

107
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"EVALUACION DE PIGMENTOS ANTICORROSIVOS
EMPLEADOS EN PINTURAS MEDIANTE TECNICAS
ELECTROQUIMICAS DE CORRIENTE ALTERNA"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
RODRIGO MORALES CUETO



MEXICO, D. F.

1997.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

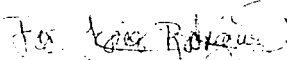
Jurado asignado:

Presidente	Prof. Castro Acuña Carlos Mauricio
Vocal	Prof. Ramos Mejía Aurora de los Angeles
Secretario	Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier
1er. suplente	Prof. Rodríguez Rivera Carlos
2do. suplente	Prof. González Sánchez Jorge Antonio

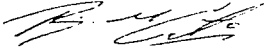
Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión, L-211 Edificio "D", Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema:


Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Sustentante:


Rodrigo Morales Cueto

DEDICATORIAS

A MIS PADRES, POR DARME LAS BASES DE LO QUE SOY.

**A MIS HERMANOS, 7 MUNDOS DISTINTOS PARA VIAJAR Y
REGRESAR EN ÓRBITAS EXCÉNTRICAS SABRIENDO QUE LO
DISTINTO NUNCA HA SIDO TAN BONITO.**

**A MIS COMPAÑEROS DE CARRERA Y FACULTAD, POR QUE ME
HAN ENSEÑADO CON HECHOS LA SOLIDARIDAD.**

**A MIS MAESTROS DE LOS QUE PUDE CONSTATAR SU AMOR Y
DEDICACIÓN PARA MI APRENDIZAJE.**

Resumen

En el presente trabajo se aplican dos métodos electroquímicos de corriente alterna y directa para el estudio de tres inhibidores de corrosión de reciente aparición en el mercado. La técnica de corriente alterna es conocida como espectroscopia de impedancia electroquímica o "electrochemical impedance spectroscopy" (EIS) en inglés. El método de corriente directa es extrapolación de tafel mediante polarización. Los inhibidores probados son de conocida baja toxicidad, y recientemente usados para la formulación de pinturas en sustitución de pigmentos con cromo o plomo.

El experimento consiste en someter una placa desnuda de acero 1018 a solución acuosa de 3% en peso de cloruros de NaCl con presencia de inhibidores a la saturación. Se observa su comportamiento al aplicarse polarización de 300mV positivos y negativos. Finalmente se aplica la espectroscopia de bajo campo de impedancia electroquímica por cinco días de exposición para seleccionar al mejor inhibidor de acuerdo a los resultados.

ÍNDICE

Índice	i
Introducción	iii
Objetivos	v
Capítulo 1	
Marco Teórico	
1.1 Definición de Corrosión	1
1.1.1 Clasificación de Tipos de Corrosión	2
1.2 Métodos para Prevenir la Corrosión	4
1.2.1 Protección Catódica y Anódica	6
1.2.2 Recubrimientos Protectores	6
1.2.2.1 Recubrimientos Inorgánicos	7
1.2.2.2 Recubrimientos Orgánicos	7
1.2.3 Inhibidores de Corrosión	8
1.3 Medición de la Corrosión	10
1.3.1 Pérdida de Peso	10
1.3.2 Extrapolación de Tafel	11
1.3.3 Resistencia a la Polarización (Rp)	17
1.3.4 Análisis de Frecuencia de Impedancia Electroquímica	19
Capítulo 2	
Desarrollo Experimental	
2.0 Introducción	24
2.1 Descripción de los Inhibidores	24
2.2 Extrapolación de Tafel	25
2.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	26
Capítulo 3	
Presentación de Resultados	
3.1 Extrapolación de Tafel	28
3.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	34

Capítulo 4	
Discusión y Análisis de Resultados	
4.1 Curvas de Tafel	43
4.2 Análisis de Impedancia Electroquímica	44
4.2.1 Comparación de Resultados Finales	45
Conclusiones	50
Bibliografía	51

Introducción

Desde el inicio de las civilizaciones que hoy nos maravillan tales como la romana o griega, china o mongola, el dominio de las técnicas de extracción y manejo de los minerales, y el desarrollo posterior en la elaboración de objetos y utensilios de metal, fueron factores de peso para que su cultura fuera respetada y su influencia abarcara grandes extensiones. El conocimiento de las aleaciones estableció nuevas fronteras en la tecnología antigua. El bronce fue el aliado más noble de los asirios en sus actividades bélicas. Con sólo 250 hombres Hernán Cortés doblegó el ímpetu guerrero de los aztecas. La gran Tenochtitlan cayó frente a su desconocimiento del hierro y del acero toledano.

Al correr el tiempo llegó su turno en la historia a la revolución industrial. La civilización occidental tuvo a la manipulación de los metales como su más importante aliado para la fabricación de sus máquinas.

En pleno siglo veinte, siglo de gran desarrollo económico, el uso de accesorios metálicos se convirtió en la gran palanca que impulsó el desarrollo de la fabricación de armas más poderosas y destructivas, así como la construcción de obras civiles de gran envergadura.

En la industria y en cualquier obra civil los objetos fabricados de metales o cualquier tipo de aleación, acero por ejemplo, han tenido el gran inconveniente de su deterioro irreversible cuando se ven expuestos al medio ambiente. Estos tienden a oxidarse formando compuestos más estables en la naturaleza perdiendo su resistencia mecánica necesaria para cumplir su función.

El fenómeno anterior es conocido con el nombre de corrosión, del latín "corrodere" que significa roer hasta dismutir a polvo. El verbo corroer significa minar y consumir.

Los costos derivados por el efecto de la corrosión alcanzan el 5 % del producto interno bruto de E.U.A. (3). Como el fenómeno es electroquímico las soluciones propuestas generalmente tienen un fundamento electroquímico. Se espera que los costos anuales se establezcan en 200 mil millones de dólares(3). El remedio para controlar el deterioro de los metales no rebasa el 10 % del costo si ninguna acción se llevara a cabo(6).

Existen varios métodos preventivos de la corrosión tal como el ánodo de sacrificio, sin embargo los recubrimientos tales como las pinturas siguen siendo por mucho las protecciones más recurridas a nivel mundial.

Las pinturas se han desarrollado bajo la misión de proteger la superficie que cubren contra el medio ambiente preservando las características físicas y químicas de ésta. En el caso de las superficies metálicas se han usado metales pesados como agentes inhibidores de corrosión en los últimos años. Los elementos como el cromo o el plomo son considerados de alta peligrosidad por sus efectos dañinos en la salud y en el medio ambiente.

La necesidad de disponer de pinturas menos agresivas al ambiente se manifestó al salir al mercado pinturas de nueva generación a base de fosfatos, boratos y sílicas. Sin embargo los métodos que las industrias mexicana y mundial han usado para probar su efectividad son muy poco ortodoxos. Un ejemplo es la cámara de niebla salina en donde una placa previamente pintada es sometida a un ambiente adverso a base de una solución de cloruros. La placa entonces sufre corrosión debajo de la capa aplicada y se observan las ampollas formadas para elegir a la menos propensa a sufrir ataques. Huelga decir la falta de objetividad en semejantes pruebas dado que la calificación de las ampollas es subjetiva dado el juicio personal del experimentador.

En el presente trabajo se ha sometido una superficie de acero a la acción de iones cloruro en solución con la presencia de tres inhibidores. Las técnicas usadas son el análisis de espectro de impedancia, la cual se ha venido haciendo con mucha frecuencia en los años recientes, y la técnica de extrapolación de Tafel. Los resultados esperados son pasivación en la superficie así como una capa resistiva fomentada por la presencia de los inhibidores, de tal forma que la prueba que presente mayores valores de resistividad es la de mejor desempeño anticorrosivo.

Finalmente se comparan los resultados con la escasa literatura en pruebas electroquímicas a esta clase de inhibidores empleados en pinturas en solución acuosa.

Objetivos

- **Objetivos Generales:**

Evaluar en solución acuosa pigmentos inhibidores empleados en pinturas como alternativa frente a la cámara de niebla salina.

Mostrar la efectividad de tres pigmentos inhibidores de corrosión empleados en pinturas.

- **Objetivos particulares:**

Aplicar dos técnicas electroquímicas para la medición de parámetros involucrados en el proceso de corrosión.

Comparar los resultados obtenidos con la literatura disponible.

Concluir sobre el método propuesto.

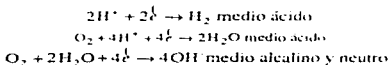
CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

1.1 Definición de corrosión.

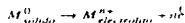
Se entiende por corrosión al proceso electroquímico en donde un material es oxidado espontáneamente frente a un medio agresivo formando un compuesto más estable en la naturaleza. En la industria se tienen pérdidas por más del 25% del costo del material originalmente adquirido por problemas de corrosión y un 10% del material afectado es perdido irreversiblemente. (1)

La corrosión es un fenómeno electroquímico de tal forma que se lleva a cabo por el intercambio directo de electrones favorecido por un potencial eléctrico. Para que ocurra este proceso son necesarias cuatro condiciones (Fig 1.1.1):

1. Un cátodo: Donde se llevará a cabo las reacciones de reducción por la disponibilidad de cargas negativas en la superficie del electrodo. Las reacciones catódicas más comunes son:



2. Un ánodo: Donde ocurren las reacciones de oxidación como la corrosión y disolución del metal y donde se liberan los electrones hacia el circuito externo como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito. Las oxidaciones acuosas se representan por la reacción anódica del metal:



3. Una solución electrolítica: Entre las dos fases sólidas debe existir una fase que permita el libre movimiento de los iones y por ende de la corriente eléctrica.

4. Un medio conductor externo: El ánodo y el cátodo deben estar conectados directamente por medio de un conductor eléctrico para intercambiar electrones.

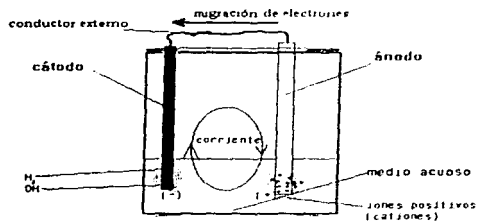


Figura 1.1.1 Celda de Corrosión

Una vez cumplidos los elementos anteriores se lleva a cabo la corrosión. Al cátodo y al ánodo se les conoce como electrodos. La diferencia de potencial entre éstos, da lugar a una migración de electrones que circulan del ánodo al cátodo; por convención, opuesta a la dirección de la corriente. Los electrones arriban al cátodo y efectúan una reducción. Por otra parte, el ánodo que liberó electrones se oxida formando iones positivos que se disuelven en el medio electrolítico para combinarse con iones de carga opuesta y formar diversas sales mucho más estables que el metal original.

1.1.1 Clasificación de Tipos de Corrosión

Para su estudio, la corrosión se ha dividido en nueve clases de acuerdo a su ataque: corrosión uniforme, corrosión por par galvánico, corrosión intergranular, corrosión por esfuerzo, corrosión por lixiviación selectiva, corrosión filiforme, corrosión por picaduras, corrosión por hendiduras y corrosión por erosión(3). Un 35% de la corrosión ocurre por ataque uniforme mientras que el resto, 65 a 75 % ocurre por ataque intergranular, fatiga, erosión, picaduras y hendiduras (4). A continuación se da una breve descripción de cada una de ellas:

1. Ataque uniforme. Es la forma más conocida de la corrosión. Se observa en tanques o placas de acero abandonadas sin protección al medio ambiente. El grado de avance de este tipo de corrosión es fácilmente medible para establecer la vida útil de los equipos en la industria.

2. Celda galvánica. Esta clase de corrosión ocurre por la diferencia de potencial entre dos metales sumergidos en una misma solución electrolítica y al encontrarse en contacto directo, fluye una

corriente eléctrica para producir las reacciones de óxido reducción. El metal de menor resistencia incrementa su desgaste mientras que el de mayor lo disminuye de manera que el primero se comporta como ánodo y el segundo como cátodo. Un ejemplo es el acoplamiento de accesorios de bronce en acero en donde el acero se deteriora rápidamente mientras el bronce permanece intacto.

3. En grietas. Este tipo de corrosión se da cuando la solución electrolítica se ve atrapada o queda de alguna forma en contacto directo con el metal. En este caso se tiene la corrosión tanto en un mal vaciado de tanques quedando residuos líquidos en el fondo como también en ciertos compartimentos de válvulas y juntas de tubería donde el líquido se estanca. Para que el sitio del metal se desarrolle como de corrosión en grietas debe de ser lo suficientemente amplio para permitir la entrada de líquido pero también estrecho para tener una zona con escaso movimiento. Una vez que este tipo de corrosión se da, su rapidez aumenta hasta producir daños muy severos al metal.

4. Filiforme. La corrosión filiforme es un caso especial de corrosión en grietas. En todos los casos se da debajo de la superficie protectora del metal por lo que se conoce también como corrosión bajo película. El ataque al metal ocurre únicamente sobre su superficie no dañando su estructura profunda aunque sí mucho su apariencia. Los metales que se ven afectados son el acero, el magnesio y el aluminio recubierto por estaño, plata, oro, fosfatos y lacas. Muchas de estos materiales se utilizan para empaque de productos enlatados por lo que su apariencia afecta mucho su valor. Si el metal se haya a una humedad mayor al 60% la probabilidad de tener problemas de este tipo es mayor.

5. Picaduras. Este tipo de ataque al metal produce pérdidas de material en sitios bien definidos produciendo orificios que pueden resultar en la falla mecánica de una estructura sin aparente deterioro. La corrosión por picaduras perfora la sección de metal desarrollándose preferentemente en secciones metálicas horizontales y proliferando hacia abajo, es decir, siguiendo la línea de fuerza de la gravedad. Para que se lleve a cabo debe de haber una primera penetración del electrolito al metal. Una vez abierta la primera picadura la velocidad de disolución del metal aumenta rápidamente desarrollándose una corrosión intensa.

6. Intergranular. En algunas aleaciones los sitios intergranulares son más reactivos que el resto de la estructura quedando más expuestos a la corrosión. El ataque se produce adyacente al grano debilitando la estructura de la aleación. Este problema se debe a impurezas dentro de la estructura o también se da en los lugares donde hay alta o baja concentración de elementos minoritarios en la aleación produciéndose en ese lugar el ataque. Los aceros inoxidables

austeníticos son susceptibles de corrosión en ambientes donde usualmente no lo son cuando se les calienta en el rango de temperaturas de 950 a 1450 °F.

7. Lixiviación Selectiva. Dentro de las aleaciones algunas veces se da el arrastre por una solución electrolítica de algunos elementos específicos provocando la desintegración de la estructura. La dezincificación es la más conocida en las diferentes aleaciones de bronce, aunque también se conoce la decobaltación o la dealuminación entre otras. El ataque es localizado formando sitios bien definidos de color oscuro donde se ha perdido el metal lixiviado. La corrosión puede remediarse si se baja el contenido del elemento lixiviado dentro de la composición de la aleación o bien, cambiando de aleación.

8. Erosión. Este tipo de corrosión ocurre en los equipos que contienen líquidos, gases o sólidos que se hallan en movimiento. Las tuberías y las bombas son los equipos más afectados junto con las válvulas y accesorios. La corrosión por erosión se caracteriza por desgastar el metal con una dirección fija en forma de olas, círculos y pequeñas horadaciones. Muchas veces se calcula la vida de un equipo y sucede que dura menos de lo calculado por no considerar este tipo de corrosión. Tanto la destrucción de los álabes de las bombas por cavitación como la de remaches en juntas sujetas a vibración suceden precisamente por erosión.

9. Esfuerzo. La corrosión por fatiga o esfuerzo se da en metales sujetos a tensión o compresión continua frente a un medio agresivo. Las variables más importantes a considerar son la composición del electrolito, la composición del metal, la temperatura, el esfuerzo y la estructura del metal. La fractura de los materiales puede ocurrir sin aparente deterioro. Cada metal y aleación tiene un umbral mínimo de esfuerzo para presentar corrosión por fatiga. El ejemplo más conocido de corrosión por fatiga es la cuarteadura cáustica del acero. El término anterior es empírico y obsoleto pero hace énfasis en el medio ambiente donde se lleva a cabo. El siglo pasado ocurrían explosiones de las calderas de las locomotoras a vapor debido a pequeñas cuarteaduras en los hoyos de los remaches de estas. Los hoyos habían sido trabajados en frío durante el remachado y los residuos hallados junto a estas áreas eran cáusticos, hidróxido de sodio como compuesto mayoritario. La acción de problemas conocidos en metalurgia como fatiga o falla por tensión aunados a la corrosión en pequeñas cuarteaduras producen estos desastrosos resultados.

1.2 Métodos para Prevenir la Corrosión

Como se mencionó en la introducción, las pérdidas por la degradación natural de los metales representan de 4 a 5 % del PIB de países industrializados como Alemania, Japón y EEUU(1). Por

ello se han desarrollado varias técnicas para controlar la corrosión. Antes de hablar de ellas se explicará la forma en que un metal se comporta frente al ambiente y su protección natural.

Electroquímicamente, la forma en que un metal se protege puede ser de dos tipos, pasivación o polarización. La polarización es el retardamiento de las reacciones electroquímicas durante la corrosión y se divide en tres diferentes tipos, polarización por activación, polarización por concentración y polarización óhmica. La primera se refiere al proceso electroquímico controlado por el paso químico interfacial metal-electrolito en donde las especies deben ser primeramente adsorbidas en el sustrato antes de proceder al intercambio electrónico que resulta en la reducción y oxidación de las especies presentes respectivas. Finalmente los productos se separan del sustrato para volver al seno del electrolito. El paso lento es el primero en donde los agentes oxidantes reductores se fijan en la superficie. La segunda, polarización por concentración, ocurre cuando la reacción está controlada por la difusión de especies en el electrolito, al cual se le dificulta llegar al sustrato por, precisamente, una escasa concentración en la solución. La diferencia esencial es que en la polarización por activación el paso lento se encuentra en la superficie mientras que en la polarización por concentración éste ocurre por la solución en sí. Durante la polarización óhmica un aislante evita la transferencia de carga para que la reacción ocurra. Como puede verse en las soluciones con altas concentraciones se favorecerá a la polarización por activación (p.ej. ácidos concentrados) y en las soluciones de baja concentración predominará la polarización por concentración (p.ej. ácidos diluidos, aguas saladas aeradas). (4)

La pasivación de los metales se conoce desde los tiempos de Michael Faraday (3). Ésta sucede en algunos metales y aleaciones donde se tiene una baja reactividad frente a un medio particular, comportándose como metales nobles. Afortunadamente los metales más usados en ingeniería tienen esta propiedad, hierro, níquel, titanio, cromo y sus aleaciones. En condiciones limitadas el torio, cinc, uranio, cadmio y estaño muestran pasivación.

La pasivación se observa cuando se somete al metal o aleación a un potencial anódico en donde su corrosión aumentará hasta un umbral donde terminará su comportamiento activo e iniciará el pasivo el cual se caracteriza por bajar la velocidad de corrosión conforme aumenta el potencial anódico. La baja de actividad usualmente es del orden de 10^3 a 10^6 (3). Durante la fase pasiva el metal se mantiene al mínimo de actividad hasta un potencial que provoca de nueva cuenta su actividad. En este momento alcanza el estado transpasivo y el incremento de la corrosión conforme al del potencial es similar al del estado activo es decir, exponencial en escala cartesiana.

Resumiendo, la pasivación se utiliza en ambientes oxidantes de moderados a fuertes pero no en extremo para evitar llegar al estado transpasivo. La pasivación se utiliza mucho para la investigación de métodos de control y predicción de la corrosión. (6)

1.2.1 Protección Anódica y Catódica

Desde el siglo dieciocho se ha practicado por simple empirismo la protección catódica (5). Este método se utiliza mucho en tuberías enterradas, barcos y plataformas petroleras todos ellos en donde se tiene expuesto al metal a un medio agresivo imposible de evitar por el tipo de uso (5). Se trata de conectar al metal que se quiere proteger otro metal menos resistente a la corrosión para formar una celda galvánica donde el metal actúa como cátodo y el electrodo adicional como ánodo, el cual se destruirá por lo que se conoce como ánodo de sacrificio. En los EEUU se destinan más de 10 millones de libras de magnesio para la construcción de estos ánodos (6). En algunos casos no se utilizan ánodos de sacrificio sino corriente directa impresa por medio de una fuente de poder. El tipo de protección queda supeditado por las características del medio.

La protección anódica, a diferencia del método anterior, es relativamente nueva pues data de los años cincuenta (5) después de conocerse mejor la cinética electroquímica. Se trata de producir una película protectora sobre la superficie del metal por la aplicación de una corriente externa anódica que, contra lo que se esperaría, no produce un incremento en la disolución del metal ni un decremento en las reacciones catódicas para metales con transiciones pasivas-activas como níquel, hierro, cromo, titanio y sus aleaciones. Para mantener en el rango de potencial a la estructura protegida, es necesario el uso de un potencióstato (para controlar la corriente anódica) y de un electrodo de referencia (para medir el potencial de la celda). Por lo tanto, el potencióstato tiene tres terminales una se conecta a la estructura, otra a un cátodo auxiliar y la restante al electrodo de referencia.

1.2.3 Recubrimientos protectores

La forma más conocida de protección contra la corrosión es el empleo de recubrimientos. Para su estudio se dividen en dos, inorgánicos y orgánicos.

1.2.3.1 Recubrimientos Inorgánicos

El uso de recubrimientos delgados a base de metales o compuestos inorgánicos puede alargar por mucho la vida de un equipo. Los recubrimientos metálicos se aplican mediante galvanoplastia (Ni, Zn, Cd, Sn, Cr), en caliente con metal fundido (Zn,Al), o por pistola atomizadora (Zn, Al, Sn, Pb). El acoplamiento de una delgada hoja de metal a la lámina que se quiere proteger es otra forma de recubrimiento metálico, por ejemplo una aleación de níquel sobre una lámina de acero. La técnica de deposición por vapor se realiza mediante el uso de una cámara al vacío donde se calienta metal por medio de resistencias eléctricas para vaporizarlo y permitiendo que se deposite en el elemento a proteger que se encuentra dentro de la cámara. Por su alto costo, la técnica anterior únicamente se utiliza en secciones de misiles, cohetes o partes metálicas sujetas a un gran esfuerzo.(5)

La última forma más importante para la aplicación de estos recubrimientos metálicos es por reacción química mediante la corrosión de la superficie del metal para producir una película dura y fija en ésta evitando su exposición al medio. El proceso más conocido es el anodizado del aluminio donde en la superficie se forma una película de Al_2O_3 . Otra aplicación muy recurrida el cromado (empleando ácido crómico y dicromatos).

1.2.3.2 Recubrimientos Orgánicos

Estos recubrimientos son películas delgadas (comparadas al grosor del metal) de material orgánico que evitan el contacto del medio con el sustrato. En este rubro se pueden mencionar a las pinturas, barnices, lacas y resinas. Indudablemente es la forma de protección que más toneladas de acero protege a nivel mundial. En los EEUU más de \$2.000.000.000 USD se gastan cada año(3) para la protección contra el deterioro ambiental de bienes metálicos. Las grasas, aceites, ceras y celulosas se emplean como protección provisional de láminas y productos metálicos durante su transporte.

Estos recubrimientos se dividen por el monómero que forma la matriz polimérica. Pueden ser elastómeros (neopreno, butadieno-estireno), termofijos (silicones, poliuretanos, polihésteres, resinas fenólicas, resinas epóxicas) o termoplásticos (acrílicos, polietilenos, PVC, vinílicos). La selección del recubrimiento se lleva a cabo por tres principales criterios: preparación de la superficie, selección del recubrimiento base y la selección del recubrimiento de terminado. (3)

La preparación de la superficie consiste en limpiar la superficie de cualquier impureza como polvo, suciedad, grasa, restos de crayón o soldadura, y después preparar la superficie con materiales abrasivos para obtener una rugosidad que permita una buena adherencia del recubrimiento. Los recubrimientos primarios pueden llevar consigo agentes inhibidores de corrosión como cromatos o polvo de cinc para dar mayor efectividad a la barrera. El recubrimiento debe de mantenerse muy húmedo durante su aplicación para sellar todas las imperfecciones de la superficie evitando la corrosión por picaduras o por cuarteaduras, pero también debe de secar pronto para evitar su contaminación especialmente en caso de trabajar a cielo abierto. La selección del recubrimiento de acabado es importante. El uso de pinturas baratas no se justifica ya que el mayor costo radica en la aplicación de ésta. El grosor de la película aplicada debe de cubrir la totalidad de la superficie, además de que deben de darse varias "manos" o capas de pintura pues la acción del medio la desgasta.(10)

1.2.3 Inhibidores de corrosión

Los inhibidores son sustancias químicas que por su acción retardan la cinética de la corrosión mediante su intervención entre soluciones agresivas y el metal. Su objetivo es formar una película en los electrodos de la pila de corrosión con el objeto de polarizarla.

Por su forma de proteger, se clasifican en dos:

1. Protectores anódicos : hidróxido sódico, carbonato, silicato, y borato de sodio, algunos fosfatos, cromato sódico benzoato de sodio y nitritos.
2. Protectores catódicos : sulfato de cinc, sulfato de magnesio, bicarbonato de calcio.

Se cree que los inhibidores anteriores actúan por medio de una fisorción (cargas electrostáticas) o quimisorción (enlaces químicos) del inhibidor con la superficie metálica(6). El inhibidor reduce la velocidad de corrosión retardando la disolución del metal y acelerando la reacción catódica. Los inhibidores se clasifican en pasivantes, orgánicos o por precipitación.

Generalmente se utilizan mezclas de inhibidores catódicos y anódicos para darles un efecto sinérgico de forma tal que el primero disminuye la velocidad global de la corrosión permitiendo que el segundo actúe al sitio anódico a sellar la salida de iones con una concentración menor que si actuara solo.

Los inhibidores pasivantes son sustancias químicas oxidantes como cromatos, nitrilos y otras como fosfato de sodio (Na_2PO_4) o borato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Estas sustancias favorecen la adsorción en la superficie metálica del oxígeno disuelto. Los inhibidores pasivantes son los más utilizados y los más efectivos. Se usan disueltos en el agua de enfriamiento en la industria. Sus limitaciones son su alta toxicidad y las regulaciones en materia ambiental que prohíben su uso en algunos países. El cromo hexavalente debe reducirse a tres antes de desecharse pues es un residuo peligroso. En circuitos de refrigeración se utiliza ampliamente el bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) mezclado en aceites sulfonados para producir un recubrimiento aceitoso inhibitor ya que, a diferencia del cromo, no reacciona con los compuestos orgánicos que generalmente se utilizan como fluidos térmicos. Asimismo, los nitrilos se utilizan en sistemas anticongelantes de agua por su inactividad frente a los alcoholes y al etilenglicol, aunque no se recomienda su empleo en sistemas de enfriamiento por la proliferación de bacterias que destruyen el equipo. Los inhibidores que actúan en soluciones ácidas no funcionan en soluciones neutras o cercanas a ella. En este caso se tienen los aniones inorgánicos tales como polisulfatos, silicatos, boratos y fosfatos. Estos inhibidores deben utilizarse en cantidades suficientes ya que una cantidad mínima a la requerida provoca corrosión localizada. (4)

Los inhibidores orgánicos son muy variados y capaces de dar protección en una gran gama de ambientes. Estos compuestos forman una capa de recubrimiento adsorbiéndose en la superficie metálica que impide la disolución de los iones metálicos en el electrolito. Una variable importante es la concentración del inhibidor pues ésta está en relación directa al área recubierta. Las concentraciones son típicas para cada inhibidor y para cada medio, por ejemplo una concentración de 0.05% en peso de benzoato de sodio o 0.5% en peso de etil octanol, es efectiva en agua con pH de 7.5, y 17 ppm de cloruro de sodio. El fosfato de etanolamina se usa en etilenglicol como inhibidor en sistemas de enfriamiento con agua. En soluciones alcalinas se utilizan los inhibidores orgánicos sobre cualquier otro tipo. Todos los metales que son sujetos a corrosión cáustica se pueden proteger con compuestos como taninas, gelatinas, saponinas, tioureas, fenoles y naftoles sustituidos. (5).

Por último, los inhibidores por precipitación consisten en productos que, como su nombre indica, precipitan en la superficie que se va a proteger formándose sobre ella una capa sólida. El agua dura, con alta concentración en iones Mg^{++} y Ca^{++} , es menos corrosiva que el agua blanda, pues en el primer caso los iones tienden a precipitarse sobre la superficie, formando una capa protectora, aunque también incrustaciones. El polifosfato de sodio en una concentración del 10 al 100 ppm, ajustando el pH del agua a 5 o 6, causan la precipitación de los iones anteriores en forma de ortofosfatos que dan mejor resultado. A veces se añaden sales de cinc para mejorar la inhibición.

En los medios ácidos en donde el óxido protector del metal se disuelve se utilizan inhibidores de adsorción específica de composición orgánica. Al ser éstos inhibidores de alta selectividad llegan a ser afectados por la temperatura, velocidad del medio (en el caso de tuberías) e impurezas presentes en la superficie del metal por lo que deben estudiarse estos factores antes de su selección.

1.3 Medición de la Corrosión

La unidad aceptada universalmente para medir la corrosión son los "mpy" o milipulgadas por año que se refieren a la pérdida uniforme de material durante un año. Actualmente la industria mundial en general y mexicana en particular lleva a cabo la prueba de placas protegidas con recubrimientos dentro de una cámara con electrolitos agresivos y promotores de corrosión como forma convencional de evaluación de recubrimientos nuevos. Este método se le conoce como cámara de niebla salina. A pesar de ser de gran uso, la técnica no arroja medidas de la velocidad a la que el metal decae a su forma más estable e incluso llega a ser muy ambigua. Durante el último siglo se han generalizado algunas técnicas que ha continuación se describen brevemente.

1.3.1 Pérdida de Peso

Sin lugar a dudas la técnica de pérdida de peso es la más antigua forma de medición de la corrosión. La técnica consiste en exponer una placa del metal sujeto a prueba a un medio agresivo(9). La placa es pesada al inicio y al final de la exposición para conocer la pérdida de peso de la prueba, la cual está en relación directa a la velocidad de corrosión. Para el hierro se utiliza la expresión siguiente:

$$\left(\frac{gFe}{hr} \right) \left(\frac{10m^3Fe}{7.8gFe} \right) \frac{1}{Area(cm^2)} = \frac{\text{cm de penetración}}{hr}$$

A partir de esta expresión se empezaron a utilizar las unidades de penetración de ataque uniforme, la cual no toma en cuenta la corrosión localizada que provoca gran deterioro con escasa pérdida de material, como la corrosión por picaduras (5). Así, por corrosión uniforme se tendrá un mayor tiempo de vida teórico que en la realidad.

Las desventajas del método son:

1. La prueba es destructiva.
2. No proporciona idea sobre el mecanismo de corrosión.
3. Depende de la sensibilidad de la balanza.
4. Los valores son promedio.

1.3.2 Extrapolación de Tafel

Para comprender el método de extrapolación de Tafel es menester repasar algunos conceptos básicos de electroquímica que a continuación se describen.

La teoría del potencial mixto se propuso por Wagner y Traud en 1938,(9) la cual postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales en distintos sitios del mismo electrodo. Contrario a lo anteriormente propuesto, se postuló que las reacciones anódicas y catódicas sucedían en cualquier lugar del electrodo variando con una distribución estadística de posición y tiempo.(9)

Para las dos reacciones electroquímicas de oxidación y reducción,

$$\begin{aligned} \text{Red}_1 &\xrightarrow{1a} \text{Ox}_1 + n_1 e^- \\ \text{Ox}_2 + n_2 e^- &\xrightarrow{2c} \text{Red}_2 \end{aligned}$$

donde Red se refiere a las especies a reducirse y Ox a las especies a oxidarse, 1a y 1c señalan las reacciones catódica y anódica de reducción que se llevan a cabo, y 2a y 2c a las reacciones anódica y catódica de oxidación efectuadas.

las cuales ocurren simultáneamente, la relación entre la corriente I y el potencial ϕ_{\dots} puede ser descrita por medio de las ecuaciones de Butler-Volmer de la cinética electroquímica:

$$\begin{aligned} I_1 &= I_{1c} + I_{1a} = I_{01} \left[e^{\left(\frac{\phi - \phi_{1e}}{R T} \right)} - e^{\left(\frac{-\phi + \phi_{1e}}{R T} \right)} \right] \\ I_2 &= I_{2c} + I_{2a} = I_{02} \left[e^{\left(\frac{\phi - \phi_{2e}}{R T} \right)} - e^{\left(\frac{-\phi + \phi_{2e}}{R T} \right)} \right] \\ I_T &= I_1 + I_2 = I_{1c} + I_{1a} + I_{2c} + I_{2a} \end{aligned}$$

Donde:

I_{a1} = Corrientes anódicas de los pares Ox1/Red1 y Ox2/Red2, respectivamente

I_{c1} = Corrientes catódicas de los pares Ox1/Red1 y Ox2/Red2, respectivamente

I_T = Corriente total (medible experimentalmente)

φ_{01} = Potencial de equilibrio para el par Ox1/Red1

φ_{02} = Potencial de equilibrio para el par Ox2/Red2

i_{01} = Corriente de intercambio para el par Ox1/Red1

i_{02} = Corriente de intercambio para el par Ox2/Red2

$$b_{a1}' = \frac{RT}{(1-\alpha_1)n_1F}$$

$$b_{c1}' = \frac{RT}{(1-\alpha_2)n_2F}$$

$$b_{a2}' = \frac{RT}{(-\alpha_1)n_1F}$$

$$b_{c2}' = \frac{RT}{(-\alpha_2)n_2F}$$

Las pendientes anteriores se relacionan con las pendientes de Tafel de la siguiente manera:

$$b = 2.303b' \\ (\text{escala log}) \rightarrow (\text{escala ln})$$

El potencial φ_{mix} es un potencial mixto o llamado también de reposo por lo tanto debe estar situado entre los potenciales reversibles o de equilibrio de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión:

$$\varphi_{01} < \varphi_{mix} < \varphi_{02} \\ \text{Re } d_1 \xrightarrow{i} \text{Ox}_1 + n_1 e^- < \text{Ox}_2 + n_2 e^- \xrightarrow{i} \text{Red}_2$$

En la mayoría de los casos se desprecian las reacciones electroquímicas no involucradas con el proceso de corrosión con la condición de que sus velocidades a φ_{corr} sean muy pequeñas, de tal forma que la ecuación general se reduce a:

$$I_1 = I_{1a} + I_2 = \left[I_{01} e^{\left(\frac{\varphi - \varphi_{01}}{b_{1a}} \right)} - I_{02} e^{\left(\frac{-\varphi - \varphi_{02}}{b_{2c}} \right)} \right]$$

$$I_{1a}(\varphi_{corr}) = |I_2(\varphi_{corr})| = I_{corr}$$

Como $I=0$, esto implica que:

De tal manera que:

$$I_{corr} = I_{01} e^{\left(\frac{\varphi_{corr} - \varphi_{01}}{b_{1a}} \right)} = I_{02} e^{\left(\frac{-\varphi_{corr} - \varphi_{02}}{b_{2c}} \right)}$$

Se llega entonces a:

$$I_{01} = I_{corr} e^{\frac{-\varphi_{corr} - \varphi_{01}}{b_{1a}}}$$

$$I_{02} = I_{corr} e^{\left(\frac{\varphi_{corr} - \varphi_{02}}{b_{2c}} \right)}$$

Para el proceso de corrosión se tiene:

$$IT = I1a + I2c = I_{corr} \left[e^{\left(\frac{\varphi - \varphi_{01}}{b_{1a}} \right)} - e^{\left(\frac{-\varphi - \varphi_{02}}{b_{2c}} \right)} \right]$$

La ecuación anterior sigue las restricciones que Butler-Volmer impusieron a su modelo las cuales son:

1. Sólo hay control activacional (resistencia al intercambio de carga).

2. No hay control resistivo (como la resistencia de la solución).
3. No hay control por transporte (o de concentración).
4. El ϕ_{int} no se encuentra cercano a las reacciones electroquímicas ($\phi_{02} \neq \phi_{int} \neq \phi_{01}$).
5. Hay corrosión uniforme (Área catódica (A_c) = Área anódica (A_a), Área total = $A_c + A_a$).
6. No hay reacciones electroquímicas secundarias.

Las condiciones anteriores se pueden ignorar tomando las debidas precauciones, sin embargo es muy difícil saber qué tanta caída de potencial es consecuencia de lo que no se quiere tomar en cuenta. Tal es el caso de las caídas óhmicas (IR).

A continuación se explica la extrapolación de Tafel por medio de diagramas de Evans (E vs $\ln|i|$.)

En primer lugar se consideran dos reacciones en equilibrio y se localiza tanto su corriente de intercambio como su potencial: (fig 1.3.1)

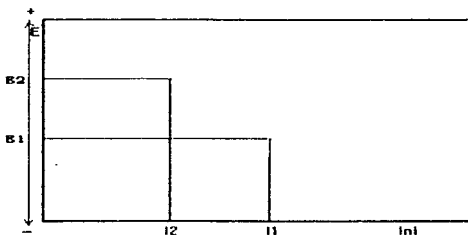


figura 1.3.1

Mediante la ecuación de Butler-Volmer se predicen las corrientes anódicas y catódicas para diferentes potenciales: (fig 1.3.2)

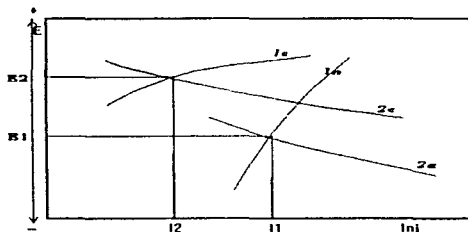


Figura 1.3.2

Se define un E_{corr} , el cual se encuentra entre los potenciales de equilibrio de las dos reacciones y se establece en la intersección de las dos semireacciones involucradas en el proceso de corrosión:(fig. 1.3.3)

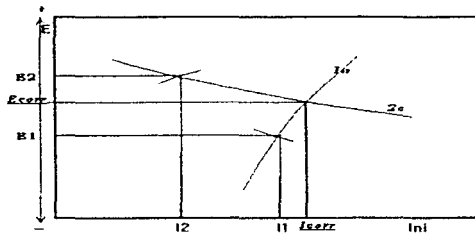


Figura 1.3.3

Los diagramas de Evans linealizan los comportamientos exponenciales de la ecuación general de Butler-Volmer pero en la práctica el comportamiento es lineal solamente cuando un componente exponencial de la referida ecuación predomina sobre el otro. Esto es necesario para asegurar exclusivamente control activacional:(fig 1.3.4)

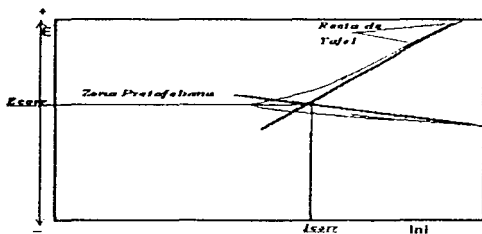


Figura 1.3.4

La zona lineal del diagrama anterior se le conoce como recta de Tafel, pues fué él quien en el año de 1905 halló la siguiente relación lineal:

$$\eta = a + b \log |i| \quad \Delta E = a + b \log |i|$$

La relación empírica anterior hallada por Tafel corresponde cuando uno de los términos exponenciales predomina sobre el otro. Físicamente esto ocurre al aplicarse un sobrepotencial (η) altamente anódico o catódico. En la práctica la polarización se aplica entre los 120 y los 300 mV positivos y negativos.

La pendiente de Tafel puede hallarse mediante la gráfica ΔE vs $\log I_T$ que históricamente se ha usado por el mayor manejo de la base 10. (fig 1.3.5)

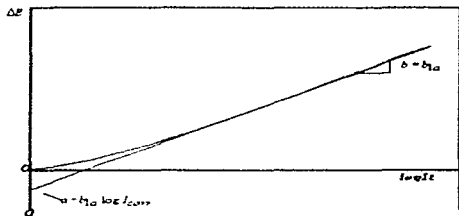


Figura 1.3.5

1.3.3 Resistencia a la Polarización (Rp)

Desde la década de los cincuenta varios autores mencionaron una relación entre la variación del potencial respecto a la corriente con la velocidad de corrosión. En 1957 Stern y Geary demostraron que esta relación es lineal para potenciales y corrientes poco alejados del potencial de corrosión. (6) Se definió entonces la resistencia a la polarización:

$$R_p = \left(\frac{d\varphi}{dI} \right)_{E_{cor}} \quad \text{ó} \quad \left(\frac{dI}{d\varphi} \right)_{E_{cor}} = \frac{1}{R_p}$$

R_p es la derivada de una curva de polarización en el potencial de corrosión. La polarización que comúnmente se aplica es de 10mV anódicos y catódicos.

La ecuación que relaciona a la densidad de corriente con la resistencia de polarización es la siguiente:

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

Donde:

b_{1a}, b_{2c} : constantes de Tafel.

Como puede verse en la expresión anterior la I_{corr} es inversa a la R_p , o bien, la I_{corr} es directamente proporcional al inverso de la pendiente de una gráfica E vs lnI de bajo campo.

Dos condiciones importantes de la ecuación anterior deben denotarse:

1. Las reacciones se consideran controladas por activación.
2. La caída de potencial por resistividad es despreciable.

Las condiciones anteriores se derivan de la cinética electroquímica de Butler-Volmer que es el modelo matemático usado. La R_p es resultado de tomar a la pendiente en cuestión como constante, lo cual ha sido demostrado que no es así. El experimentador asumirá que la línea se produce para continuar los cálculos de la I_{corr} .

La técnica de Rp es de gran utilidad para dar seguimiento a muestras de metales a través del tiempo(9). Su utilidad radica en su rapidez de medición y su perturbación mínima en el electrodo por lo que no es destructiva.

La forma de medir la Rp es la siguiente:

1. Se coloca un electrodo de trabajo con área medida, un electrodo de referencia y un auxiliar dentro de una celda con electrolito.
2. Se aplica un barrido de potencial de 10 a -10 mV.
3. Se obtiene una gráfica a la cual se le calcula la pendiente a E_{corr} ($\Delta E = 0$) (fig 1.3.6)

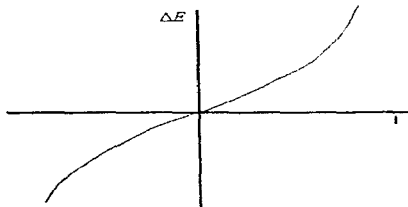


Figura 1.3.6 ΔE vs I

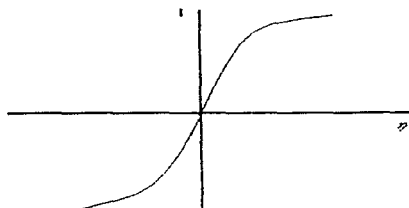


Figura 1.3.6.2 η vs I

1.3.4 Análisis de Frecuencia de Impedancia Electroquímica

En los años recientes se ha recurrido con normalidad a esta técnica electroquímica ya que por los datos que arroja es posible obtener una idea del mecanismo de la reacción o reacciones involucradas (8).

Las interfases electroquímicas pueden pensarse como una combinación de circuitos eléctricos pasivos (resistencias, capacitores, inductores). Al aplicarse un voltaje alterno la corriente resultante puede calcularse mediante la ley de Ohm:

$$V=iR$$

en el caso de la corriente alterna la resistencia se sustituye por la expresión de reactancia,

$$V=iX$$

La reactancia de un capacitor puede expresarse de varias formas aunque la más recurrida es mediante la aplicación de los número complejos ($j = \sqrt{-1}$):

$$\begin{aligned} X_R &= R \\ X_C &= \frac{1}{j\omega C} \\ X_L &= j\omega L \end{aligned}$$

Donde:

- ω = frecuencia angular
- R = resistencia
- C = capacitancia
- L = inductancia

La notación anterior permite representar cualquier tipo de reactancia o de combinación de reactancias como un vector en el plano real-imaginario en un diagrama de Argand.(fig 1.3.7)

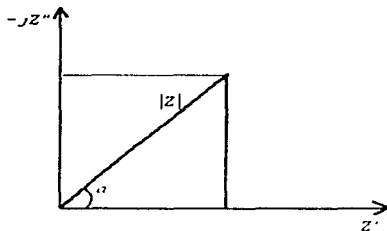


Figura 1.3.7 Diagrama de Argand

La impedancia (Z) puede entonces definirse al tenerse su magnitud ($|Z|$) y su ángulo (α), o bien, denotando sus componentes en el eje real (Z') y en el eje imaginario (Z''):

$$Z' = Z \cos \alpha,$$

$$Z'' = Z \sin \alpha$$

también se expresa en notación compleja:

$$Z = Z' + jZ''$$

Las expresiones anteriores contienen implícitamente la frecuencia angular (ω), por lo que tanto la magnitud como el ángulo de fase del vector de la impedancia se verán modificados al variar ω .

Los diagramas de Nyquist son una modificación a los diagramas de Argand usando a la frecuencia como variable. Consiste en un conjunto de puntos representando cada uno la magnitud y dirección de la impedancia en una frecuencia en especial.(fig 1.3.8)

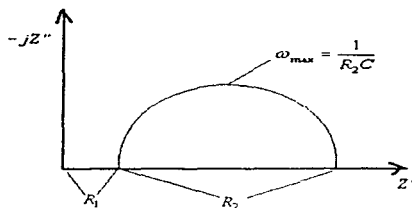


Figura 1.3.8 Diagrama de Nyquist

El diagrama de Nyquist anterior representa un circuito de mucho uso en el estudio de los mecanismos de corrosión llamado circuito de Randles en honor a éste. Consiste en una primera resistencia (R_1) que representa la resistencia de la solución electrolítica y de la película formada por los productos de corrosión al paso de la corriente. Esta está conectada a una capacitancia (C) y a una resistencia (R_2) que se encuentran en paralelo. La segunda resistencia y el capacitor representan la doble capa en donde se lleva a cabo la corrosión.(fig 1.3.9) ω_{max} representa el punto de la frecuencia donde se alcanza la componente imaginaria máxima.

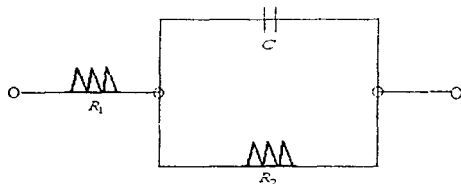


Figura 1.3.9 Circuito de Randles

C representa la capacitancia de la doble capa electroquímica resultante de los iones adsorbidos y las moléculas de agua. R_2 es la resistencia a la transferencia de carga. La resistencia anterior determina la cinética de corrosión pues es una medición de la oposición a la transferencia de electrones.

El comportamiento del sistema representado por el diagrama de Nyquist, con el eje vertical (parte compleja) como la reactancia capacitiva y el eje horizontal (parte real) como el componente resistivo. A altas frecuencias, del orden de 10kHz, el capacitor (C) conduce libremente evitando su paso por la resistencia (R_2); únicamente se observa el efecto de la resistencia de la solución y de la capa de corrosión (R_1). Este punto marca el inicio del semicírculo. Al disminuir la frecuencia el capacitor conduce menos, dando origen a un semicírculo. Cuando se tiene una frecuencia de cero, el capacitor deja de conducir intersectando al eje x donde la componente compleja es igual a cero.

En la práctica el control por activación puro, raramente ocurre. Es más frecuente hallar efectos en la cinética debidos a la difusión o concentración. Para representarlos se hace uso de una impedancia, W, en serie a R_2 (7). El nuevo elemento se le conoce como la impedancia de Warburg que describe a los procesos debidos a la difusión y a la concentración. (fig 1.3.10 y 1.3.11)

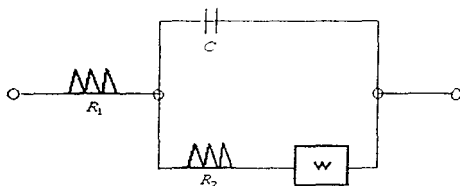


Figura 1.3.10 Circuito Eléctrico con Elemento de Warburg

El elemento de Warburg se representa por el siguiente número complejo:

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

Donde :

W es la impedancia debida a la difusión y concentración.

σ es el coeficiente de proporcionalidad de Warburg.

ω frecuencia angular

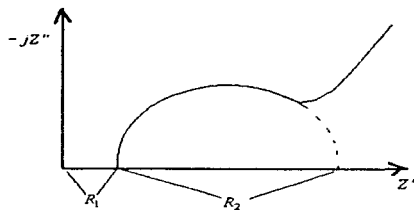


Figura 1.3.11 Diagrama de Nyquist con Proceso de Difusión

La ecuación anterior implica que a cualquier frecuencia las partes real e imaginaria de la impedancia serán iguales y proporcionales a la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia.

Por último, en los análisis de espectro de frecuencia se usan los diagramas de Bode que son gráficas compuestas donde se representa la variación del módulo de la impedancia y del ángulo de fase contra el logaritmo de la frecuencia (fig. 1.3.12) como esquemas complementarios en los análisis.

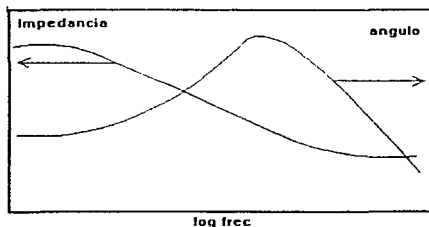


Figura 1.3.12 Diagrama de Bode

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.0 Introducción

El experimento se dividió en dos técnicas. La primera consistió en la prueba de los inhibidores mediante el método destructivo de Tafel. La segunda fue el análisis de frecuencia de impedancia electroquímica realizada con el mismo electrodo de trabajo y la misma concentración de la solución del método anterior.

2.1 Descripción de los Inhibidores

Los tres inhibidores sometidos a prueba forman parte de los productos de uso industrial de relativa novedad, no agresivos al ambiente por su carencia de metales pesados o de compuestos tóxicos. A continuación se da un descripción técnica de ellos.

CaSi: Sílica amorfa intercambiadora de iones Calcio.

Tamaño de partícula	pH	Absorción de aceite	Solubilidad	Usos
3 μ	8.8-9.8	60/100g	0.02g/100mL	Pinturas Primarias; Pinturas Base Agua; Uso Industrial.

PCaZ: Fosfosilicato de Calcio-Estroncio-Zinc.

Tamaño de partícula	pH	Absorción de aceite	Solubilidad	Usos
2 μ	7	26/100g	0.02g/100mL	Ingrediente de Pinturas alquídicas, poliésteres, epóxicas y vinílicas

MBB: Metaborato de Bario.

Tamaño de partícula	pH	Absorción de aceite	Solubilidad	Usos
3 μ	9.7-10.2	23/100g	0,04g/100mL	Pinturas base agua y aceite

2.2 Extrapolación de Tafel

Materiales:

- 1 Vaso de precipitado de 150 ml.
- 1 Tapón de hule para vaso de pdo.con tres entradas.
- 1 Electrodo de referencia de calomel saturado.
- 1 Electrodo de trabajo 1.33 cm² de área acero al carbón 1018.
- 1 Electrodo auxiliar de grafito.

Consumibles:

- 2L de solución 3% peso cloruros con NaCl.
- Inhibidores CaSi, MBB, PCaZ

Equipo:

Auto Tafel de ACM Instruments

Procedimiento (Fig. 2.1):

1. Se insertan en el tapón de hule el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar.
2. Se vierte solución suficiente para que al colocar el tapón el nivel del líquido esté por encima de los tres electrodos. En su caso agregar inhibidor suficiente para la saturación.
3. Se coloca el tapón cuidando no suspender el inhibidor precipitado en el fondo por agitación.El electrodo de trabajo y auxiliar deben estar cerca y cara a cara, mientras el electrodo de referencia cerca del de trabajo.
4. Se corre la prueba a 300 mV anódicos y catódicos a una velocidad de barrido de 60mV/min de acuerdo a la metodología descrita en Gomez D. R. (11).
5. Entre cada prueba debe lijarse la superficie del electrodo de trabajo para asegurar una superficie homogénea libre de óxido o partículas extrañas.

2.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Materiales:

- 1 Vaso de precipitado de 150 mL.
- 1 Tapón de hule para vaso de pdo. con tres entradas.
- 1 Electrodo de referencia de calomel saturado.
- 1 Electrodo de trabajo 1.33 Cm² de área acero al carbón.
- 1 Electrodo auxiliar de grafito.

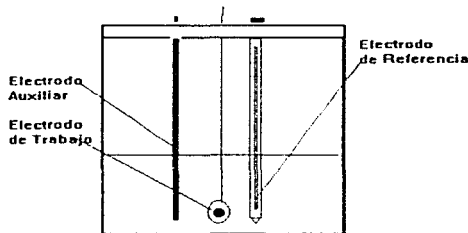


Figura 2.1

Consumibles:

- 2L de solución 3% peso cloruros con NaCl.
- Inhibidores CaSi, MBB, PCaZ .

Equipo:

Electrochemical Impedance Spectra (ACM Instruments)

Procedimiento (Fig 2.1):

1. Se insertan en el tapón de hule el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar.
2. Se vierte solución suficiente para que al colocar el tapón el nivel del líquido esté por encima de los tres electrodos. En su caso agregar inhibidor suficiente para la saturación.

3. Se coloca el tapón cuidando no suspender el inhibidor precipitado en el fondo por agitación. El electrodo de trabajo y auxiliar deben estar cerca y cara a cara, mientras el electrodo de referencia cerca del de trabajo.
4. Se corre la prueba de 10kHz a 10MHz y amplitud de 10mV con 30 puntos durante cinco días.
5. Después de los cinco días de prueba la superficie del electrodo de trabajo debe ser debastada y lijada para asegurar una condición inicial similar para cada prueba.

CAPÍTULO 3 PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

3.1 Extrapolación de Tafel

A continuación se presentan los resultados de la extrapolación del CaSi, MMB PCaZ, testigo y en conjunto en los gráficos 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5, respectivamente. Las representaciones son en milivoltios en las ordenadas representando al sobrepotencial aplicado, mientras que en las abscisas se encuentra la densidad de corriente en miliamperios sobre centímetro al cuadrado.

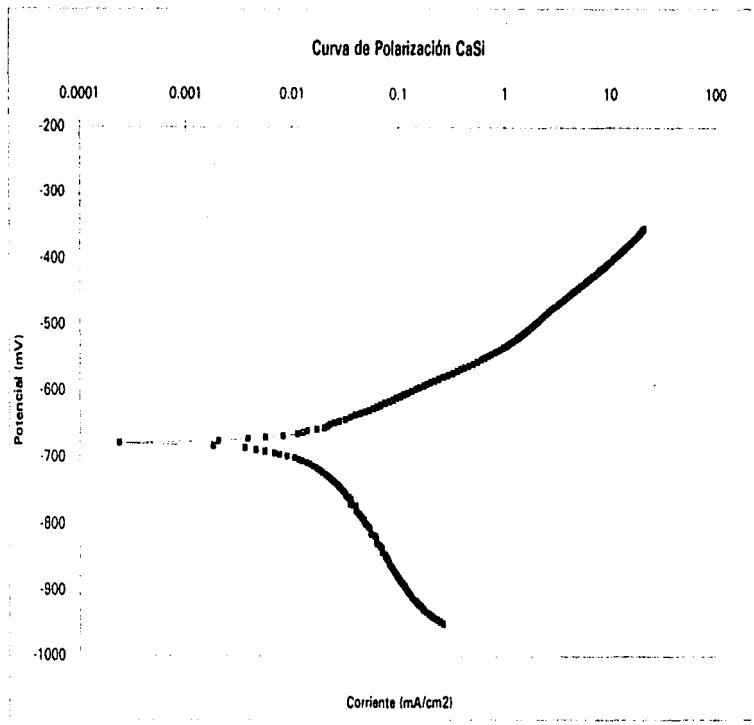


Figura 3.1

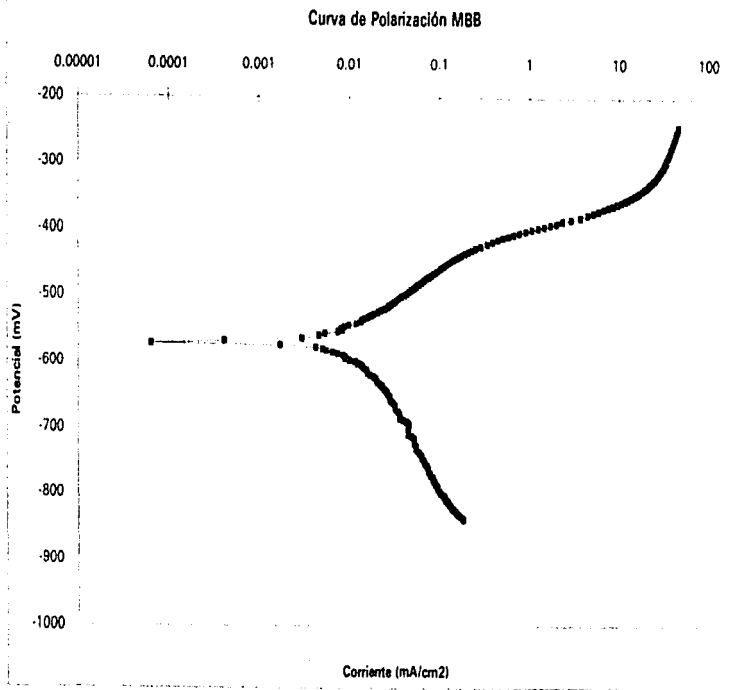
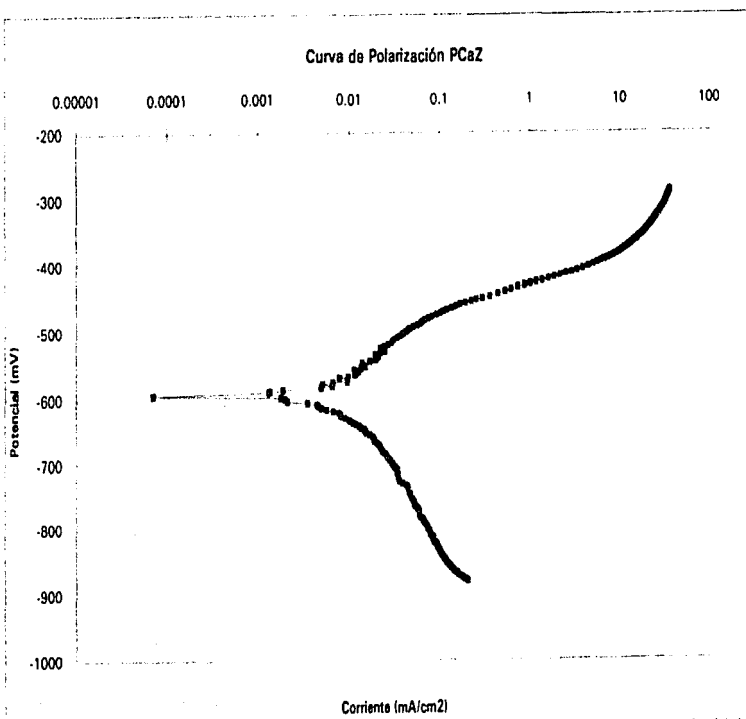


Figura 3.2
30

Figura 3.3
31

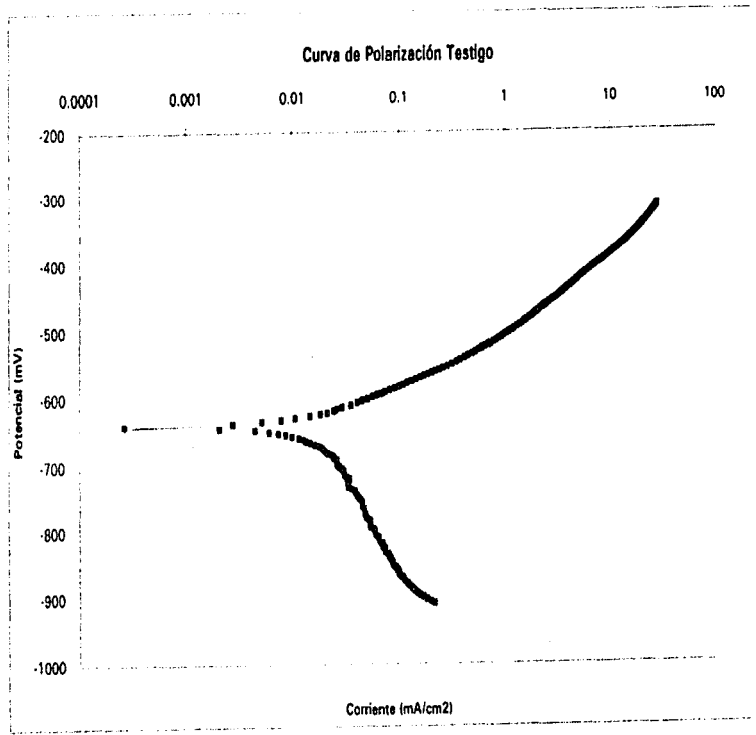
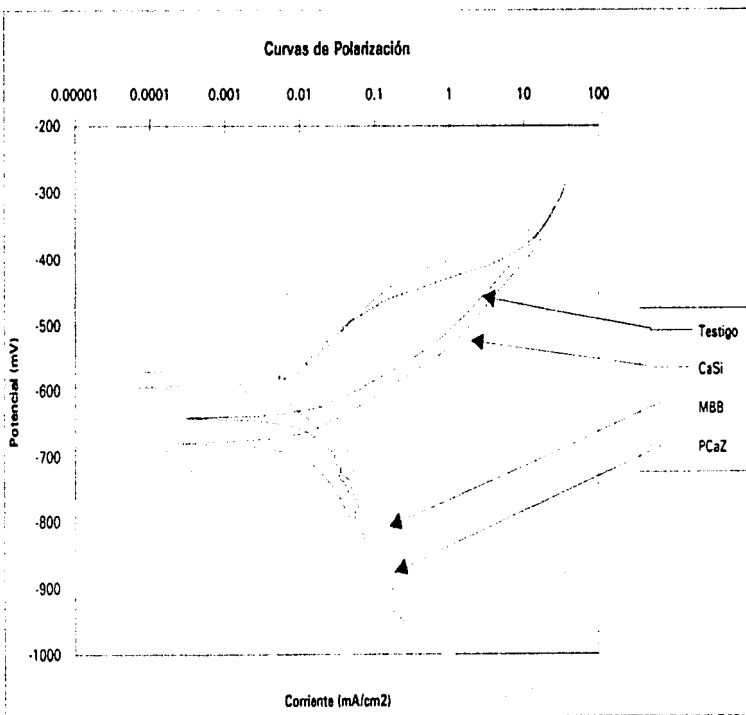


Figura 3.4
32

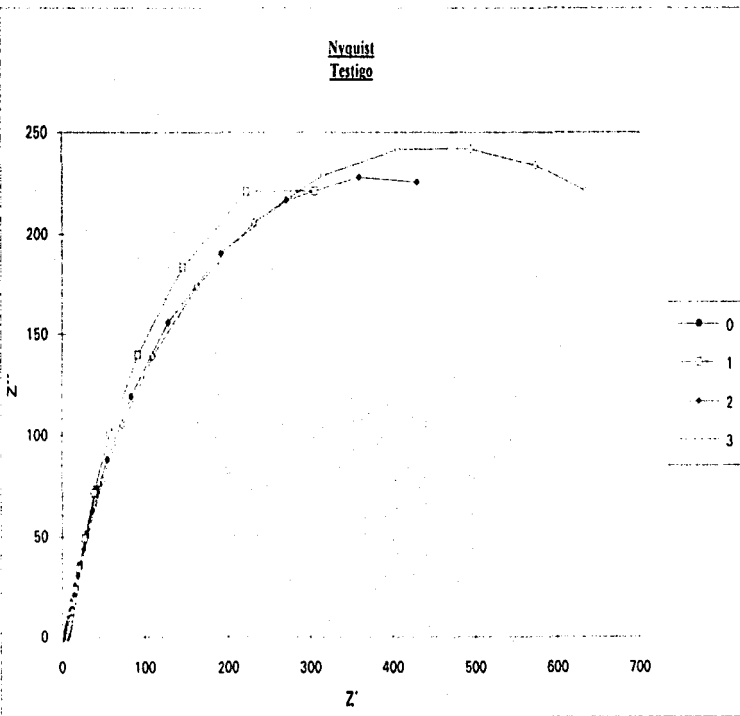
Figura 3.5
33

3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En las páginas siguientes se muestran alternadamente los diagramas de Nyquist y Bode para cada una de las soluciones problema en el orden siguiente testigo, CaSi, MBB y PCaZ. Los gráficos son 3.6.1, 3.6.2, 3.7.1, 3.7.2, 3.8.1, 3.8.2, 3.9.1 y 3.9.2 en orden correspondiente.

Las representaciones de Nyquist muestran las diferentes corridas para cada inhibidor durante cinco días así como para la prueba testigo. El diagrama de Nyquist consiste en poner en una gráfica cartesiana el valor real de la impedancia contra su valor imaginario.

Por otra parte las gráficas de Bode representan la evolución de la frecuencia contra el módulo de la impedancia así como contra el ángulo de fase de la corriente alterna. En los recuadros de las gráficas mencionadas se especifica el día de la prueba seguida de la letra I en caso de ser la curva del módulo de la impedancia, o A si es la curva del ángulo de fase.

Figura 3.6.1
35

BODE
Testigo

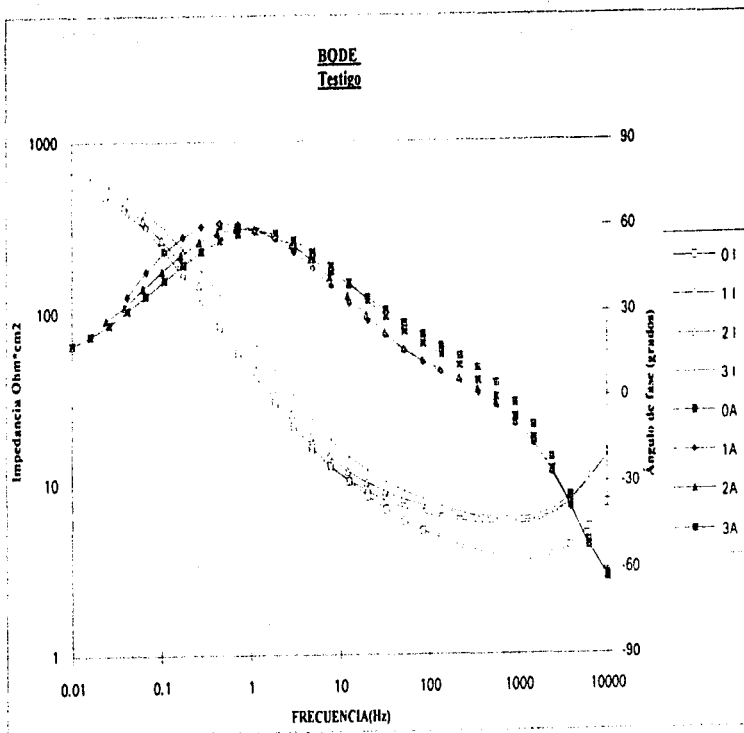


Figura 3.6.2
36

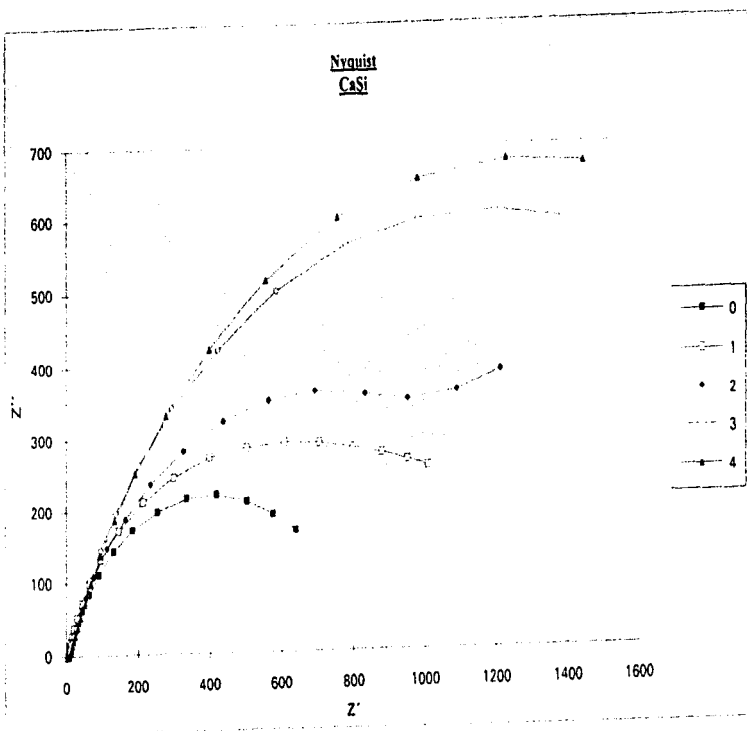


Figura A.7.1
37

BODE
CaSi

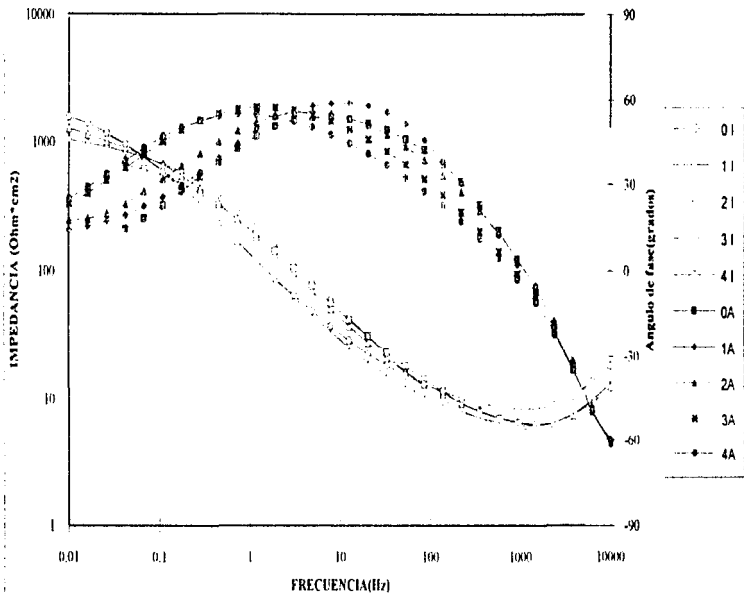


Figura 3.7.2
38

Nyquist
MBB

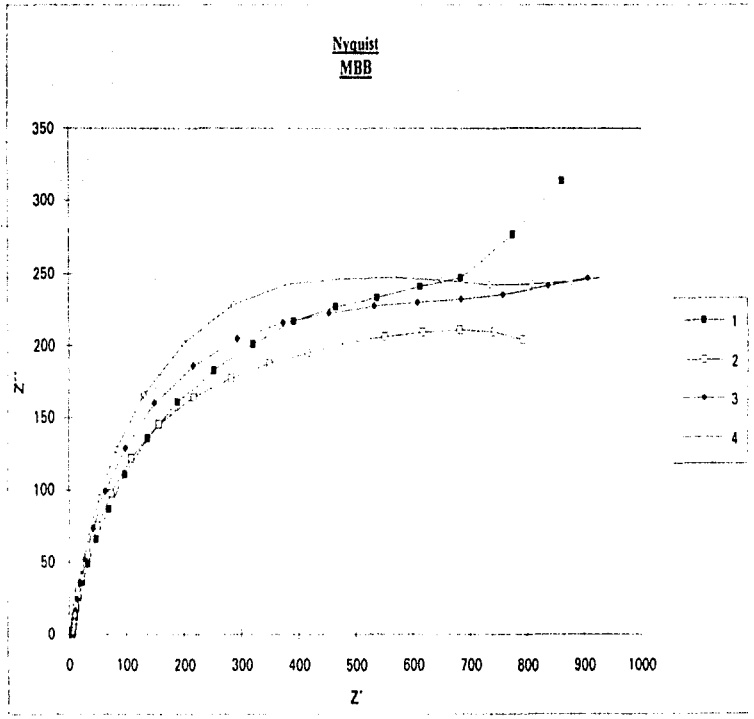
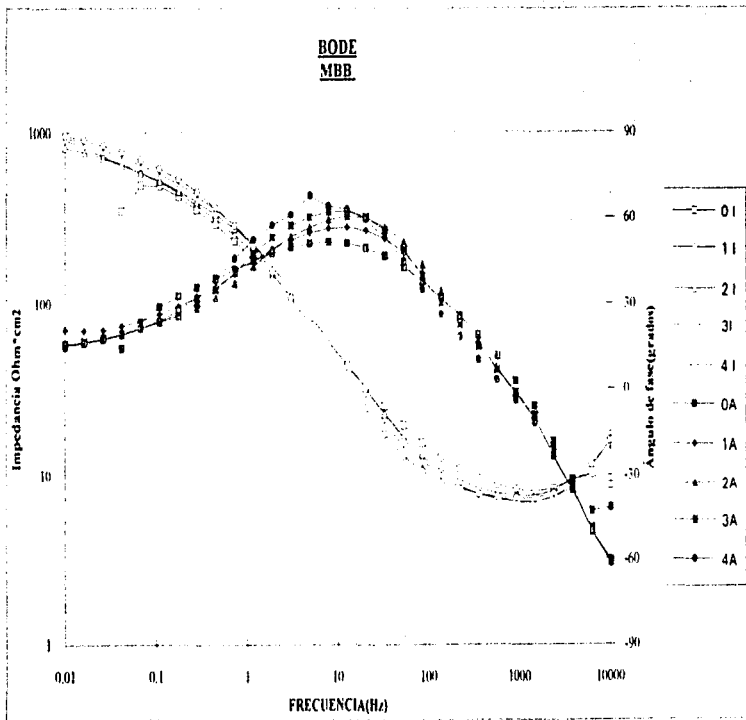
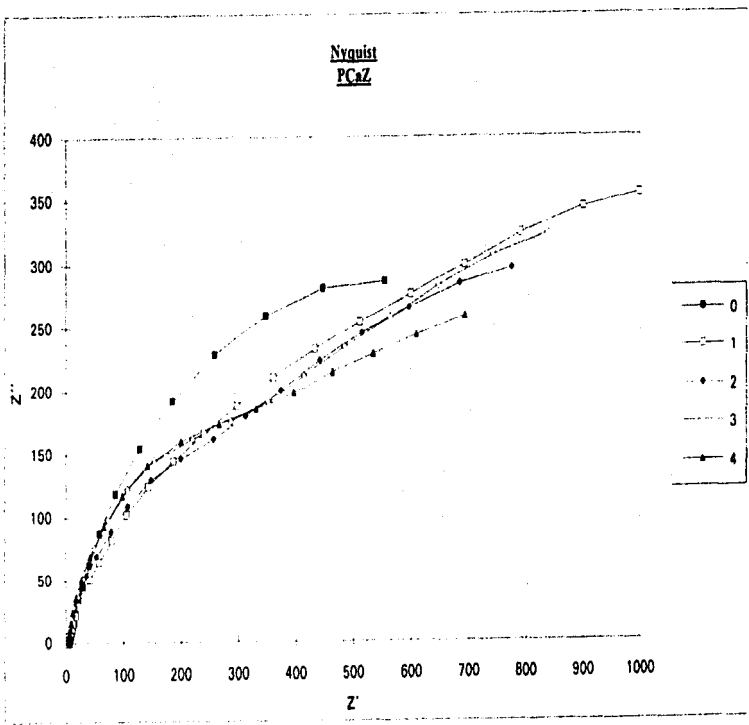


Figura 3.6.1
39

Figura 3.8.2
40

Figura 3.9.1
41

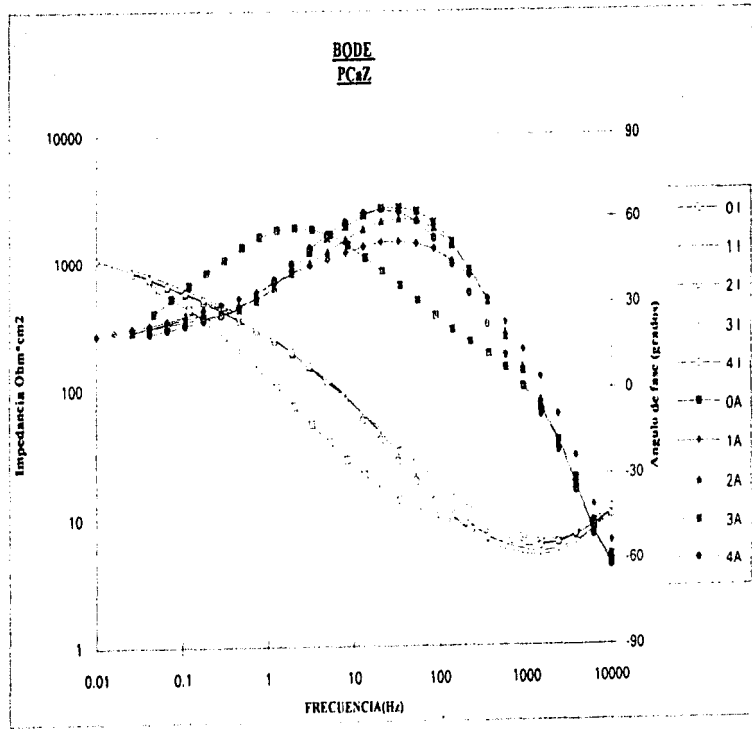


Figura 3.9.2
42

Capítulo 4

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Curvas de Tafel

A continuación se analiza el comportamiento de las curvas de Tafel sin y con cada uno de los inhibidores en cuestión. El orden de análisis es el mismo que en la presentación de resultados.

La corrida testigo se llevó a cabo con la placa de acero expuesto al ambiente agresivo sin inhibidor alguno. En la figura 3.1 se observa la curva respectiva. El potencial de reposo se halla en los -640mV , observándose un comportamiento tafeliano en las zonas anódica y catódica.

La curva para el inhibidor CaSi representado en la figura 3.2 se ve desplazada hacia valores catódicos, -680 , en comparación a la testigo. El comportamiento tafeliano parece conservarse para las zonas anódica y catódica.

En la figura 3.3 se muestra la curva para el inhibidor MBB. Se observa un gran desplazamiento del potencial de reposo hasta el valor de -570mV . De nueva cuenta, como en la curva de CaSi, la rama catódica permanece constante en comparación a la corrida testigo. Sin embargo es de notarse un cambio en la rama anódica. Pueden apreciarse dos procesos bien diferenciados, el primero quizá debido a la formación de un óxido protector no pasivante, mientras que a altos sobrepotenciales se nota una buena pasivación.

El comportamiento del inhibidor PCaZ se muestra en la figura 3.4. El ramal catódico se muestra constante respecto a la prueba testigo. Sobre la zona anódica se puede pensar en el rango de bajo sobrepotencial en una leve pasivación seguida de un incremento en su resistencia al aumentar el sobrepotencial.

Como algunas curvas presentan comportamiento no tafeliano se evitó presentar posibles velocidades de corrosión y sólo presentar la información anterior. En la figura 3.5 se muestran todas las curvas junta puede apreciarse más claramente. Finalmente puede notarse que los inhibidores anteriores son de tipo anódico con excepción del CaSi.

4.2 Análisis de Impedancia Electroquímica

En el presente apartado se analizan los resultados de las pruebas con corriente alterna siguiendo el mismo orden del capítulo anterior, "Presentación de Resultados". La razón para presentar los diagramas de Bode y Nyquist en conjunto es que arrojan información complementaria para la descripción del fenómeno.

Testigo: En el diagrama de Nyquist (fig. 3.6.1) a todos los tiempos se observan semicírculos lo que podría estar relacionado a resistencia de transferencia de carga, en cuyo caso se hablaría de velocidad de corrosión. La magnitud es prácticamente constante para todos los casos, de entre 900 y 1000 ohms. El diagrama de Bode (fig. 3.6.2) muestra las diferencias más notables entre cada día de prueba. En la zona de altas frecuencias entre el día 0 y los restantes hay una diferencia de 4 a 5 ohms en la resistencia del electrolito. Sin duda este incremento es debido al óxido poroso observado en la placa ya que si fuera compacto la resistencia aumentaría en mucho. En todas las pruebas se tiene en la zona de altas frecuencias un ángulo de fase negativo lo que carece de sentido físico. El ángulo negativo se debe a la interferencia del electrodo de referencia. (Dr. Alberto Sagües, USF comunicación oral)

CaSi: Al observar la representación de Nyquist (fig. 3.7.1) es evidente el crecimiento con el tiempo de la magnitud del primer semicírculo. Únicamente en el día 2 parece existir un segundo semicírculo pero no puede corroborarse esto pues se llegó al límite de barrido de frecuencia. Las tendencias se confirman en el diagrama de Bode (fig 3.7.2) donde los cambios en el ángulo de fase se aprecian a frecuencias medias y bajas. El proceso involucra a una primera constante de tiempo con una resistencia asociada de 800 hasta 3200 ohms en el último día.

MBB: La gráfica de Nyquist para esta prueba (fig. 3.8.1) muestra variación constante en el tiempo por lo que no puede asegurarse el número de semicírculos asociados. Lo contrario se aprecia en la representación de Bode (fig 3.8.2) pues es claro una sola constante de tiempo tanto en el ángulo como en la impedancia. La resistencia asociada se halla entre los 1000 y 1200 ohms.

PCaZ: El comportamiento de todas las pruebas en la figura de Nyquist (fig. 3.9.1) es similar excepto para la primera donde se aprecia un semicírculo solamente. A bajas frecuencias se observa un fenómeno no muy claro, desgraciadamente, ya que el barrido se ve interrumpido. El ángulo de fase ayuda en su interpretación. En la representación de Bode (fig. 3.9.2) en el día 0 hay una sola constante de tiempo donde el ángulo de fase máximo se halla en los 80° a 1Hz. En los días restantes se aprecia un máximo en los 60 a 65° a frecuencias aproximadamente 50 Hz lo que está relacionado a la presencia de películas pasivantes.

Los cambios apreciados en las curvas de impedancia del día 0 al 1 se pueden interpretar como la presencia de una película de óxido relativamente estable. La estabilidad se aprecia por los leves cambios observados en los días subsecuentes una vez establecida esta capa.

4.2.1 Comparación de Resultados Finales

Con el fin de una comparación entre los inhibidores se presentan a continuación los resultados del mejor ajuste para los primeros semicírculos. Así también se sobrepone la representación de Nyquist para los días finales de cada experimento.

Impedancia: De acuerdo a los procesos asociados el diámetro del primer semicírculo se asocia con la presencia de un óxido pasivante. De ser así el mejor inhibidor es el que forma la película de óxido más resistiva, léase CaSi. En la figura 4.1 con las impedancias finales de las celdas de pruebas de espectroscopía, puede observarse la siguiente evidencia. El comportamiento del PCaZ se encuentra por debajo del testigo lo que implica mala protección o bajo poder inhibidor. El MBB parece no mejorar la condición testigo. En las curvas de polarización no se apreció tendencia del CaSi para formar películas pasivantes, ¿cómo podría entonces explicarse la resistencia asociada tan grande del inhibidor? Probablemente se lleva a cabo una adsorción de una película de sustancia sobre la superficie metálica. Sin embargo la determinación de mecanismos está fuera del alcance de este trabajo.

Nyquist: En la figura 4.2 se muestran los resultados finales de forma de diagrama de Nyquist. Es evidente la magnitud del semicírculo del inhibidor CaSi en comparación a los otros. Tanto el MBB como el PCaZ siguen la tendencia de valores cercana al testigo. El CaSi aumenta por mucho su resistencia, intuyendo que es el mejor inhibidor por su magnitud, aunque no muy pronunciado. Las variaciones entre el PCaZ y el MBB pueden deberse al periodo de formación de la película de óxido. En tanto que la placa sumergida en solución sin inhibidor parece llegar a la formación de óxido de similares características debido a la agresividad del medio.

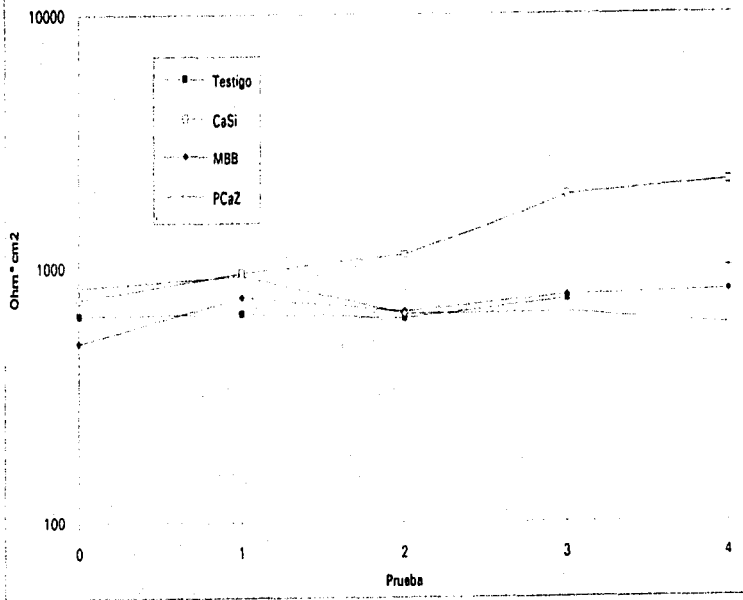
Capacitancia: En la figura 4.3 se muestra el resultado de la simulación de los elementos capacitivos en cada uno de los primeros semicírculos. Debe recordarse que la capacitancia es la cantidad de carga que pasa por un dieléctrico a una diferencia de potencial dado, en este caso constante. Las modificaciones en la capacitancia muestran facilidad o dificultad para transferir carga eléctrica. Un dieléctrico con una capacitancia muy baja es aislante al medio. Es de asombrar las altas capacitancias observadas por lo que se puede descartar que se encuentren asociadas solamente a la doble capa electroquímica. La magnitud de las capacitancias pueden ser

debido a la presencia de un óxido no protector o a una especie adsorbida, aunque no hay evidencia en el intervalo de frecuencias barridas. Sin embargo bajar hasta 0.1 microHz podría dar indicio del fenómeno de adsorción. En cualquier caso, la capacitancia más alta es la de la solución testigo por lo que puede corroborarse que se relaciona a una desprotección. Las capacitancias restantes se encuentran muy por debajo del testigo con magnitudes del mismo orden.

Es de notar que trabajos recientes dan idea de la necesidad de evaluar rápida y eficazmente a los inhibidores. Amirudin y Thierry (13) han hecho evaluaciones similares a los ensayados en recubrimientos a base de resina epóxica. Colin S. (14) demostró recientemente la capacidad inhibidora de seis pigmentos dentro de la formulación de pinturas de poliuretano, seleccionando como al mejor inhibidor a una sílica amorfa intercambiadora de iones calcio, tal como en es presente estudio. Cruz D. (11) seleccionó un inhibidor químico de las mismas características de entre tres propuestas al evaluar por perdida de peso y extrapolación de Tafel. Tau y Chhiu (15) toman como referencia de poder inhibidor el módulo de la impedancia a frecuencias bajas, siendo la impedancia más alta el que mejores resultados ofrece. Lo mismo se encuentra en el trabajo de Hzdlund y Zhu (16) donde se señala la necesidad de contar con instrumentos indiscutibles para evaluación de recubrimientos.

La literatura está desierta en evaluaciones en solución acuosa de pigmentos inhibidores empleados en la formulación de pinturas. Los pequeños pero valiosos avances llevados a cabo se han obtenido dentro del laboratorio de corrosión de la Facultad de Química de la UNAM.

Comparación de
módulo de impedancias



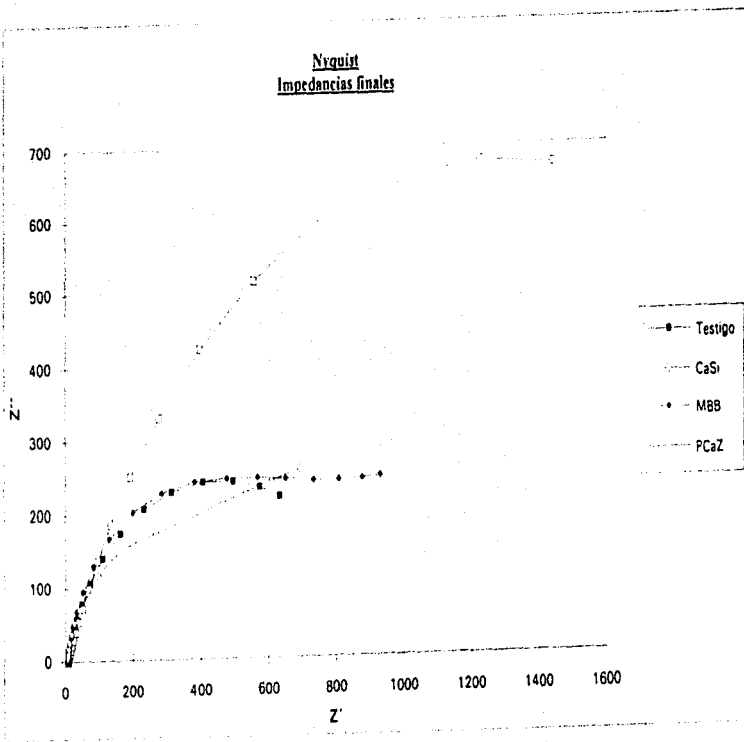
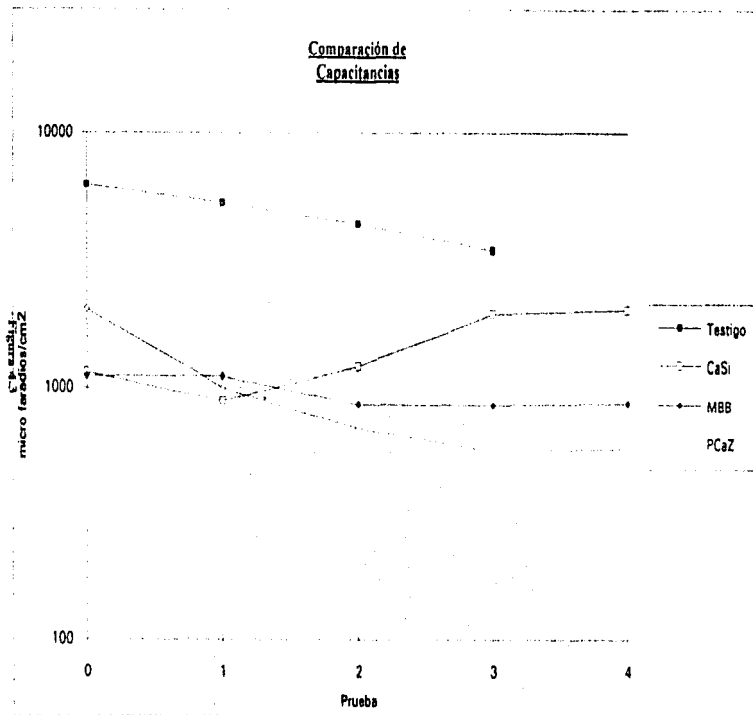


Figura 4.2



CONCLUSIONES

Es posible evaluar pigmentos inhibidores en solución acuosa, aunque se sugiere modificar el intervalo de barrido de frecuencias de 1kHz a 1MHz. Comparando las alternativas de cámara de niebla salina y espectroscopía de bajo campo, ésta técnica parece funcionar mejor.

La técnica de corriente continua muestra comportamientos inhibidores que se corroboran al aplicar la técnica de corriente alterna.

De acuerdo a la técnica de extrapolación de Tafel los inhibidores estudiados son de tipo anódico excepto el inhibidor denominado CaSi.

Aunque no hay evidencia del mecanismo de los inhibidores se encontró que el inhibidor denominado CaSi (sílica amorfa intercambiadora de iones calcio) es el mejor de los inhibidores ensayados. Se sugiere ampliar el estudio a las frecuencias anteriormente señaladas.

Los resultados obtenidos se compararon con la bibliografía comprobando así la similitud de éstos. Esta técnica se ha realizado muy poco en los centros de investigación, por lo que en la literatura no abunda información al respecto, lo cual vuelve novedosa la propuesta.

BIBLIOGRAFÍA

1 Prentice Geoffrey

"Electrochemical Engineering Principles"

Prentice Hall, NJ 1991

2 Bockris, J.O.

"Electroquímica Moderna"

Reverté, España 1980

3. Fontana, M.G.

"Corrosion Engineering"

Mc Graw Hill, Singapur 1984

4. Phillip A. Schweitzer

"Corrosion and Corrosion Protection Handbook"

Marcel Dekker Inc., N Y 1989

5. Genescá Longueras, Joan ; Ávila, Javier

Más Allá de la Herrumbre

UNAM-FCE, México 1986

6. Sheir, L.L. Editor

"Corrosion & Corrosion Control" Vol. 2

Newnes-Butterworths, 2ª edición Londres 1976

7. Bard AJ

"Electrochemical Methods Fundamentals & Applications"

John Wiley, 1980 USA

8. Hladky K, Callow LM, Dawson JL

"Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction"

Br. corros. J, 1980 Vol 15 No 1

9. Genescá L.J.; Yong Y. M.; López W.; Rodríguez L.P.; Ávila M.J.

"Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión"

Ingeniería Hidráulica en México/ enero-abril 1991

10. Woodbridge R.

"Principles of Paint Formulation"

Blackie & Sons LTD, NY 1991

11. Gómez D.,Raymundo

Tesis: "Pruebas electroquímicas de corriente continua en solución acuosa para inhibidores de corrosión."

UNAM,FQ 1997

12. Gómez Viveros,P

Tesis: "Comportamiento del $Zn_3(PO_4)_2$ como sustituto del $PbCrO_4$ como inhibidor de la corrosión en pinturas."

UNAM,FQ 1992

13. A. Amirudin, D. Thierry

"Application of electrochemical impedance spectroscopy to study efficiency of anticorrosive pigments in epoxy-polyamide resin."

Br. Corr. J. 1995 V30 N2 pp128-134

14. Colín S., Satomón

Tesis: "Evaluación de pigmentos anticorrosivos en pinturas de poliuretano"

UNAM, FQ 1997

15. Tau Yu, Chhiu-Tsu Lin

"Performance of in situ phosphating reagents in solvent-borne paints"

Ind. Eng. Chem. Res. 1997, V36, N2, pp368-374

16. F. Zhu, S. Hzdund et al

"Application of electrochemical impedance spectroscopy to study perforation corrosion of automotive materials"

Br. Corr. J. 1996, V 31, N 2, pp 113-118