

CINETICAS DE CORROSION DEL ACERO INOXIDABLE SS-304 EXPUESTO EN UNA SOLUCION ACUOSA DE BROMURO DE LITIO A BAJAS TEMPERATURAS**KINETICS CORROSION OF SS-304 STAINLESS STEEL EXPOSED TO A LITHIUM BROMIDE AQUEOUS SOLUTION AT LOW TEMPERATURES**

C. Cuevas-Arteaga

Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa C. P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México

Recibido 19 Noviembre 2004; Aceptado 23 Noviembre 2005

Resumen

Se realizó un estudio para determinar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución acuosa de bromuro de litio-agua al 50% en peso durante un periodo de 15 días, aplicando las técnicas electroquímicas de ruido y curvas de polarización, así como la técnica convencional de pérdida de peso. Las temperaturas de prueba fueron 25, 50, 60, 70 y 80°C. El principal objetivo fue determinar el tipo de corrosión y las cinéticas de corrosión bajo las condiciones descritas. Los resultados de las señales de ruido junto con observaciones micrográficas demostraron que a 25 y 50°C el proceso de corrosión fue mixto. A 60, 70 y 80°C el proceso de corrosión se presentó también en forma mixta pero con tendencia a sufrir picaduras. Se realizó un análisis estadístico de los datos de ruido en corriente y en potencial para obtener la resistencia de ruido R_n , y se aplicó la ecuación de Stern-Geary y la ley de Faraday para determinar las velocidades de corrosión. En general se observó que la velocidad de corrosión del SS-304 se incrementó con la temperatura y el proceso de corrosión fue localizado y mixto. La aplicación de las técnicas electroquímicas y la técnica convencional de pérdida de peso permitieron obtener el desempeño corrosivo del SS-304 bajo condiciones experimentales semejantes a las observadas en bombas de calor, y se contribuyó en el entendimiento del mecanismo de corrosión que sufre dicho acero. Esta investigación también ayuda en la selección de materiales para el diseño y construcción de bombas de calor.

Palabras clave: cinéticas de corrosión, técnicas electroquímicas, bromuro de litio, corrosión por picadura.

Abstract

It was performed a study to determine the corrosion resistance of SS-304 stainless steel exposed to lithium bromide aqueous solution at 50 % (wt.) during a period of 15 days, applying the electrochemical noise technique and the polarization curves technique, as well as the conventional weight loss method. The test temperatures were 25, 50, 60, 70 and 80°C. The main objective was to determine the type of corrosion and corrosion kinetics under the mentioned conditions. The results of the noise signals together with the micrographic observations showed that at 25 and 50°C the corrosion process was mixed. At 60, 70 and 80°C the corrosion process was a kind of mixed corrosion, but with a trend to suffer pitting corrosion. A statistical analysis to the current and potential time series was made to obtain the noise resistance R_n , and the Stern-Geary equation and Faraday Law were applied to determine the corrosion rates. In general, it was observed that corrosion rates for SS-304 increased with temperature, and the corrosion process was localized and mixed. The application of electrochemical techniques as well as the conventional method led to obtain the corrosion performance of the SS-304 under similar experimental conditions than that observed in heat pumps, and it contributed in the understanding of corrosion mechanism suffered by this stainless steel. This research also helped in the material selection for the design and construction of heat pumps.

Keywords: kinetics corrosion, electrochemical techniques, lithium bromide, pitting corrosion.

1. Introducción

Los sistemas de transferencia de calor que aplican ciclos termodinámicos como Rankine o Carnot conocidos como bombas

de calor, son equipos que extraen el calor de una fuente térmica a una temperatura baja y lo depositan en un vertedero de calor, o bien lo aplican para algún uso útil a una

*Autor para la correspondencia: E-mail: ccuevas@uaem.mx
Tel. (77) 73297084

temperatura mayor (Holland, 1990). Una bomba de calor por absorción presenta procesos de condensación, expansión y evaporación de un fluido de trabajo, y un ciclo de absorción donde el proceso de compresión es sustituido por un ciclo de absorción en forma de un circuito secundario en el que circula un absorbente líquido. En el circuito primario el fluido de trabajo fluye puro, mientras que en el circuito secundario fluye una mezcla de fluido de trabajo y un absorbente. Uno de los pares de fluido de trabajo/absorbente más usado es el de agua/bromuro de litio. El bromuro de litio es una especie corrosiva que tiene efectos degradantes en los materiales que se utilizan en las bombas de calor, haciéndose necesaria la utilización de inhibidores de corrosión.

Hasta ahora ha habido muy pocos trabajos sobre la corrosión de aceros inoxidable causada por bromuro de litio, los cuales han sido estudiados aplicando principalmente la técnica electroquímica de curvas de polarización bajo condiciones de temperatura muy limitadas. Se reportó un estudio de corrosión de diferentes aceros inoxidable (174, 430, 316, 304, 31603) y aceros al carbón (G4135, G10450, G10150) en un rango de temperatura de 21 a 40°C, expuestos en una solución de 400 g/l de LiBr. Con el propósito de estudiar el efecto del pH, éste fue ajustado adicionando ácido bromhídrico e hidróxido de litio a la solución de LiBr. En este estudio aplicaron la técnica electroquímica de curvas de polarización y la técnica convencional de pérdida de peso (Guiñon y *col.*, 1994). La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) fueron determinados mediante las curvas de polarización aplicando la metodología de extrapolación Tafel. Los resultados mostraron que los valores de i_{corr} decrecen linealmente con el contenido de Cr, y se incrementan con la temperatura. En relación al pH reportaron que en soluciones ácidas ($0.4 < \text{pH} < 2.1$), i_{corr} depende fuertemente del pH, mientras que a valores

intermedios ($5 < \text{pH} < 9$) i_{corr} fue independiente del pH; y a $\text{pH} > 9$ i_{corr} disminuyó. Estos autores presentaron la densidad de picaduras únicamente para el SS-316, lo cual determinaron mediante observaciones visuales de la muestra después de haberla sometido a una prueba potenciostática a 1200 mV (potencial de picado) por 3 minutos.

Tres trabajos sobre aceros inoxidable donde se han utilizado las siguientes soluciones de LiBr: 400 g/l, 700g/l y 850g/l a una temperatura de 25°C han sido reportados. El primero en relación al estudio del acero inoxidable UNS-N08031 (base hierro) y una aleación UNS-N06059 (base níquel), ambos en su condición de soldados y no soldados (Blasco y *col.*, 2005). La resistencia a la corrosión de estos aceros fue determinada mediante el potencial a circuito abierto y mediante el análisis de las curvas de polarización potenciostáticas y cíclicas. Los resultados mostraron que i_{corr} incrementó y E_{corr} disminuyó con el incremento en la concentración de las soluciones corrosivas, observando que los materiales en estudio son susceptibles a la corrosión por picadura, la cual fue también determinada mediante observaciones microscópicas del material después de haberlos sometido a su potencial de picado mediante una prueba potenciostática. La corrosión por picadura aumentó con el incremento en la concentración de LiBr, siendo los aniones bromuro (Br^-) la especie que provoca la corrosión por picadura. Mediante las curvas de polarización determinaron la corrosión galvánica entre los materiales soldados y no soldados, observando que los materiales soldados siempre se comportaron como ánodos; lo cual atribuyeron a que las aleaciones soldadas poseen alteraciones en su micro-estructura debido al tratamiento por calor. Los autores también indican que la capa pasiva de estos aceros inoxidable está formada principalmente por óxidos de cromo, pero debido a que el contenido de níquel es suficientemente alto, también se pueden

encontrar óxidos de níquel, lo cual incrementa la resistencia a la corrosión.

En el segundo trabajo se investigó la resistencia a la corrosión de aceros inoxidable del tipo AISI 304, 316 y 316L, además del Alloy 33 y Titanio (Igual y *col.*, 2003). Este estudio lo llevaron a cabo mediante mediciones electroquímicas del potencial a circuito abierto, determinando el potencial de corrosión, además de las corrientes y potenciales galvánicas de varios pares de los materiales estudiados. La densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión fueron obtenidos mediante las curvas de polarización aplicando el método de extrapolación Tafel. Los autores reportaron que de acuerdo con los potenciales de corrosión a circuito abierto (OCP) el AISI-304 fue el menos resistente, mientras que el AISI 316L fue el más resistente, obteniéndose valores de OCP mayores en la solución de menor concentración (400 g/l). El comportamiento de las curvas de polarización indicó que la corriente de corrosión para los materiales estudiados fue siempre más alta en la solución de menor concentración, a excepción del SS-304 cuya resistencia fue menor en la solución con mayor concentración de LiBr.

En el tercer trabajo se presentó el estudio de aceros inoxidable duplex soldados y no soldados del tipo EN-14311, EN-14429 y EN-14462 bajo condiciones estáticas y dinámicas con cavitación (García-García y *col.*, 2005). La técnica electroquímica aplicada para este estudio fue la de curvas de polarización. Los resultados de esta investigación mostraron que bajo condiciones estáticas los aceros inoxidable soldados y no soldados mostraron un aumento en la corrosión con el incremento en la concentración de LiBr; mientras que en condiciones dinámicas el comportamiento fue inverso. En general observaron que las densidades de corrosión fueron más altas en condiciones dinámicas que en condiciones estáticas. Nuevamente comprobaron que el

procedimiento de soldadura en los aceros inoxidable modifica la micro-estructura del material, produciendo una disminución en la resistencia a la corrosión, encontrando que los valores de los potenciales de corrosión y de picado son más activos para los materiales soldados.

Los aceros inoxidable duplex estudiados en la referencia anterior también fueron estudiados pero solo en la solución de bromuro de litio de 850 g/l conteniendo inhibidores de hidróxido y cromato de litio a diferentes temperaturas: 25, 50, 75 y 80°C (Igual y *col.*, 2004). En este trabajo se obtuvieron señales electroquímicas de corriente y potencial, y se obtuvieron imágenes durante el proceso de corrosión de las superficies mediante un microscopio-estereoscopio tri-ocular conectado a un sistema de adquisición de imagen. Las técnicas electroquímicas de curvas de polarización y curvas potenciodinámicas cíclicas también fueron aplicadas. Datos sobre la densidad de corriente y el potencial de corrosión de cada material fueron obtenidos mediante la técnica de curvas de polarización aplicando la metodología de extrapolación Tafel. Los resultados mostraron que los potenciales a circuito abierto de todos los materiales se hicieron más activos con la temperatura, siendo el OCP del EN-14311 el más electro-activo, lo cual atribuyeron a su menor contenido de molibdeno. Por otra parte, la mayor resistencia a la corrosión a 25 y 80°C del EN-14429 fue atribuida a su mayor contenido de níquel y molibdeno, mientras que su contenido de cromo y nitrógeno mejoró su resistencia a la corrosión por picadura. El EN-14462 fue el más resistente a las demás temperaturas de prueba, lo cual fue debido a su mayor cantidad en cromo. Los autores indican que las aleaciones estudiadas tienen un gran contenido de cromo (18-22%), por lo que proponen que el Cr_2O_3 es el responsable de conferir una capa protectora, lo cual produce una buena resistencia a la corrosión; además

de que su baja solubilidad y su alta estabilidad reducen la corriente pasiva e incrementa el tamaño de la región pasiva. Los resultados de las pruebas potencioestáticas indicaron que los tres materiales son susceptibles a sufrir corrosión por picadura, siendo el EN-14462 el más resistente, probablemente debido a su mayor contenido en cromo y molibdeno.

Otro estudio realizado bajo la misma metodología presentada en la referencia anterior fue el reportado por García-Antón y *col.*, (2001) para la determinación de los cambios que sufre la superficie metálica cuando es expuesta a un medio corrosivo de bromuro de litio al 55% en peso con 4.5% de Li_2CrO_4 y 0.0052% de LiOH como inhibidores, a una temperatura de 25°C. La técnica consistió en visualizar la superficie del cobre y del acero inoxidable AISI 316L durante la obtención de curvas de polarización. El objetivo fue determinar la densidad de corriente de corrosión mediante la localización del área corroída del material expuesto. Las imágenes del AISI 316L a las primeras horas de exposición presentaron la iniciación de la corrosión, posteriormente la corrosión se presentó alrededor del perímetro de la muestra circular, extendiéndose posteriormente sobre toda la superficie. Se observó la formación de una capa de productos de corrosión color café sobre la superficie; esta capa provocó un estado de pasivación que causó un decremento en la corriente, la cual posteriormente tuvo un comportamiento oscilatorio, por lo tanto el estado se consideró parcialmente pasivo y parcialmente activo. Al final de la prueba, los productos de corrosión fueron separándose de la superficie para mezclarse con la solución corrosiva. Cuando la superficie estuvo libre de productos de corrosión, se observaron picaduras del tamaño de hasta 10 μm .

La resistencia a la corrosión del acero al carbón SM-400B expuesto a diferentes concentraciones de LiBr (10, 11.5, 13.4 y 14.6 mol/l) con inhibidores de LiOH y

$\text{LiOH}+\text{Li}_2\text{MoO}_4$, en un rango de temperatura de 120-160°C ha sido estudiada por Hachirou Imai, (2001). Nuevamente se aplicó la técnica electroquímica de curvas de polarización mediante las cuales obtuvieron algunos mecanismos de corrosión. Los potenciales de corrosión así como el efecto de los inhibidores de la corrosión también fueron reportados. Los resultados indicaron que hubo un efecto sobre los potenciales de corrosión E_{corr} en la solución libre de inhibidores en relación a la solución con inhibidores, donde para el primer caso, E_{corr} permaneció constante para todas las temperaturas; mientras que para el segundo caso E_{corr} fue menos electroactivo en un rango de temperatura de 40 a 110°C, y más electroactivo entre 120-160°C. También demostraron que con la adición de LiOH, se produce pasivación en el sistema aun a la más alta temperatura de prueba, comprobando la formación de una película de óxido de hierro protector sobre la superficie metálica. En general los resultados sugirieron que la corrosión del acero al carbón se inhibe al agregar LiOH y Li_2MoO_4 a la solución de LiBr cuando ésta no excede una concentración de 13.4 mol/l.

Como se ha podido observar, ha habido un significativo número de trabajos realizados por el grupo de investigadores españoles que han estudiado los efectos del bromuro de litio, exponiendo un importante número de materiales bajo condiciones muy parecidas aplicando la misma metodología de investigación. El uso de la técnica electroquímica de curvas de polarización potenciodinámicas aplicando sobre potenciales muy grandes, es importante porque proporciona un conocimiento básico sobre el mecanismo o comportamiento corrosivo de los materiales. A través de las curvas de polarización es posible determinar los potenciales de corrosión y de picado, las densidades de la corriente de corrosión, zonas de pasivación o re-pasivación, y regiones de corriente límite; esta información es útil para

comparar la resistencia a la corrosión de diferentes materiales. Posteriormente se pueden realizar pruebas potencioestáticas aplicando un potencial igual al de picado, con lo cual se obliga al material a sufrir corrosión localizada, asegurando que la corrosión por picadura se presentará. Las técnicas electroquímicas no perturbativas como ruido en potencial y en corriente, permiten determinar además del mecanismo de corrosión, la velocidad de corrosión en función del tiempo sin forzar al material a comportarse de alguna manera específica, de tal modo que los resultados se obtienen tal como el material se expondría en una aplicación real.

El objetivo del presente trabajo fue determinar las cinéticas de corrosión y el tipo de corrosión que sufre el acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución acuosa al 50% en peso de LiBr a diferentes temperaturas: 25, 50, 60, 70 y 80°C durante un periodo de 15 días. Para este estudio, se han utilizado además de la técnica de curvas de polarización, la técnica electroquímica de ruido en potencial y en corriente, así como la técnica convencional de pérdida de peso. La principal contribución de este trabajo fue la determinación de la velocidad de corrosión en función del tiempo, además del mecanismo de corrosión. Por otra parte, las condiciones experimentales seleccionadas son similares a las que se aplican en sistemas de absorción de calor, con lo cual puede determinarse el desempeño del acero inoxidable para una aplicación específica.

Ruido es un término general usado para describir las variaciones de una señal con respecto al tiempo (Farrel y *col.* 1985; Abdulmajeed y *col.*, 1999). En el caso del fenómeno de corrosión, el proceso es aleatorio con respecto al tiempo, y es el resultado de una serie de transitorios cuyo comportamiento presenta una caída repentina de potencial y/o un incremento en la corriente respecto a un valor promedio, acompañada de una recuperación exponencial del potencial

y/o un decaimiento en la corriente, lo cual se interpreta como la ruptura de una película de óxido o eventos de corrosión localizada (Farrel y *col.* 1985; Scully, 1995; Uruchurtu y *col.* 1997). Además de obtener información sobre el mecanismo del ataque corrosivo mediante las características de las señales de potencial y/o de la corriente en función del tiempo, también se determina la etapa de iniciación y propagación de la corrosión localizada, y la determinación de un ataque generalizado (Cheng y *col.* 1999; Doherty y *col.*, 1989). La técnica de ruido electroquímico (RE) mide las fluctuaciones o variaciones espontáneas del potencial o de la corriente de corrosión de un electrodo que se corroe libremente en relación a un electrodo de referencia idéntico o diferente, es decir, sin la aplicación de perturbaciones externas, ya que es una técnica no perturbativa que se utiliza cada vez más para medir la susceptibilidad del sistema a sufrir corrosión localizada (Hernández y *col.* 1999; Cheng y *col.* 1999; Kelly, 1995; Zhou y *col.* 2003). De hecho, esta técnica fue usada primeramente para estudiar la corrosión por picadura (Cheng y *col.* 1998; Scully, 1995), aunque también se aplica en el estudio de corrosión localizada en forma de grieta (crevice) y corrosión debido a esfuerzos (Dawson, 1996; Gabrielli y *col.*, 1991). Las señales de ruido en corriente y en potencial tienen ciertas características que pueden ser representativas del tipo de corrosión que se presenta en un sistema corrosivo (Vázquez y *col.* 2000; Hernández y *col.* 1999); aunque en ocasiones solo las señales ya sean de corriente o de potencial son representativas del tipo de corrosión que sufren los materiales, es decir no siempre hay una correspondencia entre las desviaciones de ruido de ambas variables. La técnica de RE también puede aplicarse para determinar la velocidad de corrosión si se obtiene la resistencia de ruido R_n mediante la relación de la desviación estándar del potencial y la desviación estándar de la corriente (ASTM G102, 1994).

2. Metodología experimental

La solución acuosa de bromuro de litio se preparó mediante agentes grado analítico y agua destilada. Antes de preparar la solución acuosa, el LiBr sólido fue deshidratado en una estufa eléctrica. Se utilizaron 100 ml de solución corrosiva en cada prueba, misma que se introdujo en un matraz de tres bocas. Para alcanzar la temperatura de trabajo, el matraz se colocó en una mantilla eléctrica controlada manualmente. Durante los experimentos, la temperatura se mantuvo dentro de una diferencia de $\pm 2^\circ\text{C}$ en relación a la temperatura de trabajo. Las probetas o especímenes que se utilizaron para los electrodos de trabajo fueron preparados metalográficamente de acuerdo al estándar ASTM G1 (1994). Las piezas fueron cortadas de un tubo de acero inoxidable SS-304 adquirido comercialmente, al cual se le hizo un análisis EDX mediante Microscopía Electrónica para determinar su composición química, que resultó ser: 19.86Cr-8.77Ni-71.37Fe (% en peso). El espectro derivado de este análisis se presenta en la Figura 1 donde también se muestra una micrografía del acero inoxidable antes de ser expuesto en el medio corrosivo. Cada probeta se cortó a un tamaño de 5x3x2 mm y se lijó con lijas de carburo de silicio grado 120, 230, 320 y 600. Posteriormente las probetas se lavaron y se enjuagaron, primero con agua destilada y después con acetona; al final se secaron con aire caliente. Con el propósito de tener una conexión eléctrica entre el equipo de medición y el espécimen en estudio, cada probeta se soldó a un alambre de nicromel de composición 80Cr-20Ni de 150 mm de longitud y 1 mm de diámetro. Para aislar los alambres conductores, éstos se introdujeron en tubos de vidrio. Posteriormente los especímenes fueron encapsulados en su sección transversal en una resina de poliéster. La preparación de los electrodos, así como la cantidad de solución corrosiva fueron similares para las pruebas electroquímicas y

las de pérdida de peso. El procedimiento para las pruebas de pérdida de peso se hizo de acuerdo al estándar ASTM G31 (1995), usando especímenes por duplicado de tamaño 10x5x2 mm que también fueron preparadas metalográficamente. Después de la realización de las pruebas de pérdida de peso, que tuvieron una duración de 15 días, los especímenes se limpiaron mecánicamente hasta eliminar los rastros de productos de corrosión, en seguida se limpiaron con acetona y se pesaron en la misma balanza analítica digital que se usó para las pesadas iniciales. Con el propósito de determinar que tipo de óxidos se desarrollaron durante el proceso de corrosión, se llevaron a cabo análisis mediante absorción atómica de los productos de corrosión que se liberaron durante la exposición, y permanecieron en la solución corrosiva.

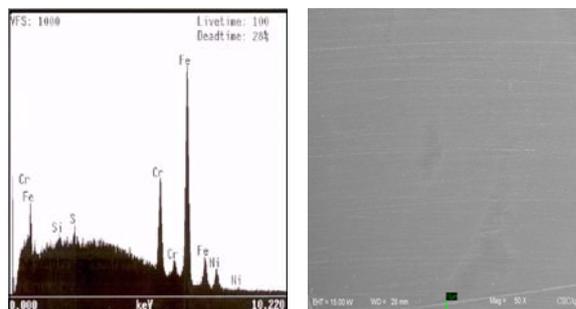


Fig. 1. Espectro del análisis de EDX mediante microscopía electrónica y micrografía del SS-304 antes de la exposición.

Las pruebas electroquímicas para la obtención de las curvas de polarización se llevaron a cabo en un potenciostato ACM Gill 8AC conectado a una computadora personal. Las celdas electroquímicas para estas pruebas se hicieron con un electrodo de trabajo (SS-304), un electrodo de referencia de calomel y un electrodo auxiliar o contraelectrodo de grafito. Una vez que el potencial a circuito abierto se mantuvo constante, las curvas de polarización se

obtuvieron al aplicar un sobrepotencial de -150 mV hasta 600 mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s (Guiñon y col., 1994; García y col., 2001). El rango del sobrepotencial aplicado en la obtención de las curvas de polarización fue debido al interés en la determinación de las pendientes Tafel, las cuales se usaron en la ecuación de Stern-Geary para el cálculo de la cinética de corrosión, objetivo principal de este estudio. La aplicación de un sobrepotencial más negativo podría proporcionar mayor información sobre la reacción catódica, pero no asegura la eliminación de productos de corrosión, en caso de que éstos se encuentren sobre la superficie, ya que las velocidades de formación de óxidos metálicos dependen del sistema corrosivo en cuestión. Por otra parte, la aplicación de sobrepotenciales positivos y/o negativos más grandes, no interfiere con la obtención de los potenciales de corrosión ni con la determinación de las pendientes Tafel. Para las pruebas de ruido electroquímico en corriente y en potencial se utilizaron celdas formadas por 3 electrodos idénticos. El registro de las diferencias de la corriente y del potencial entre los electrodos idénticos se realizó mediante un amperímetro de resistencia nula ACM Instruments Auto-ZRA, también acoplado a una computadora personal, que se usó tanto para controlar los experimentos como para almacenar la información de las series de tiempo. Las mediciones de ruido se obtuvieron a 1 lectura/segundo, produciendo series de tiempo de 1024 datos a 50°C y 2048 datos a 25 , 60 , 70 , y 80°C . Los experimentos de ruido electroquímico tuvieron una duración igual a las pruebas de pérdida de peso, es decir de 15 días, tomando series de tiempo cada cuatro horas.

3. Resultados y discusión

Debido a que el objetivo de este trabajo fue determinar el mecanismo de corrosión

que presenta el SS-304 expuesto en una solución acuosa de bromuro de litio, a continuación se presentarán algunas series de tiempo en corriente y en potencial a las temperaturas en estudio. Las series de tiempo fueron seleccionadas de acuerdo a la mayor evidencia de corrosión localizada que éstas presentaban.

Las Figs. 2 y 3 presentan las series de tiempo en corriente y en potencial del acero inoxidable SS-304 a 25°C . Las series de tiempo en corriente corresponden a los mismos días que las presentadas para ruido en potencial para todas las temperaturas. Aunque solo se muestran dos series de tiempo, éstas representan los patrones de ruido de todas las series de tiempo obtenidas bajo las condiciones a temperatura ambiente a lo largo del tiempo de exposición. Las señales de ruido en corriente muestran un regular y amplio espectro de ruido, desde -0.84 hasta -0.90 mA/cm², con una media aritmética promedio de todas las series de 0.8889 mA/cm², y una desviación estándar de 0.01 mA/cm². Este comportamiento no es característico de corrosión generalizada ni de corrosión localizada.

Es de notarse que las corrientes de corrosión poseen valores negativos, lo que indica que el segundo electrodo de trabajo fue el que se desempeñó principalmente como ánodo, cambiando la dirección del flujo de corriente. Las series de tiempo en potencial presentan varios transitorios anódicos y catódicos en forma irregular y de intensidad moderada a los 5 y a los 6 días, los cuales indican la nucleación de picaduras para el caso de los picos catódicos y una recuperación de la capa pasiva para los picos anódicos. A los 14 días se observaron picos anódicos de baja intensidad y con cierta periodicidad (cada 125s), indicando el rompimiento y recuperación de la capa pasiva. El rango del potencial se presentó entre $-150/-154$ mV, mostrando un comportamiento activo.

La Fig. 4 muestra una micrografía a 200 aumentos de la superficie del SS-304 una vez expuesto durante 15 días en la solución corrosiva. En ella puede observarse claramente la disolución de material en la mayor área. También se aprecia la nucleación de algunas pequeñas picaduras con tamaño aproximado de $10\mu\text{m}$. En general puede observarse que el material se corroyó en forma mixta.

Es importante comentar que cuando un material se expone durante un periodo relativamente grande, por ejemplo del orden de días, es posible que una picadura avance hasta cierta profundidad, si posteriormente la capa pasiva se re-construye, la picadura puede cubrirse de óxido y no dejar clara la presencia de picaduras sobre la superficie.

Este fenómeno también puede observarse cuando hay un cambio de mecanismo a corrosión generalizada donde la profundidad de la picadura disminuye, y en ocasiones no es posible observarla. Bajo este contexto, se ha mencionado (Roberge y col. 2000), que la técnica de ruido electroquímico tiene la gran ventaja de detectar la iniciación y el crecimiento de picaduras mucho antes de que sean evidentes mediante un examen visual del material corroído.

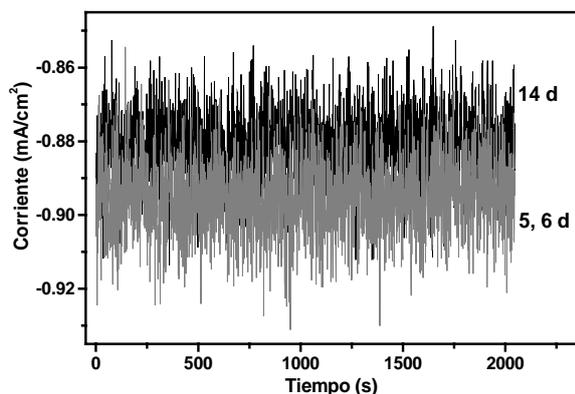


Fig. 2. Series de tiempo en corriente del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 25°C .

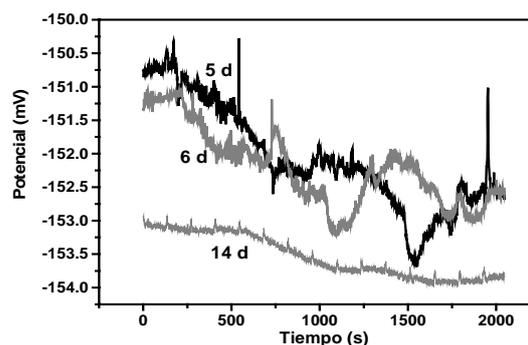


Fig. 3. Series de tiempo en potencial del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 25°C .

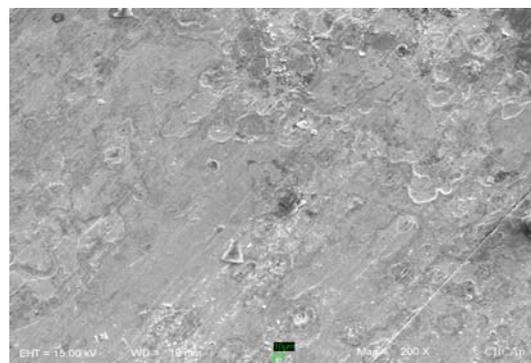


Fig. 4. Micrografía del SS-304 después de su exposición a 25°C .

Las Figs. 5 y 6 presentan las señales de ruido en corriente y en potencial de algunas series de tiempo a lo largo de los 15 días de prueba a 50°C . Las series de tiempo en corriente al final de la exposición muestran un cambio importante en la magnitud de los transitorios desde el inicio de las series hasta el final de la misma, triplicando los valores de la corriente al final de la serie, lo que indica mayor inestabilidad en la capa pasiva de productos de corrosión en forma de óxidos metálicos. Este incremento en las desviaciones de ruido en corriente, muestran un aumento en la velocidad de corrosión debido a la formación de picaduras, lo cual se confirma mediante la micrografía presentada en la Fig. 7, que muestra una importante cantidad de nucleación de picaduras sobre la

superficie del acero inoxidable después de su exposición. Se pueden observar diferencias cualitativas significativas del ruido en potencial y del ruido en corriente, ya que las series en potencial se mantienen constantes con transitorios de muy baja intensidad, a excepción de la serie a 1 día, en la que se muestra un importante pico que indica la nucleación de picaduras. El rango del potencial se presentó entre -38/-44 mV, el cual se encuentra dentro del rango del potencial de picadura, de acuerdo con la curva de polarización correspondiente.

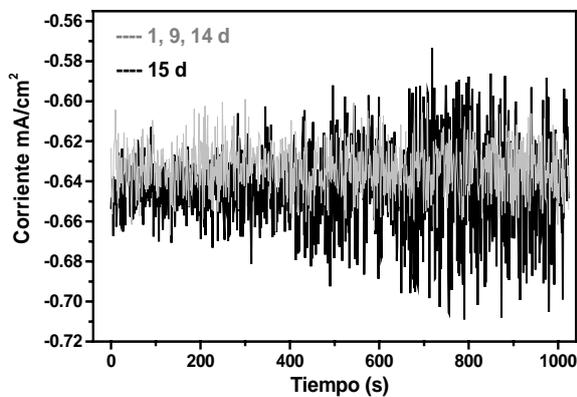


Fig. 5. Series de tiempo en corriente del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 50°C.

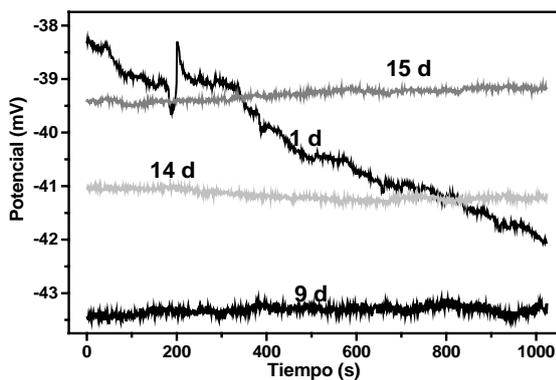


Fig. 6. Series de tiempo en potencial del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 50°C.

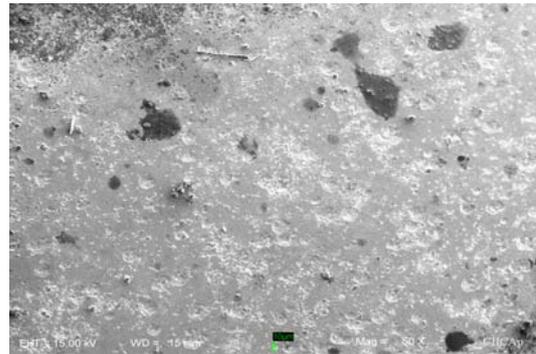


Fig. 7. Micrografía del SS-304 después de su exposición a 50°C.

Las Figs. 8 y 9 presentan el ruido en corriente y en potencial a 60°C. Las series de tiempo en corriente son muy diferentes a las series a 25 y 50°C, indicando un efecto de inestabilidad sobre la superficie del material con la temperatura. Las series de corriente muestran un gran número de transitorios de baja intensidad, como señal de la presencia de la nucleación de picaduras. A los 5 días se tuvieron dos importantes transitorios, que por su intensidad indican la presencia de corrosión localizada en forma de picaduras. Las series en potencial muestran poca actividad de ruido, y no indican corrosión localizada, a excepción de dos pequeños transitorios a los 5 días, los cuales corresponden a los dos transitorios de alta intensidad de la serie de corriente correspondiente. El rango de potencial donde se presentaron las series de tiempo fue de -90/-160 mV. La Fig. 10 presenta una micrografía de la superficie del material una vez expuesto en la solución de bromuro de litio a 60°C. En esta micrografía se observa la disolución del material en forma de lagunas, donde la disolución del SS-304 pudo haberse iniciado como picaduras, y estas se colapsaron para formar lo que se conoce como lagunas de corrosión. También se observan algunas picaduras del orden de 100µm. Hay zonas que parecen poco degradadas, por ello se dice que el material se corroyó en forma mixta.

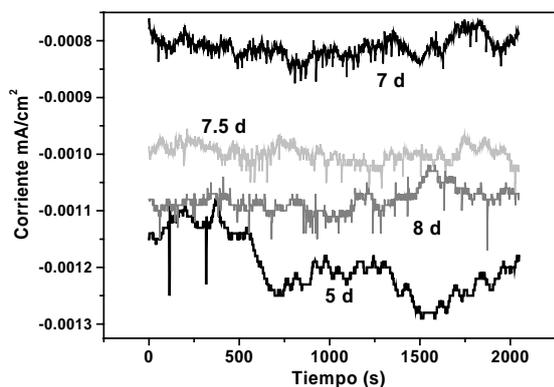


Fig. 8. Series de tiempo en corriente del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 60°C.

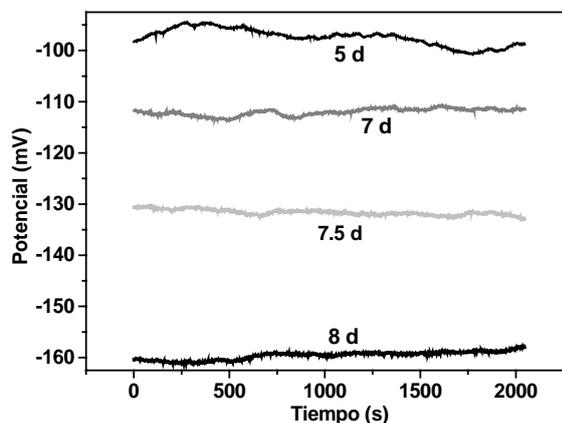


Fig. 9. Series de tiempo en potencial del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 60°C.

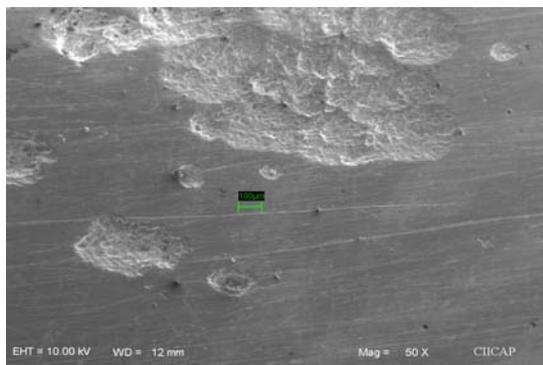


Fig. 10. Micrografía del SS-304 después de su exposición a 60°C.

Las Figs. 11 y 12 presentan los resultados de ruido a 70°C. Las series de tiempo en corriente presentan varios transitorios anódicos y catódicos de mediana intensidad, lo cual muestra cierta actividad corrosiva en forma localizada. Los datos de la corriente en función del tiempo positivos o negativos en su totalidad indican la disolución anódica preferencial de uno de los dos electrodos idénticos (Breslin y *col.*, 2000; Goellner y *col.*, 2000), en este caso, durante los primeros días, el electrodo de trabajo 2 se comportó principalmente como ánodo, mientras que durante los últimos días de exposición el electrodo de trabajo 1 fue el que se comportó como ánodo. Las series de tiempo en potencial muestran oscilaciones de baja frecuencia del ruido electroquímico en potencial, aparentemente indicando un tipo de corrosión generalizado. Lo interesante de estas series es que el rango del potencial se mantuvo en valores positivos, es decir, potenciales nobles o menos susceptibles a la corrosión. La magnitud del potencial se presentó entre 130/85 mV, el cual se encuentra en la zona de corriente límite anódica presentado en la curva potenciodinámica correspondiente. La Figura 13, presenta una micrografía de la superficie del SS-304 expuesto en la solución corrosiva.

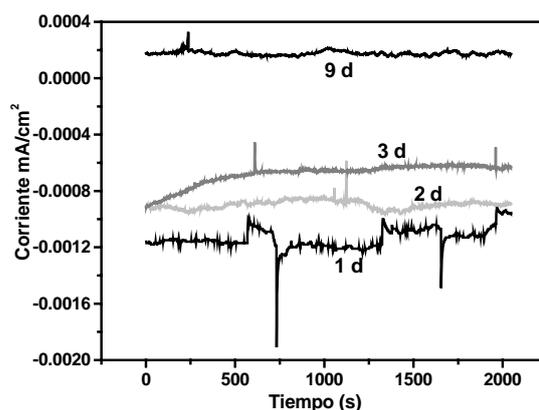


Fig. 11. Series de tiempo en corriente del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 70°C.

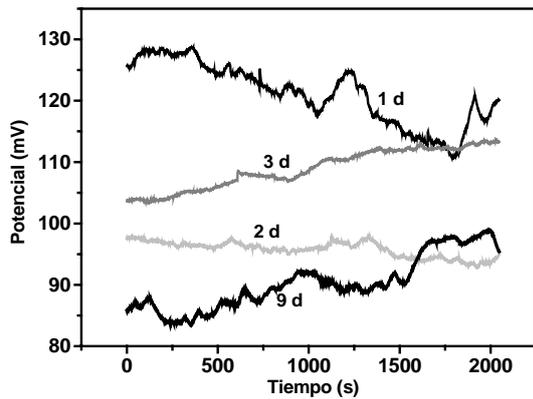


Fig. 12. Series de tiempo en potencial del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 70°C.

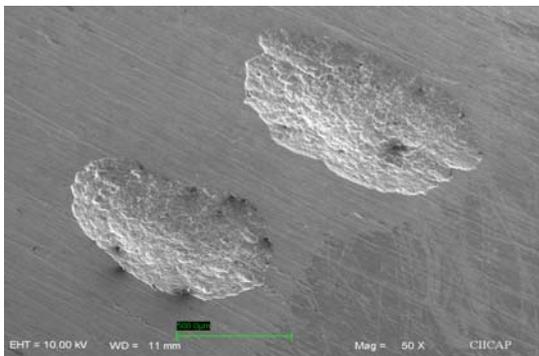


Fig. 13. Micrografía del SS-304 después de su exposición a 70°C.

La topografía de la superficie es muy diferente a las presentadas para las temperaturas anteriores, donde se observan dos pequeñas picaduras de un tamaño aproximado de 1 mm, estas fueron las únicas picaduras encontradas en toda la superficie. Las Figs. 14 y 15 presentan los resultados a 80 °C. Las series de tiempo en corriente presentan un notable número de picos anódicos y catódicos como una evidencia de que el material sufrió corrosión localizada. Las series de tiempo en potencial no presentan una correspondencia con las series de tiempo en corriente, ya que aparentemente no presentan transitorios importantes. La Fig. 16 presenta una micrografía de la probeta expuesta, donde pueden observarse algunas

picaduras del orden de 300-600µm. La disolución relacionada con corrosión localizada implica una separación de las reacciones anódicas y catódicas, donde la mayoría de las reacciones anódicas o de disolución ocurren dentro del sitio de corrosión localizada, mientras que la mayoría de las reacciones catódicas ocurren sobre la superficie restante. En esta micrografía al igual que en las micrografías a 60 y 70°C pueden verse claramente los sitios donde ocurrieron las dos reacciones electroquímicas.

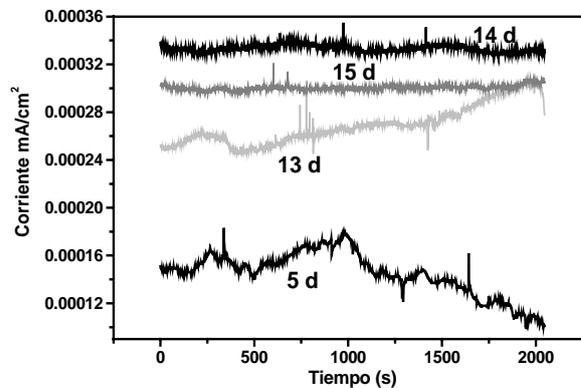


Fig. 14. Series de tiempo en corriente del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 80°C.

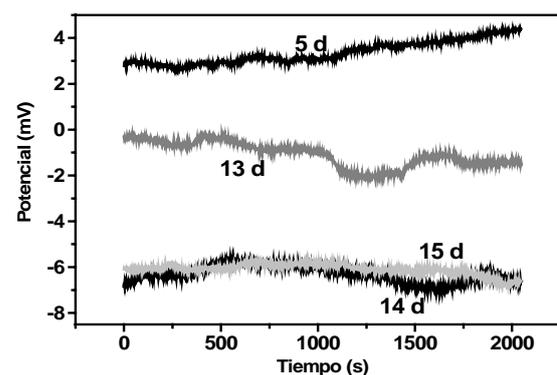


Fig. 15. Series de tiempo en potencial del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50 % en peso de LiBr a 80°C.

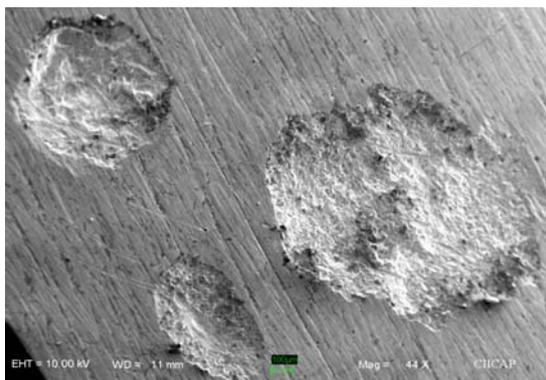


Fig. 16. Micrografía del SS-304 después de su exposición a 80°C.

La Fig. 17 presenta las curvas de polarización para las diferentes condiciones de temperatura. Se puede observar que a medida que ésta aumenta, el potencial de corrosión se desplaza en sentido anódico (positivo), ennoblecándose. Estos cambios en la dirección anódica parecen ser un indicativo de la formación de productos de corrosión sobre la superficie del material, los cuales interfieren con la disolución del metal. La cinética anódica también se ve afectada por una despolarización o disminución de la pendiente con la temperatura (ver tabla 1) que indica un aumento en la velocidad de las reacciones anódicas, ya que al disminuir dicha pendiente con la temperatura los cambios en la densidad de corriente de corrosión se hacen mayores, indicando una aceleración en la velocidad de corrosión. Es interesante observar que los potenciales de corrosión en función de la temperatura se van acercando más a la región de los potenciales de picado que todas las curvas presentan en un rango de -25 a -80mV, donde la velocidad de corrosión se incrementa de manera muy importante: de 0.03 a 10 A/cm²; lo que explica la tendencia en la despolarización de las curvas anódicas, sobre todo a 80°C. Tal como se observa en las micrografías y se comprueba con las señales de ruido, el SS-304 es sensible a sufrir corrosión localizada,

principalmente a 60 y 80°C, y en menor grado a 70°C.

A 25°C se observa una región de pasivación después de la región activa, donde la densidad de corriente disminuye de 0.07 a 0.03 A/cm² en un rango de potencial de -450 a -340 mV, siendo este último el potencial de pasivación, y el valor de 0.03 A/cm² la densidad de corriente crítica de pasivación; demostrando la presencia de productos de corrosión muy protectores, seguramente en forma de óxidos de cromo, los cuales son generalmente responsables de la formación de capas pasivas (Igual y col., 2003). Posteriormente, se observa una región pasiva independiente del potencial (Shoosmith, 1997), donde la disolución del metal ocurre a una velocidad de corrosión constante igual a 0.03 A/cm² en un rango de potencial de -340 a -90mV. Este comportamiento fue debido a que la película de productos de corrosión formada durante la etapa de pasivación se mantiene adherente y compacta sobre la superficie metálica. Tal comportamiento se ve reflejado en las pequeñas velocidades de corrosión determinadas a esta temperatura mediante la técnica de ruido electroquímico (ver Fig. 18). A 50°C también se observó una región de pasivación (de -240 a -270 mV), donde la velocidad de corrosión disminuyó de 0.1 a 0.05 A/cm². Una pequeña región pasiva independiente del potencial en un rango de potencial de -400 a -500mV también fue observada. En este rango la velocidad de corrosión se mantuvo constante a un valor de 0.03 A/cm². Estos resultados son congruentes con los resultados de ruido electroquímico, donde las señales de corriente indicaron un tipo de corrosión mixto, como indicativo de una relativamente buena protección conferida por una película protectora de productos de corrosión, lo cual se confirma también con las observaciones en las micrografías correspondientes. En cuanto a los elementos aleantes del SS-304 y a la formación de óxidos metálicos, el cromo hasta en un porcentaje del 18% en los aceros inoxidable

mejora la resistencia a la oxidación en atmósferas de O₂ y es el aleante más efectivo en el control de la corrosión, principalmente en forma de Cr₂O₃ (C. Cuevas, 2002; Halstead, 1970; Igual y col., 2004; Blasco y col., 2005). La presencia de níquel en los aceros ha dado resultados satisfactorios para mejorar las propiedades mecánicas, aunque se ha observado un incremento en las velocidades de oxidación, lo cual le confiere características de menor protección, y las hace susceptibles a la alta temperatura y a la corrosión localizada, tal como lo demostraron Blasco y col. (2005) en el estudio del acero inoxidable UNS-N0803 a temperatura de 25°C, con un contenido de níquel de 32%, la cual presentó susceptibilidad a sufrir picaduras. Las aleaciones base hierro exhiben un ataque rápido y uniforme con poca penetración intergranular. Las velocidades de corrosión son mucho más grandes que para las aleaciones base níquel de composición similar, y es uno de los elementos que se oxida con mucha facilidad casi bajo cualquier medio.

De acuerdo con la composición del SS-304, su contenido en Cr fue de casi 20%, con lo que se podría esperar un buen comportamiento en la resistencia a la corrosión. En cuando a su contenido de níquel, éste fue bajo (8.77%); sin embargo, en medios donde existen bromuros a temperaturas mayores a la ambiental, se puede observar susceptibilidad del acero a sufrir de corrosión localizada. Aleaciones base hierro son de las más usadas en el diseño y construcción de bombas de calor por su relativo bajo costo, y su buen comportamiento en la operabilidad de las bombas de calor, por ello a pesar de presentar susceptibilidad a la corrosión por bromuro de litio, sigue siendo una buena opción para esta aplicación. Por otra parte, se ha observado que algunos otros materiales con muy bajo contenido de hierro, tal como el Alloy-33 no presenta mejor resistencia a la corrosión en relación a los aceros inoxidables

304, 316 o 316L en presencia de bromuros (Igual y col., 2003). También, en aleaciones con un contenido de hierro muy parecido, su mayor o menor resistencia está determinada por su contenido de cromo o níquel, u otros aleantes como el molibdeno o el silicio. Quizás la característica de mayor peso del hierro es la poca penetración intergranular durante el proceso corrosivo, lo cual evita la degradación interna.

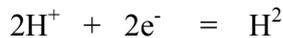
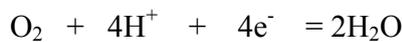
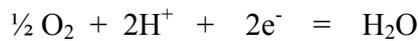
Las reacciones de oxidación, que son generalmente la disolución metálica o formación de un óxido fueron (según evidencia de los análisis de absorción atómica):



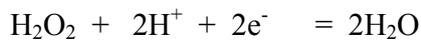
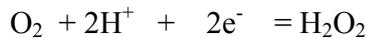
Una pequeña inestabilidad en la capa pasiva puede provocar rompimiento de la capa en sitios localizados encaminando a la iniciación o nucleación de corrosión localizada como picaduras o grietas. De acuerdo con las micrografías de las superficies y de acuerdo a los resultados de las señales de ruido electroquímico, puede concluirse que a 25 y 50°C el proceso de corrosión se presentó con mayor tendencia a sufrir corrosión mixta con nucleación de picaduras. Las curvas anódicas a 60, 70 y 80°C no presentaron regiones de pasivación.

Es importante comentar que la solución de LiBr al 50% tiene un pH de 5.4; este parámetro fue determinado mediante un potenciómetro Thermo Electrón Corporation, modelo Orion 720A+. Si consideramos que el pH de 7 es neutro y posee igual número de iones H⁺ y iones OH⁺, el valor de 5.4 se encuentra en la región ácida, aunque por estar cerca del valor de 7, se espera una cantidad pequeña de iones H⁺. La curva catódica representa la cinética de la reacción de reducción, que para medios acuosos que

contienen oxígeno disuelto pueden ser originadas por la reducción del oxígeno (Shoosmith, 1997; Jere y col., 1979). Sin embargo, para una solución ácida, la reacción de reducción de especies también debe tener involucrada la evolución de hidrógeno, aunque por la menor concentración de iones H^+ que posee la solución de bromuro de litio al 50%, esta reacción debe ser de menor importancia (Guiñon y col., 1994; Mack y col., 1984; Shoosmith, 1997). Las reacciones de reducción propuestas por los autores de las referencias anteriores son las siguientes:



La reducción del oxígeno también es propuesta mediante dos pasos:



A través de las curvas de polarización y aplicando el método de extrapolación Tafel, las pendientes anódicas y catódicas b_a y b_c fueron obtenidas, mismas que se usaron en el cálculo de la velocidad de corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico y se presentan en la tabla 1. La zona activa de las curvas de polarización se presentó en un rango de potencial de 80 mV a 70°C hasta 120 mV a 25°C; después de estos potenciales se presentaron otros mecanismos de corrosión (p.e. pasivación a 25°C, corriente límite a 50°C o potenciales de picado a 80°C), de tal modo que las pendientes anódicas de Tafel se determinaron en el rango del potencial de activación que las curvas presentaron, sin que esto limitara la obtención de las curvas.

La Fig. 18 presenta la pérdida de masa diaria acumulada determinada a partir de los datos de resistencia de ruido calculada de las series de tiempo de potencial y de corriente

obtenidas cada cuatro horas durante los 15 días de exposición del material. Para determinar la pérdida de masa en función del tiempo, la resistencia de ruido R_n fue evaluada como la relación de la desviación estándar del ruido en potencial entre la desviación estándar del ruido en corriente (Mansfeld y col., 1997; Abdulmajeed y col., 1999; ASTM G16, 1995).

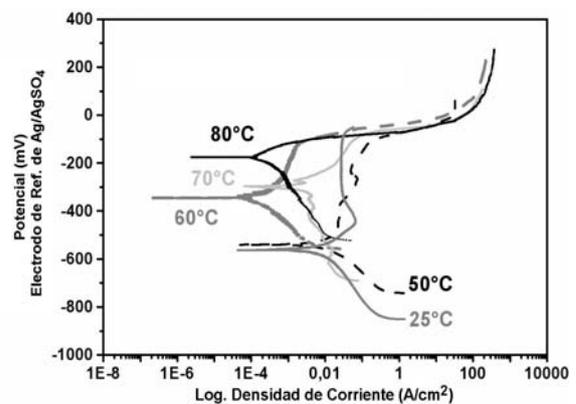


Fig. 17. Curvas de polarización del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50% en peso de LiBr a las diferentes temperaturas de estudio.

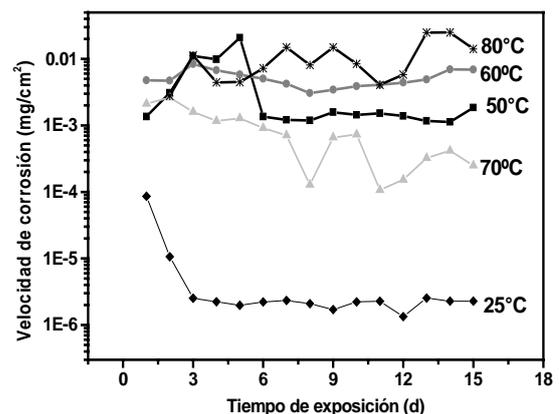


Fig. 18. Velocidades de corrosión acumuladas diarias del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50% en peso de LiBr a las diferentes temperaturas de estudio.

Tabla 1. Pendientes Tafel anódicas y catódicas del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50% en peso de LiBr a las diferentes temperaturas de prueba.

Temperaturas (°C)	25	50	60	70	80
Pendiente Tafel Anódica ba (mV/dec)	101	66.0	110.6	76.0	55.0
Pendiente Tafel Catódica bc (mV/dec.)	198	78.0	138.2	66.0	68.5

Aproximadamente 90 datos de R_n fueron obtenidos durante los 15 días de experimentación. Los datos de R_n (ohms.cm^2) fueron usados en la ecuación de Stern-Geary (Abdulmajeed y col., 1999; Mansfeld y col., 1998; Zhou y col. 2003) para obtener I_{corr} (mA/cm^2). Posteriormente, a través de la Ley de Faraday (Scully, 1995; ASTM Standard G102, 1994), la pérdida de masa fue determinada. Las pendientes Tafel de la Tabla 1 fueron utilizadas para este cálculo.

La Ec. de Stern-Geary y la ley de Faraday son mostradas en las Ecs. 1, 2 y 3.

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_n} \quad (1)$$

Siendo B una relación entre las pendientes Tafel obtenidas experimentalmente:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (2)$$

Mediante la Ley de Faraday se determinó la masa perdida M en g/cm^2 :

$$M = K I_{\text{corr}} (EW) \quad (3)$$

EW es el peso equivalente dado por la siguiente relación:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{AW_i}} \quad (4)$$

Donde n_i es el número de electrones transferidos durante los procesos de oxidación para el elemento i de la aleación. Asumiendo que el níquel se oxidó en su estado divalente, y el hierro y cromo en su estado trivalente. El cálculo de la conversión de datos electroquímicos a pérdida de masa y su respectivo peso equivalente fueron determinadas según el ASTM Standard G102, (1994). Los resultados de los análisis de absorción atómica indicaron la presencia de los tres elementos metálicos que constituyen el acero inoxidable en estudio, con lo cual se asegura que el hierro, cromo y níquel sufrieron disolución por efecto del agente corrosivo. La concentración promedio de estos elementos encontrada en 100 ml de solución corrosiva a las 5 temperaturas fue: Fe = 0.45 mg, Cr = 0.013 mg, y Ni = 0.15 mg. f_i es la fracción en peso del elemento i y AW_i es el peso molecular del elemento i. Para calcular la masa total perdida cada día, fue necesario integrar los datos obtenidos durante el día en cuestión. De la misma manera, para determinar la masa total perdida durante los 15 días de exposición, los datos de la masa acumulada diaria fue integrada. Este dato se comparó con la masa perdida obtenida en las pruebas por inmersión.

De acuerdo con la Fig. 18, se observa que las velocidades de corrosión en general

se incrementan con la temperatura. Las velocidades mas bajas fueron a 25°C, habiendo 2 órdenes de magnitud en relación a los valores de las velocidades a las otras temperaturas. A esta temperatura, la velocidad de corrosión se mantuvo constante desde el tercer día hasta el final del experimento, indicando una importante protección de los productos de corrosión a esta temperatura, tal como lo muestra la curva de polarización correspondiente. A 50°C el comportamiento de la velocidad es semejante que a 25°C, en el sentido de que hubo formación de una capa protectora de óxidos metálicos que propiciaron cierta protección a la aleación, lo cual también es congruente con las curvas de polarización. En los casos a 70 y 80°C, se nota una variabilidad en los valores de la velocidad, indicativo de que los productos de corrosión fueron inestables. Este comportamiento se relaciona con el comportamiento anódico observado en las curvas de polarización.

De acuerdo con las curvas de polarización, los potenciales de corrosión se ennoblecen con la temperatura, pero también hay una despolarización con la temperatura. Por tanto, aunque el ennoblecimiento de los potenciales indican una protección de la superficie metálica, la despolarización ocasionada por el acercamiento a los potenciales de picadura genera un incremento importante de la velocidad, sobre todo a 80°C, donde la zona activa se presenta en un intervalo de potencial muy pequeño, y la densidad de corriente se incrementa de 0.0001 a 0.001 A/cm², y alcanza su potencial de picado a través del cual la velocidad se incrementa de 0.001 a 10 A/cm² aproximadamente. Es evidente que a esta temperatura, los productos de corrosión no protegen a la aleación y se disuelven localmente. Al observar las micrografías y los valores de los índices de picadura (Fig. 19), se concluye que a la mayor temperatura estudiada, el SS-304 tuvo mayor sensibilidad a sufrir corrosión por picadura, y en

consecuencia mayor velocidad de corrosión. La solubilidad del oxígeno en el agua disminuye con la temperatura en el rango de temperatura en estudio (<http://www.puc.cl/química/agua/solubili.htm>) sin embargo a pesar de que se espera menor oxígeno disuelto a medida que se incrementa la temperatura, y por tanto menor participación de una importante especie oxidante, es evidente que el sistema corrosivo es térmicamente activado. La Fig. 19 presenta el índice de picadura obtenido de una serie de tiempo seleccionada para cada día, y para todos los casos de estudio, donde se observa que a excepción del caso a 50°C donde el índice de picado permanece en la zona de ataque localizado, para los casos a 60, 70 y 80°C los índices se encuentran principalmente en la zona de corrosión mixta y picadura, y a 80°C se nota una predominancia en la zona de picadura. A 25°C, los valores de este parámetro se encuentran en la frontera entre las zonas de corrosión mixta y corrosión generalizada. Los resultados de los índices de picadura son congruentes con las observaciones hechas a las probetas después de la exposición, sin embargo se debe tener en cuenta que solo una serie de tiempo al día se utilizó para este cálculo.

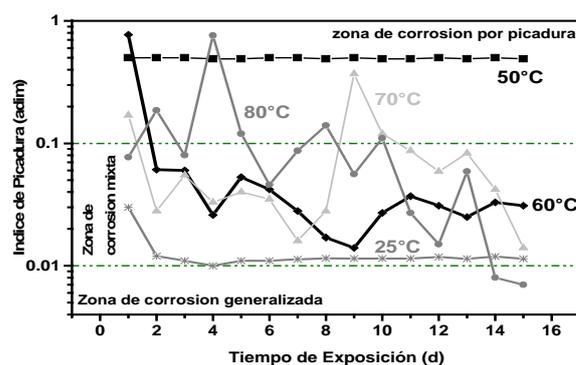


Fig. 19. Índices de picadura del acero inoxidable SS-304 expuesto en una solución al 50% en peso de LiBr a las diferentes temperaturas de prueba.

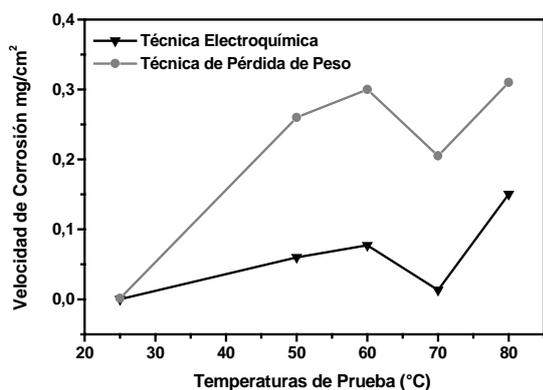


Fig. 20. Comparación de las velocidades de corrosión acumuladas obtenidas mediante la técnica electroquímica y la técnica convencional.

La Fig. 20 muestra una comparación de la velocidad de corrosión o pérdida de masa acumulada en función de la temperatura durante los 15 días de exposición obtenida mediante la técnica electroquímica de ruido y la técnica convencional de pérdida de peso. En ella se puede observar que el comportamiento de la velocidad de corrosión resultó semejante para las dos técnicas, lo cual muestra la confiabilidad de la técnica electroquímica en la aplicación a sistemas corrosivos a baja temperatura. Evidentemente existe una diferencia en los valores, siendo ésta de un orden de magnitud, lo cual en sistemas corrosivos se considera aceptable. Esta diferencia puede deberse al error experimental ocasionado en la limpieza de las probetas después de la inmersión en la técnica de pérdida de peso. A temperatura ambiente la pérdida de masa obtenida mediante las dos técnicas fue similar.

Conclusiones

Las conclusiones del presente trabajo se presentan a continuación:

- Existe una relación entre la temperatura y la velocidad de corrosión del acero inoxidable cuando es expuesto en la solución de bromuro de litio-agua,

observándose que en general la velocidad de corrosión se incrementa con la temperatura.

- Mediante la técnica de ruido electroquímico no solo fue posible determinar la velocidad de corrosión sino también el tipo de corrosión que experimentó el material en el rango de temperatura de estudio.

- El mecanismo de corrosión que experimentó el SS-304 fue mixto y localizado, donde a las menores temperaturas se observó un tipo de corrosión mixta, y a las mayores temperaturas un tipo de corrosión con tendencia a picadura.

- Las observaciones microscópicas muestran que a 25 y 50°C el tipo de corrosión fue mixto con nucleación de picaduras, mientras que a 60, 70 y 80°C se presentaron picaduras de hasta una magnitud de 100 μm a 60°C, 1 mm a 70°C y de 300-600 μm a 80°C, resultados que concuerdan con las señales de ruido electroquímico y curvas de polarización.

- La comparación de velocidades de corrosión obtenidas mediante la técnica electroquímica y la convencional mostró un comportamiento similar, sin embargo hay una diferencia de un orden de magnitud, lo cual se debió a una excesiva limpieza de las probetas en las pruebas de pérdida de peso.

- Los resultados de la resistencia a la corrosión del SS-304 reportados en este trabajo, representan una contribución en la selección de materiales para su uso en bombas de calor, y es parte de un proyecto que incluye el estudio de otros aceros inoxidables y al carbón en condiciones estáticas y dinámicas (Romero y *col.*, 2005; Cuevas, 2005).

Agradecimientos

La autora agradece el apoyo de Promep-SEP por el otorgamiento de recursos económicos a través del proyecto con clave: UAEMOR-EXB-01. Así mismo agradece la colaboración del Dr. R. Romero en el otorgamiento de información técnica de las

bombas de calor y de la solución de bromuro de litio, y al Dr. J. Uruchurtu por sus comentarios relacionados con los resultados de esta investigación. A Guadalupe Rodríguez y Georgina Blas por el apoyo en la realización de los análisis mediante absorción atómica.

Referencias

- Abdulmajeed, A.A. y Cottis, R.A.. (1999). Electrochemical noise signature analysis using power and cross-spectral densities. *CORROSION/1999*, paper 207, 207/1-207/24.
- ASTM Standard G1. (1994). *Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*.
- ASTM Standard G16. (1995). *Standard guide for applying statistics to analysis of corrosion data*.
- ASTM Standard G31. (1995). *Practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*.
- ASTM Standard G102. (1994). *Practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements*.
- Blasco-Tamarit, E., Igual-Muñoz, A., García-Antón, J. y García-García D. (2006). Effect of aqueous LiBr solutions on the corrosion resistance and galvanic corrosion of an austenitic stainless steel in its welded and non-welded condition. *Corrosión Science*. (en imprenta).
- Breslin, C. B. y Rudd, A.L. (2000). Activation of pure Al in an indium-containing electrolyte – An electrochemical noise and impedance study. *Corrosion Science* 42, 1023-1039.
- Cuevas-Arteaga, C. (2005). Study of corrosion resistance of SS-304 stainless steel exposed to several fluid rates of a lithium bromide aqueous solution at 60 and 80°C. *Proceedings of the European Corrosion Congress*, Paper B-13. Septiembre 4-8, Lisboa, Portugal.
- Cuevas-Arteaga, C. (2002). Evaluación de la corrosión a alta temperatura por sales fundidas mediante técnicas electroquímicas y pérdida de peso de materiales metálicos. *Tesis Doctoral. Facultad de Química – UNAM. México*.
- Cheng, Y.F., Wilmott, M. y Luo, J.L. (1999). Analysis of the role of electrode on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements, *Corrosion Science* 41, 1245-1256.
- Cheng, Y.F., Rairdan, B.R. y Luo J.L. (1998). Features of electrochemical noise generated during pitting of inhibited A516-70 carbon steel in chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 28, 1371-1375.
- Dawson J.L. (1996). Electrochemical noise measurement for corrosion applications, En: *ASTM STP 1277* (J. R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert y J.L. Dawson, eds.), West Conshohocken, PA, 3.
- Doherty, P.E., Moore, D.C.A., Cox, W.M. y Dawson, J.L. (1989). An application of advanced electrochemical monitoring to corrosion of heat exchanger tubing. *4th International Symposium Environmental Degradation of Materials in Power Systems*, Jekyll Island, Georgia, EUA, EPRI. 13/65-77.
- Farrell D.M., Cox, W.M., Stott, F.H., Eden, D.A., Dawson, J.L. y Wood, G.C. (1985). Electrochemical monitoring of high temperature corrosion processes. *High Temperature Technology* 15-21.
- Gabrielli C., Huet, F. y Keddam, M. (1991). *Electrochemical and optical techniques for the study and monitoring of metallic corrosion*, edited by M.G.S. Ferreira and C.A. Melendres, Kluwer Academic, Netherlands, 153.
- García-Antón J., Igual-Muñoz A., Guiñón J.L., y Pérez-Herranz V., (2001). A new technique for online visualization of the electrode surface under electrochemical corrosion processes. *Journal of Applied Electrochemistry* 31, 1195-1202.
- García-García, D., García-Antón, J., Igual-Muñoz, A., Blasco-Tamarit, E., (2005). Comparative studies of the corrosion behavior of welded and non-welded duplex stainless steel in aqueous LiBr solutions under static and dynamic conditions. *Proceedings of the European Corrosion Congress*. September 4-8, Lisboa, Portugal.

- Goellner, J., Burkert, A. Heyn, A., Hickling, J. Y Vogler, H.U. (2000). Using electrochemical noise to obtain more information from conventional corrosion test methods. *CORROSION/2000*, paper 430, 430/1-430/14.
- Guiñon, J. L., García-Anton, J., Pérez-Herrans, V. y Lacaste, G. (1994). Corrosion of carbon steels, stainless steels, and titanium in aqueous lithium bromide solution. *Corrosion Engineering*, 240-246.
- Hachirou, I. (2001). Corrosion behaviour of carbon steel in lithium bromide solution. *Materials Science and Engineering (Master Course)*. <http://www.mc.mat.shibaura-it.ac.jp>.
- Halstead, W.D., (1970). Progress review No. 60: Some chemical aspects of fireside corrosion in oil-fired boilers. *Journal of the Institute of Fuel*, 234-239.
- Hernández, M. A., Rodríguez, F.J., Genescá, J., García, E. y Boerio, F.J. (1999). Oscillation and chaos in pitting corrosion of steel. *CORROSION/99*, paper 197, 197/1-197/13.
- Holland F. A. (1990). *Manual sobre tecnología de bombas de calor*. Instituto de Investigaciones Eléctricas dentro del Programa de Cooperación e Investigación entre el IIE y la Universidad de Salford-U.K. <http://www.puc.cl/química/agua/solubili.htm> Solubilidad del oxígeno en el agua.
- Igual-Muñoz, A., García-Antón, J., López-Nuévalos, S., Guiñon, J.L. y Pérez-Herranz, V. (2004). Corrosion studies of austenitic and duplex stainless steels in aqueous lithium bromide solution at different temperatures. *Corrosion Science* 46, 2955-2974.
- Igual-Muñoz, A., García-Antón, J., Guiñon, J.L. y Pérez-Herrans, V. (2003). Corrosion behavior and galvanic coupling of stainless steels, titanium and alloy 33 in lithium bromide solutions. *Corrosion* 59(7), 606-615.
- Brophy, J.H., Rose, R.M. y Wulff, J. (1979). *Propiedades termodinámicas*. Ed. Limusa, Cap. 10 Corrosión acuosa, 153-170.
- Kelly, R. G. (1995). *Corrosion test and standards manual, application and interpretation*. Chapter 18: Pitting. R. ASTM, Manual Series: MNL20, 166-173.
- Mack L.P. y Nobe, K. (1984). Effect of bromide ions on the electrochemical behaviour of iron. *Corrosion* 40(5), 216-219.
- Mansfeld F., C.C. Lee and G. Zhang, (1998), *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 3-4, pp. 435-438.
- Mansfeld F., Han, L.T., Lee, C.C., Chen, C., Zhang, G. y Xiao, H. (1997). *Corrosion Science*. 39(2), 255-279.
- Roberge, P.R., Klassen, R.D. y Tullmin, M. (2000). Electrochemical noise analysis for corrosivity assessment. *CORROSION/2000*, paper 281, 281/1-281/13.
- Romero, R.J., Siqueiros, J., Best, R., Cuevas, C. Gonzalez, G., Uruchurtu, J., Sierra, F., Urquiza, G., Basurto, M., Alvarez, A., Silva, S., Bourouis, M., Cerezo, J. y Coronas, A. (2005). Technological and scientific challenges in heat pumps. Reference Num. P2-6, *Proceedings of the 8th. IEA Heat Pumps Conference 2005*, Las Vegas, Nevada, EUA.
- Scully, J. R. (1995). *Electrochemical, corrosion tests and standards: Application and interpretation*. ASTM Manual Series: MNL 20, chapter 7, pp. 75-90.
- Shoesmith D.W. (1997). Kinetics of aqueous corrosion. *Metals Handbook* 13, 29-31.
- Uruchurtu-Chavarin, J. y Malo, J.M. (1997). Electrochemical noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies. *Trends in Corrosion Research* 2, 49-58.
- Vázquez, R.C., Rios, G., Trejo, A., Rincon, R.E., Uruchurtu, J. y Malo, J.M. (2000). The effect of diethanolamine solution concentration in the corrosion of steel. *CORROSION/2000*, paper 696, 696/1-696/11.
- Zhou, X. Y., Lvov, S.N., Wei, X.J., Benning, L.G. y Macdonald, D.D. (2003). Quantitative evaluation of general corrosion of type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solutions via electrochemical noise analysis. *Corrosion Science* 44, 841-860.