



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**DETERMINACIÓN DEL DETERIORO DEL
SISTEMA ACERO 1010-PINTURA (BASE
POLVO EPOXICA, POLVO POLIURETANO Y
RESINAS ACRÍLICAS)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

MECÁNICA-METALMECÁNICA

P R E S E N T A :

ING. ANDREI PONCE MORENO

TUTOR:

DR. ARMANDO AGUILAR MÁRQUEZ



2007

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. TCHIJOV VLADIMIR
Secretario: Dra. LEÓN RODRÍGUEZ FRIDA MARÍA
Vocal: Dr. AGUILAR MÁRQUEZ ARMANDO
1^{er.} Suplente: M. I. CONTRERAS ESPINOZA JOSÉ JUAN
2^{do.} Suplente: Dra. CRUZ LEON GLORIA

Lugar donde se realizó la tesis:

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**TUTOR DE TESIS:
DR. ARMANDO AGUILAR MÁRQUEZ**

FIRMA

| Índice | Pág. |
|---|-------------|
| Resumen | 1 |
| Introducción | 3 |
| Objetivos e Hipótesis | 5 |
| 1 Antecedentes. | 6 |
| 1.1 Modalidades y causas más frecuentes de corrosión | 6 |
| 1.2 Los recubrimientos orgánicos | 8 |
| 1.2.1 Las pinturas como recubrimientos protectores anticorrosivos | 8 |
| 1.2.2 Componentes de las pinturas | 10 |
| 1.2.3 Ligantes | 13 |
| 1.2.4 Disolventes | 17 |
| 1.2.5 Pigmentos | 19 |
| 1.2.6 Aditivos | 23 |
| 1.2.7 Tipos de pinturas | 23 |
| 1.3 Comportamiento pasivo de metales | 24 |
| 1.3.1 Convertidores de óxido | 28 |
| 1.4 Electrólisis | 30 |
| 1.4.1 Convenciones de una celda electrolítica | 31 |
| 1.4.2 Naturaleza de la electrólisis | 32 |
| 1.4.3 Diferencia de potencial aplicada en la electrólisis | 33 |
| 1.5 Sobrepotenciales | 34 |
| 1.5.1 Sobrepotencial de transferencia de carga | 35 |
| 1.5.2 Sobrepotencial de transferencia de masa | 36 |
| 1.6 Corrosión de los metales | 37 |
| 1.6.1 Reacciones electroquímicas | 37 |
| 1.6.2 Electrodo de referencia | 39 |
| 1.6.3 Extrapolación de las pendientes de Tafel | 40 |
| 1.6.4 Técnicas para la medición de la velocidad de corrosión | 44 |
| 1.6.5 Cálculo de velocidades de corrosión | 45 |
| 1.7 Pruebas electroquímicas | 46 |
| 2 Materiales y Métodos | 49 |
| 2.1 Material Utilizado | 49 |
| 2.1.1 Caracterización de los Materiales | 49 |
| 2.2 Equipo Utilizado | 49 |
| 2.3 Preparación de los especímenes experimentales | 52 |
| 2.4 Preparación de las Formulaciones de convertidores | 54 |

| | |
|--|----|
| 2.4.1 Aplicación de Formulaciones a las Probetas | 55 |
| 2.5 Características y Aplicación de los Recubrimientos | 57 |
| 2.5.1 Recubrimiento subalox-E (Pintura en polvo Epoxica) | 57 |
| 2.5.2 Recubrimiento Subalox-U (Pintura base Poliuretano) | 58 |
| 2.5.3 Recubrimiento Subalox-V (Pintura Vinil-acrítica) | 58 |
| 2.5.4 Aplicación de los Recubrimientos | 58 |
| 2.6 Ensayos de corrosión | 59 |
| 2.6.1 Medio utilizado | 59 |
| 2.6.2 Equipo utilizado | 60 |
| 2.6.2.1 Potenciostato | 60 |
| 2.6.2.2 Celda de corrosión | 60 |
| 2.6.2.3 Software de adquisición de datos | 65 |
| 2.6.3 Ensayos realizados | 65 |
| 2.6.3.1 Corrosión generalizada al potencial de corrosión | 66 |
| 2.6.4 pH de la Solución Salina | 66 |
| 3 Resultados y Discusión | 67 |
| 3.1 Cálculo de la velocidad de corrosión | 67 |
| 3.1.1 Extrapolación de las pendientes de Tafel | 67 |
| 3.1.1.1 Tipo de pinturas | 67 |
| 4 Conclusiones | 84 |
| 5 Índice de cuadros | 87 |
| 6 Índice de figuras | 88 |
| 7 Bibliografía | 90 |

Resumen

En este trabajo se evalúa el desempeño que tiene el ácido tánico y el ácido fosfórico en la protección de acero 1010, al utilizar distintos tratamientos primarios (convertidores de óxido) aplicados a pintura epoxica, poliuretano y vinil-acrítica. Esta técnica es una alternativa que utiliza ácidos naturales como el ácido tánico que se obtiene de algunas plantas, que inhiben la corrosión, utilizándolos como primarios, previos a una capa de pintura.

Los ácidos son diluidos y mezclados con alcoholes como el iso-propílico y el ter-butílico que ayudan a la penetración sobre la superficie del metal, su composición química es materia orgánica, estos ácidos se aplicaron en la superficie de metal, en este caso en probetas de acero 1010.

Previamente las placas de acero al carbono fueron limpiadas por el proceso de limpieza (sand blast cleaning) con arena, esta limpieza fue por medio de un ataque de arena sílica a presión que choca contra la placa de acero produciéndole cierta rugosidad y dejándola emblanquecida, seguido de esto se limpiaron las probetas de acero con acetona y alcohol para remover todo tipo de suciedad, posteriormente en solución aireada al 3.5% de NaCl se provocó una corrosión de grado C, se limpiaron los polvos de óxido y se les aplicó el convertidor de óxido a diferentes concentraciones de ácido tánico y ácido fosfórico diluidos en una mezcla 50-50 de alcohol ter-butílico con iso-propílico.

Se estudio el efecto que tienen los ácidos como inhibidores de la corrosión sobre la superficie metálica aplicando 4 esquemas de pintura sobre estos, los esquemas de pintura son, epoxica, poliuretano, vinil-acrítica y sólo convertidor de óxido.

Las técnicas de estudio utilizadas para este trabajo son pruebas electroquímicas utilizando un potencióstato Gamry Instruments modelo PCI4/300 Potentiostat/Galvanostat/ZRA. La evaluación de las probetas fue mediante pruebas de extrapolación de pendientes de Tafel, para determinar la velocidad de corrosión en las probetas tratadas.

Para realizar los ensayos se utilizó una solución 1M de NaCl. Esta solución se preparó con 58.44 g de NaCl por cada litro de agua destilada.

Introducción

Los metales se oxidan fácilmente por la acción de la humedad, formándose poco a poco una película de óxido hidratado que los debilita. En ambientes salinos es fácil la oxidación, debido al aire iodado y a la alcalinidad que los atacan oxidándolos.

Se estima que entre el 3 y 4 % del PIB de un país se pierde como consecuencia de los procesos de corrosión y degradación de los materiales. También se sabe que entre el 20 y 25 % de estas pérdidas podrían evitarse aplicando lo que se conoce acerca de los mecanismos de la corrosión y degradación de los materiales y las técnicas para reducir sus efectos ^[20].

La acción del medio al cual están expuestos los metales es la causa fundamental de la corrosión. Cualquier medida de prevención del fenómeno aunque obtenga solamente éxito parcial, puede suponer el ahorro de sumas de dinero, la prolongación de la vida útil de una pieza, equipo o estructura metálica, y una mayor seguridad de su operación y servicio. Evidentemente, ayudará a la planificación de estas medidas anticorrosivas el conocimiento, lo más perfecto posible, de los factores que influyen en la corrosividad del medio.

Una forma para proteger a los metales de la corrosión es mediante el uso de recubrimientos.

Las pinturas a base de plomo y cromo eran utilizadas como sistemas protectores contra la corrosión de los metales y mostraban alta eficiencia, pero su alta toxicidad y sus efectos dañinos para el medio ambiente fueron prohibidas. Debido a esto, surge la necesidad de encontrar nuevas pinturas que las sustituyan.

En la actualidad se utilizan recubrimientos orgánicos para retrasar los procesos de corrosión en los metales. Los recubrimientos más utilizados son aquellos que tienen pigmentos de fosfato de zinc, polvo de zinc, aluminio en láminas, etc.

Para mejorar la eficiencia de los recubrimientos protectores anticorrosivos se utilizan primarios que están patentados por las industrias.

Los primarios antes mencionados no siempre son adecuados por los altos costos, por tal motivo es necesario buscar alternativas viables como pueden ser los convertidores de óxido. Este tipo de primarios son más económicos por que se obtienen de recursos naturales.

Los convertidores de óxido son formulaciones químicas que se aplican en el metal para transformar los óxidos presentes en la superficie a fin de lograr la pasivación del material, disminuyendo la posibilidad de un ataque futuro después de la aplicación de recubrimientos.

El objetivo principal del trabajo es estimar la velocidad de corrosión de especímenes de acero 1010, recubiertos con diferentes esquemas de pintura.

A continuación se revisan los antecedentes teóricos de mayor importancia para el desarrollo de este trabajo, así como los estudios más recientes sobre convertidores de oxido y corrosión electroquímica.

Objetivos e Hipótesis

✦ Objetivos

- a) Evaluar que recubrimiento es mejor en un ambiente salino.
- b) Investigar si los primarios a base de ácido tánico y fosfórico en combinación con alcoholes como: el iso-propílico y ter-butílico forman una capa pasivadora con los óxidos en el acero.
- c) Recomendar el mejor esquema de primario y pintura para el acero 1010.

✦ Hipótesis

Las formulaciones de ácidos tánico y fosfórico son supuestos pasivadores de la corrosión ya que proveen de una capa de óxido a los metales, que no permite se continúe degradando el metal hasta llegar éste por naturaleza a su estado natural combinado con otros elementos. Las pruebas que se realizan determinarán si las formulaciones aplicadas como primarios efectúan cambios en la superficie del acero.

Si los ácidos tánico y fosfórico hacen la función del primario, la cual es crear una protección en la superficie de los metales a recubrirse con alguna pintura comercial. Entonces se espera que los esquemas de pintura expuestos a un ambiente salino no sean dañados drásticamente.

1. Antecedentes

Estudiaremos algunos aspectos importantes de las causas de la corrosión, los diferentes sistemas de protección, los convertidores de óxido, acerca de la electrolisis como parte fundamental de las pruebas electroquímicas.

1.1. Modalidades y causas más frecuentes de corrosión

La corrosión es el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción química (oxidación), la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, la salinidad del fluido en contacto con el metal y las propiedades de los metales en cuestión.

Los más conocidos son; las alteraciones químicas de los metales a causa del aire, como la herrumbre del hierro y el acero.

Sin embargo, la corrosión es un fenómeno mucho más amplio que afecta a todos los materiales (metales, cerámicas, polímeros, etc.) y todos los ambientes (medios acuosos, atmósfera, alta temperatura, etc.).

Se pueden distinguir dos tipos básicos de corrosión: la generalizada o corrosión uniforme y la localizada.

La corrosión generalizada afecta más o menos por igual a todos los puntos de la pieza.

En general, la localizada supone pérdidas pequeñas de material, pero sus consecuencias son peores.

La corrosión general permite un mayor seguimiento y previsión, ya que la corrosión localizada es menos previsible y su evolución es mucho menos regular.

Los casos más conocidos de corrosión son los siguientes:

- ◆ **Por picaduras:** que aparece casi siempre en medios muy poco agresivos desde el punto de vista de la corrosión generalizada, de modo que, muy a menudo, la superficie del acero permanece inalterada y brillante en su mayor parte, localizando el ataque únicamente en los puntos de las picaduras. Los agentes causantes de esta corrosión pueden ser F^- , Cl^- , Br^- .
- ◆ **Corrosión intergranular:** que provoca el desprendimiento de los granos y va progresando hacia el interior del metal. Este tipo de corrosión puede tener diferentes orígenes:
 - ❖ precipitación de carburos de Cr, Ti, Nb.
 - ❖ precipitación de fases intermetálicas.
 - ❖ medios ácidos fuertemente oxidantes.
- ◆ **Corrosión bajo tensión:** provocando un agrietamiento transgranular e intragranular. El nivel crítico de tensiones es bastante inferior al límite elástico del acero a la temperatura involucrada.
- ◆ **Generalizada:** puede ser descrita como una reacción de corrosión que ocurre por igual en toda la superficie del material, causando una pérdida general del metal. El ataque uniforme suele dar lugar a capas de productos de corrosión que cubren toda a la mayor parte de la superficie. Tales capas pueden tener características protectoras, como en el caso de las formadas

por las aguas naturales sobre las aleaciones de base cobre, o carecer de ellas como ocurre con la herrumbre.

1.2. Los recubrimientos orgánicos

Uno de los métodos ampliamente mas utilizados para retrasar los procesos de corrosión en los metales, lo constituyen los recubrimientos orgánicos. Excepto en los casos en los que ejercen una función puramente decorativa, un recubrimiento puede constituir una barrera aislante entre el sustrato y el medio que lo rodea, retardando el deterioro ocasionado por la atmósfera.

Dentro de los recubrimientos orgánicos centraremos, nuestra atención, en las pinturas. Una pintura, según la Norma UNE-EN 971-1^[18], es un producto pigmentado, en forma líquida, pasta o polvo, que al ser aplicado sobre un sustrato forma una película opaca con propiedades protectoras, decorativas y/u otras propiedades específicas. La calidad final de un recubrimiento de pintura y su eficacia dependerán, principalmente, de una adecuada selección de sus componentes y/o diseño del sistema de protección (formulación), del método empleado para su curado y de su aplicación sobre el sustrato, sin olvidar la preparación superficial de este ^[24].

1.2.1. Las pinturas como recubrimientos protectores anticorrosivos

Las pinturas ejercen diferentes tipos de protección sobre los sustratos metálicos en los que se aplican.

Efecto barrera. La capa de pintura posee un carácter aislante, impidiendo la entrada del oxígeno, iones y agua a la superficie del metal, resultando eficaz

debido a su impermeabilidad frente a estos agentes corrosivos, dado que inhibe la reacción catódica del proceso corrosivo. La experimentación científica del fenómeno ha demostrado que debido a la elevada permeabilidad al oxígeno y al agua de la mayoría de los recubrimientos de pintura, la protección anticorrosiva mediante este mecanismo esta seriamente limitada ^[16].

La transmisión de estos agentes químicos ocurre no solamente a través de micro poros, poros u otros defectos de las capas de pintura, sino también a través de la capa de pintura. En sistemas altamente pigmentados la transmisión ocurre a través de los intersticios que existen entre las partículas de pigmento. En recubrimientos con baja concentración de pigmentación, la transmisión se verifica a nivel molecular con la ayuda de grupos polares hidratables presentes en la superficie de la pintura, propensos, como se sabe, al enlace con moléculas de agua. Una vez la molécula de agua se ha fijado a la superficie de la pintura, la presión osmótica y los movimientos y vibraciones inducidos térmicamente en las moléculas de la película, hacen que aquella pueda alcanzar la superficie del metal.

De este modo y aunque con la aplicación de un recubrimiento de pintura se intenta aislar la superficie metálica del medio corrosivo, pocas veces se consigue plenamente. Todas las películas orgánicas son permeables, en cierto grado. El oxígeno y al agua, son elementos fundamentales para el progreso de la corrosión metálica. Sin embargo, una correcta selección del vehículo y de los pigmentos de la pintura, junto con la determinación del adecuado espesor del recubrimiento mediante capas sucesivas, puede dar lugar a bajas velocidades de transmisión.

Inhibidor. Este mecanismo de protección anticorrosivo lo presentan aquellas pinturas que en su formulación contienen pigmentos, por lo general, de naturaleza inorgánica, que actúan de algún modo impidiendo o retardando la reacción de corrosión. Su modo de acción puede ser directo o indirecto. La acción directa corresponde a los inhibidores llamados solubles, que promueven el mantenimiento de una película superficial protectora de óxido sobre el metal. La acción indirecta la efectúan los inhibidores llamados básicos, que forman compuestos insolubles al reaccionar con productos o subproductos del vehículo. En definitiva, mediante cualquiera de estas acciones lo que se consigue es polarizar los ánodos y/o cátodos de las pilas de corrosión que se forman, una vez que el electrolito se ha difundido a través del recubrimiento, reduciéndose por tanto la intensidad del proceso corrosivo ^[16]. En ambos casos, la formación de una película pasivante dificulta el contacto metal-atmósfera ^[28].

1.2.2. Componentes de las pinturas

Los principales componentes de las pinturas son: el vehículo, formado por el ligante y los disolventes, los pigmentos y los aditivos (Cuadro 1.1). Los ligantes son los componentes que al secarse polimerizan o reaccionan formando una capa sólida; los disolventes o diluyentes permiten la aplicación del recubrimiento al reducir su viscosidad; los pigmentos confieren color y opacidad, así como una mejora de su resistencia mecánica y los aditivos sirven para mejorar las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos ^[28].

Cuadro 1.1 Composición básica de las pinturas

| COMPONENTES FUNDAMENTALES DE LAS PINTURAS | | |
|--|---|---|
| Vehículo | Conjunto de todos los componentes de la fase líquida de un recubrimiento. | Ligantes Parte no volátil del vehículo que forma la película. |
| | | Disolvente Líquidos simples o mezclas de líquidos, volátiles en las condiciones de secado especificadas y capaces de disolver completamente al ligante. |
| Pigmentos | | Sustancias, generalmente en forma de finas partículas, prácticamente insoluble en el vehículo. Utilizada por sus propiedades ópticas, protectoras o decorativas. |
| Aditivos | | Sustancias añadidas en pequeñas cantidades a un recubrimiento para mejorar o modificar una o más propiedades. Sin estos las pinturas no resultarían funcionales. |

Una pintura sin pigmento, sólo con vehículo, recibe el nombre de barniz, laca o esmalte ^[16]. Su acción protectora contra la corrosión se limita al efecto barrera.

Los barnices no tienen carácter inhibidor. Se trata de recubrimientos que al ser

aplicados sobre un sustrato, forman una película sólida, transparente, con propiedades protectoras, decorativas u otras propiedades técnicas específicas (Norma UNE-EN 971-1) ^[18]. La norma, además, añade que se conoce como barniz al material de recubrimiento transparente que se seca, exclusivamente, por oxidación. Las lacas son compuestos líquidos que pueden o no estar coloreados y se caracterizan por formar una película sólida a través del mecanismo de evaporación del disolvente, siendo su secado mucho mas rápido que el de los barnices. Normalmente están compuestas por materiales termoplásticos que se ablandan con calor siendo su secado de tipo físico y no químico; solo se eliminan los disolventes en que están disueltas las resinas ya que son solubles en diferentes tipos de disolventes.

Cuadro 1.2 Tipos de recubrimiento según su composición.

| | PINTURA | | Laca o | Barniz |
|-------------------|----------------|-----------|----------------|---------------|
| | Mate | Brillante | Esmalte | |
| Ligantes | 15-20% | 35-45% | 40% | >50% |
| Disolvente | 50-60% | 20% | 30% | 30-45% |
| Pigmentos | 15-20% | 25-35% | 30% | -- |
| Aditivos | 1-5% | 1-5% | -- | 5% |

Finalmente, los esmaltes son capaces de formar películas excepcionalmente lisas en tiempos de curado notablemente inferiores a las pinturas ordinarias,

constituyendo películas mas duras, aptas para una fase posterior de pulido y lustrado.

La cantidad de cada componente varía con el tipo de pintura, color y grado de brillo, pero su participación siempre responde a una composición centesimal aproximada ^[24] (Cuadro 1.2).

1.2.3. Ligantes

Son los componentes básicos que forman o ligan la película, manteniendo juntas las partículas y uniéndolas al sustrato. Constituyen la parte fundamental de un recubrimiento, su función principal es dar cohesión y continuidad a la película. Las propiedades del recubrimiento dependerán directamente de estos.

Generalmente, son de naturaleza orgánica. Entre las diferentes materias primas que pueden utilizarse como ligantes, podemos destacar los productos modificados a base de aceite de linaza y otros aceites secantes, las resinas poliméricas e incluso algunas sustancias inorgánicas como los silicatos.

Los tipos de ligantes a utilizar en la formulación de una pintura, se determinan en función de las propiedades físicas y químicas que requiera el recubrimiento. Las resinas poliméricas mas comúnmente utilizadas son alquídicas, acrílicas (base disolvente o base agua), epoxis, poliuretanos, poliésteres, vinílicas y nitrocelulositas ^[24].

Podemos clasificarlos atendiendo a diversos criterios, uno de los más extendidos los divide en dos categorías según su sistema de curado sea por reacción o por evaporación del disolvente: termoestables y termoplásticas. El primer grupo

incluye aceites, oleorresinosas, ligantes alquídicos (alcídicos), aminas, epoxis, fenólicas, poliuretanos y siliconas, por ejemplo. En el segundo encontraríamos, entre otras, clorocauchos, acrílicas y vinílicas.

Destacaremos entre todos estos posibles ligantes, las resinas epoxis.

Las resinas epoxis ^[2-3] son compuestos que contienen uno o más anillos oxirano en el que un átomo de oxígeno se encuentra unido a dos átomos de carbono adyacentes (Figura 1.1). La naturaleza mencionada de este anillo le confiere su alta reactividad (tanto química como bioquímica) siendo fácilmente atacado por la mayoría de las sustancias nucleófilas, para dar compuestos de adición.

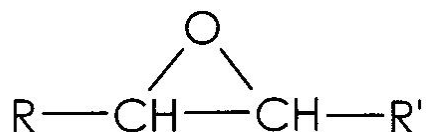


Figura 1.1 Grupo oxirano.

Comercialmente, son sin duda los éteres los más importantes, ya que el 95% de las resinas utilizadas son diglicil-éteres obtenidos por reacción de la Epiclorhidrina con el Bisfenol A (2-2 bis (p-hidroxifenil) propano) con formación de una molécula de diglicil éter de Bisfenol A (DGEBA) ^[4], cuya obtención puede verse en la Figura 1.2. La razón del uso de estas materias primas es, por una parte, la alta reactividad de la epiclorhidrina que permite su combinación con cualquier molécula portadora de hidrógenos activos, así como su fácil obtención. El Bisfenol A es comparativamente barato al ser el producto de partida para su síntesis.

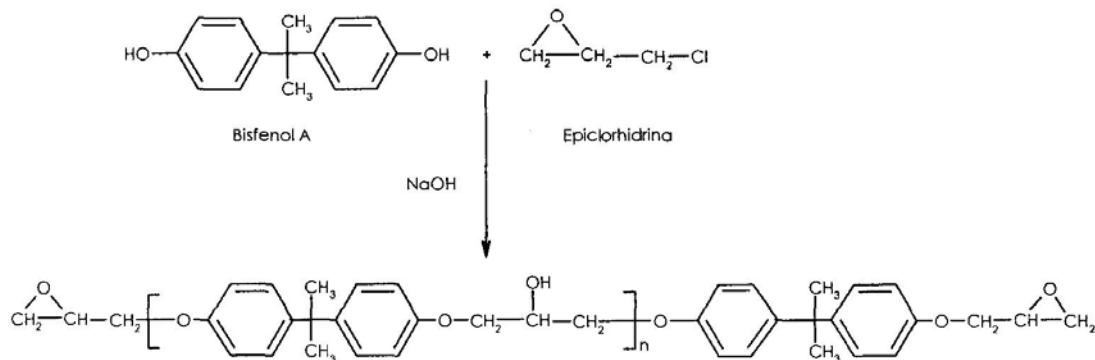


Figura 1.2 Obtención de una molécula de DGEBA.

Siendo n el grado de polimerización que depende de la proporción de los reaccionantes y que hará variar consecuentemente el peso molecular de las resinas. Por lo general, las resinas comerciales son mezclas de diferentes pesos, de manera que se conoce el peso molecular promedio pero no la distribución de los oligómeros en la muestra. Las resinas epoxis líquidas tienen valores de n entre 0 y 1, mientras que para valores de n iguales o superiores a 2 son sólidas [28]. Las propiedades generales de las resinas epoxis, clasificadas según la longitud de su cadena, se muestran en el cuadro 1.3.

La mayoría de las formulaciones epoxidicas están basadas en el DGEBA, cuya síntesis fue patentada por Pierre Castan en los años 30 [3].

Las ventajas que presentan las resinas epoxis son:

- ✦ Excelente adherencia a una amplia variedad de sustratos. Por su estructura química rica en grupos polares hidroxilos y éteres, las resinas epoxis son buenos adhesivos sin necesidad de tiempos de exposición largos ni de grandes presiones.

Cuadro 1.3 Propiedades de las resinas epoxis.

| Longitud de la cadena (n) | Peso molecular (aprox.) | Punto de fusión (°C) | Centros reactivos | Posibles aplicaciones |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------|---|
| 0-1 | 400 | Líquidas | Oxirano | Curado en frío por aminas para recubrimientos |
| 2 | 1000 | 70 | Oxirano | |
| 4 | 2000 | 100 | Oxirano-Hidroxilo | Esteres epoxídicos |
| 8 | 3500 | 130 | Hidroxilo | Secado por temperatura con resinas amínicas o fenólicas |
| 12 | 6000 | 150 | Hidroxilo | |

- ✦ Baja contracción durante el proceso de curado, ya que habitualmente el proceso no implica la separación de productos secundarios volátiles.
- ✦ Altas propiedades mecánicas, superiores a las de cualquier otro recubrimiento. Su bajo índice de contracción disminuye la posibilidad de tensiones.
- ✦ Elevado poder como aislante eléctrico.
- ✦ Gran resistencia química, que vendrá influenciada por el agente de curado.

- ✦ Gran versatilidad: siendo los plásticos termoestables más versátiles, ya que pueden alterar sus propiedades sin más que variar cualquiera de los modificadores y/o los agentes de curado.
- ✦ Cabe destacar además su baja viscosidad, elevada dureza y buena resistencia a la humedad y a la fatiga.

Todas estas características han supuesto que las resinas epoxis posean múltiples aplicaciones:

- ✦ Adhesivos de gran resistencia
- ✦ Aditivos en el fraguado del cemento Recubrimientos
- ✦ Laminados
- ✦ Pavimentos
- ✦ Moldes
- ✦ Sellados

1.2.4. Disolventes

Constituyen la fracción volátil del recubrimiento y son, por lo general, sustancias orgánicas o agua. Proporcionan fluidez a la resina, disminuyendo su viscosidad y facilitando su aplicación. Se mezclan con los pigmentos y demás partículas, formando una dispersión o una suspensión coloidal, capaz de penetrar en los poros o irregularidades del sustrato, en caso de que existan. Se evaporan durante el proceso de secado sin afectar a las propiedades del recubrimiento y no forman parte de la película seca.

Se utilizan una amplia gama de disolventes ^[24] tales como hidrocarburos alifáticos (*white spirit*), hidrocarburos aromáticos (xileno, tolueno), cetonas [metiletil-cetona (MEK), metil-isobutil-cetona (MIBK), ciclohexanona], alcoholes (metanol, isopropanol, isobutanol, butanol), esterés (acetato de etilo, de isobutilo, de butilo, metoxipropilo) y éteres glicólicos (metoxipropanol, butilglicol, butildiglicol). En las formulaciones de pinturas se suelen efectuar combinaciones de varios disolventes. Los más utilizados son el tolueno, xileno, metil etil cetona (MEK), metil isobutil cetona (MIBK), acetato de butilo, etc.

El grado de humedad del ambiente afecta de manera significativa al proceso de evaporación del disolvente durante el secado ^[11]. La temperatura tiene una importancia relativa en la evaporación, ya que con la utilización de disolventes altamente volátiles, se han conseguido aplicar con éxito algunas pinturas vinílicas por debajo de los 0°C.

En una pintura, los disolventes que se encuentran próximos a la superficie, pueden evaporarse más fácilmente, de ahí la dificultad de evaporación cuando se trabaja con espesores elevados. En estos casos, se debe tener en cuenta que el aumento de viscosidad dificultara el paso del disolvente más cercano al sustrato.

De manera teórica, y sin tener en cuenta otros condicionantes, se puede decir que el tiempo de evaporación del disolvente aumenta proporcionalmente al cuadrado del espesor de la película de pintura aplicada.

1.2.5. Pigmentos

Son sustancias sólidas e insolubles de materiales orgánicos o inorgánicos, dispersas en la resina para proporcionar color, brillo y opacidad al recubrimiento.

Mejoran también su resistencia mecánica y química. El tipo de pigmento determina el color y su estabilidad, mientras que la cantidad de pigmento determina el brillo y la opacidad del recubrimiento.

Los principales pigmentos empleados se pueden clasificar según su finalidad o función en el recubrimiento, ^[11]. Destacan entre otros:

Inertes o de refuerzo. Son sustancias sólidas inorgánicas que ejercen un papel de relleno, dificultando el paso de los reactivos químicos a través de la capa de pintura y pudiendo llegar a influir en sus propiedades mecánicas. Poseen un débil poder colorante y cubriente y se incorporan al vehículo por razones técnicas o de costo, ya que son productos, por lo general, económicos si los comparamos con otro tipo de pigmentos. La mayoría son blancos o casi blancos en seco, aunque se vuelven transparentes al humectarlos, y los hay de variada absorción de aceite, tamaño de partícula y configuración geométrica. Las cargas económicas, como el carbonato de calcio de partícula gruesa se usan para rellenar volumen en los recubrimientos y tienen un impacto casi nulo en el comportamiento.

De color. La finalidad de los pigmentos coloreados no es otra que la de dar color y opacidad a las capas de pintura. Generalmente son de origen mineral y tienen como principal misión cubrir el soporte con el aspecto deseado, y en ocasiones, reforzar la acción del ligante. El poder cubriente y colorante de una pintura se

mide por la cantidad en peso que es preciso emplear por unidad de volumen de pintura para obtener una película patrón. El número de colores base está limitado por los pigmentos simples.

Ignífugos. Los pigmentos ignífugos consumen el oxígeno del ambiente y, por tanto, disminuyen la facilidad de combustión por motivar ausencia de comburente.

Dispersantes. Actúan facilitando la dispersión de los componentes de la pintura.

Anticorrosivos. ^[12] Se utilizan para aumentar la resistencia a la corrosión de las pinturas. Los pigmentos anticorrosivos (Cuadro 1.4) pueden actuar por efecto barrera, dificultando el camino del agua, el oxígeno y los contaminantes a través de la película, siendo químicamente inertes o mediante interacción química orientada a detener el avance de las reacciones de corrosión.

Los más utilizados son:

Cromato de zinc

Por su carácter oxidante, los cromatos actúan por pasivación del ánodo.

El cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente y la capa firmemente adherente que se deposita sobre el ánodo consiste en óxidos mixtos férricos y crómicos.

Los cromatos de zinc (y potasio) $3ZnCrO_4 \cdot K - 2CrO_4Zn(OH)_2 \cdot 2H_2O$ han dejado de utilizarse debido a la toxicidad de los compuestos solubles de cromo hexavalente.

Su ventaja principal responde a la eficacia en un amplio abanico de concentraciones y ligantes, que se ha visto alterada por su carácter tóxico.

Cuadro 1.4 Clasificación de los pigmentos anticorrosivos.

| Pigmentos anticorrosivos | Mecanismo de actuación |
|--|---|
| | EFECTO BARRERA |
| Aluminio en laminas Óxido de hierro micáceo | |
| a base de | QUIMICO |
| PLOMO | Minio de Plomo - Pb_3O_4 Silico-Cromato básico de Plomo ($3PbO.PbSiO_3 + PbO.PbCrO_4 + SiO_2$) |
| CROMATOS | Cromato de Zinc - $ZnCrO_4$ Cromato de Estroncio- $SrCrO_4$ |
| MOLIBDATOS | Molibdato básico de zinc - $xZnO.ZnMoO_4$ Molibdato básico de zinc y calcio |
| BORATOS | Metaborato de Bario - $BaB_2O_4.H_2O$ Borato de zinc - ZnB_2O_4 |
| FOSFATOS | Fosfato de cromo - $CrPO_4$ Fosfato de zinc - $Zn_3(PO_4)_2$ Fosfato de zinc y aluminio $xZn_3 (PO_4)_2.yAl_2O_3.zH_2O$ Trifosfato de aluminio - $AlH_2P_3O_{10}.2H_2O$ |
| Ferritas | |
| Pigmentos de Intercambio iónico | |
| Tanatos | |
| Polvo de zinc | |

Fosfato de zinc

El fosfato de zinc $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2]$ constituyen el grupo de pigmentos anticorrosivos en más creciente uso. Su efecto protector se debe a la formación de fosfatos complejos de zinc y de hierro en el ánodo y a la precipitación de hidróxido de zinc o incluso $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$ sobre el cátodo.

Pigmentos de intercambio iónico

Este tipo de pigmentos anticorrosivos posee una acción protectora basada en un mecanismo de intercambio de los cationes agresivos (H^+ , Na^+ , K^+) por cationes inofensivos del pigmento como puede ser el Ca^{2+} . Este sistema presenta la ventaja de que la acción protectora se efectúa solamente a medida que es requerida, a diferencia de los pigmentos más o menos solubles en los que la solubilización va progresando independientemente del grado de ataque.

Polvo de zinc

Si bien la protección por sacrificio es la que se da de manera efectiva en los primeros tiempos de servicio del recubrimiento, con el tiempo los huecos entre partículas de zinc metálico se van llenando con los productos de oxidación del mismo zinc (óxidos e hidróxidos), formándose una barrera que impide el paso del agua y del oxígeno.

Aluminio en láminas

Mejora la impermeabilidad de la película, así como también protege de la radiación ultravioleta, visible e infrarroja. El aluminio tipo "*non-leafing*" no presenta tratamiento superficial y sus láminas se incorporan normalmente en el seno de la

película, formando una barrera que impide el paso de los iones. El aluminio tipo "*leafing*" presenta un tratamiento superficial con ácido esteárico que impide que las laminas se mojen con los ligantes de las pinturas y en consecuencia tienden a flotar formando una capa de aluminio en el exterior del recubrimiento.

Óxido de hierro micáceo

Destacar que este tipo de pigmento no contiene mica; su nombre se debe a la forma de sus partículas laminares. Proporciona un excelente grado de impermeabilización y protección frente a la radiación ultravioleta. No presenta una actividad anticorrosiva activa, pudiendo ser utilizado tanto en unión con pigmentos anticorrosivos activos, como en capas intermedias donde actúa como refuerzo mecánico y promotor de la adherencia.

1.2.6. Aditivos

Son sustancias que se añaden a la pintura en pequeñas cantidades no excediendo normalmente del 5 % respecto al total de la pintura, con el fin de conseguir determinadas propiedades físicas y químicas del recubrimiento tales como secado, brillo, estabilización. Dentro de este grupo se incluyen tenso activos surfactantes, espesantes, biocidas y fungicidas, estabilizadores.

1.2.7. Tipos de pinturas

Las pinturas se clasifican según su composición, método de secado, según la aplicación a que van destinadas, la finalidad de la capa de pintura, el procedimiento empleado de aplicación.

Trataremos en este punto tan sólo de su clasificación en función de la composición, que puede hacerse según el ligante, el disolvente o el pigmento [24-

28]

a) Según el ligante

- ✦ Al aceite
- ✦ Óleo-resinosas
- ✦ Alquidicas
- ✦ Amínicas
- ✦ Fenólicas
- ✦ Vinílicas
- ✦ Epoxis
- ✦ Poliuretanos

b) Según el disolvente

- ✦ Pinturas en base disolvente
- ✦ Pinturas en base agua
- ✦ Pinturas en polvo
- ✦ Pinturas de curado por radiación

c) Según el pigmento

- ✦ Antiincrustantes
- ✦ Anticorrosivas
- ✦ Ignífugas

1.3. Comportamiento pasivo de metales

Un factor a tener en cuenta es la capacidad de los metales para formar capas de óxidos en su superficie, las cuales protegen del medio al metal. Mediante la formación de dicha capa, el material puede resistir la corrosión a potenciales en los que de acuerdo a la termodinámica, se corroería de manera acelerada.

Para que la capa sea efectiva, es necesario que ésta sea densa y no porosa, de tal manera que la superficie del metal no quede expuesta a la solución. Una forma de saber anticipadamente si una capa de óxido puede formar una capa pasiva efectiva, es comparar los volúmenes ocupados por el metal y el volumen ocupado por el óxido (u otro compuesto) que forma la capa pasiva. Para realizar esta comparación se utiliza el coeficiente de Pilling-Bedworth que tiene la siguiente fórmula:

$$PB = \frac{V_C}{V_M} \frac{V_C \delta_M}{M_M \delta_C}$$

Donde; V_C es el volumen del compuesto, V_M el volumen del metal, M_C el peso molecular del compuesto, δ_M la densidad del metal, M_M el peso atómico del metal y δ_C la densidad del compuesto. Si se encuentra que este coeficiente es menor que uno entonces, el volumen que ocupa el compuesto es menor que el que ocupaba el metal lo que da origen a una capa porosa. Si este valor es mayor que 2,5 aproximadamente se creará una capa densa la cual, debido a las tensiones residuales generadas por la gran diferencia respecto al volumen inicial, sería inestable mecánicamente. Por lo tanto se encuentra que para obtener una capa

estable mecánicamente y densa, hace falta que el coeficiente de P.B. tenga valores entre 1 y 2,5.

El rango de pasividad de un material que presenta un comportamiento activo-pasivo (en un determinado medio), se puede determinar en una curva de polarización anódica, como el rango de potenciales para los cuales el material presenta una densidad de corriente de varios órdenes de magnitud inferior a la correspondiente si continuara en estado activo. Como se muestra en la gráfica teórica representativa de un comportamiento activo-pasivo (figura 1.3), i_{pas} es la densidad de corriente en la zona pasiva, E_{pas} es el potencial para el cual se pasiva el material y E_{pit} es el potencial al que se inicia el picado (pitting). El E_{pit} puede no encontrarse, si el material no es propenso a picarse en el medio, o puede encontrarse que simplemente la corriente suba pero luego se mantenga aproximadamente constante, en caso de que el material se comporte transpasivamente. Otra posibilidad para encontrar un incremento en la corriente, es que se alcance un potencial para el cual se produzca la evolución del oxígeno. En este caso, la corriente que se mide externamente corresponde a esta reacción y no a la disolución del electrodo de trabajo. Cuando el material se pasiva al potencial de corrosión, hallamos que la primera parte de la curva (la correspondiente al comportamiento activo) no se puede definir.

En estos materiales encontramos que la densidad de corriente se mantiene en valores bajos hasta el potencial de picado, o hasta un potencial en el que ocurra la evolución del oxígeno o bien se alcance la zona de transpasividad.

Un factor muy importante a tener en cuenta es la facilidad con la cual el material puede volver a formar la capa pasiva una vez que ésta se ha roto. Los motivos por los cuales se rompe la capa pasiva son tanto mecánicos como termodinámicos. En ambos casos es necesario que el material tenga la capacidad de reformar la capa inmediatamente (luego que el suceso que provocó la ruptura de la capa es revertido), para que no quede parte del metal en contacto directo con el medio agresivo.

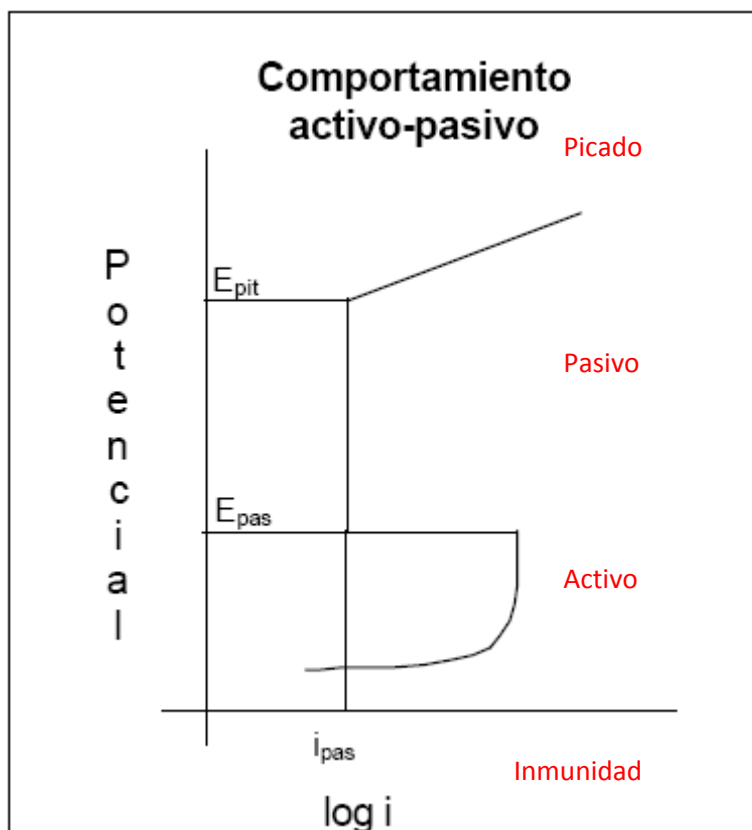


Figura 1.3 Gráfica teórica representativa de un comportamiento activo-pasivo

Un ejemplo típico de rotura de la capa pasiva es cuando se inicia el picado. Al potencial de picado encontramos que la capa pasiva se inestabiliza termodinámicamente, y que sólo llevando el material a potenciales en que la capa pasiva es estable, ésta puede reformarse. Debido a esto se define un nuevo potencial que es llamado potencial de repasivación o de protección. Este potencial es el que corresponde al punto en el cual, en un ensayo de polarización anódica cíclica, la densidad de corriente en el semiciclo de regreso iguala a su correspondiente en el semiciclo de ida. Este potencial se considera potencial de protección, debido a que es el potencial para el cual se puede asegurar que el material se encontrará en estado pasivo, aunque una alteración haya producido la pérdida momentánea de la capa.

1.3.1. Convertidores de óxido.

Un método para lograr la pasivación del material y así protegerlo de la corrosión es mediante la aplicación de sustancias químicas en su superficie que reaccionen con los óxidos presentes y los conviertan en sustancias de baja permeabilidad.

A estas sustancias se les conoce como convertidores de óxido y son tratamientos primarios previos a la aplicación de la capa de pintura.

Los convertidores de óxido se han formulado a partir de ácidos orgánicos como el tánico y ácido fosfórico.

Se han realizado diferentes estudios de investigación en relación a los convertidores.

Rahim Et al^[21]. Menciona que los taninos son una clase de compuestos orgánicos naturales, no tóxicos y biodegradables, extraídos de plantas como las acacias y sean propuesto como posibles inhibidores de la corrosión en los medios acuosos y como convertidores de óxidos.

Dr. Bernhard Wesslin^[6]. Estudio los efectos de las nuevas tecnologías de protección contra la corrosión con polianilina

Matamala Et al^[15]. Evaluó taninos extraídos de acacias y de pino como convertidores de oxido aplicando posteriormente distintos tipos de pinturas y concluyendo en todos los casos que existía una mayor protección comparada con los tratamientos donde sólo se aplico la pintura.

Morcillo Et al^[14]. Investigo el uso del ácido tánico como inhibidor de la corrosión aplicándolo sobre la superficie oxidada previa a una capa de pintura. Concluyeron que existe una alta solubilidad de los tanatos y baja eficiencia como tratamiento anticorrosivo.

González Et al^[10]. Menciona que los taninos se utilizan muy a menudo en el desarrollo de convertidores de óxido debido a sus características. Debe tomarse en cuenta que existen diversos tipos de taninos y no todos se comportan de la misma manera.

Galván Et al^[9]. Estudiaron el efecto de diversos tratamientos con ácidos (tánico, gálico y fosfórico) que se aplican a una superficie de acero oxidado para estabilizar la capa del óxido previo a la aplicación de un recubrimiento.

Iwanow Et al^[13]. Los taninos naturales se utilizan para prevenir la corrosión en el tratamiento superficial del acero, antes de aplicar un recubrimiento en superficies de acero parcialmente cubiertas de óxido.

Szauer Et al^[25]. Los taninos se utilizan muy a menudo o sus derivados como convertidores de óxido. El estudio se ocupó de los tipos alternativos de capas que eliminen el agua penetren y estabilicen el óxido.

Arroyave Et al^[1]. Investigaron las características anticorrosivas de 18 convertidores de óxido. Se realizaron pruebas aceleradas de corrosión en cámara salina. Se determinó que una mezcla de alcoholes (isopropílico y terbutílico) facilita la penetración y la adherencia de los convertidores.

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de diferentes formulaciones de convertidores, utilizando las curvas de Tafel para determinar velocidades de corrosión y comparar la efectividad de las formulaciones propuestas. Por este motivo revisemos brevemente el marco teórico en el cual están sustentadas las curvas de Tafel.

1.4. Electrólisis.

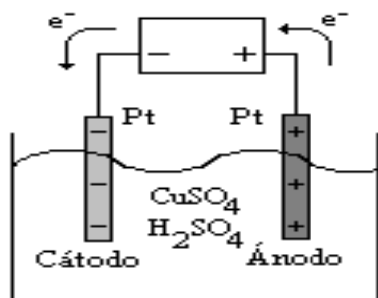
Las reacciones electrolíticas son aquellas en las que se impone un potencial externo mayor que el potencial reversible de la celda. Su empleo más común es como transformador de sustancia utilizando energía eléctrica en el proceso. Esta conversión de sustancia ocurre en el electrolito o en la superficie del conductor electrónico mediante transferencia de carga electrónica. Todas las

transformaciones químicas en la electrólisis implican ganancia o pérdida de electrones.

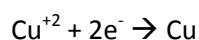
La estequiometría de estas reacciones obedece a la Ley de Faraday. Sin embargo, cuando muchas reacciones diferentes son posibles en un electrodo de la celda electrolítica, el proceso que tiene lugar estará determinado por el potencial del electrodo. Las reacciones que tienen lugar son aquellas que requieren una menor diferencia de potencial aplicada.

1.4.1. Convenciones de una celda electrolítica.

Cualquiera que sea la celda electroquímica considerada, el cátodo siempre será el electrodo sobre el que se produce la reducción, mientras que en el ánodo estará ocurriendo la oxidación. Los signos estarán determinados por la imposición externa del potencial, por lo que a diferencia de las celdas galvánicas, el cátodo tendrá polaridad negativa y el ánodo positiva. Alternativamente, es útil recordar que una corriente será *catódica* cuando los electrones pasen del metal al electrolito (y tendrá por convención signo *negativo*), mientras que cuando los electrones fluyen del electrolito al metal, la corriente será *anódica* (y *positiva*).



Reacción catódica:



Reacción anódica:

Figura 1.4 Celda electroquímica

1.4.2. Naturaleza de la electrólisis.

En condiciones de *equilibrio electroquímico* (y cuando no existe un campo eléctrico exterior aplicado a la interface), los potenciales observados son los nernstianos y están determinados usualmente por las propiedades termodinámicas del sistema. La interface se encuentra en un equilibrio dinámico que implica el paso de cargas en uno y otro sentido a igual velocidad y por lo tanto a igual densidad de corriente (siendo la densidad de corriente la intensidad de corriente por unidad de área del electrodo, o $j = i/A$), de forma tal que la densidad de corriente neta se anula. La densidad de corriente hacia uno u otro lado se denomina *densidad de corriente de intercambio* (j_0) y tienen sentido opuesto.

$$j_{\text{neta}} = j_{\text{oxidación}} + j_{\text{reducción}} = 0 \quad 1$$

$$j_0 \equiv j_{\text{oxidación}} = - j_{\text{reducción}} \quad 2$$

La diferencia entre el potencial y el potencial de equilibrio, cuando circula una corriente medida debido a la transferencia neta de carga (y por lo tanto por el paso de corriente) se denomina polarización. La medida de la polarización, es decir, la magnitud que indica cuan alejado está el sistema del equilibrio se denomina sobrepotencial, y se determina como la diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula una densidad de corriente j y el potencial cuando no circula corriente:

$$\eta = E_j - E_{j=0} = 0 \quad 3$$

Los sobrepotenciales poseen valores significativos cuando las reacciones electroquímicas involucran el desprendimiento de gases, oxidación o reducción de

moléculas orgánicas o transferencia de más de dos electrones simultáneamente. En cambio son pequeños en la electrodeposición y electrodisolución de metales.

1.4.3. Diferencia de potencial aplicada en la electrólisis.

Si se considera la celda electrolítica en su totalidad, el potencial a aplicar necesario para que circule una corriente (es decir, para que ocurra la reacción) tendrá un componente anódico, un componente catódico y un componente óhmico, correspondiente a la caída de potencial debido tanto a la resistencia de la solución y como a la de los conductores electrónicos, la cual se comporta como una resistencia ideal. Como veremos más adelante, este factor se puede minimizar tomando una serie de precauciones.

Entonces, el potencial aplicado en la celda será:

$$E_{ap} = E_{an} - E_{cat} + iR = E_{an(j=0)} + \eta_{an} - E_{cat(j=0)} + \eta_{cat} + iR \quad 4$$

En la práctica, trabajaremos con tres electrodos. Se define como *electrodo de trabajo (ET)*, a aquél en el que tiene lugar la reacción electroquímica de interés. Para cerrar el circuito y permitir el paso de corriente eléctrica se necesita otro electrodo que se denomina *electrodo auxiliar* o *contraelectrodo (EA)*. El área del último es mucho mayor que el del primero para asegurarnos una contribución despreciable a la corriente única del circuito en serie. Para conocer cada uno de los procesos anódico y catódico por separado, utilizamos un tercer electrodo, llamado *electrodo de referencia (ER)*, que permite la medida del potencial del *ET* utilizando un voltímetro electrónico de alta impedancia (*Volt. de A.I.*). Este *ER* tiene la propiedad de mantener constante su potencial en el tiempo de estudio debido a

que el **Volt. de A.I.** mide el potencial de circuito abierto del **ET**. Para lograr esto, la corriente debe medir cero en el **Volt. de A.I.**, en un circuito por separado como el mostrado en la Figura 1.5.

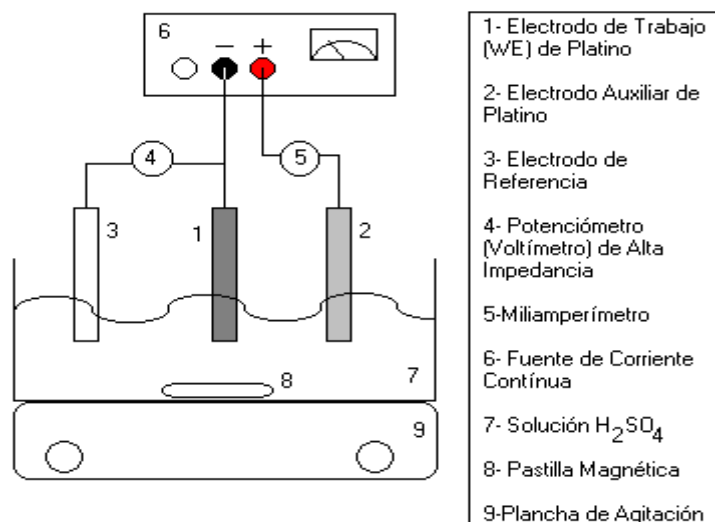


Figura 1.5 Conexión de un voltímetro electrónico de alta impedancia.

El potencial en el **ET** será por lo tanto:

$$E_{\text{medido}} = E_{\text{ET}} - E_{\text{ER}} \quad 5$$

y sabiendo que

$$E_{\text{ET}} = E_{\text{ET}}^0 + \eta \quad \text{y} \quad E_{j=0} = E_{\text{ET}}^0 - E_{\text{ER}} \quad 6$$

entonces

$$E_{\text{medido}} = \eta + E_{j=0} \quad 7$$

lo que concuerda con la misma definición de sobrepotencial.

1.5. Sobrepotenciales.

Como vimos entonces, la aparición de un sobrepotencial implica una desviación del

estado de equilibrio. Para que se produzca la reacción electroquímica deben darse una serie de fenómenos que pueden agruparse en principio en cuatro categorías:

- ✦ transferencia de carga (que involucra la reacción de transformación)
- ✦ transferencia de masa hacia y desde el electrodo
- ✦ reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga
- ✦ "fenómenos de superficie" que incluyen fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, formación de burbujas en desprendimientos de un gas.

Cada una de estas etapas puede dar lugar a un sobrepotencial, originado de la irreversibilidad de la etapa considerada. El sobrepotencial total será la suma de todos estos. Cuidando una serie de parámetros experimentales o eligiendo con cuidado la reacción a realizar, se pueden disminuir los mismos hasta hacer despreciables la mayoría de los sobrepotenciales.

En este caso sólo haremos referencia de los dos primeros fenómenos, que son de nuestro interés para el experimento.

1.5.1. Sobrepotencial de transferencia de carga.

Cuando el sobrepotencial η se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga, es decir, al paso neto de cargas en un sentido definido en la interface conductor electrónico/conductor iónico, el proceso se encuentra controlado por este fenómeno y el sobrepotencial se conoce como *sobrepotencial*

de transferencia de carga o activación. Si el mismo es mayor que 0.12 V es posible ajustar la dependencia de la corriente con el potencial de acuerdo con la ***Ecuación de Tafel***, que estudiaremos más adelante.

1.5.2. Sobrepotencial de transferencia de masa.

Para que ocurra una reacción electroquímica las especies que intervienen en el proceso deben alcanzar el electrodo. Cuando la reacción va transcurriendo se consumen los reactivos por lo que es necesario un exceso de energía para lograr el transporte de materia hacia la superficie del electrodo.

Los iones se pueden transportar hacia o desde los electrodos por ***migración***, ***convección*** y ***difusión*** y las moléculas neutras solamente por ***difusión*** y ***convección***. La difusión es el transporte de materia debido a un gradiente de concentración y la migración es el transporte de materia (iones o coloides) debido a la existencia de un campo eléctrico. Esto significa que los iones se moverán desde una región de mayor hacia una de menor concentración en el conductor iónico para una difusión. En cambio para la migración los iones positivos (cationes) se moverán hacia el electrodo cargado negativamente (cátodo en la electrólisis) mientras que los iones negativos (aniones) realizarán lo contrario. En presencia de un electrolito inerte, se puede suponer que el único mecanismo por el que las partículas alcanzan la interface es la difusión. Esto se debe a que el electrolito inerte se utiliza en muy alta concentración y los iones constituyentes serán los encargados de ejecutar la migración iónica con exclusividad. En el caso de la convección el fenómeno de transferencia de masa es macroscópico y ocurre por

cambios de densidad reales o inducidos por cambios de temperatura o densidad. La convección forzada se encuentra determinada por movimientos sistemáticos en la solución inducidos mecánicamente.

La diferencia de potencial en la interface depende de la actividad del reactivo en la misma. A medida que transcurre la reacción se consumen los mismos y la actividad disminuye con respecto a la inicial. Si el transporte de materia es suficientemente rápido comparado con la velocidad de reacción, la concentración en la superficie se mantendrá igual a la inicial, y lo mismo sucederá con la diferencia de potencial en la interface. Si la difusión del reactivo no es suficiente para reponer el que consume la reacción electroquímica, la diferencia de potencial se apartará de su valor de equilibrio en una cantidad, η_{conc} igual a:

$$\eta_{\text{conc}} = E - E_{j=0} \quad 8$$

El término η_{conc} se denomina ***sobrepotencial de concentración***, si la difusión es el único mecanismo de transporte que gobierna el proceso. Particularmente se establecen *sobrepotenciales de difusión y de migración* para cada fenómeno de transporte por separado.

1.6. Corrosión de los metales.

1.6.1. Reacciones electroquímicas

Cuando un metal se encuentra en un medio acuoso, hay una serie de reacciones electroquímicas que se producen. Estas reacciones dependen tanto del metal como de la solución. Esto implica que hay intercambio de electrones en el sistema metal-

solución, pudiendo tanto disolverse parte del metal, depositarse iones presentes en la solución en la superficie del metal, liberarse gases, etc.

Las posibles reacciones que puedan producirse dependen de la energía libre del sistema, de manera tal que estas reacciones se producirán buscando minimizar esta energía.

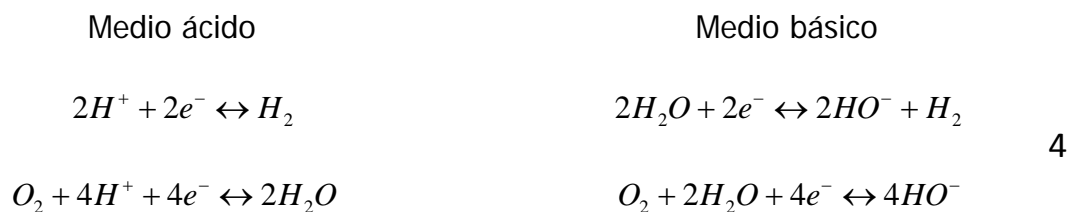
En general, para cualquier par de reacciones electroquímicas reversibles:



El caso más sencillo es suponer para la reacción 1:



y para la reacción 2, en ausencia de otras especies redox activas, la de reducción/oxidación del agua o del oxígeno disuelto:



Estas reacciones están caracterizadas por una magnitud característica (la cual varía según muchas variables como podrían ser el pH y la temperatura de la solución) que es el potencial para el cual una reacción ocurre en uno u otro sentido, sobre la superficie de un electrodo en un medio dado. De esta forma podemos distinguir dos casos:

Electrodo simple: en este caso encontramos que sobre el electrodo sólo ocurre la misma reacción en uno y otro sentido, sin reacciones secundarias. Para este

caso encontramos que el potencial libre del electrodo en la solución, o sea el potencial al cual el electrodo está en equilibrio con la solución de sus iones, es el potencial reversible de la reacción.

Electrodo mixto: por el contrario, en este caso encontramos que en la superficie ocurre más de una reacción (por ejemplo: las reacciones del agua del medio, además de las correspondientes a la anódica y catódica del electrodo). De esta manera el potencial libre que tomará el electrodo en la solución será un valor intermedio entre los potenciales reversibles de las reacciones que se produzcan en la superficie, y este valor dependerá de las cinéticas de las reacciones que ocurren sobre el electrodo. A este potencial encontramos que, pese a que no se mida una corriente externa, existe una corriente de disolución neta del mismo.

1.6.2. Electrodo de referencia

Para las mediciones de potencial se utilizan los llamados electrodos de referencia. Se mide la diferencia de potencial entre el electrodo que se desea estudiar y el electrodo de referencia, que tiene un valor conocido de antemano. Los requerimientos que debe tener un electrodo de referencia son:

1. Que el valor del potencial sea estable en el tiempo.
2. Que corresponda a un electrodo reversible.
3. Que sea poco polarizable, o sea que presente poca o nula variación de potencial ante un cambio de corriente.

Para establecer los valores de potencial de los electrodos de referencia se tomó como convención que al electrodo correspondiente a la reacción $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$

en las condiciones estándar (25 °C, concentraciones de iones 1 molar, presiones de gases a 1 atm y fases sólidas puras) le corresponde un valor igual a cero de potencial y se lo denominó electrodo estándar de hidrógeno.

1.6.3. Extrapolación de las pendientes de Tafel

Cada una de las reacciones (4) tiene un potencial reversible característico E_r que responde a la ecuación de Nernst:

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad 9$$

en donde E_0 es el potencial del sistema redox cuando las actividades (concentraciones, presiones, etc.) de las especies oxidadas y reducidas son iguales a la unidad a una temperatura dada.

También, cada uno de los equilibrios de la relación (4) posee una densidad de corriente de intercambio i_0 que es la velocidad de reacción en unidades eléctricas al potencial reversible E_r cuando la corriente total es nula ($i_a = -i_c$). Las pendientes de Tafel $b = 2,303RT/\alpha nF$ (α es el coeficiente de transferencia) dependen del mecanismo de reacción. Las densidades de corriente parciales i_{a1} e i_{c1} se relacionan con las reacciones en ambos sentidos de la reacción (1), mientras que para la reacción (2) serán i_{a2} e i_{c2} . Las corrientes anódicas son positivas y las catódicas negativas.

El potencial de corrosión E_{corr} que adquirirá el metal en el medio corrosivo es un potencial mixto que debe estar entre los potenciales reversibles de las reacciones individuales:

$$E_{r1} < E_{corr} < E_{r2}$$

Según las ecuaciones de Butler-Volmer se encuentra que, la relación entre la corriente y el potencial de una dada reacción reversible es una suma de exponenciales de la siguiente forma:

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[e^{\frac{2,303}{b_a}(E-E_r)} - e^{\frac{-2,303}{b_c}(E-E_r)} \right] \quad 10$$

donde i es la densidad de corriente que se mide externamente, i_a es la densidad de corriente anódica, i_c es la densidad de corriente catódica, b_a es la pendiente de Tafel anódica, b_c es la pendiente de Tafel catódica, E_r es el potencial reversible de la reacción y E es el potencial impuesto.

De acuerdo con la teoría de potencial mixto, la densidad de corriente a cada potencial está dada por la suma de todas las corrientes:

$$i = i_1 + i_2 = i_{a1} + i_{c1} + i_{a2} + i_{c2}$$

$$i = i_{01} \left[e^{\frac{2,303}{b_{a1}}(E-E_{r1})} - e^{\frac{2,303}{b_{c1}}(E-E_{r1})} \right] + i_{02} \left[e^{\frac{2,303}{b_{a2}}(E-E_{r2})} - e^{\frac{2,303}{b_{c2}}(E-E_{r2})} \right] \quad 11$$

Como E_{corr} debe estar entre E_{r1} y E_{r2} se pueden despreciar en la mayoría de los casos la reducción del ion metálico y la reacción de oxidación de hidrógeno o del oxígeno:

$$i = i_{a1} + i_{c2} = i_{01} e^{\frac{2,303}{b_{a1}}(E-E_{r1})} - i_{02} e^{\frac{2,303}{b_{c2}}(E-E_{r2})} \quad 12$$

En el potencial de corrosión E_{corr} la corriente externa es cero y por lo tanto:

$$i_{a1}(E_{corr}) = -i_{c2}(E_{corr}) = i_{corr} \quad 13$$

Luego, considerando $b_{a1} = b_a$; $b_{c2} = b_c$; $\eta = E - E_{corr}$ se deduce de las ecuaciones (14) y (15) que:

$$i = i_{corr} \left[e^{\frac{2,303}{b_a} \eta} - e^{\frac{2,303}{b_c} \eta} \right] \quad 14$$

Si se realiza una gráfica semilogarítmica de esta función se puede ver que, para valores alejados del potencial de corrosión, sólo uno de los términos tiene preponderancia, haciéndose el otro despreciable. De esta manera, si se trazan rectas correlacionando los puntos medidos, para valores suficientemente alejados del potencial de corrosión, a ambos lados del potencial de corrosión, estas rectas representarán a cada uno de los dos términos de la ecuación (8). Por lo tanto el punto en el que se cruzan corresponde al valor de corriente en que se igualan las corrientes anódicas y catódicas, siendo ésta la corriente de corrosión.

Para que este método sea válido se deben cumplir las siguientes suposiciones:

- 1) Las ecuaciones tipo Butler-Volmer de cinética electroquímica son aplicables.
- 2) No hay caídas óhmicas en el electrolito ni en las películas superficiales.
- 3) No hay control por difusión.
- 4) El potencial de corrosión no está cerca de los potenciales reversibles de las reacciones anódica y catódica.

- 5) El metal entero funciona simultáneamente como cátodo y ánodo en lugar de ser un mosaico de áreas catódicas y anódicas.
- 6) No hay reacciones electroquímicas secundarias.

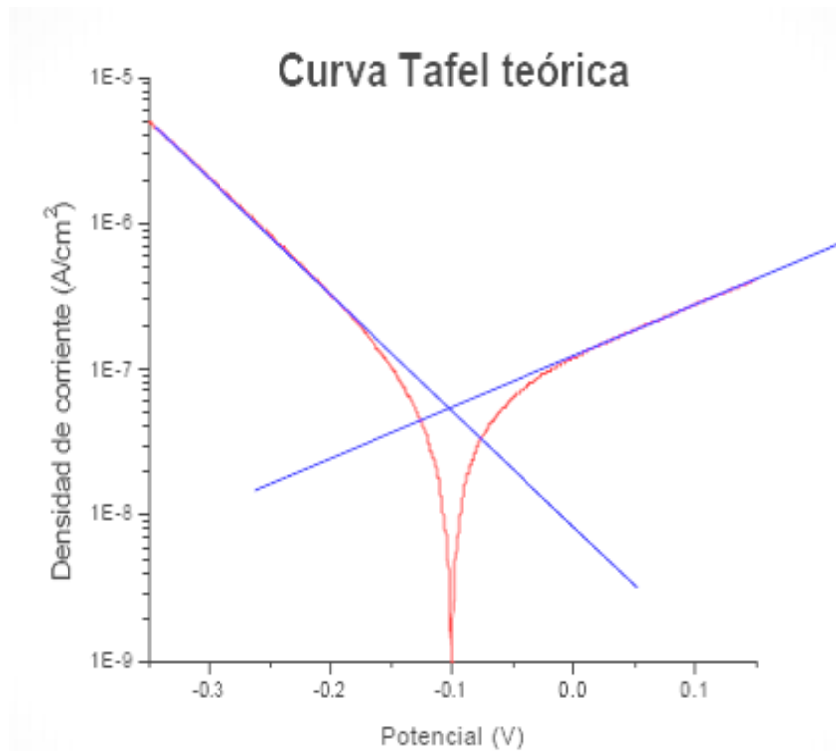


Figura 1.6 Curva de Tafel teórica obtenida a partir de las ecuaciones de Butler-Volmer

Este método tiene el inconveniente que para efectuarlo es necesario realizar en la probeta una fuerte polarización. Esto produce que la superficie a estudiar cambia de tal manera, que es afectada durante la medición la magnitud a observar.

1.6.4. Técnicas para la medición de la velocidad de corrosión

El hecho que en las reacciones involucradas en los procesos de corrosión exista un intercambio de electrones, permite el uso de técnicas electroquímicas, las cuales se fundamentan en la perturbación eléctrica del sistema y entonces medir la corriente como respuesta a dicha corriente. Este tipo de técnicas tiene la ventaja (respecto a las técnicas de medida de pérdida de peso) que se puede obtener una mayor precisión en la medida de la velocidad de corrosión y que la determinación para una misma velocidad de corrosión es mucho más rápida.

Todos los métodos electroquímicos se basan en la Ley de Faraday que relaciona el flujo de masa por unidad de área y tiempo con el flujo de corriente. Una simple aplicación de la ley de Faraday permite convertir la densidad de corriente de corrosión i_{corr} , en la velocidad de pérdida de peso del material r :

$$r = \frac{PM}{nF} i_{corr} \quad 15$$

en donde PM es el peso molecular del metal, n el número de electrones que intercambia y F la constante de Faraday. Seleccionando correctamente las unidades de los parámetros y constantes, se puede obtener r en $\text{g.año}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Incorporando a la expresión anterior la densidad del metal se tiene la velocidad de penetración del material p , de mayor interés ingenieril:

$$p = \frac{PM}{n\rho F} i_{corr} \quad 16$$

con p expresado en mm.año^{-1} y i_{corr} expresado en A.m^{-2}

El problema que se presenta en medir la velocidad de corrosión, es debido al potencial de corrosión porque a este potencial, la medida de la corriente externa es cero. Esto se debe a que la corriente que se mide exteriormente es la suma de las corrientes, tanto anódicas como catódicas, y a este potencial esta suma se hace cero, aunque exista una corriente anódica neta no nula, debido a las diferencias de signo de estas corrientes. Este problema hizo necesario métodos alternativos para la medición de la corriente en este punto.

1.6.5. Cálculo de velocidades de corrosión

Para traducir los valores de densidad de corriente de corrosión a valores de velocidad de avance de la corrosión, se utiliza la siguiente fórmula (la cual se deduce de la ecuación 5 que figura en la norma ASTM G 102-89) ^[17]:

$$V_c = \frac{K_1 \cdot I_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad 17$$

Donde K_1 es una constante (que tiene en cuenta la constante de Faraday y los distintos cambios de unidades) que según la norma tiene un valor de $3,27 \cdot 10^{-3}$, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, EW es el peso equivalente y la densidad. Mediante esta expresión se obtiene el valor de la velocidad de avance en micrones por año, si se coloca el valor de la densidad de corriente en $\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, la densidad en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y dejando sin unidades los valores de EW y K_1 . A su vez el peso equivalente se obtiene en un metal puro dividiendo el peso atómico de éste por el número de valencia con el cual se oxida. Para el caso de una aleación el valor de EW se utiliza la siguiente formula:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{ni \cdot fi}{Wi}}$$
18

siendo ni la valencia del elemento, fi la fracción en peso del elemento en la aleación y Wi el peso atómico del elemento.

1.7. Pruebas electroquímicas.

Reidar Tunold y Aasmund Broli^[23]. Estudiaron los parámetros cinéticos para el Sn/Sn²⁺, en soluciones de ácido sulfúrico. Obtuvieron curvas de potencial anódico y catódico de la densidad de corriente, estudiaron mediante curvas de Tafel las regiones más pequeñas del comportamiento electroquímico.

G. W. Walter^[8]. Determinó el rango de la corrosión en soluciones neutras extrapolando las curvas de Tafel a curvas de resistencia a la polarización, los resultados fueron discutidos, para determinar la velocidad de corrosión.

G. W. Walter^[8]. Estudio el método de resistencia a la polarización mediante técnicas electroquímicas para evaluar la velocidad instantánea de corrosión. Identifica las fuentes principales de error y sugiere cómo estas pueden ser reducidas al mínimo, estudiando a su vez problemas que ocurren cuando el potencial de la corrosión se acerca a potenciales de equilibrio y correlaciona los resultados obtenidos por otros métodos.

T. Valant y G. Nilsson^[26]. Investigaron el comportamiento de un electrodo de Al que contenía cantidades pequeñas de Sn utilizando el método de curvas potencioestáticas. Los experimentos demostraron que dos tipos de óxido se forman

el la superficie del Al, esto dependió del potencial eléctrico que se utilizó para la formación de óxido y del contenido de Sn en el Al.

F. Mansfeld y S. Tasay ^[7]. Realizaron estudios electroquímicos mediante el monitoreo atmosférico de la corrosión, la técnica permite seguir los cambios de las velocidades de corrosión con el tiempo. Según lo observado con la exposición al aire libre, la velocidad de corrosión aumenta rápidamente cuando las capas del electrolito llegan a ser muy finas, poco antes de la superficie seca. Estos resultados explican los datos obtenidos de la pérdida de peso que se demostraron para la mayoría de los ambientes con velocidades de corrosión más grandes.

W. J. Lorenz y F. Mansfeld ^[27]. Hicieron una breve revisión de las técnicas de c.c y c.a que se pueden utilizar para determinar velocidades de corrosión, las ventajas y desventajas del método de extrapolación de curvas de Tafel, las medidas de la resistencia de polarización y las medidas de impedancia. Los resultados de las técnicas electroquímicas en estas investigaciones son exitosas y determinan que se pueden aplicar en velocidades de corrosión de metales en sistemas que tengan cinética simple. En sistemas mas complicados el conocimiento de los detalles del mecanismo son necesarios para la interpretación de los datos experimentales.

D. M. Drazic y V. Basic^[5]. Estudiaron el análisis numérico detallado de la curva catódica de polarización hasta 40 mV, esto reveló que es asimétrica en reacciones electroquímicas, por ejemplo, el hierro en ácidos el punto de inflexión que aparece en la polarización tiene características numéricas algo específicas.

G. Rossini ^[38]. Algunas consideraciones teóricas se dan referentes a la forma de las curvas de polarización y a la determinación del potencial excedente de los intervalos de la polarización que son asintóticas a las curvas de Tafel, esta ley es valida. Estas discusiones matemáticas son útiles para introducir la teoría del método de aproximaciones sucesivas que permite el cálculo de los tres parámetros electroquímicos y define la cinética de un proceso de corrosión bajo control de la energía de activación.

2. Materiales y Métodos.

Para la realización del presente trabajo de investigación se requirió de materiales, equipo y métodos, a los cuales dedicamos este capítulo.

2.1. Material Utilizado

El Cuadro 2.1 muestra la relación de los materiales, soluciones y reactivos utilizados en la preparación de las probetas de acero para la experimentación en el potencióstato.

2.1.1. Caracterización de los Materiales

Se utilizó redondo sólido de acero 1010 de 3/8 pulg. Para preparar las probetas de estudio. El NaCl junto con el peróxido de hidrogeno se utilizaron para provocar la corrosión grado C según Norma SIS 05 59 00 ^[19], los ácidos en combinación con los alcoholes son utilizados como primarios para la formación de pasivadores en la superficie de la probeta y los recubrimientos fueron las pinturas comerciales; Subalox-E Subalox-U y Subalox-V.

2.2. Equipo Utilizado

El cuadro 2.2 muestra las características del equipo utilizado para la caracterización de los materiales el cuadro 2.1 y así obtener en las condiciones deseadas a las probetas sometidas a estudio.

| Material y reactivos | Características |
|--|--------------------------|
| Redondo 3/8 in de Acero al Carbono | SAE 1010 (UNS G 10080) |
| Cloruro de Sodio NaCl | Pureza 99.5 % |
| Peróxido de Hidrogeno H ₂ O ₂ | Pureza 30.5 % |
| Ácido Tánico | Pureza 98.7 % |
| Ácido Fosfórico H ₃ PO ₄ | Ensayo 85.0 % |
| Alcohol Iso-propílico CH ₃ CHOHCH ₃ | P.M 60.10 |
| Alcohol Ter-butílico (CH ₃) ₃ COH | Ensayo 97.7 % |
| Alcohol Eílico Absoluto CH ₃ CH ₂ OH | Ensayo 99.5 % |
| Acetona (CH ₃) ₂ CO | Ensayo 99.5 % |
| Glicerina C ₃ H ₈ O ₃ | Ensayo 99% |
| Agua Destilada | Tipo IV |
| Subalox-E | Pintura Epoxica |
| Subalox-U | Pintura Poliuretano |
| Subalox-V | Pintura Vinil-acrítica |
| Vaso de Precipitado 1000 ml | Marca Pyrex |
| Vaso de Precipitado 250 ml | Marca Pyrex |
| Bureta Graduada 50 ml | Marca KIMAX |
| Desecador | Marca Pyrex |
| Cepillo de Alambre | GR Perfect 3 x 77 |
| Brocha de 1 ½ plg | GR Perfect Cerda natural |

Cuadro 2.1 Relación de los materiales, soluciones y reactivos.

| Equipo | Características |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| Compresor | Marca Truper. Mod. COMP-50L |
| Equipo de Sand Blast Cleaning | Compresor Ingerson Rall |
| Estufa Eléctrica | Marca BLUE M Mod. SW 17TA |
| Agitador Termo-magnético | Marca Magnestir, CAT No.1250 |
| Balanza Analítica | Marca Sauter Feinwaage Typ 414/10 |
| Potenciostato | Marca GAMRY |
| Electrodo de referencia | Calomel |
| Electrodo auxiliar | Grafito |
| Electrodo de trabajo | Acero 1010 |
| Secador de Aire Caliente | Marca CONAIR |
| Cizalla Mecánica | Marca JET 2500 |
| Equipo de Aspersión | Marca ADIR Mod.650 |
| pH-Metro / Conductividad | Marca OAKTON Mod. PC 510 |
| Torno | Marca Hendey |
| Marcador de Metal Eléctrico | Marca DREMEL Mod. 290 |

Cuadro 2.2 Características del equipo utilizado.

2.3. Preparación de los especímenes experimentales

A partir de un redondo sólido de acero al carbono 1010 con diámetro de 3/8 pulg, se obtuvieron utilizando una cizalla mecánica, cilindros de acero, de dimensiones aproximadas a las requeridas. Posteriormente se maquinaron en torno, hasta obtener las dimensiones requeridas, que se muestran en la figura 2.1, de acuerdo a lo recomendado por la norma ASTM G5-94, "*Standar Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*", que se refiere a la operación de equipo para pruebas potencioestáticas, potenciodinámicas y resistencia a la polarización anódica. Se tuvo especial cuidado en el maquinado de utilizar un refrigerante como lubricador entre el cortador y las probetas de acero, para evitar calentamiento en las probetas y posibles cambios en la estructura del metal.

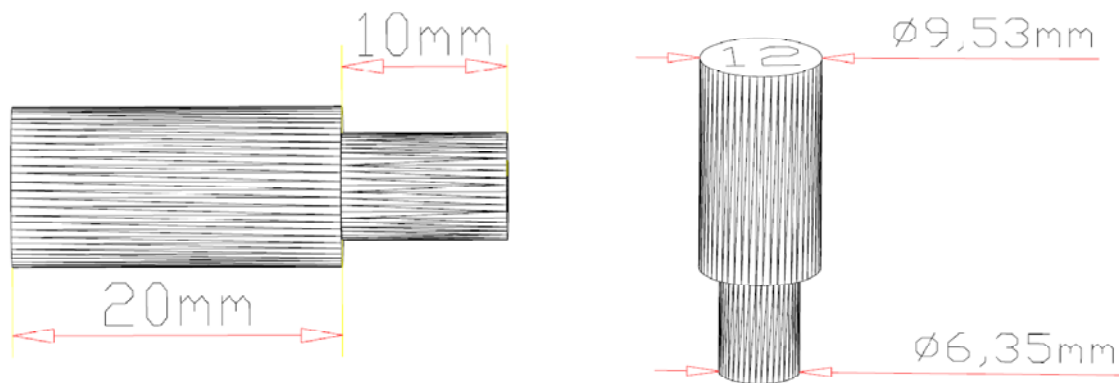


Figura 2.1 Dimensiones de nuestros especímenes de prueba.

A continuación las probetas se sometieron a un proceso de limpieza con arena sílica a presión "*sand blast clearing*". Como lo indica la Norma SIS 05 59 00 ^[19]. Este proceso de limpieza consiste en impactar la arena sílica a presión con la superficie de las probetas provocando la remoción de la capa de laminación, óxidos

y otras impurezas que no pertenecen al material, formando una cierta rugosidad en el metal de color blanco. El objetivo de realizar esta limpieza es el de controlar el grado de oxidación que posteriormente se inducirá en las probetas. Se muestra una probeta antes y después del proceso de limpieza en la figura 2.2.



(a)



(b)

Figura 2.2 (a) Antes de la limpieza, (b) Después de la limpieza

En la parte inferior de las probetas, mediante un marcador eléctrico se numeraron con un número de identificación de dos dígitos como se muestra en la figura 2.3.

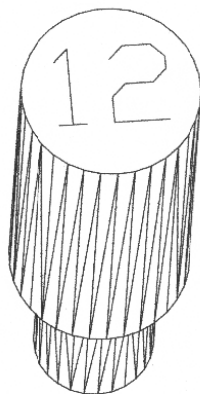


Figura 2.3 Número de identificación de dos dígitos.

Posteriormente, las probetas se lavaron con agua destilada caliente para eliminar todo rastro de tierra y polvo. Después se limpiaron con acetona y alcohol etílico con el fin de remover grasas y cualquier otro tipo de suciedad sobre la superficie tratada y se secaron con aire caliente. Se colocaron en un desecador durante 24 horas para eliminar la humedad residual.

Una vez limpias las probetas se oxidaron hasta grado C, según la Norma SIS 055900 ^[19], a fin de que los óxidos formados reaccionen con los convertidores de óxidos y se forme la capa de pasivación.

Para inducir este grado de corrosión, en un vaso de precipitado de 1000 ml, se preparó una solución salina al 3.5% de NaCl. La solución se calentó a 50°C y las probetas de acero se colocaron en la solución, la cual se agitó en forma termomagnética para conseguir su aireación. Para acelerar el proceso de oxidación, se añadieron 10 ml de peróxido de hidrógeno. Las probetas estuvieron en la solución 15 minutos, para posteriormente secarse en estufa eléctrica a una temperatura de 50°C, durante un período de 15 minutos. Este proceso de inmersión y secado se realizó cuatro veces al término de las cuales las probetas presentaron el grado C de corrosión, en el que es fácil desprender la capa de laminación y se presentan pocas picaduras. La superficie se limpió con un cepillo de alambre para eliminar todo el óxido que pueda desprenderse.

2.4. Preparación de las Formulaciones de convertidores

Los convertidores se formularon a base de ácido tánico, ácido fosfórico, alcohol isopropílico, alcohol terbutílico, glicerina y agua destilada, a diferentes concentraciones.

Para la preparación de las diferentes formulaciones y debido a problemas de precipitación, se siguió el siguiente procedimiento:

En un matraz de 100 ml se agregó primero agua destilada, después alcohol isopropílico, alcohol terbutílico, ácido fosfórico, glicerina, ácido tánico y por último se aforo a 100 ml. El orden en el que se añaden las sustancias se debe a posibles precipitaciones del ácido tánico si se agrega antes.

Se debe tener especial cuidado, al utilizar el alcohol Terbutílico, por que su punto de congelación es a los 24 °C, es decir, cuando se utilice este alcohol se debe calentar a baño maría aproximadamente a 30 °C.

Se prepararon 10 diferentes formulaciones variando %w/w de ácido tánico y ácido fosfórico como se muestra en el cuadro 2.3.

2.4.1. Aplicación de Formulaciones a las Probetas

La aplicación de las formulaciones en la superficie de las probetas se realizó mediante inmersión. Se sumergieron durante cinco segundos en la solución, para posteriormente dejarlas durante 96 horas y proceder a lavarlas con agua destilada para retirar la capa seca de las formulaciones. El periodo de 96 horas fue para asegurarse que los convertidores reaccionaran con los óxidos y formaran la capa pasiva. Este procedimiento se repitió una vez más, al final se dejaron secar 72 horas en un desecador. Después transcurrido ese tiempo la superficie muestra un color gris violeta característico de los tanatos férricos.

| Cálculos volumétricos | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|-----------------|-------|----------------------|-------|---------------------|-------|-----------|----|----------------|----|-----------------|
| Ácido Tánico | | Ácido Fosfórico | | Alcohol Isopropílico | | Alcohol Terbutílico | | Glicerina | | Agua destilada | | Formulación No. |
| (%w/w) | gr | (%w/w) | ml | (%w/w) | ml | (%w/w) | ml | (%w/w) | gr | (%w/w) | ml | |
| 3 | 3.03 | 35 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 1 |
| 3 | 3.03 | 40 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 2 |
| 6 | 6.07 | 30 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 3 |
| 6 | 6.07 | 35 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 4 |
| 6 | 6.07 | 40 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 5 |
| 9 | 9.11 | 35 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 6 |
| 9 | 9.11 | 40 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 7 |
| 12 | 12.15 | 35 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 8 |
| 12 | 12.15 | 40 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 9 |
| 15 | 15.19 | 35 | 20,71 | 12,5 | 16,00 | 12,5 | 16,29 | 10 | 10 | 32 | 32 | 10 |

Cuadro 2.3

Las probetas marcadas con su número de identificación se tomaron al azar y se les aplicó la formulación, para cada esquema de pintura, como se muestra en el cuadro 2.4.

| Tratamiento No. | Pintura epoxica | | Pintura poliuretano | | Pintura vinil-acrítica | | Sólo convertidor | |
|-----------------|-----------------|-------------|---------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------|-------------|
| | Fórmula No. | Probeta No. | Fórmula No. | Probeta No. | Fórmula No. | Probeta No. | Fórmula No. | Probeta No. |
| 1 | 1 | 2 | 5 | 6 | 2 | 3 | 3 | 4 |
| 2 | 4 | 5 | 9 | 12 | 7 | 9 | 6 | 8 |
| 3 | 5 | 6 | 10 | 14 | 8 | 11 | 10 | 14 |

Cuadro 2.4 Aplicación de primarios a especímenes de prueba.

Se dejaron 5 probetas oxidadas a grado C a las cuales no se les aplicó ningún tratamiento primario y 5 probetas a las cuales no se les aplicó ningún tipo de corrosión, ni tratamiento, por lo tanto serán el grupo testigo.

A continuación se procedió a la aplicación de los esquemas de recubrimientos en base a pintura vinil-acrítica, pintura epoxica y pintura de poliuretano.

2.5. Características y Aplicación de los Recubrimientos

Los recubrimientos fueron aplicados con el apoyo de la empresa Pyrolac S.A de C.V. La aplicación se realizó cuidando que la superficie del recubrimiento fuera uniforme, es decir, que todas las probetas tuvieran el mismo espesor de película.

2.5.1. Recubrimiento subalox-E (Pintura en polvo Epoxica)

El subalox-E es una pintura en polvo epoxica, se recomienda para usos en interiores, donde la resistencia a los rayos U.V. o durabilidad en exteriores no son

factores importantes, pero donde se requiere resistencia química. Además estos recubrimientos tienen excelentes características de flexibilidad, dureza y resistencia a la rayadura.

2.5.2. Recubrimiento Subalox-U (Pintura base Poliuretano)

El Subalox-U es un acabado de poliuretano de dos componentes, formulado con pigmentos anticorrosivos, su relación de mezcla es de 3 a 1 en volumen. Acabado brillante, impermeable, buena dureza y adhesión. Resistente a la abrasión, impacto y al ambiente salino. Se recomienda para todas las superficies metálicas y mantenimiento en ambientes industriales tales como refinерías, embarcaderos, plantas de generación de electricidad, torres de transmisión de electricidad, subestaciones, etc.

2.5.3. Recubrimiento Subalox-V (Pintura Vinil-acrítica)

El Subalox-V es un recubrimiento vinil-acrítico, de alto rendimiento, sin pigmentos resistentes a la corrosión, poca resistencia a la abrasión, excelente impermeabilizante, relación de un solo componente. Se usa como acabado para garantizar un sistema altamente resistente a los químicos y al medioambiente corrosivo. Se recomienda para mantenimiento en ambientes industriales tales como refinерías, plantas químicas, plantas de generación de electricidad, torres de transmisión de electricidad, subestaciones, etc.

2.5.4. Aplicación de los Recubrimientos

Se procedió a aplicar una pintura vinil-acrítica de acabado color gris claro con un espesor de 3 μm sobre la superficie tratada de las probetas, una pintura de

poliuretano de color gris oscuro con un espesor de 4 μm y una pintura epoxica de color azul marino con espesor de 4 μm .

Para aplicar el recubrimiento sobre la superficie tratada con ácidos en todas y cada una de las probetas se utilizó el método de aspersion con pistola.

2.6. Ensayos de corrosión

2.6.1. Medio utilizado

Para realizar los ensayos se utilizó una solución 1M de NaCl. Esta solución se preparó con 58.44 g de NaCl por cada litro de agua destilada tipo IV según especificaciones de la Norma D1193-91 "*Standar Specification for Reagent Water*", referente a la especificación de agua para reactivo que se obtiene por destilación y tiene las siguientes condiciones:

- Una conductividad eléctrica máxima de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$ a 25°C,
- Resistividad eléctrica de 0.2 $\text{M}\Omega/\text{cm}^2$ a 25°C,
- pH de 5.0 a 8.0,
- Carbón orgánico total sin límite,
- Sodio máximo 50,
- Cloruro máximo 50

(Para este experimento los límites de cloruros y sodio pueden ignorarse).

La sal usada fue substancialmente cloruro de sodio, libre de níquel, cobre y no contenía en base seca más de 0.1 % de ioduro de sodio y no más de 0.3 % de impurezas totales.

2.6.2. Equipo utilizado

A continuación, se describe el equipo utilizado para realizar las pruebas electroquímicas a los especímenes de prueba.

2.6.2.1. Potenciostato

El potenciostato utilizado fue el PC14/300Potentiostat/Galvanostat/ZRA (GAMRY Instruments) controlado por software. Ver figura 2.4.

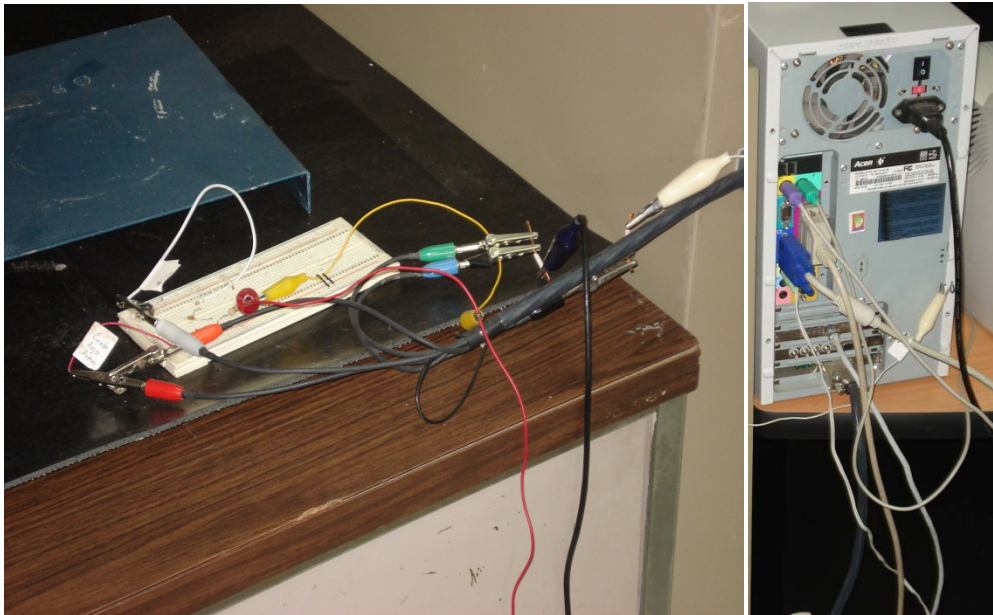


Figura 2.4 Potenciostato PC14/300Potentiostat/Galvanostat/ZRA. (GAMRY Instruments)

2.6.2.2. Celda de corrosión

La celda utilizada para realizar los ensayos es el modelo CCK Corrosion Cell Kit (GAMRY Instruments). Ver figura 2.5.



Figura 2.5 Celda de corrosión.

Las especificaciones técnicas de la celda son las siguientes:

Dimensiones

Volumen de la celda: 1000 ml máximo.

Distancia entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo:

✚ 40mm. Ver figura 2.6.

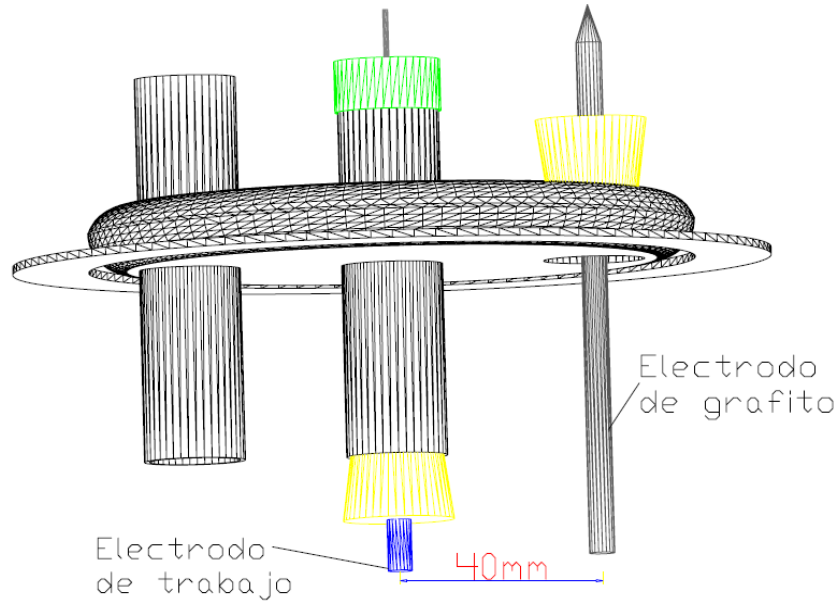


Figura 2.6 Distancia entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo.

Área del electrodo de trabajo: Cilindro de metal de 9.52 mm de diámetro por 20 mm de largo. Ver figura 2.7.

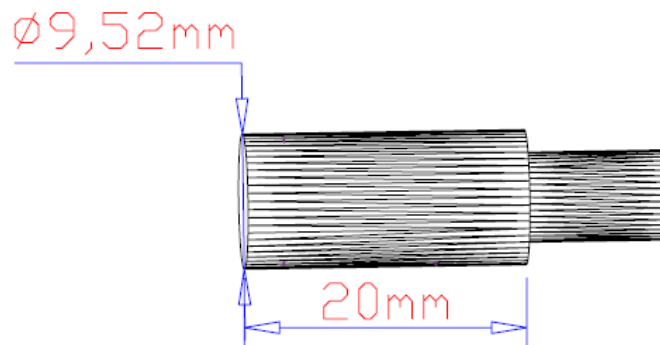


Figura 2.7 Área del electrodo de trabajo.

Características

Rango de pH: 2 – 13

Límite de temperatura: 80 °C

Tubo de Luggin

Es un puente de vidrio muy fino que toma la forma de capilar en el extremo para acercarse al electrodo de referencia (calomel) al electrodo de trabajo (acero 1010). Ver figura 2.8.

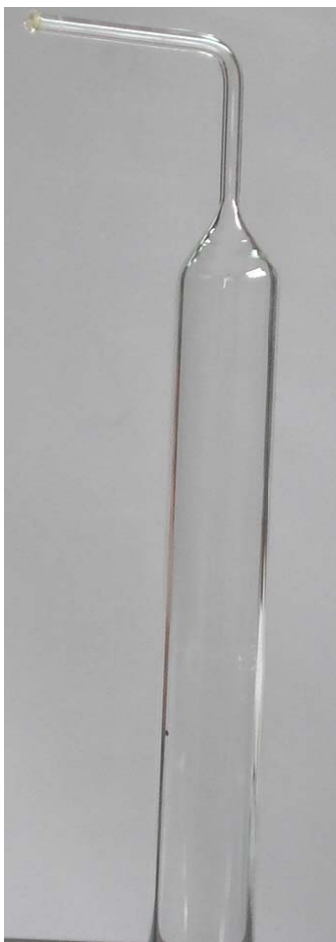


Figura 2.8 Tubo de Luggin.

Electrodos

Electrodo de referencia: Calomel. Ver figura 2.9.

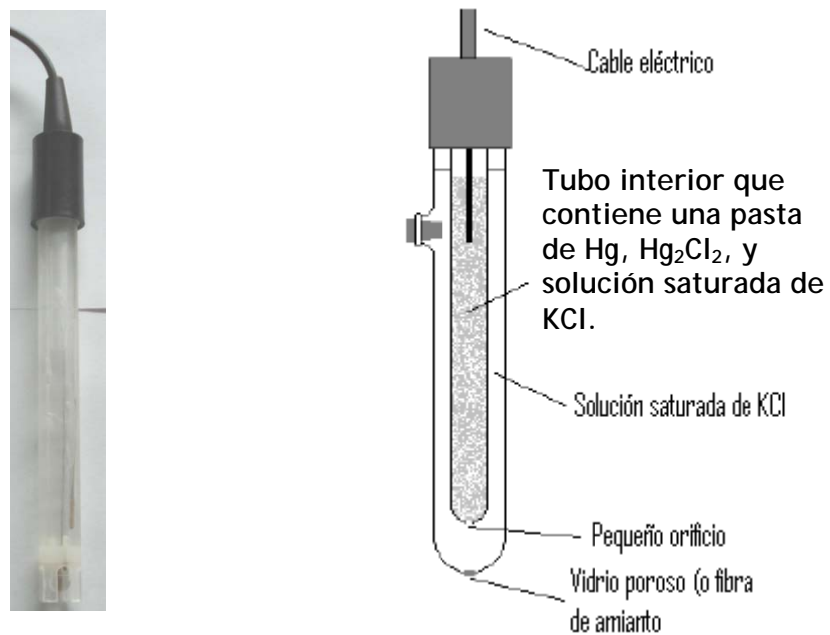


Figura 2.9 Electrodo de referencia

Electrodo auxiliar: Grafito. Ver figura 2.10.

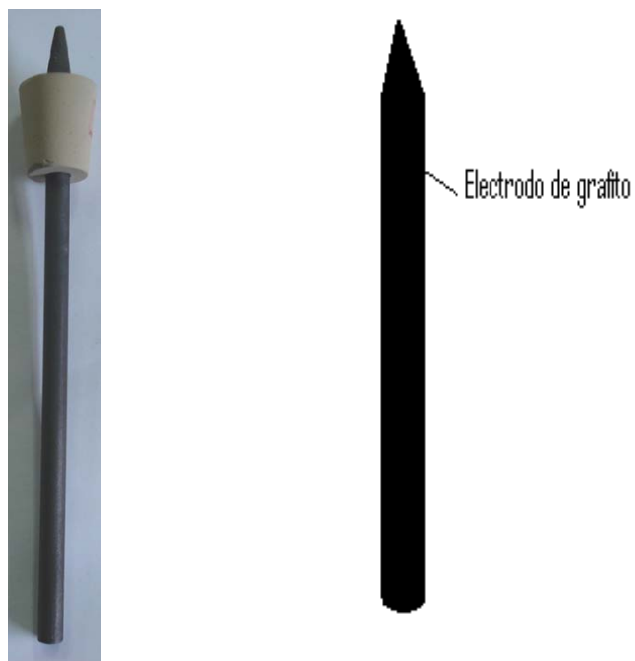


Figura 2.10 Electrodo auxiliar.

2.6.2.3. Software de adquisición de datos

El software utilizado fue el Gamry framework V4.20 & Echem Analyst, con el que realizamos las pruebas de Tafel.

Este software se encarga de controlar el potencióstato y adquirir los datos medidos por éste. Por otro lado permite también visualizar los valores durante el proceso de adquisición de las mediciones, y provee de elementos básicos para el análisis de las mismas.

2.6.3. Ensayos realizados

Con el objeto de analizar el comportamiento frente a la corrosión de los distintos especímenes estudiados, se realizaron ensayos, para los cuatro esquemas de pintura. El procedimiento para la realización de estos experimentos fue el siguiente:

- a) Preparación de la superficie de la muestra.
- b) Preparación de la solución a 1 M de NaCl.
- c) Limpieza de la celda electroquímica mediante agua destilada.
- d) Montaje de la muestra en la celda inmediatamente terminado la limpieza.
- e) Llenado de la celda con la solución corroborando que no quedaron burbujas en el Luggin.
- f) Conexión de los electrodos de la celda y posterior espera de 10s a que se estabilice el potencial de corrosión, mientras se sigue la variación del mismo mediante el ordenador.

2.6.3.1. Corrosión generalizada al potencial de corrosión

Para la medición de la corriente de corrosión se utilizó el siguiente método:

Extrapolación de las pendientes de Tafel.

El procedimiento para la realización de este experimento fue el siguiente:

- a) Barrido de potenciales de ± 250 mV respecto del potencial de corrosión, a una velocidad de barrido de 1 V/h.
- b) Análisis de los datos mediante Echem Analyst.
 1. Se realiza una gráfica de densidad de corriente vs. potencial en un gráfico semilogarítmico.
 2. Se traza la pendiente de Tafel catódica.
 3. Se mide el valor de dicha pendiente.
 4. Se observa el punto correspondiente a la intersección de la recta de Tafel y una recta horizontal a partir del potencial de corrosión, y da el valor de la densidad de corriente correspondiente a dicho punto.

2.6.4. pH de la Solución Salina

Se obtuvo el pH de la solución en cada uno de los ensayos de corrosión y esta siempre se encontró en el rango de 6.5 a 7.2 del pH. La medida de pH se realizó a 25° C, usando un potenciómetro. Se tomó una muestra de 50 ml después de cada prueba.

3. Resultados y Discusión

En esta parte se presentan los resultados obtenidos para cada esquema de pintura. Se utilizaron cuatro tipos de pintura y tres formulaciones de convertidores en cada una.

El cálculo del peso equivalente del acero es necesario para ejecutar el programa Echem Analyst, que calcula las velocidades de corrosión. Este valor del EW correspondiente al acero 1010 se calculó utilizando la fórmula (18) mencionada en la sección I.6.5 del presente trabajo, considerando los elementos que están en una proporción mayor al uno por ciento y se determinó que el peso equivalente, EW(Acero 1010) es igual a 27.92 g de Fe.

3.1. Cálculo de la velocidad de corrosión

Se realizaron ensayos para medir la velocidad de corrosión según el método de extrapolación de las pendientes de Tafel.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los tratamientos estudiados.

3.1.1. Extrapolación de las pendientes de Tafel

3.1.1.1. Tipo de pinturas

✦ Probeta testigo

Se utilizó un espécimen sin ningún tratamiento para obtener el análisis Tafel, como testigo en nuestro experimento.

El análisis de Tafel para esta probeta se muestra en la figura 3.1.

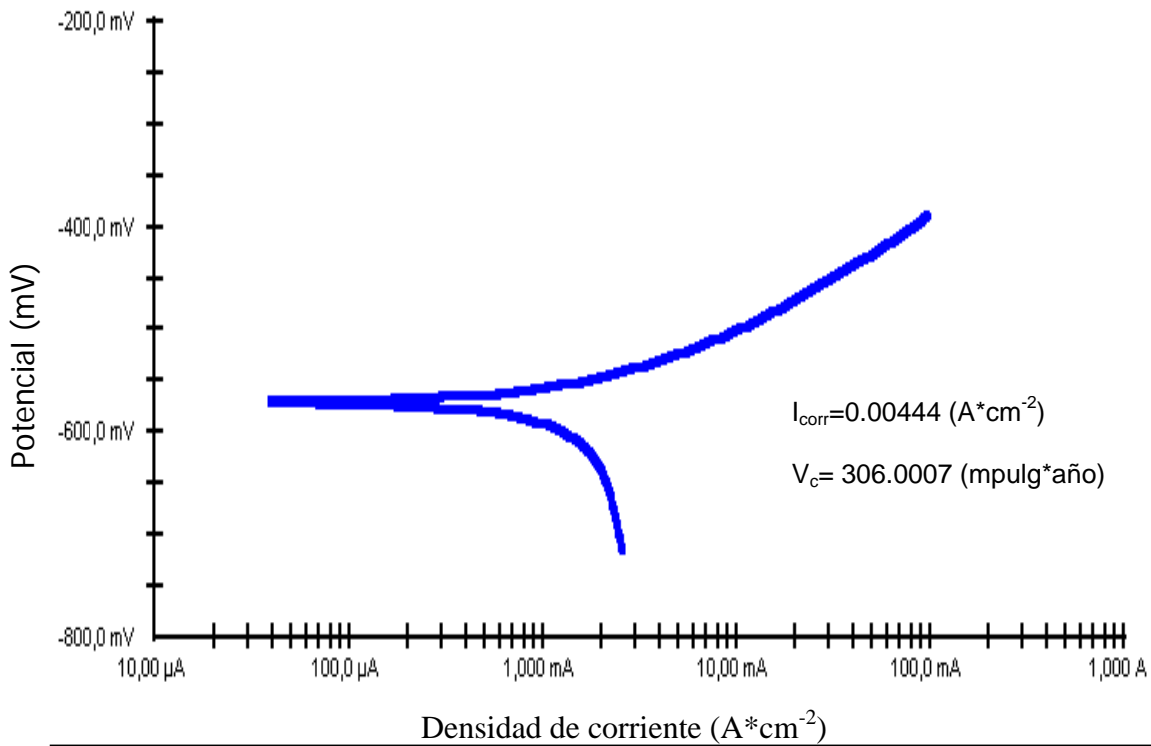


Figura 3.1 Curva Tafel para probeta testigo.

Como podemos observar en la probeta testigo, la corriente de corrosión es de $0.00444 \text{ (A*cm}^{-2}\text{)}$ y la velocidad de corrosión es $306.0007 \text{ (mpulg*año)}$.

✦ Epoxica

Se utilizó pintura epoxica en combinación con los convertidores de óxidos preparados con diferentes formulaciones tal como se indica en el cuadro 3.1.

El análisis de Tafel para estas probetas se muestra en las figuras 3.2 a 3.4.

| Tratamiento | Pintura | Convertidor de óxido (%w/w) |
|-------------|---------|-----------------------------|
| 1A | Epoxica | 3% tánico, 35% fosfórico |
| 2A | Epoxica | 6% tánico, 35% fosfórico |
| 3A | Epoxica | 6% tánico, 40% fosfórico |

Cuadro 3.1 Esquema de pintura epoxica más convertidores de óxido.

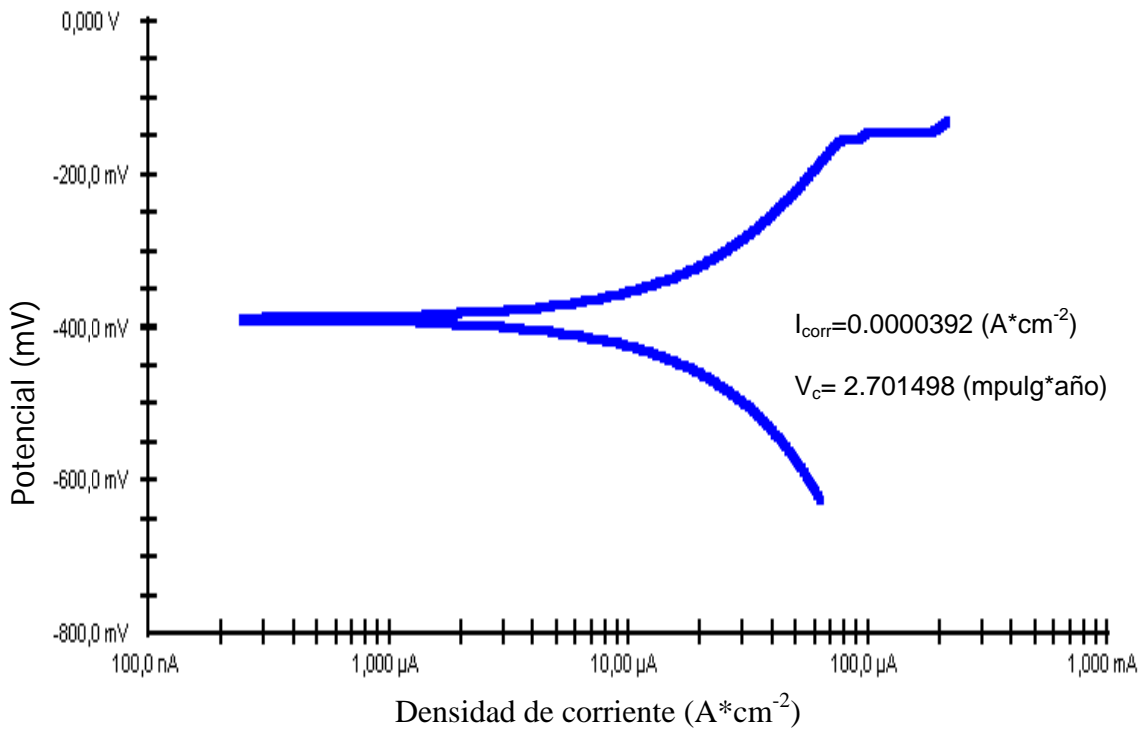


Figura 3.2 Curva Tafel para tratamiento 1A.

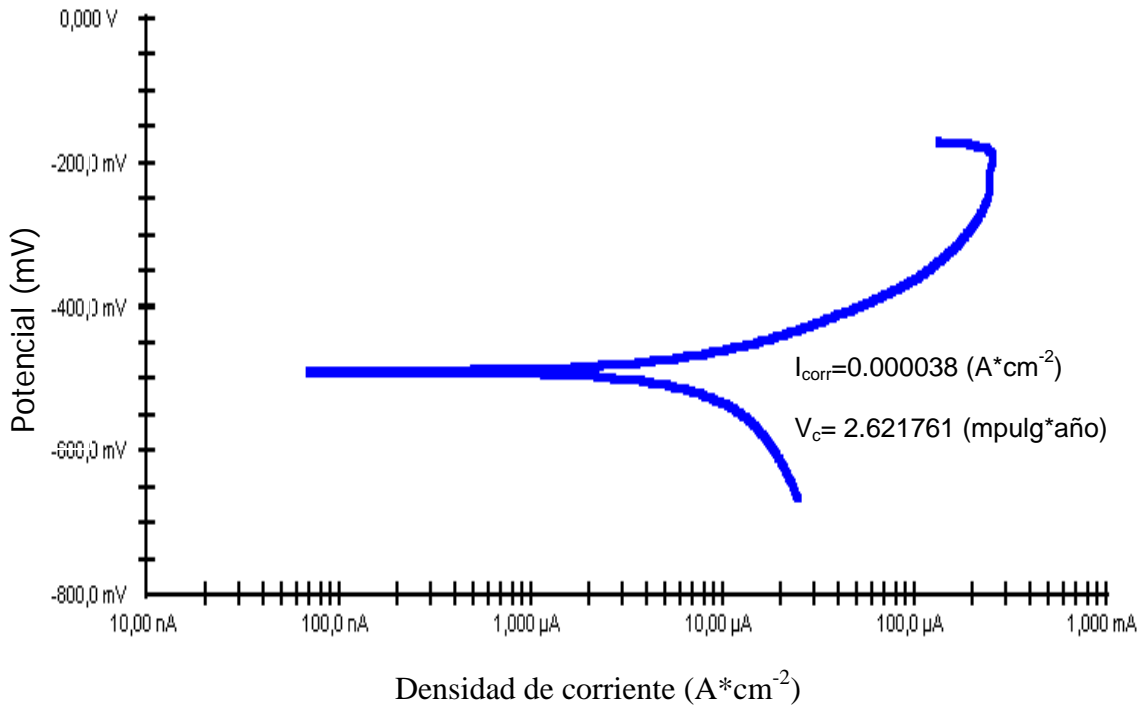


Figura 3.3 Curva Tafel para tratamiento 2A.

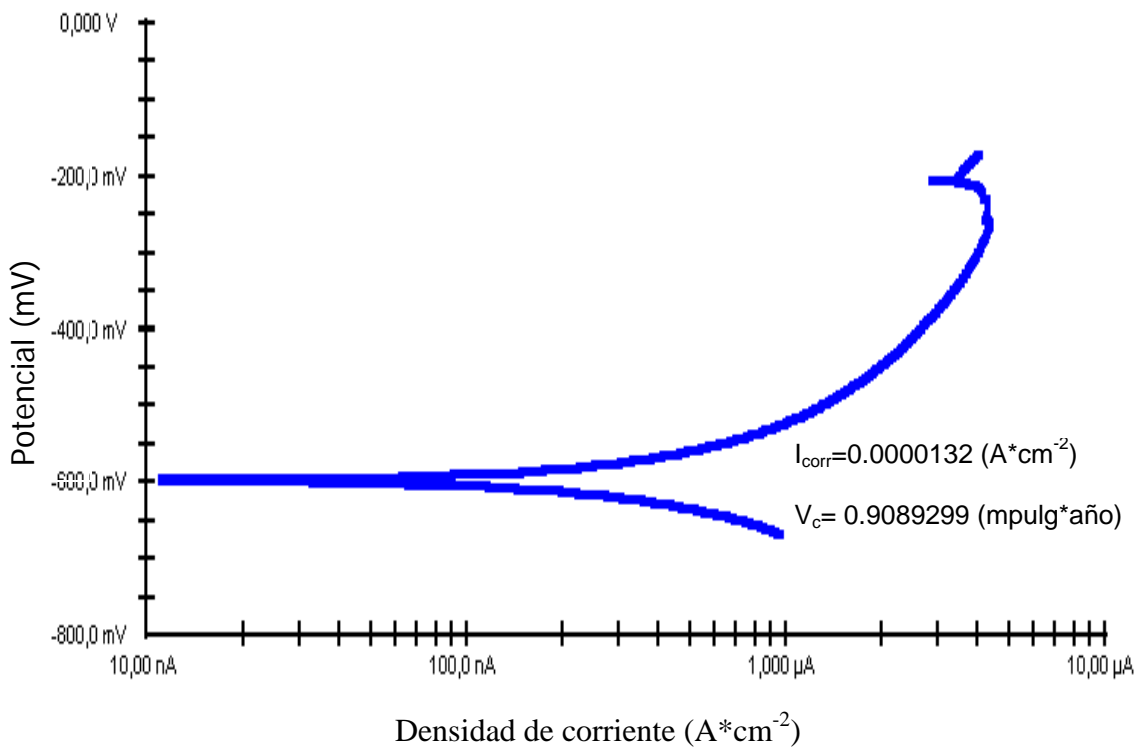


Figura 3.4 Curva Tafel para tratamiento 3A.

Como se puede observar el material tratado con el esquema de pintura epoxica y primarios (convertidores de óxido) protege al material significativamente ya que la velocidad de corrosión de 306.0007 (mpulg*año), para el material sin recubrimiento disminuye a velocidades del orden de 0.9 a 2 (mpulg*año).

Como se puede observar en las figuras 3.2 a 3.4, para el tratamiento 1A, la corriente de corrosión es de 0.0000392 (A*cm⁻²) y la velocidad de corrosión es de 2.701498 (mpulg*año), para el 2A, la corriente de corrosión es de 0.000038 (A*cm⁻²) y la velocidad de corrosión es de 2.621761 (mpulg*año) y para el 3A se encontró que la corriente de corrosión es de 0.0000132 (A*cm⁻²) y la velocidad de corrosión es de 0.9089299.

Se observa que las velocidades de corrosión para el tratamiento 1A, que contiene 3% de ácido tánico, 35% de ácido fosfórico y 2A que contiene 6% de ácido tánico, 35% de ácido fosfórico, son muy parecidas. La velocidad de corrosión para el tratamiento 3A que contiene 6% de ácido tánico, 40% de ácido fosfórico, es menor que las velocidades de corrosión de los tratamientos anteriores.

La variación de la velocidad de corrosión en el esquema de pintura epoxica se puede explicar debido al cambio de concentración del ácido fosfórico, es decir, cuando se encuentra en más cantidad en la fórmula, el ácido tánico puede tener una mayor penetración y formar una capa impermeable a mayor profundidad. Con

esto determinamos, que la mejor respuesta fue en la formulación de primario conteniendo 6% de ácido tánico y 40 % de ácido fosfórico.

❖ Poliuretano

Se utilizó pintura de poliuretano más primarios (convertidores de óxido), en diferentes formulaciones, como se indica en el cuadro 3.2.

El análisis de Tafel para estas probetas se muestra en las figuras 3.5 a 3.7.

| Tratamiento | Pintura | Convertidor de óxido (%w/w) |
|-------------|-------------|-----------------------------|
| 1B | Poliuretano | 6% tánico, 40% fosfórico |
| 2B | Poliuretano | 12% tánico, 40% fosfórico |
| 3B | Poliuretano | 15% tánico, 35% fosfórico |

Cuadro 3.2 Esquema de pintura Poliuretano más convertidores de óxido.

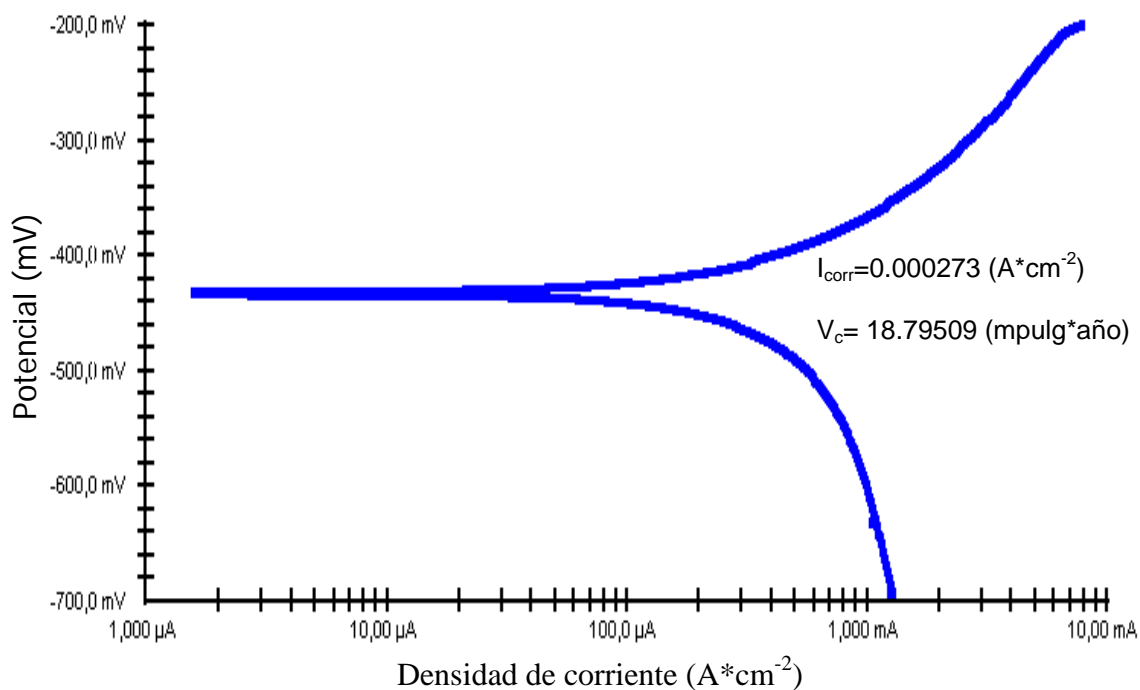


Figura 3.5 Curva Tafel para tratamiento 1B.

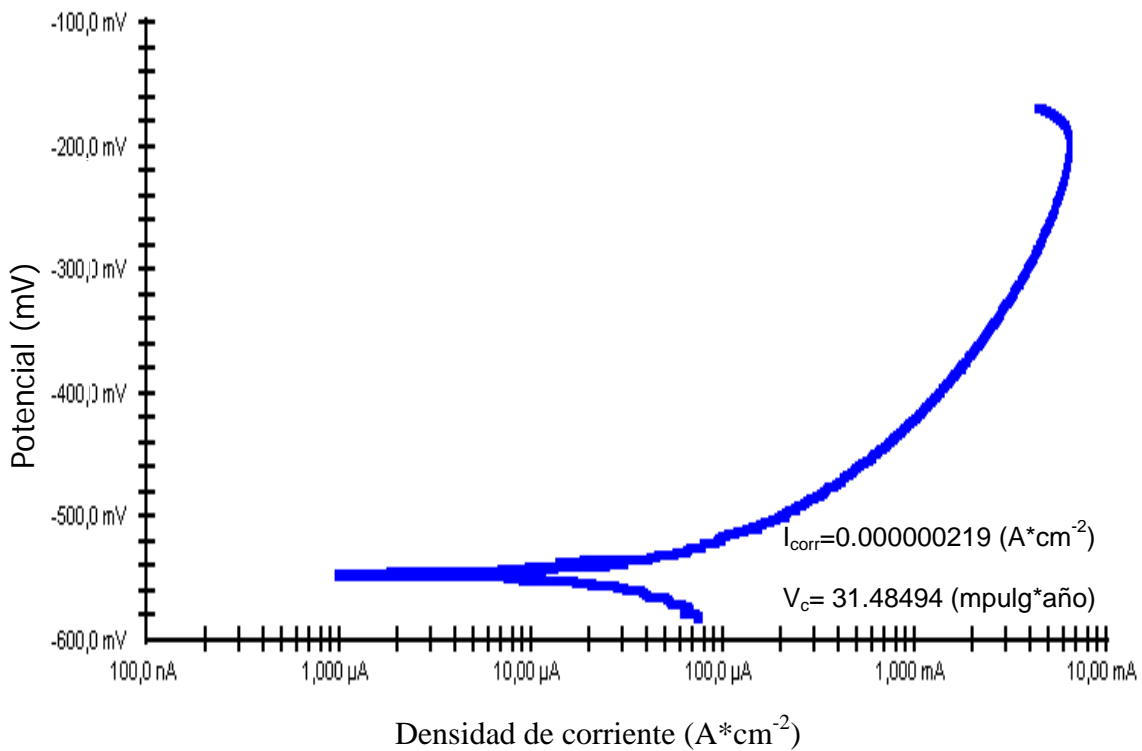


Figura 3.6 Curva Tafel para tratamiento 2B.

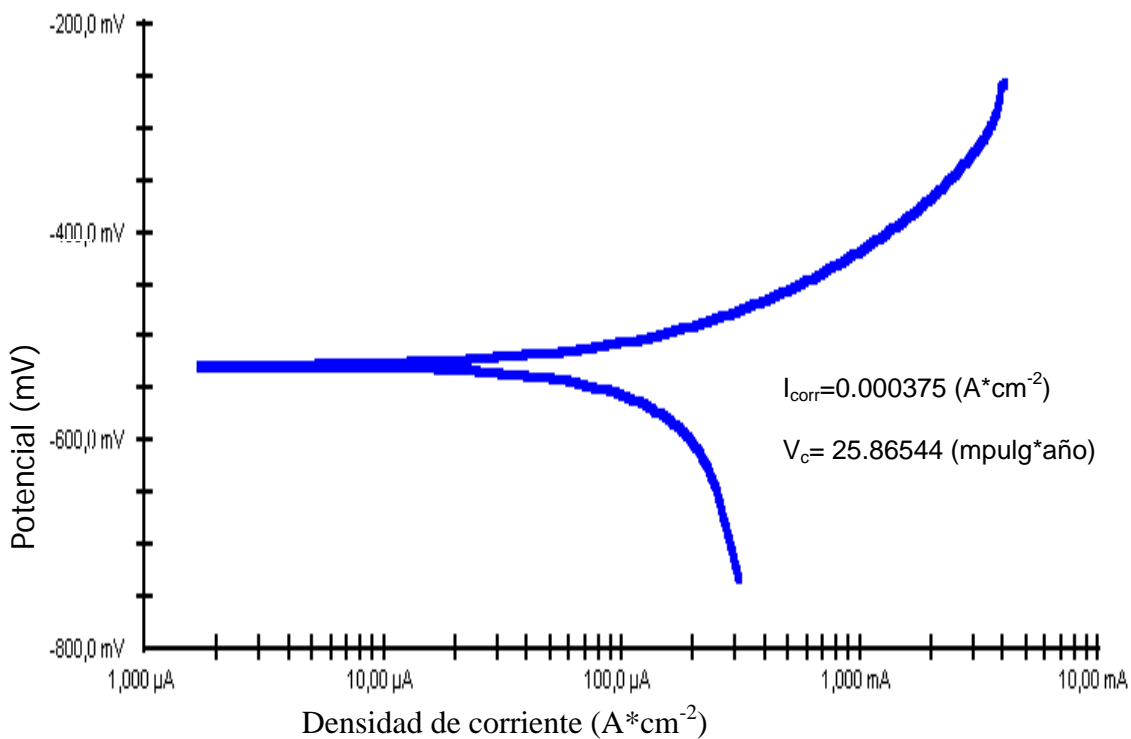


Figura 3.7 Curva Tafel para tratamiento 3B.

Como se puede observar en estas figuras para el tratamiento 1B, la corriente de corrosión es de 0.000273 ($A \cdot cm^{-2}$) y la velocidad de corrosión es de 18.79509 (mpulg*año), para el tratamiento 2B, la corriente de corrosión es de 0.000000219 ($A \cdot cm^{-2}$) y la velocidad de corrosión es de 31.48494 (mpulg*año), para el tratamiento 3B, se encontró que la corriente de corrosión es de 0.000375 ($A \cdot cm^{-2}$) y la velocidad de corrosión es de 25.86544 (mpulg*año).

Se observa que los tratamientos 1B y 3B, que contienen 6% de ácido tánico y 40% de ácido fosfórico, y 15% de ácido tánico y 35% de ácido fosfórico respectivamente, tienen velocidades de corrosión bajas en comparación con el tratamiento 2B que contiene 12% de ácido tánico y 40% de ácido fosfórico.

Se observa que el esquema de pintura poliuretano, presenta un comportamiento no lineal en la velocidad de corrosión. La variación de la velocidad de corrosión esta dada principalmente por el cambio en la concentración del ácido tánico, es decir, en cantidades menores al 6% de ácido tánico y en cantidades mayores de 15% de ácido tánico se tienen velocidades de corrosión bajas y en cantidades medias, como 12% de ácido tánico se presenta velocidades altas de corrosión.

Observamos que la variación de la velocidad de corrosión es determinada por el cambio en la concentración del ácido tánico en la fórmula.

Si se compara con el esquema de pintura epoxica, la variación de la velocidad de corrosión no se determina por el mismo factor, es decir, en el esquema de pintura epoxica la variación de la velocidad de corrosión, se puede explicar debido al cambio de concentración del ácido fosfórico y en el esquema de pintura

poliuretano, la variación de la velocidad de corrosión, se puede explicar debido al cambio de concentración de ácido tánico.

Analizando los dos esquemas de pintura anteriores, podemos decir que, el esquema de pintura epoxica tiene mejores resultados en la protección del acero 1010, por que, al comparar los resultados escritos y visuales de las pruebas Tafel para los dos esquemas de pintura se observa que, en los resultados escritos se obtienen velocidades de corrosión menores en el esquema de pintura epoxica que en los del esquema de pintura poliuretano y en los resultados visuales se observo que al realizar la prueba a los especímenes que tenían el esquema de pintura poliuretano, la pintura del área de trabajo se deterioraba rápidamente y se coloreaba la solución salina.

Se puede concluir que se detecta interacción entre el tipo de pintura y el primario utilizado; esto es que, para un tipo de pintura funciona mejor un primario y para otra pintura la respuesta óptima de consigue con otro primario.

Por lo que es importante conocer que pintura se va a utilizar para recomendar el primario adecuado.

Vinil-Acrílica

Se utilizó el esquema de pintura vinil-acrítica más convertidores de óxido como se indica en el cuadro 3.3.

El análisis de Tafel para estas probetas se muestra en la figura 3.8 a 3.10

| Tratamiento | Pintura | Convertidor de óxido (%w/w) |
|-------------|----------------|-----------------------------|
| 1C | Vinil-acrílica | 3% tánico, 40% fosfórico |
| 2C | Vinil-acrílica | 9% tánico, 40% fosfórico |
| 3C | Vinil-acrílica | 12% tánico, 35% fosfórico |

Cuadro 3.3 Esquema de pintura Vinil-acrílica más convertidores de óxido.

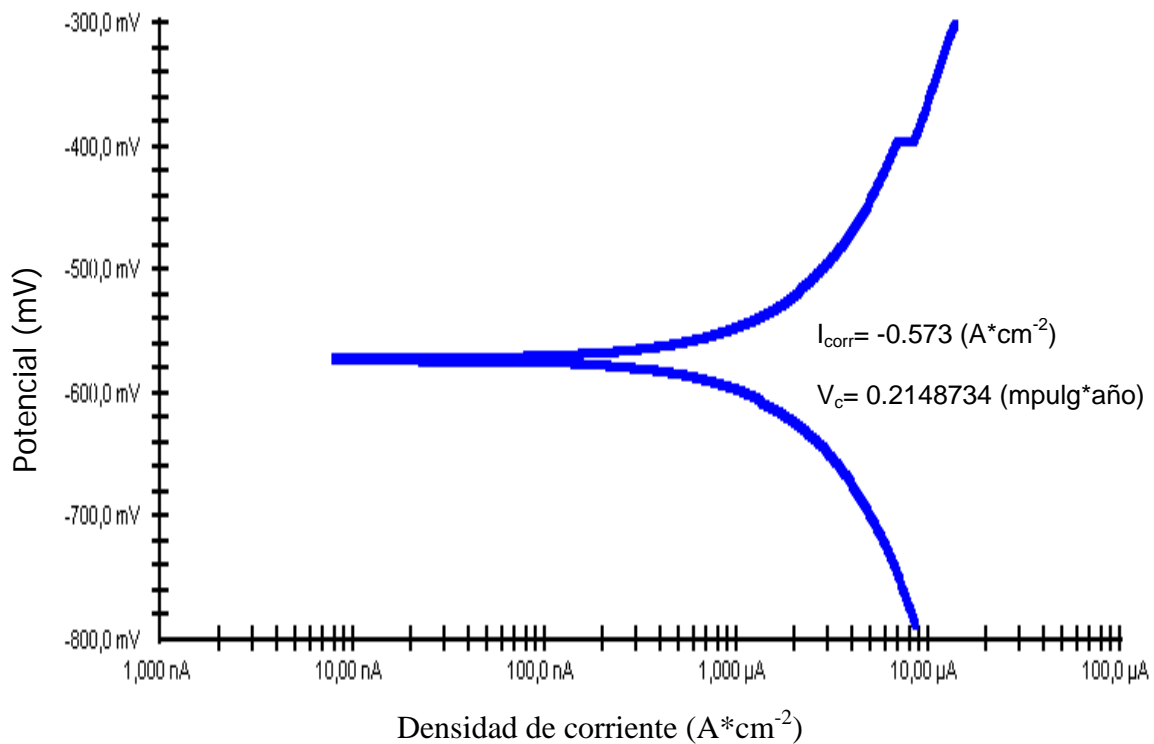


Figura 3.8 Curva Tafel para tratamiento 1C.

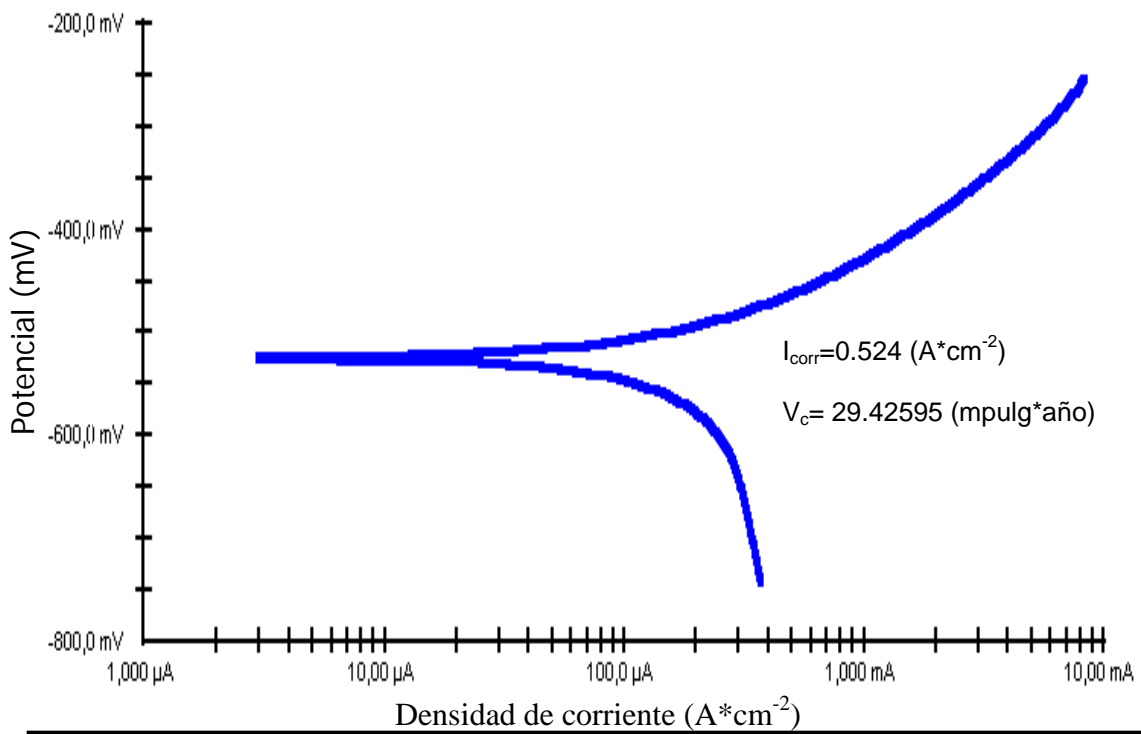


Figura 3.9 Curva Tafel para tratamiento 2C.

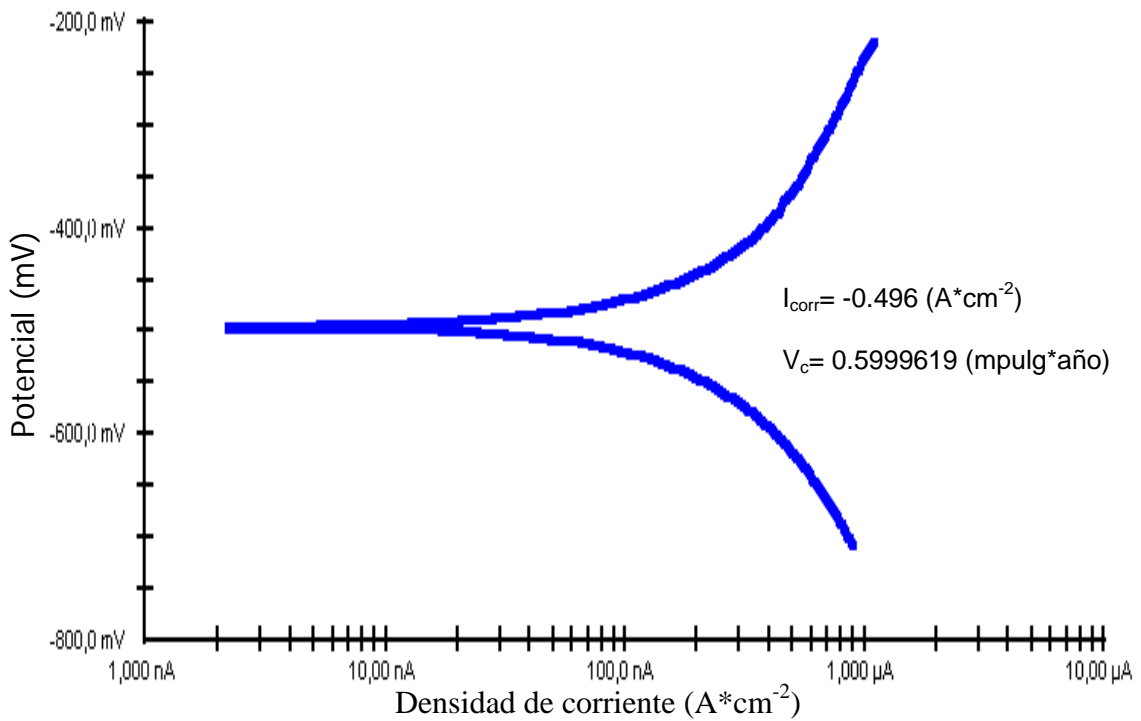


Figura 3.10 Curva Tafel para tratamiento 3C.

Como se puede observar en estas figuras, para el tratamiento 1C, la corriente de corrosión es de 0.573 ($A \cdot cm^{-2}$) y la velocidad de corrosión es de 0.2148734 (mpulg*año), para el tratamiento 2C, la corriente de corrosión es de 0.524 ($A \cdot cm^{-2}$) y la velocidad de corrosión es de 29.42595 (mpulg*año), para el tratamiento 3C, se encontró que la corriente de corrosión es de 0.496 ($A \cdot cm^{-2}$) y la velocidad de corrosión es de 0.5999619 (mpulg*año).

Observamos que la velocidad de corrosión en los tratamientos no es lineal, es decir, la menor velocidad de corrosión esta dada por el tratamiento 1C que tiene 3% de ácido tánico, 40% de ácido fosfórico, después le sigue el tratamiento 3C que tiene 12% de ácido tánico, 35% de ácido fosfórico, debemos tener cuidado con concentraciones intermedias, como la del tratamiento 2C que tiene 9% de ácido tánico, 40% de ácido fosfórico, ya que estas afectan la velocidad de corrosión llevándola a valores muy altos.

Si se comparan estos resultados con los esquemas de pintura antes mencionados, podemos decir que, en el esquema de pintura vinil-acrítica la variación de la velocidad de corrosión también es debido al cambio de concentración de ácido tánico como en el esquema de pintura poliuretano, es decir, en el esquema de pintura vinil-acrítica se encontró que al utilizar cantidades bajas de ácido tánico menos de 3% y cantidades altas más de 12%, las velocidades de corrosión eran bajas, y las velocidades de corrosión más altas se obtuvieron al utilizar cantidades

medias de ácido tánico (15%). Lo mismo sucede con el esquema de pintura poliuretano, es decir, las velocidades de corrosión más altas se obtuvieron al utilizar cantidades medias de ácido tánico (12%) y las velocidades de corrosión más bajas se obtuvieron al utilizar cantidades bajas (6%) y cantidades altas (15%) de ácido tánico.

Ahora, si comparamos las velocidades de corrosión del esquema de pintura epoxica contra el esquema de pintura vinil-acrítica podemos afirmar que las menores velocidades de corrosión se encuentran en el esquema de pintura vinil-acrítica.

✦ **Sólo convertidores de óxido.**

Se utilizó el esquema de pintura convertidores de óxido como se indica en el cuadro 3.4.

El análisis de Tafel para estas probetas se muestra en las figuras 3.11 a 3.13.

| Tratamiento | Pintura | Convertidor de óxido (%w/w) |
|-------------|----------------------|--------------------------------|
| 1D | Convertidor de óxido | 3% tánico, 40% fosfórico |
| 2D | Convertidor de óxido | 9% tánico, 40% fosfórico |
| 3D | Convertidor de óxido | 12% tánico, 35% fosfórico |

Cuadro 3.4 Esquema de pintura convertidores de óxido.

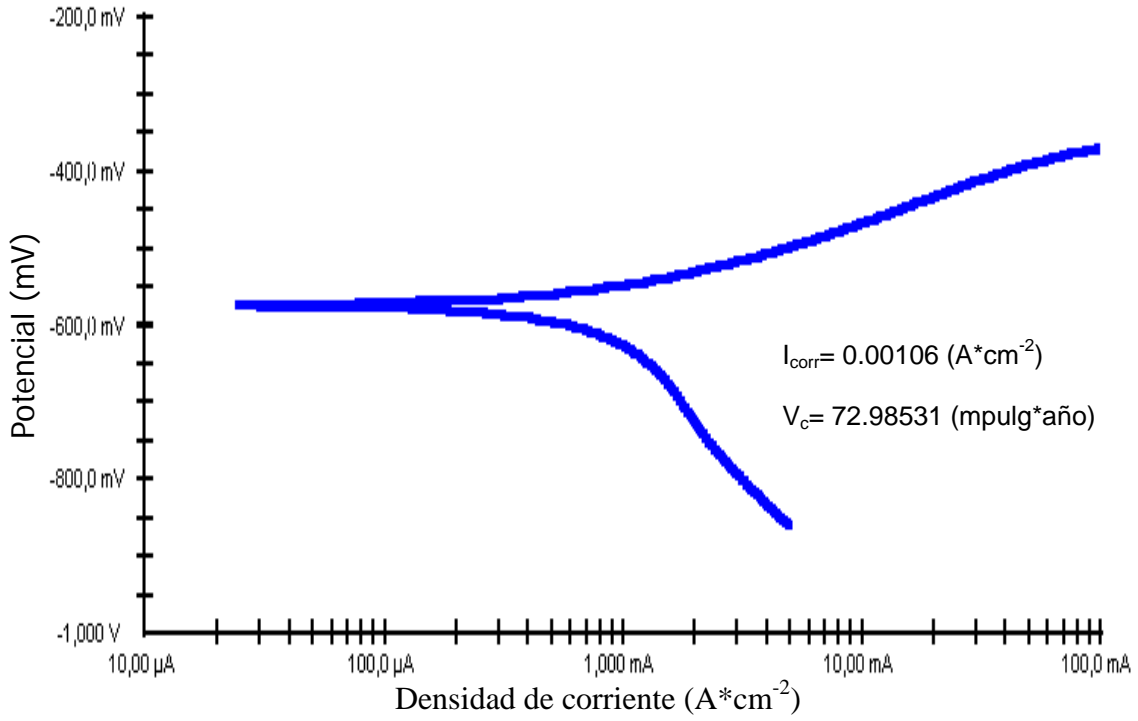


Figura 3.11 Curva Tafel para tratamiento 1D.

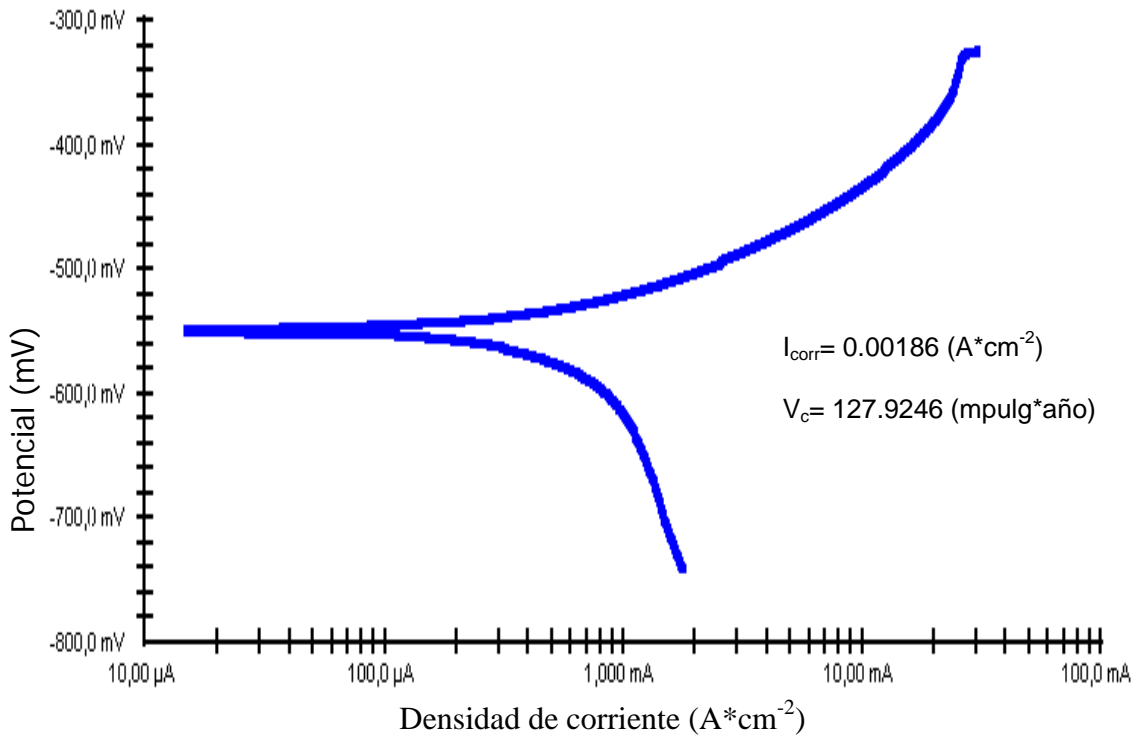


Figura 3.12 Curva Tafel para tratamiento 2D.

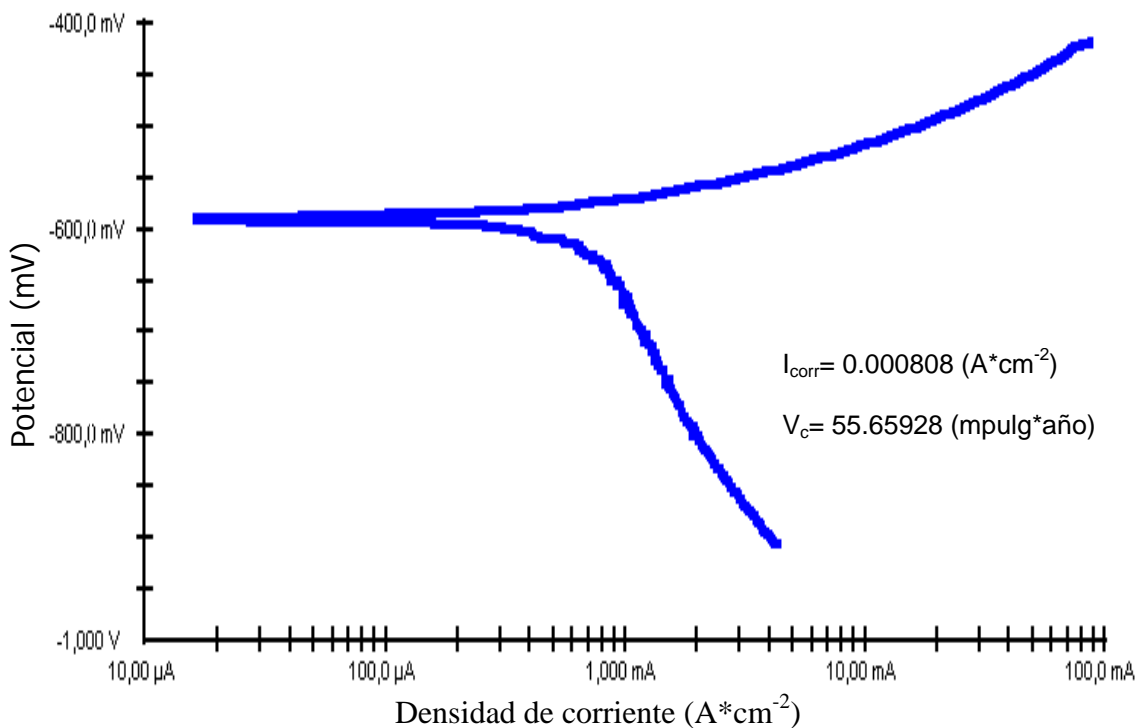


Figura 3.13 Curva Tafel para tratamiento 3D.

Como se puede observar en estas figuras, para el tratamiento 1D, la corriente de corrosión es de 0.00106 (A*cm⁻²) y la velocidad de corrosión es de 72.98531 (mpulg*año), para el tratamiento 2D, la corriente de corrosión es de 0.00186 (A*cm⁻²) y la velocidad de corrosión es de 127.9246 (mpulg*año), para el tratamiento 3D, se encontró que la corriente de corrosión es de 0.000808 (A*cm⁻²) y la velocidad de corrosión es de 55.65928 (mpulg*año).

Observamos que la velocidad de corrosión en los tratamientos presenta un comportamiento parecido al esquema de pintura anterior, es decir, la menor velocidad de corrosión esta dada por el tratamiento 3D que tiene 3% de ácido tánico y 40% de ácido fosfórico, después le sigue el tratamiento 1D que tiene 12%

de ácido tánico y 35% de ácido fosfórico, debemos tener cuidado con concentraciones intermedias, como la del tratamiento 2D que tiene 9% de ácido tánico y 40% de ácido fosfórico, ya que estas afectan la velocidad de corrosión llevándola a valores muy altos.

Como se pudo observar en los resultados obtenidos del esquema de pintura convertidores de óxido, las velocidades de corrosión son más bajas en cualquier tratamiento, que las obtenidas en la prueba Tafel aplicada a la probeta desnuda, esto nos lleva a determinar que los convertidores de óxido si están pasivando la superficie del acero 1010, pero estas velocidades de corrosión aun son altas. Por lo que concluimos que los convertidores si son eficientes y pasivan el material, pero no son suficientes, es decir, su sola aplicación aún presenta velocidades de corrosión altas por lo que se hace necesario utilizar algún tipo de pintura.

En el siguiente cuadro se presentan los valores finales medidos con el método de la extrapolación de las pendientes de Tafel: (cuadro 3.5)

| Tratamiento | | I_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$) | V_c (mpulg*año) | convertidor de óxido (%w/w) |
|----------------------------------|----|----------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Epoxica más convertidores | 1A | 0.0000392 | 2.701498 | 3% tánico, 35% fosfórico |
| | 2A | 0.000038 | 2.621761 | 6% tánico, 35% fosfórico |
| | 3A | 0.0000132 | 0.9089299 | 6% tánico, 40% fosfórico |
| Poliuretano más convertidores | 1B | 0.000273 | 18.79509 | 6% tánico, 40% fosfórico |
| | 2B | 0.000000219 | 31.48494 | 12% tánico, 40% fosfórico |
| | 3B | 0.000375 | 25.86544 | 15% tánico, 35% fosfórico |
| Vinil-acrítica más convertidores | 1C | -0.573 | 0.2148734 | 3% tánico, 40% fosfórico |
| | 2C | 0.524 | 29.42595 | 9% tánico, 40% fosfórico |
| | 3C | -0.496 | 0.5999619 | 12% tánico, 35% fosfórico |
| Sólo convertidores de óxido | 1D | 0.00106 | 72.98531 | 3% tánico, 40% fosfórico |
| | 2D | 0.00186 | 127.9246 | 9% tánico, 40% fosfórico |
| | 3D | 0.000808 | 55.65928 | 12% tánico, 35% fosfórico |

Cuadro 3.5 Valores finales medidos con el método de extrapolación de las pendientes de Tafel.

4. Conclusiones

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas por medio de las curvas de Tafel, se puede concluir que, las diversas formulaciones de convertidores de óxidos pueden modificar la resistencia a la oxidación, la velocidad de corrosión del acero 1010, llevándola a valores bajos de corrosión.

Los ácidos tánico y fosfórico al ser disueltos en proporciones diferentes en una mezcla de alcoholes isopropílico con terbutílico, mostraron sus propiedades como inhibidores de la corrosión.

El material sin ninguna protección muestra velocidades de corrosión del orden de 300 (mpulg*año). Al aplicar únicamente los convertidores de óxido, como primario las velocidades de corrosión disminuyen significativamente a valores del orden de 127 a 55 (mpulg*año), por lo que concluimos que pasivan el material pero no son suficientes, ya que la velocidad de corrosión sigue siendo alta, por lo que es necesario aplicar alguna pintura.

Es decir, los convertidores de óxido solo son tratamientos primarios que en combinación con una pintura proporcionan lo que se conoce como esquema de pintura.

Aplicando convertidores y pintura vinil-acrílica, se determino que los convertidores que contenían la composición de 40% de ácido fosfórico con 3% de ácido tánico disueltos en la mezcla 50-50 de alcohol isopropilico con terbutilico (tratamiento 1C), son las que funcionaron mejor en las probetas de acero 1010. Se concluye que para este tipo de pintura funcionan mejor los convertidores de óxido con porcentajes altos de ácido fosfórico y porcentajes bajos de ácido tánico.

Los resultados, para el esquema de pintura epoxica, mostraron que las formulaciones que contenían mayor cantidad de ácido fosfórico (40%w/w) dieron velocidades de corrosión más bajas (tratamiento 3A), que las obtenidas por las formulaciones con menor cantidad de ácido fosfórico (tratamiento 1A y 2A), lo que significa, que para este tipo de pintura, la variación de la velocidad de corrosión está influenciada por el ácido fosfórico.

Se determinó que para el esquema de pintura poliuretano los convertidores que contenían la composición de 6% de ácido tánico con 40% de ácido fosfórico disueltos en la mezcla 50-50 de alcohol isopropilico con terbutilico (tratamiento 1B), son las que funcionaron mejor en las probetas de acero 1010, lo que significa, que para este tipo de pintura, la variación de la velocidad de corrosión está influenciada por el ácido tánico.

Podemos recomendar que los especímenes de prueba, que presentan mejores resultados en las evaluaciones, son las probetas recubiertas con pintura vinil-acrítica y una formulación de 3% de ácido tánico, 40% de ácido fosfórico disueltos en la mezcla 50-50 de alcohol isopropílico con terbutílico (tratamiento 1C).

Sugerimos que para proteger acero 1010 de la corrosión se deben utilizar pinturas vinil-acríticas de preferencia con primarios que contengan 3% de ácido tánico, 40% de ácido fosfórico y una mezcla 50-50 de alcohol isopropílico con terbutílico (tratamiento 1C).

Los primarios hechos con ácido tánico y ácido fosfórico son alternativas más económicas que los primarios comerciales.

Se desprenden líneas de investigación para determinar cual sería la combinación óptima de ácido fosfórico y ácido tánico para la protección del acero 1010 contra la corrosión dependiendo de la pintura utilizada. Se debe continuar investigando la pintura vinil-acrítica a diferentes concentraciones de ácido tánico y ácido fosfórico, partiendo de los resultados obtenidos en este trabajo, para obtener superficies de respuesta que determinen la mejor formulación.

5. Índice de cuadros

Pág.

| | |
|---|-----------|
| Cuadro 1.1 Composición básica de las pinturas | 11 |
| Cuadro 1.2 Tipos de recubrimiento según su composición | 12 |
| Cuadro 1.3 Propiedades de las resinas epoxis | 16 |
| Cuadro 1.4 Clasificación de los pigmentos anticorrosivos | 21 |
| Cuadro 2.1 Relación de los materiales, soluciones y reactivos | 50 |
| Cuadro 2.2 Características del equipo utilizado. | 51 |
| Cuadro 2.3 Cálculos volumétricos | 56 |
| Cuadro 2.4 Aplicación de primarios a especímenes de prueba. | 57 |
| Cuadro 3.1 Esquema de pintura epoxica más convertidores de óxido | 69 |
| Cuadro 3.2 Esquema de pintura Poliuretano más convertidores de óxido | 72 |
| Cuadro 3.3 Esquema de pintura Vinil-acrítica más convertidores de óxido | 76 |
| Cuadro 3.4 Esquema de pintura convertidores de óxido | 79 |
| Cuadro 3.5 Valores finales medidos con el método de extrapolación de las pendientes de Tafel | 83 |

| 6. Índice de figuras | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 1.1 Grupo oxirano. | 14 |
| Figura 1.2 Obtención de una molécula de DGEBA. | 15 |
| Figura 1.3 Gráfica teórica representativa de un comportamiento activo-pasivo | 27 |
| Figura 1.4 Celda electroquímica | 31 |
| Figura 1.5 Conexión de un voltímetro electrónico de alta impedancia | 31 |
| Figura 1.6 Curva de Tafel teórica obtenida a partir de las ecuaciones de Butler-Volmer | 43 |
| Figura 2.1 Dimensiones de nuestros especímenes de prueba. | 52 |
| Figura 2.2 Probeta antes y después de la limpieza | 52 |
| Figura 2.3 Número de identificación de dos dígitos. | 58 |
| Figura 2.4 Potenciostato PCI4/300Potentiostat/Galvanostat/ZRA. (GAMRY Instruments) | 60 |
| Figura 2.5 Celda de corrosión. | 61 |
| Figura 2.6 Distancia entre el contra electrodo y el electrodo de trabajo. | 62 |
| Figura 2.7 Área del electrodo de trabajo. | 62 |
| Figura 2.8 Tubo de Luggin. | 63 |
| Figura 2.9 Electrodo de referencia | 64 |
| Figura 2.10 Electrodo auxiliar. | 64 |
| Figura 3.1 Curva Tafel para probeta testigo. | 68 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 3.2 Curva Tafel para tratamiento 1A. | 69 |
| Figura 3.3 Curva Tafel para tratamiento 2A. | 70 |
| Figura 3.4 Curva Tafel para tratamiento 3A. | 70 |
| Figura 3.5 Curva Tafel para tratamiento 1B. | 72 |
| Figura 3.6 Curva Tafel para tratamiento 2B. | 73 |
| Figura 3.7 Curva Tafel para tratamiento 3B. | 73 |
| Figura 3.8 Curva Tafel para tratamiento 1C. | 76 |
| Figura 3.9 Curva Tafel para tratamiento 2C. | 77 |
| Figura 3.10 Curva Tafel para tratamiento 3C. | 77 |
| Figura 3.11 Curva Tafel para tratamiento 1D. | 80 |
| Figura 3.12 Curva Tafel para tratamiento 2D. | 80 |
| Figura 3.13 Curva Tafel para tratamiento 3D. | 81 |

7. Bibliografía.

- [1]. Arroyave C. E., Barrero C. A., Ocampo L. M., Possible improvements in the action of some rust converters, *Corrosion Science (USA)*, June 2001, Vol. 43, no. 6, pp. 1003-1018.
- [2]. Asbeck W. K., Van Loo M. "Critical pigment volume relationships", *Ind. Eng. Chem.*, 41(1949) p. 1470.
- [3]. Bierwagen, G. P., "Critical pigment volume concentration (CPVC) as a transition point in the properties of coatings", *d. Coat. Tech.*, Vol. 64, 806 (1992) 71.
- [4]. Braunshausen, R. W., Baltrus, Dr. R. A., de Bolt, L. "A review of methods of CPVC determination", *d. Coat. Tech*, 64, 810 (1992) 51.
- [5]. D. M. Drazi and V. Vascic The inflection point on the polarization curve and its use in corrosion rate measurements Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, P.O. Box 494, 11001, Belgrade, Yugoslavia. Received 22 October 1984. Available online 17 April 2003.
- [6]. Dr. Bernhard Wesslin, Ormecon Chemic GmbH & C. KG, Ammersbek. Scientific Engineering of Anti-Corrosion Coating Systems based on Organic Metls (Polyanieline).
- [7]. F. Mansfeld, Laboratory studies of atmospheric corrosion—I. Weight loss and electrochemical measurements, Rockwell International Science Center, Thousand Oaks, CA 91360, U.S.A.

Received 20 April 1979; revised 21 July 1979. Available online 6 May 2003.

- [8]. G.W. Walter Critical analysis of some electrochemical techniques including polarization resistance, for the study of zinc coating performance in near neutral chloride solutions Corporate Research and Technology, John Lysaght (Australia) Limited, Newcastle, N.S.W., Australia. Received 22 May 1974. Available online 8 September 2005.
- [9]. Galvan J. C., Feliu S. Jr., Simancas J., Morcillo M., Bastidas J. M., Almeida and Feliu S., Effect of treatment with tannic, galic and phosphoric acids an the electrochemical behavior of rusted steel., *Electrochemical Acta* 1983, 37 p.
- [10]. Gonzalez M. I., Becquer C., Gourriel M., Chelating Action of tanines on iron oxides, *Rev. Cuba. Quim.* 1987, Vol. 3, pp. 34-40.
- [11]. Gowri S., Balakrishnan K., "The effect of the PVC / CPVC ratio on the corrosion resistance properties of organic coatings", *Prog. Org. Coat.*, 23 (1994) 363.
- [12]. Grohens, Y., George, B. Touyeras, F. *Polymer testing* 16 (1997) p. 417.
- [13]. Iwanow J., Kuznetsov Y. U. I., Setkowicz K., 14 Corrosion inhibitors in rust converters containing Mimosa and Oak tannins, *Academy of sciences of the USSR* 1991.

- [14]. M. Morcillo, S. Feliu, J. Simancas, J. M. Bastidas, J. C. Galvan, S. Feliu, Jr. and E. M. Almeida. (1992). Corrosion of rusted steel in aqueous solutions of tannic acid Corros. NACE 48 12p. 1032.
- [15]. Matamala, w. Smelter et al, (200). Comparison of steel anticorrosivo protection formulated with natural tannis extracted from acacia and from pine bark. Corrosion Science. 42 p. 1351.
- [16]. Meath, A. R., Handbook of adhesives. Van Nostrand Reinold, New York (1990) p. 347.
- [17]. Norma ASTM G 102-89
- [18]. Norma UNE-EN 971-1
- [19]. Norma SIS 05 59 00
- [20]. Otero Huerta Enrique, Corrosión y degradación de materiales. 14p.
- [21]. Rahim A. Abdul, Rocca E., Steinmetz J., Adnan R., Kassim M. J., Mangrove taninis as corrosion inhibitors in acidic medium- Study of flavanoid monomers, EUROCORR 2004: Long Term prediction & Modelling of corrosion, Nice; France 2004, 12-16 p.
- [22]. Rahim A. Abdul, Rocca E., Steinmetz J., Adnan R., Kassim M. J., Mangrove taninis as corrosion inhibitors in acidic medium- Study of flavanoid monomers, EUROCORR 2004: Long Term prediction & Modelling of corrosion, Nice; France 2004, 12-16 p.
- [23]. Reidar Tunold and Aasmund Broli, Anodic and cathodic behavior of tin in acidic sulphate solutions, The University of Trondheim, Norwegian

Institute of Technology, Department of Industrial Electrochemistry, 7034, Trondheim—NTH, Norway, Received 16 October 1972. Available online 27 July 2004.

[24]. Shechter, L., Wynstra, J., Kurkjy, R. P., *Ind. Eng. Chem.*, 48 (1956) p. 81.

[25]. Szauer T., Bordzilowski J., Brandt A., New alternatives to painting on rust, *Constr. Build. Mater.* Mar. 1990, Vol. 4, no. 1, pp. 47-48.

[26]. T. Valand and G. Nilsson, The electrochemical behavior of Al in Na-acetate buffers, Forsvarets Forskninginstitutt, Norwegian Defense Research Establishment, P. O. Box 25-N-2007, Kjeller, Norway Received 30 September 1975; Revised 24 January 1976. Available online 9 September 2004.

[27]. W. J. Lorenz, Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, University of Karlsruhe, W. Germany Rockwell International Science Center, Thousand Oaks, California, U.S.A. Available online 25 April 2003.

Wicks, Z. W., "Corrosion protection by coatings", Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia, PA, 1987.