900;



**Figura 4.34.-** J<sub>corr</sub> vs tiempo, para Aluminio tratado por inmersión.

Así mismo, en las muestras tratadas por inmersión, la película de samario provoca que potencial de corrosión se desplace en sentido negativo y gradualmente conforme aumenta la eficiencia de inhibición de la capa protectora. Siendo este desplazamiento hasta aproximadamente 150 mV con un tiempo de inmersión de 10 horas, misma que registra la  $J_{corr}$  menor. Estos datos se resumen en la tabla 15 mismos que nos permiten apreciar el decrecimiento de un orden de magnitud para todos los tiempos propuestos. Para efectos comparativos se grafican  $J_{corr}$  vs  $t$  en la figura 4.34, de la cual podemos concluir que aunque 10 horas de inmersión son suficientes para obtener un buen recubrimiento, en cuanto a inhibición de la reacción de reducción de oxígeno se refiere, a mayores tiempos se obtienen películas prácticamente con la mismas características, con respecto a la inhibición de la corrosión. El tratamiento durante 10 horas tiene una resistencia a la corrosión 30 veces superior que el sustrato desnudo. A tiempos mayores de inmersión la resistencia a la corrosión decrece con el tiempo, pues a 16 horas es 13.5 veces mejor y a 20 horas es 20 veces mejor que el sustrato desnudo.

Sin embargo, como la evidencia lo demuestra, en las condiciones empleadas en esta investigación, un tratamiento por polarización a  $-1500$  mV (SCE) durante 10 minutos puede superar las expectativas de cualquier tiempo de inmersión.

## CONCLUSIONES

---

---

**De los resultados obtenidos en esta investigación se puede concluir que:**

- Efectivamente, conforme a lo que se planteo en la hipótesis, durante el proceso de corrosión se puede obtener una película de hidroxido/óxido de Samario en las zonas que funcionan como cátodo, en los potenciales en los que se promueve un aumento en el pH de la interfase electrodo-solución, como consecuencia de la generación de  $\text{OH}^-$  producto de las reacciones de reducción de Oxígeno y evolución de Hidrógeno, o en ambas.

**En cuanto al establecimiento de los potenciales de polarización:**

- Efectivamente solo en los potenciales en donde suceden las reacciones  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$  y  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ , se promueve la formación de una película de color que va del amarillo pálido al translucido. Por lo tanto los potenciales establecidos para la formación de la película de Samario, son los correspondientes a las reacciones de reducción de Oxígeno (si este esta presente en la solución) y la evolución de Hidrógeno para cada sustrato.
- La ausencia del pico atribuido a la evolución de  $\text{H}_2$  en las voltametrías realizados sobre carbón vítreo apoyan la formación especies intermetálicas entre el sustrato metálico y los cationes de samario. Siendo capa intermetálica la que cataliza esta reacción.

**En cuanto a la morfología de los depósitos se concluye que:**

- Cuando la formación de las películas de Samario se realiza durante la evolución de hidrógeno se produce una película amarillo pálido, la cual no es uniforme debido a la formación de poros ocasionados por la formación de Hidrógeno que se desprende del electrodo.

- Las películas formadas durante la reducción de Oxígeno son mas homogéneas translucidas y cubren completamente la superficie de electrodo, en tanto que las obtenidas con el potencial de evolución de H<sub>2</sub>, son de color amarillo pálido, y presentan zonas sin recubrimiento en donde se formaron burbujas de H<sub>2</sub>.
- La velocidad de rotación afecta la morfología de los depósitos, haciendo que las grietas que aparecen al aplicar agitación, aumenten su tamaño gradualmente con la velocidad de rotación del electrodo.
- Los experimentos de RDE predicen que la película de Sm, esta delimitada por las dimensiones de la capa de difusión. Incluso cuando su formación se lleva a cabo en condiciones de pH 3 en donde los hidro/oxidados no son químicamente estables.
- La formación de la película se lleva a cabo sobre electrodos metálicos, tales como platino, oro, hierro, aluminio, y acero Y sobre sustratos no metálicos como el Carbón vítreo, en los potenciales en donde suceden las reacciones generadoras de OH<sup>-</sup>.

**Los experimentos realizados con apoyo de la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo permiten concluir lo siguiente:**

- Las pruebas de microbalanza comprueban la teoría de la formación de hidróxidos de Sm, por la adsorción de materia a potenciales de generación de OH<sup>-</sup>.
- La masa depositada por la reacción de reducción de O<sub>2</sub> se adiciona a la masa depositada por la reacción de evolución de H<sub>2</sub>, cuando se aplica un potencial en que suceden ambas reacciones en un mismo experimento, siendo la de mayor contribución la de H<sub>2</sub>.
- El cambio de frecuencia en el sensor cuarzo que redundo en un cambio de masa registrada en los experimentos voltamperometricos, indica la relación que

existe entre la formación de  $\text{OH}^-$  Y la formación de  $\text{Sm}(\text{OH})_3$  a los mismos potenciales

- El platino, tiene la mejor capacidad para la formación del hidróxido, puesto que cataliza la reacción de evolución de  $\text{H}_2$ , sin embargo, mayor cantidad no significa mejor calidad. Como lo demuestran los experimentos para la determinación de densidad de corriente de corrosión sobre acero y Aluminio.

### **Evaluación como inhibidor de la corrosión sobre Acero y Aluminio.**

- Los recubrimientos obtenidos por polarización pueden ser mas compactos y homogéneos y en general presentan mayor resistencia a la corrosión que los sujetos a inmersión, obteniendo una disminución en la  $J_{\text{corr}}$  en un orden de magnitud con respecto a la muestra no tratada.
- A tiempos mayores de 10 minutos la capacidad de inhibición de la película disminuye en ambos sustratos, debido a formación de grietas y poros que aumentan con el tiempo de tratamiento.
- Aunque existe una pequeña disminución en la  $J_{\text{corr}}$  obtenida para el acero tratado con Sm con respecto a la muestra sin recubrimiento, no son recomendables las condiciones experimentales empleadas en este trabajo para obtener una buena resistencia a la corrosión.

### **Sugerencias a futuro para la investigación:**

- Realizar las mediciones del espesor de los películas formadas bajo estas condiciones experimentales con técnicas adecuadas, y compararlas con el espesor de la capa de difusión teórica, puesto que en este trabajo no se reportan.
- Realizar las pruebas de estabilidad física de la película.

- Para obtener la mejor capacidad inhibidora que pueda tener el Sm es necesario realizar estudios bajo otras condiciones experimentales, tomando como las variables mas importantes la concentración de Sm y el tiempo de polarización.

### **Perspectivas a futuro:**

- Una vez establecido el mecanismo de formación de la película de Samario, se puede proponer algunas aplicaciones futuras
- Combinado con un oxidante en concentraciones adecuadas, para agilizar la formación de la película de Samario en la formulación de lacas y pinturas para mejorar su efecto anticorrosivo.
- Como sellador en los recubrimientos de metales, como por ejemplo, anodizado, zincado, etc.
- Como recubrimiento temporal para piezas metálicas durante su transporte o su almacenamiento en periodos de tiempo cortos y que requieran una fácil eliminación de la capa protectora.

## ANEXO I

### Material y Equipo

#### AI.I Material

Los **electrodos de trabajo** empleados fueron de varios tipos. Comenzando por el electrodo de disco rotatorio de platino con área geométrica de  $0.001225 \text{ cm}^2$ , marca EGG, además de electrodos de oro y carbón vítreo con las mismas características.

También se usaron electrodos de platino, oro, aluminio e hierro policristalino soportado sobre cristal de cuarzo corte AT ( $f_0 = 5\text{MHz}$ ,  $320 \mu\text{M}$  de grosor, Maxtek), usados como sensor en la Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo. Así mismo, se usaron placas de acero al carbón 1018 de  $2 \times 2 \text{ cm}$  y  $0.115 \text{ cm}$  de espesor para polarización y de  $4 \times 4 \text{ cm}$  con el mismo espesor para inmersión, y también placas de aluminio de  $2 \times 2$  y  $4 \times 4$  y  $0.305 \text{ cm}$  de espesor, para ser usadas en polarización e inmersión respectivamente. El **electrodo de referencia** que se eligió es el de calomel saturado marca Radiometer, y como **electrodo auxiliar** se usó una barra de grafito de  $0.5 \text{ cm}$  de diámetro y  $7 \text{ cm}$  de longitud, en el caso de usar los electrodos de trabajo de menor área (disco rotatorio), en tanto que el caso de tener electrodos de trabajo de mayor área (cristal de cuarzo y placas) se usó un disco de grafito de  $8 \text{ cm}$  de diámetro y  $0.7 \text{ cm}$  de espesor.

#### AI.II Equipo

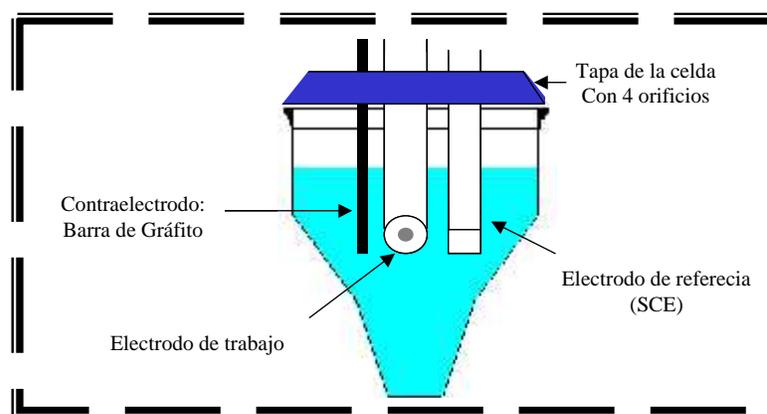
Se empleó en los experimentos de voltamperométricos, polarización un Potenciostato/Galvanostato **PAR Modelo 263A** acoplado a una interfase GPIB y un programa de adquisición de datos M270 versión 4.4. programa que se instaló en una PC marca HP (Pentium II a  $550 \text{ MHz}$  y  $128 \text{ Mb RAM}$ ).

En los experimentos realizados con Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo se usó simultáneamente con el potenciostato, un equipo **PM-740** (Maxtek, Inc) con un cristal de cuarzo en corte AT ( $5 \text{ MHz}$ ) provisto de un electrodo de Au, Pt, Al o Fe policristalino de  $5.46 \text{ cm}^2$  de área geométrica, acoplado a un programa de adquisición de datos Plating Monitor PM-700 versión 2.0 instalado en una PC marca ACER (Pentium a  $550 \text{ MHz}$  y  $64 \text{ Mb RAM}$ ).

## AI.III Celdas

### AI.III.I Celda 1

Esta celda se emplea para la realización de las voltametrías cíclicas sobre platino, oro y carbón vítreo (no acopladas a la MECC), además de los experimentos en los cuales se emplea disco rotatorio. La celda electroquímica forma parte del equipo de disco rotatorio marca Parc, consta de un contenedor de vidrio con capacidad de 100 ml, pero esta investigación, únicamente se usó al 80% de su capacidad. El arreglo de la celda de tres electrodos se presenta en la figura AI-1; consta de electrodo de referencia de calomel saturado, como contraelectrodo se usó una barra de grafito, y como electrodo de trabajo se usaron los electrodos de disco rotatorio a varias velocidades.

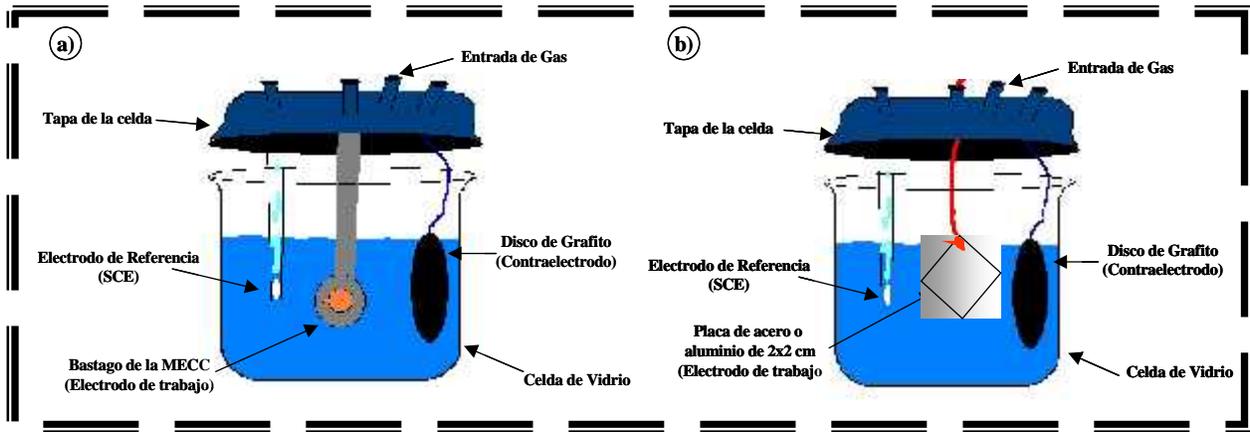


*Figura AI-1.- Celda empleada para realizar los depósitos por polarización y electrodo de disco rotatorio.*

### AI.III.II Celda 2

La celda tiene una capacidad de 250 ml, se emplea para la realización de los experimentos con electrodos de grandes dimensiones tales como las placas de Acero y Aluminio. O bien, para realizar los experimentos de MECC.

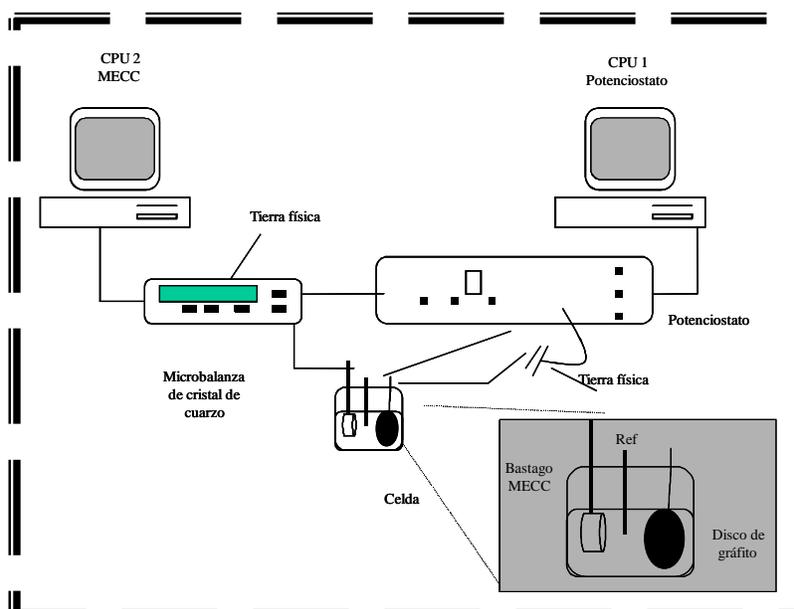
La celda consta de 3 electrodos, calomel saturado como referencia, un disco de grafito como contraelectrodo, y como electrodo de trabajo, placas de 2x2 cm o cristales de cristal de cuarzo recubiertos con diferentes metales. La tapa de la celda tiene orificios para entrada y salida del gas de saturación de la solución.



**Figura AI-2.-** Celda con capacidad de 250 ml. A) arreglo para experimentos con MECC y; b) Arreglo para la realización de depósitos sobre placas de acero al carbón 1018 y aluminio

### AI.III.I.III.I Sistema de la MECC

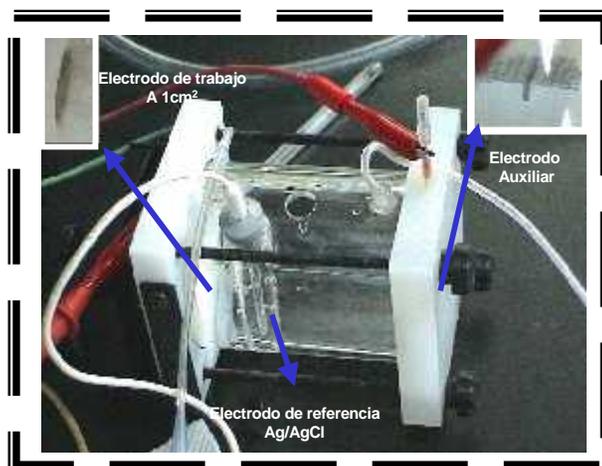
El sistema para los experimentos en los que se requirió el uso de la MECC se presenta en la figura AI.3, cuyo arreglo se describe a continuación: Computadora 1 con el programa de análisis de datos M270 versión 4.4 conectada al potencióstato, el cual a su vez tiene conexión con la MECC acoplada a la computadora 2 (con un programa de adquisición de datos *Plating Monitor PM-700 versión 2.0*) a través del cable asignado para el electrodo de trabajo, el bastago de la MECC es el electrodo de trabajo colocado dentro de la celda y sin permitir el contacto con las paredes de la misma.



**Figura AI-3.-** Arreglo del sistema implementado en los experimentos de MECC.

### AI.III.III Celda 3

Para evaluar la capacidad inhibidora de las películas de Sm formadas sobre las placas de acero y aluminio, se uso la celda PAR EG&G K0235 que se muestra en la figura AI-4. La cual tiene una capacidad de 250 ml, con un arreglo de 3 electrodos, usando como electrodo de trabajo las muestras de acero y aluminio, como electrodo auxiliar una malla de platino, y con una referencia de Ag/ClAg. El área de contacto de la muestra con la solución es de 1 cm<sup>2</sup>.



*Figura AI-4-. Celda 3. Utilizada para evaluar la resistencia a la corrosión de las muestras de acero al carbón 1018 y aluminio*

**Pretratamiento de sustratos**

Previo a la realización de cualquier medición o experimento, todos los sustratos empleados como electrodos de trabajo fueron limpiados y acondicionados para evitar cualquier interferencia de residuos sobre los sitios activos de la superficie.

Durante todo el proceso de limpieza las muestras fueron manipuladas con pinzas. Para evitar que se contaminen las muestras ya limpias, se envolvieron en papel y se les introdujo en bolsa de plástico y se dispusieron en un desecador. Las muestras almacenadas de esta forma se usaron en un período no mayor de 6 horas a partir del pretratamiento.

**AII.1 Pretratamiento de los electrodos de platino, oro y carbón vítreo**

La limpieza de los electrodos de disco rotatorio de platino, oro, y carbón vítreo, así como los electrodos montados sobre cristal de cuarzo (Pt y Au) se llevo a cabo como se muestra gráficamente el la figura AII-1. Se inicia con un pulido a mano sobre un paño Buheler montado en el interior de una caja de Petri. Una vez que se ha obtenido el acabado espejo se enjuga con agua deionizada y posteriormente se seca completamente. Inmediatamente después, se somete a una limpieza química mediante la inmersión de la superficie del electrodo en mezcla crómica ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), después de varios segundos se retira el electrodo y se enjuga nuevamente con agua deionizada, inmediatamente se enjuga con ácido nítrico al 10%, y se concluye el tratamiento con un enjuague con agua deionizada y secado [63].

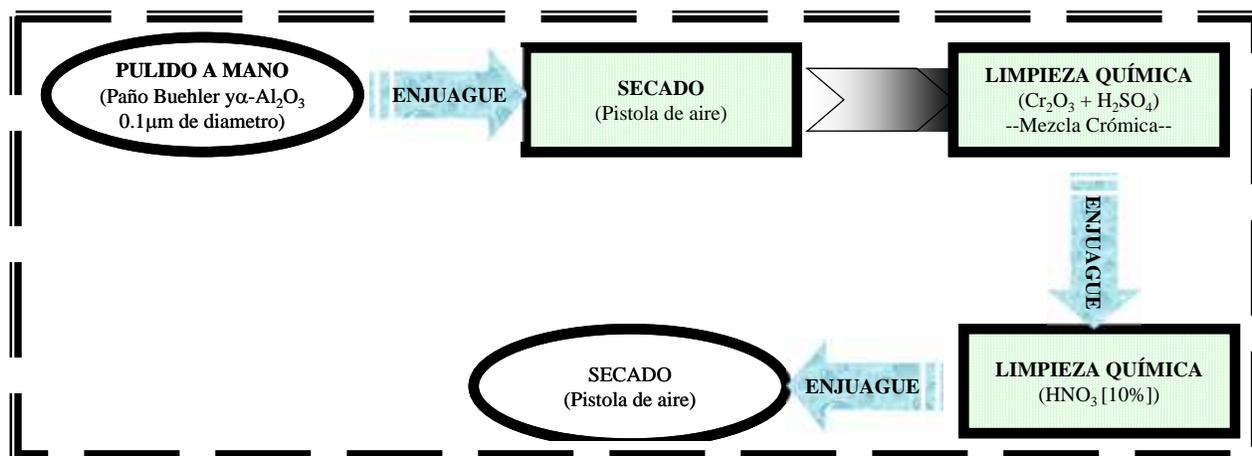
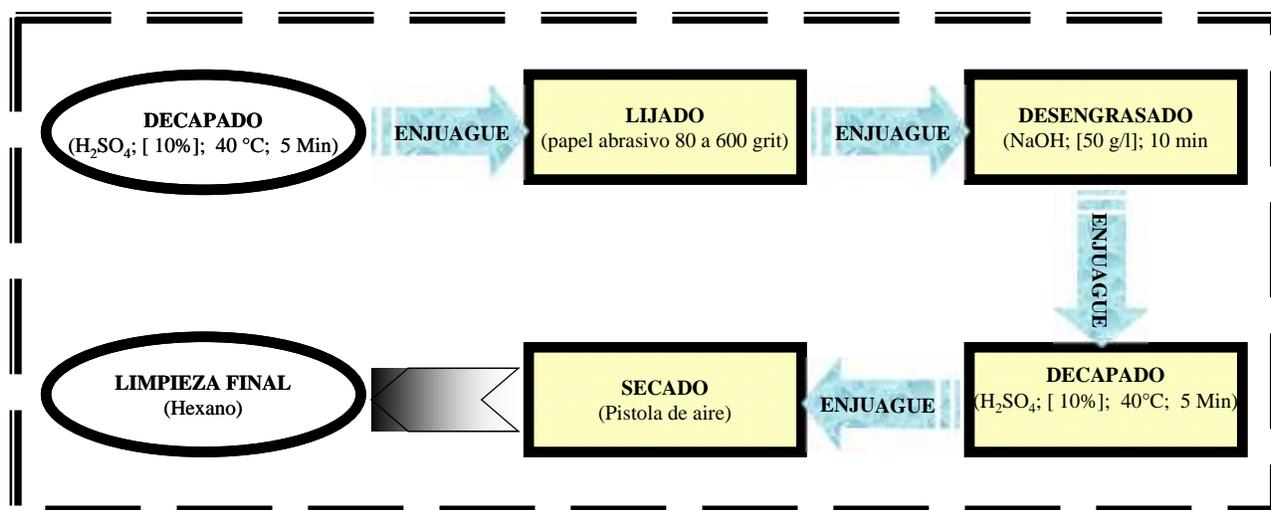


Figura AII-1 Secuencia de limpieza de electrodos de Platino, Oro y Carbón Vítreo

## All.II Pretratamiento de las placas de acero al carbón 1018

Las placas de hierro siguieron otra metodología de acuerdo a la norma ASTM G1. En el Diagrama de la figura All-2 se presenta la metodología seguida para la limpieza de las placas de acero, según esta norma. En donde primeramente se realiza un primer decapado de las placas con  $H_2SO_4$  al 10%, a una temperatura de  $40^\circ C$  durante aproximadamente 5 minutos, con la finalidad de extraer la capa superficial de óxidos formados durante el almacenamiento del metal. Inmediatamente se enjuagan con abundante agua para eliminar los residuos del ácido sobre las placas, posteriormente se pulen (lijado) con papel abrasivo de manera gradual con papel de 80 grit, a 600 grit hasta obtener una superficie homogénea libre de picaduras. Se enjugan nuevamente las piezas y se someten a un proceso desengrasante a base de NaOH, con una concentración de 50 gr/lit durante 10 minutos con un enjague posterior a este proceso, el paso siguiente es un segundo decapado nuevamente con  $H_2SO_4$  al 10% a  $40^\circ C$  durante 5 minutos. Se enjuga completamente cada placa frotando suavemente sobre ellas para eliminar el ácido ya que puede seguir corroyendo el material. En seguida se enjugan con agua deionizada y se secan con aire caliente usando para este último fin una secadora eléctrica de pistola. Por último, se les da una limpieza superficial con hexano con un aplicador de algodón y nuevamente se dejan secar.



*Figura All-2.- Diagrama de flujo, del procedimiento seguido para la limpieza de las placas de acero según la norma NOM STM G1*

### All.III Pretratamiento de las placas aluminio

El pretratamiento que se le dio a las placas de aluminio, se realizó como lo indica la figura All-3. De acuerdo con esta metodología, se inicia con un desengrasado en solución de  $H_2SO_4$  + NaF con una concentración de 100 gr/l y 40 gr/l, respectivamente, a temperatura ambiente. Se retira la muestra de la solución y se enjuaga con agua. Posteriormente se somete a un decapado alcalino en solución de NaOH [100 gr/l] + NaF [20gr/l] a 70 °C, durante aproximadamente 3 minutos. Se enjuaga nuevamente la muestra con agua. La muestra se decapa con una solución de  $HNO_3$  al 50% en volumen, a 35°C durante un periodo de 10 minutos. Los pasos finales son enjuague, secado con aire caliente y limpieza final con hexano, con la finalidad de eliminar las impurezas adheridas al manipular la muestra [65].

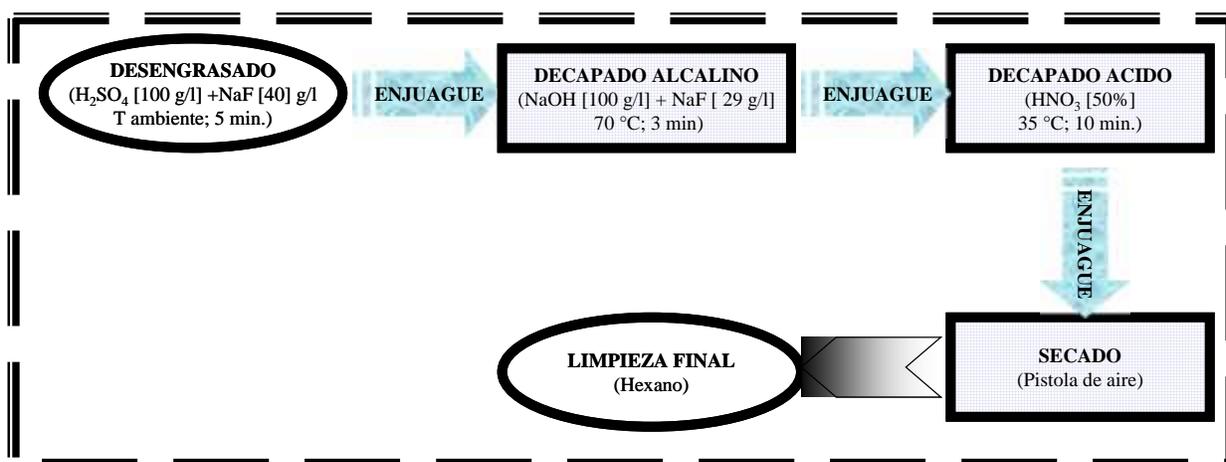


Figura All-3.- Metodología del pretratamiento de las placas de aluminio.

Técnicas Electroquímicas y Analíticas

AIII.I Voltametrías

Algunas de las técnicas electroquímicas más usadas están basadas en el concepto de una variación continua del potencial que se aplica a través de la interfase electrodo-solución midiendo de este modo la corriente resultante.

Las técnicas voltamperométricas como la voltametría lineal y la cíclica, son métodos electroanalíticos muy efectivos y versátiles para probar los mecanismos de un sistema redox. La base de esta efectividad es la rápida respuesta del sistema redox en el rango de potencial disponible.

Para la obtención de un voltamograma lineal, se mide la corriente durante el barrido de potencial en una solución no agitada, en la figura AIII-1A) se presentan el estímulo para una voltametría lineal, en la cual se parte de un potencial inicial y se aumenta el potencial a una velocidad de barrido constante. En el inciso a) de la misma figura se presenta la respuesta al estímulo, en donde la especie electroactiva reacciona con cambio de potencial [66].

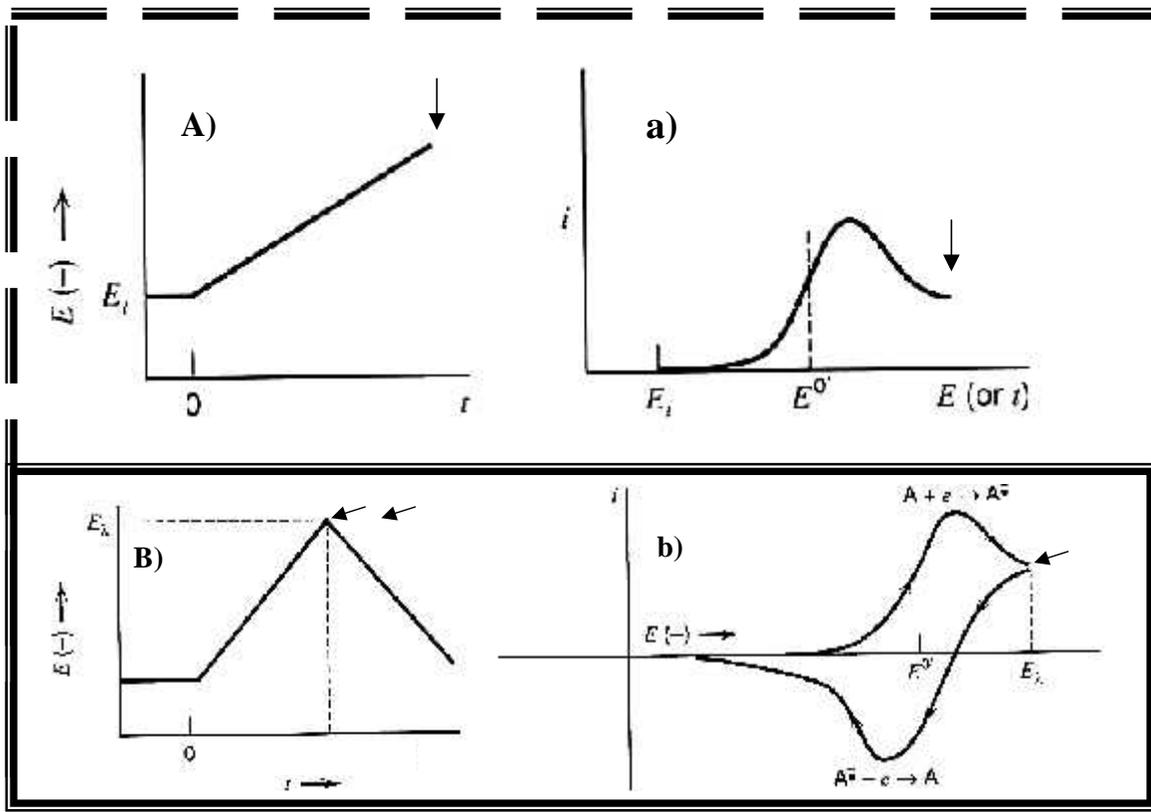


Figura AIII-1.- Estimulo respuesta de voltametría lineal y cíclica.

La voltametría cíclica es una extensión de la voltametría lineal. Para una voltametría cíclica se presentan de igual forma el estímulo **B)** a partir del potencial de inicio hasta llegar a un valor máximo determinado a partir del cual se invierte el sentido del barrido, no así la velocidad, y en **b)** al respuesta en corriente se puede notar que las especies oxidadas en el barrido en un sentido se vuelven a reducir cuando se invierte el barrido de potencial.

Un aspecto importante para cualquier voltametría, es la corriente de fondo. La cual es la corriente obtenida en una solución conteniendo todos los ingredientes a excepción de la especie electroactiva de interés. Las pruebas se llevan a cabo implementando todas las condiciones experimentales (recipientes, cantidades de reactivos y volúmenes de disoluciones, temperatura, etc;) que las utilizadas en el análisis [67][68]. Una técnica común de estimar esta corriente de fondo es extrapolar la línea base de la corriente que precede a la corriente faradaica [67].

### **AIII.II Cronoamperometría**

La técnica electroquímica de cronoamperometria implica un salto de potencial de un electrodo desde un valor al cual no ocurren reacciones faradaicas, hasta un potencial al cual la concentración de especies electroactivas sobre la superficie es efectivamente cero (ver figura AIII-2 a)). Se utiliza un electrodo de trabajo estacionario y una solución sin agitación. Se monitorea la corriente en función del tiempo. Como el transporte bajo estas condiciones es solamente por difusión, las curvas correspondientes **i vs t** reflejan el cambio en el gradiente de concentración en la cercanía de la superficie. Esto implica una expansión gradual en la capa de difusión asociada al agotamiento del reactante, y por ende, decrece la pendiente en el perfil de concentración (figura AIII-2 b)).

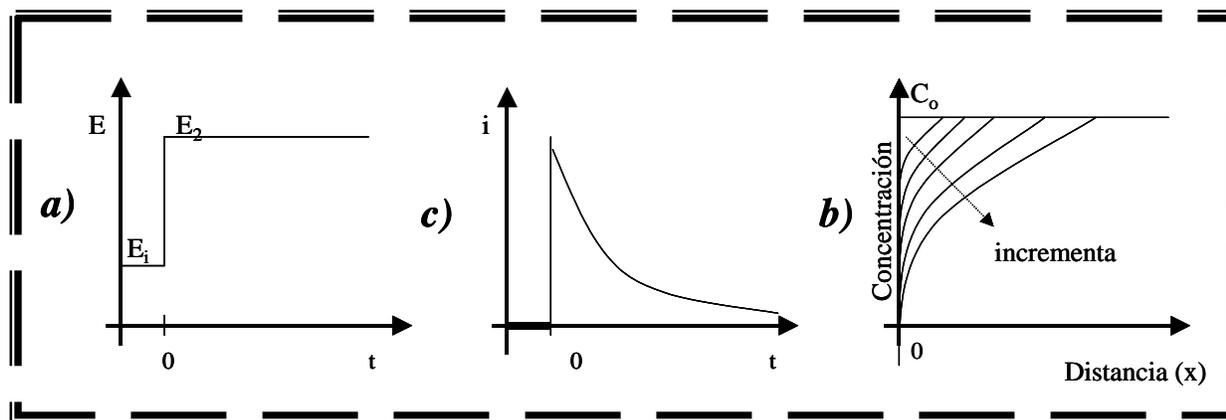
En un electrodo plano, en consecuencia, la **i** decae con el tiempo como lo explica la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFAC^{1/2}}{f^{1/2}t^{1/2}} = kt^{1/2} \quad \text{(ec 26)}$$

Esta ecuación describe lo que se conoce como “Comportamiento de Cottrell”. Las desviaciones de este comportamiento ocurren en intervalos de tiempo largos

(usualmente alrededor de 100s), como resultado del efecto de la convección natural, o cuando se usan microelectrodos. En este ultimo caso, una corriente independiente del tiempo (proporcional a la concentración) se obtiene para  $t > 0.1s$  debido a la distribución radial de la difusión [66].

En la figura AIII-2 c), se muestran los perfiles de concentración vs distancia.



**Figura AIII-2.-** a) Perturbación: salto de potencial b) respuesta en corriente c) Perfiles de concentración para la misma perturbación

### AIII.III Electrodo de Disco Rotatorio

El Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) consiste en un disco pulido del material del electrodo elegido, rodeado por capa de material aislante de un diámetro sustancialmente más grande que el disco [43].

El Electrodo EDR está montado verticalmente en un vástago en un motor al cual se le puede controlar y sincronizar la velocidad angular ( $w$ ) alrededor de un eje perpendicular a la superficie plana del disco ( $w = 2\pi f$ ) que incluye la capa no conductora, donde  $f$  es la velocidad de rotación. Como resultado del movimiento, el fluido desarrolla una velocidad radial que mueve el fluido fuera del centro del disco. El fluido es regenerado por un flujo normal a la superficie. Por lo tanto, el EDR puede considerarse como una bomba que lleva solución fresca desde el seno de la disolución.

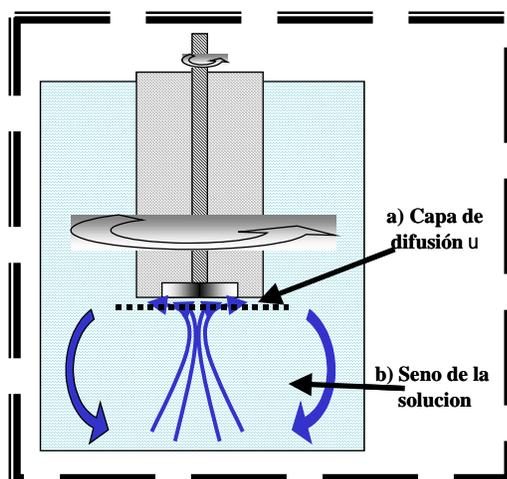
Bajo condiciones laminares de flujo (usualmente abajo de 4000 rpm), el espesor de la capa de difusión decrece conforme se incrementa la velocidad angular del electrodo de acuerdo a la ecuación [12][66].

$$u = 1.61D^{1/2}w^{-1/2}v^{1/6} \quad \text{(ec 28)}$$

en donde  $\nu$  es la viscosidad cinemática de la solución (definida como la viscosidad dividida entre la densidad en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ). La velocidad de rotación de 100 – 4000 rpm corresponde a valores de  $\delta$  en el rango de 5 – 50  $\mu\text{m}$ . Esta ecuación sugiere que el espesor de la capa de difusión es independiente del diámetro del disco, y así mismo, una capa uniforme a lo largo de la superficie. La corriente límite (para un sistema reversible) es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular, como lo describe la Ecuación de Levich [66].

$$i_l = 0.62nFAD^{3/4}\omega^{1/2}\nu^{-1/4} \quad \text{(ec 31)}$$

Un incremento en  $\omega$ , de 400 a 1600 rpm, da como resultado un incremento en la señal del doble de la intensidad. Una desviación de la linealidad en el plano  $i$  vs  $\omega^{1/2}$ , sugiere algunas limitantes en la cinética. Además, a velocidades de rotación muy bajas (0-100 rpm) se observa una contribución por convección forzada, muy insignificante a la convección natural, es decir a velocidades angulares muy bajas la convección que predomina es la natural [69]. En otras palabras, el principal movimiento es hacia el disco, y perpendicular a la superficie. Pero como la solución no puede pasar a través de la superficie del electrodo, cerca de la superficie del mismo la convección se vuelve radial como se muestra en la figura AIII-3. Lo cual es descrito por el modelo de Nernst, en este modelo, el electrolito es dividido en dos zonas: (a) cerca de la superficie, asumiendo que allí hay una capa totalmente paralizada y que la difusión es la única forma de transporte de masa y (b) fuera de esta capa de espesor ( $\delta$ ) ocurre una convección muy fuerte [43].

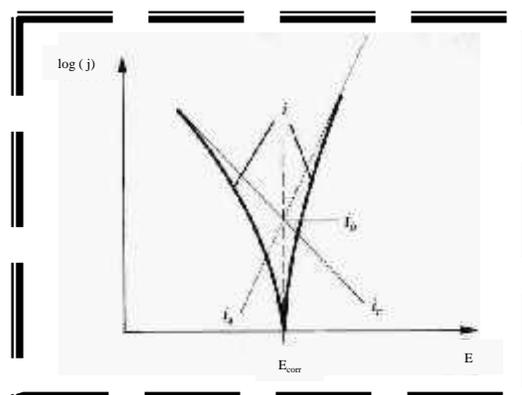


*Figura AIII-3.- Electrodo de disco rotatorio. (Las flechas bajo el electrodo indican la dirección de flujo del líquido).*

### AIII.IV Extrapolación de Tafel

Para sistemas de control por activación, el comportamiento de Tafel (una relación lineal entre el potencial y el logaritmo de la densidad de corriente) se presenta cuando el potencial está lo suficientemente lejos del potencial de circuito abierto (>50-70 mV), como para que la corriente asociada con la reacción de polaridad opuesta sea insignificante. Un experimento de polarización potenciodinámica para extrapolación de Tafel empieza típicamente a 250 mV más negativo que el potencial de circuito abierto, el barrido se hace en sentido anódico hasta alrededor de 250 mV más positivo que el valor del potencial de circuito abierto. El potencial de corriente cero es el potencial de corrosión, y es referido como tal. Sin embargo puede cambiar, debido a las reacciones que ocurren durante el barrido. Este intervalo de potencial es suficiente para observar la región de Tafel. Entonces se extrapola una línea desde la región de Tafel, para determinar la densidad de corriente de corrosión (Ver figura AIII-4). La velocidad de barrido está generalmente entre 0.1 y 1 mV/s [72][78].

*Figura AIII-4.- Determinación de la corriente de corrosión y el potencial de corrosión por extrapolación de Tafel. (Fuente: ref. 78)*



### AIII.V. Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC)

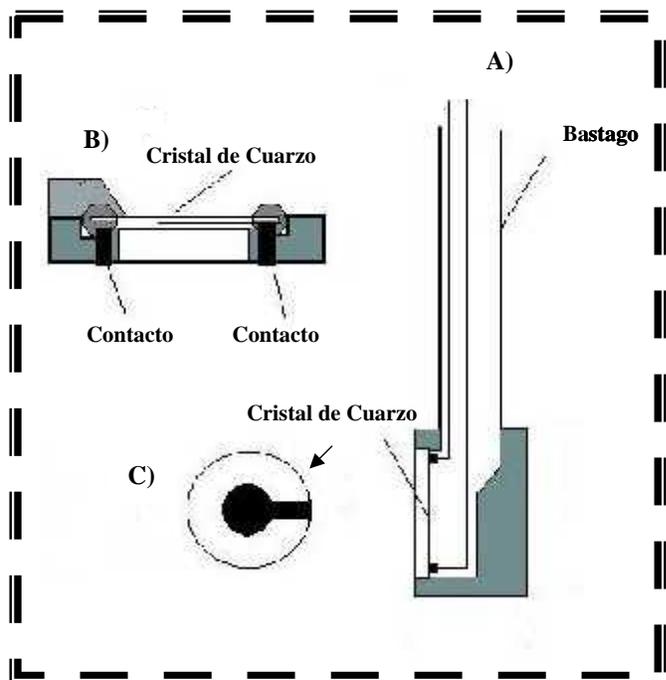
La microbalanza de cristal de cuarzo es un método bien establecido para medir pequeños cambios de masa [57][71].

La microbalanza está basada en el comportamiento piezoeléctrico de un disco de cristal de cuarzo, el cual está empacado entre dos electrodos, usados para inducir un campo eléctrico alterno entre dos metales depositados en las caras opuestas del cristal, dando como resultado una oscilación mecánica en el seno del cristal. La

frecuencia resonante de esta oscilación ( $f_0$ ), esta inversamente relacionada con el espesor del cuarzo. Por ejemplo, los cristales usados en esta investigación tienen un espesor de 320  $\mu\text{m}$  y su resonancia se encuentra alrededor de los 5 MHz. Las reacciones en la superficie, involucran un menor cambio en la masa, y pueden causar perturbaciones en la frecuencia de resonancia del cristal. El cambio en la frecuencia de resonancia con respecto al tiempo de disolución, o del crecimiento de una película, es monitoreado y convertido a un cambio en la masa ( $\Delta m$ ) aplicando la ecuación de Saubery (M2) [57][69][73]:

$$\Delta f = -2\Delta m n f_0^2 / A \sqrt{\rho} \dots \quad (\text{ec 32})$$

en donde  $n$  es el número armónico,  $f_0$  es la frecuencia de resonancia básica (natural) del cristal,  $A$  es el área ( $\text{cm}^2$ ),  $\rho$  es el modulo de corte del cuarzo ( $2.95 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), y  $\dots$  es la densidad del cuarzo. La ecuación de Saubery es la base de la excelente sensibilidad a los cambios de masa de la MECC. Los cambios de  $1 \text{ ng/cm}^2$  pueden ser calculados in-situ. La MECC tiene un gran uso para sondear procesos que ocurren uniformemente en toda la superficie. Diversas reacciones en la superficie han sido investigadas, incluyendo deposición o disolución de capas superficiales. Estos cambios pueden ser comprobados mediante experimentos, controlando el potencial o la corriente. En esos experimentos, uno de los electrodos (sobre el disco) hace contacto con la solución y funciona como el electrodo de trabajo de la celda electroquímica. Éste electrodo consta de un vástago el cual contiene el disco de cristal de cuarzo como se muestra en la figura AIII-5:



**Figura AIII-5.-** Esquema del arreglo del vástago de la Microbalanza de cuarzo.

- A) Vástago del electrodo
- B) Contacto del electrodo
- C) Cristal de cuarzo (electrodo de trabajo)

### **AIII.VI Microscopía de Barrido electrónico (SEM)**

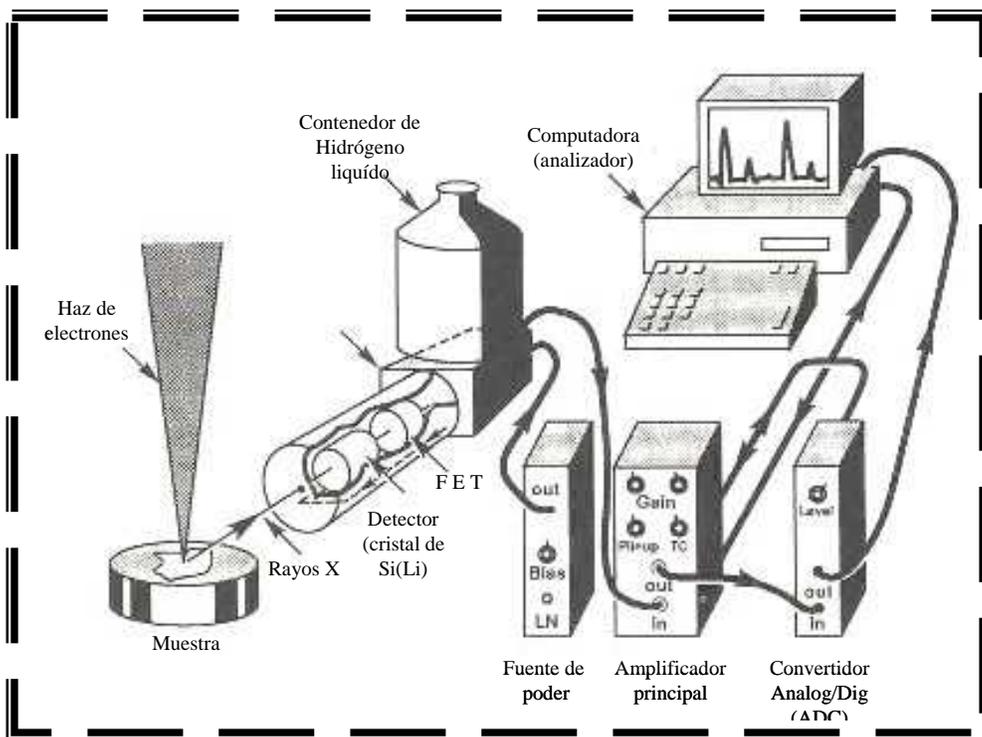
Es uno de los instrumentos mas versátiles para investigar la microestructura de materiales metálicos [69].

En esta técnica, la imagen se forma por la detección de electrones secundarios de baja energía emitidos por el cátodo como un haz electrónico y acelerado por un voltaje en el rango de 1-50 kV, entre el ánodo y el cátodo y que son rebotados a un detector [74].

Los electrones secundarios tienen un rango muy limitado de alcance en sólidos, de manera que sólo aquellos que sean generados muy cerca de la superficie del sólido podrán ser detectados. Este microscopio no se puede usar para estudiar la composición química o propiedades físicas de las superficies, pero en cambio se puede estudiar la morfología, en imágenes claras y muy bien detalladas, de superficies tridimensionales abiertas. Su resolución comprende desde lo perceptible al ojo humano hasta varios cientos de veces el los límites del microscopio óptico; como recientemente se ha demostrado que puede tener una resolución de hasta  $10 \text{ \AA}$  [74][75].

### **AIII.VII Espectrometría de Dispersión de Energía- de Rayos X (EDS)**

El análisis químico en EDX está diseñado para medir la energía y la distribución de la señal de rayos X generada por un haz de electrones. Sus principio de operación para muestras sólidas se muestra en la figura AIII-6. Los fotones de rayos X de la muestra pasan a una pequeña ventana al detector aislado dentro de un cristal frío de Si(Li). La absorción de cada fotón de rayos X expulsa un fotoelectrón, lo cual da como resultado huecos de electrones. Los cuales son convertidos en un pulso de carga, que a su vez es convertido a voltaje por un preamplificador. La señal es amplificada y ajustada por un amplificador lineal y finalmente pasada a un analizador de rayos X en una computadora, en donde los datos son mostrados en histogramas de intensidad contra voltaje. En la computadora adicionalmente se identifica y cuantifica cada pico. La clave para entender como trabaja un espectrómetro de este tipo radica en que reconoce cada pulso de voltaje, el cual es proporcional a la energía de cada fotón de rayos X [77].



**Figura AIII-6.-** Esquema de la representación de un Espectrómetro de energía dispersiva y equipo asociado. (Fuente: ref. 77)



## REFERENCIAS

---

---

- [1] U.K Chatterjee, S.K Bose S.K Roy “Environmental degradation of metals” Ed Dekker USA (2001) pp 1-5, 19-20, 47-99
- [2] González Fernández J.A; “Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión”. Consejo superior de investigaciones científica., Madrid España (1984) pp 1-16, 27-43, 559-592
- [3] Sastri V. S. “Corrosion Inhibitors principles and applications” editorial Wiley & sons Inglaterra (1988) pp 1-24, 599-611
- [4] Cook, Jr And S.R. Taylor, in: “Proceedings of the symposium on Environmentally Acceptable Inhibitors and Coatings” Volume 95-16 Electrochemical Society, Inc (1997) pp 87-102
- [5] Hinton B.R.W; *Metal finishing*. **9** (1991) pp 55-61
- [6] Hinton B.R.W; *Metal finishing*. **10** (1991) pp 15-20
- [7] Hinton B.R.W: *Metals Forum* **7** (4) (1984) 211-217
- [8] Hinton B.R.W; N. E. Ryan; D. R. Arnott; P. N. Trathen; L. Wilson and B. E. Williams. *Corrosion Australasia* **10** 3 (1985) 12-17
- [9] D.R. Arnott; B. R. W. Hinton and N. E. Ryan. *Material Performance*, Vol 26 No. 8 (1987) 42-47
- [10] Lewis, Richard J; “SAX’S Dangerous Properties of Industrial Materials” ninth edition USA 1996 Ed Van Nostrand Reinhold pp (693,694,1452,2021,2022, 2900, 2901
- [11] González Fernández J. A; “Control de la corrosión, estudio y medida por técnicas electroquímicas. C.S.I.C Madrid España 1989 pp 1-10,30,265-276,407-430
- [12] A. J. Bard and L. R. Faulker; “Electrochemical Methods” Fundamentals and Applications. Jonh Wiley And sons. 1980 121-130 p 298-304
- [13] Thompson Neil G. and Payer Joe H; Corrosion testing made easy vol 6 “DC Electrochemical Test Methods” NACE International 1-8, 62-65 p.
- [14] Dean M Berger, *Chemical Engineering* **6** (1982) 109-102
- [15] T.R. Newman; “Classifications of Corrosion Failures” in Corrosion: source book 1979 American Society for metals 3ra ed 1985 pp 6-10
- [16] J. M. C Mol.; B. R. W. Hinton; D. H Van Der Weijde.; J. H. W De Wit.; S. Van Der Zwaag. *Journal of Materials Science* **35** (2000) 1629-1639

- [17] Carl E. Locke; ASM Handbook vol 13 "Corrosion" The materials information society USA (1992) pag 563
- [18] Corrosion Mechanisms (edited by Florian Mansfeld). DEKKER California (1987) pp 1-5, 119-132
- [19] Papavisam R. in: "Uhlig's Corrosion Handbook" Winston Revie (Ed.) Second edition (2000) Ed, Electrochemical Society Wiley pp 1089-1105
- [20] "Corrosion Inhibitors" Editado por C.C. Nathan national Association of Corrosion Engineers Houston. 5a edición (1981)
- [21] Hinton B.R.W in: "Handbook on the physics and chemistry of rare earths" Gschmeiderner Jr y L. Eyring (Eds). Vol 21 Chapter 140 K.A Elsevier science B.V pp 29-55
- [22] ) Cotton Albert, Wilkinson; "Química Inorgánica Básica" Ed Noriega Limusa. México D.F. (1991) pp 513-522
- [23] A. Bard; "Encyclopedia of Electrochemistry of the elements#. Vol 6 UMI Book in Demand (1994)
- [24] Antelman "The encyclopedia of chemical electrode potentials" Ed, plenum (1982) pp184
- [25] Mansfeld F, Wang, and Smith H; *Electrochimica acta.* **37** 12 (1992) 2277-2282
- [26] S. Böhm, R. Greef; H. N. McMurray; S. M. Powell and D.A Worsley; *Journal of Electrochemical Science* **147** (9) (2000) 3286-3293
- [27] B.R.W. Hinton; Paper number 170. *Corrosion* **89**. april 17-21, (1989) New Orleans Luisiana.
- [28] F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim and H. Shih "Pitting and pasivation of alloys and based metal matrix composites" pp 390-401
- [29] F. Mansfeld, S Lin, S. Kim And H. Shih; *Electrochimica Acta* **34** 8 (1989) 1123-1132
- [30] R. Ortega B. D Beltrán S. Y. Meas V. Y A. Becerril V; *Braz. Chem. Soc.* **8** (2) (1997) 149-152
- [31] F. Mansfeld C.B Breslin, A Pardo, F. J Perez; *Surface and coating technology* **90** (1997) 224-228
- [32] C. M. Abreu; M. J. Cristóbal; X. R. Nóvoa; G. Peña and M. C. Pérez. *Electrochimica acta* **47** (2002) 2215-2222

- [33] Hong Shih and Florian Mansfeld "Pasivation en rare earth Metal Chlorides- A new conversion coating process for aluminum alloys. New Methods for corrosion testing of aluminum alloys, ASTM STP 1134, V.S. Agarwale and G.M Ugiansky, (Eds.), American Society for testing and materials, Philadelphia, 1992, pp 180-195
- [34] S. Bernal, F, J Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, J. A Perez-Omil, H. Vidal. *Journal of alloys and compounds*. **225** (1995) 638-641
- [35] M.Bethencourt, F.J. Botana, M.A. Cauqui, M.Marcos, M.A. Rodríguez. J.M Rodríguez-Izquierdo. *Journal of alloys and compounds* **250** (1997) 455-460
- [36] B.R.W. Hinton and D.R. Arnott. *Microestructural Science*, Vol **17**, July 1988
- [37] A. Aballe; M. Bethencourt; F. J. Botana; M. Marcos; R. M. Osuna; . *Electrochimica Acta* **47** (2002) 1415–1422
- [38] Barrios V. Alberto; Tesis de maestría "Sellado de recubrimientos anticorrosivos con sales de samario" Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. (CIDETEQ,S.C.);2003
- [39] J.O'M, Bockris and S.U.M. Khan, "Surface Electrochemistry" Plenum, New York (1993) 319
- [40] A.J. Aldykiewicz, Jr, H.S. Isaacs and A.J. Davenport. *Journal of Electrochem Soc*, **142**, 3342 (1995)
- [41] Feng-Bin; R. C. Newman and G. E. Thompson. *Electrochimica acta*. **42** (16) (1997) 2455-2664,
- [42] P.P. Kumbhar; C.D. Lokhande; "Electrodeposition of Dysprosium from a Nonaqueous Bath" Metal Finishing 1994
- [43] Pletcher Derek; "A first course in electrode process" the electrochemical consultancy". USA 1991.
- [44] Andrzej Lasia; in: "Modern aspects of electrochemistry" No. 35 B.E Conway and Ralph E. White (Eds) Klumber Academic/Plenum Publishers. Ney York 2002: pp 13-32, 51-55
- [45] Bockris I.O'M Reedy A.K.N; "Modern Electrochemistry" Vol 2. Ed Plenum Press. N.Y. USA 1973 pp. 1231-1237
- [46] E. Yaeger. *Electrochimica acta* **29** (1984) 1527
- [47] Kim Kinoshita; "Electrochemical Oxigen Technology" A Wiley-Interscience Publication; pp 14-22

- [48] U. Morales; Y. Meas, y A. Becerril; "Influencia del samario sobre las propiedades electrocatalíticas del platino". Memorias del IX congreso Nacional de electroquímica (1994) Cuautla Morelos pp 92-98
- [49] Marcel Pourbaix; "Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" National Association of Corosion Engineers (NACE) Celbecor USA 1974 pp 185-192
- [50] D. Beltrán S. "Inhibición de la corrosión en aceros en presencia de Samario" Tesis de Licenciatura (Químico Metalúrgico). Universidad Autónoma de Querétaro. Tesis para obtener el título de Química Metalúrgico. 1997
- [51] Arturo Becerril, Yunny Meas, Estudio del electrodeposición de samario por análisis armónico. Sociedad Mexicana de Electroquímica
- [52] D.R. Crow; "Principles and applications of electrochemistry" Vol. 2 Fourth edition. Ed Plenum/Roseta 1994. pp 50-69, 132-146
- [53] Amy L. Rudd; Carmel B. Breslin; Florian Mansfeld; *Corrosion Science* **42** (2000) 275-288
- [54] Ecuaciones
- [55] M. M. Jak i . *Electrochimica acta.* **29**(11) (1984)1539-1550
- [56] Jak i "Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the brewer-Engel valence-bond theory and d-d electronic correlations. Memories of 40<sup>th</sup> ISE meeting Kyoto Jap. 1989
- [57] A.W. Bott; *Curr.Sep.*; **18**(3) (1999) 79-83,
- [58] D.A. Buttry and M.D. Ward; *Chem.Rev.*; **92** (1992) 1355-1379.
- [59] NOM ASTM B52
- [60] López Granada Ma. G. Tesis de maestría "Estudio electroquímico de la influencia de los aditivos sobre el mecanismo de depósito de Zinc en medio alcalino" Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. (CIDETEQ,S.C.);
- [61] [www.Maxtek.com](http://www.Maxtek.com)
- [62] [www.Radiometer.com](http://www.Radiometer.com)
- [63] Juan Manríquez Rocha. "Diseño y construcción de superficies de oro modificadas electrostáticamente con materiales dendríticos" Tesis de Maestría (Electroquímica); Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C. (CIDETEQ,S.C.); México; **2002**.
- [64] ASTM G1

- [65] Brace W. A. and Sheasby G: P., "The technology of anodizing aluminum", Technicopy limited, England, 1979, pp. 1-9, 34-46, 137-157, 217-254, 289-299.
- [66] G. Svehla: "Comprehensive Analytical chemistry Vol. XXVII Analytical Voltametry. Elsevier 1992: pp 5-24
- [67] Kissinger P. T; Heineman W. R; "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry"; Second edición, revised and expanded. 1996 Marcel Dekker, Inc pp 76-97
- [68] Ayres G.H.;. Análisis químico cuantitativo. Ed Harla México 1970.pp 139,285
- [69] Wang J "Analytical electrochemistry" (1994) Wiley-Vch USA 1994 pp 80-83, 183-186
- [70] V.S. Bagotzky "Fundamentals of Electrochemistry" Plenum Press USA (1993) 99-101
- [71] Finklea H. O; in: "Electroanalytical Chemistry" Bard A.; J. Rubinstein (Eds); vol. 19 Ed Dekker USA 1996 pp 149-153
- [72] F. S. Gerald and M. Rohwerder; in "Encyclopedia of Electrochemistry" Vol 4, Corrosion and oxide films. F. S. Gerald; Stratmann; Bard & Stratmann (eds.);. Wiley-Vch Germany 2003. pp 197-200
- [73] P. Shmutz; D Landolt. *Electrochimica acta.* **45** (1999) 899 – 911
- [74] Exner H.E; in: "ASM Handbook" vol. 9 Metallography and Microstructures Ed. The Materials Information Society. USA 1995pp 89-96
- [75] Rossiter B. W; Hamilton J. F; "Physical Methods of chemistry" vol. IV (Microscopy) second edition USA 1991pp 47, 285-287
- [76] NMX-CH-117-1992 (Materiales de referencia- Escala de pH de soluciones acuosas)
- [77] Goldstein Joseph; "Scanning Electron Microscopy" Plenum USA 1992 pp 273-280, 341-353
- [78] Dieter Landolt "Traité des Matériaux" No 12: (Corrosion et chimie de surfaces des métaux), Alden Press, Oxford (G.B.)1997
- [79] A. Becerril, U. Morales, Y. Meas. Patente No. 210992 "Nuevo uso industrial del Samario" 2002