

140  
29



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA**

**“EFECTO DE LOS CONTAMINANTES HIDROSOLUBLES  
EN LA INTERCARA METAL/PINTURA”**

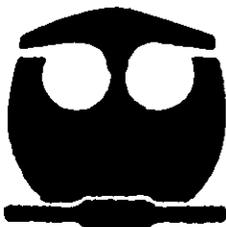
**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**INGENIERA QUIMICA**

**P R E S E N T A**

**FLOR DE MARIA REYES CARDENAS**



MEXICO, D.F.

267629

1998

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

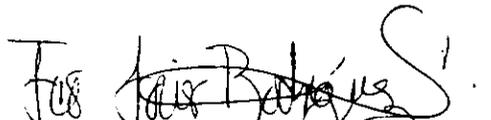
Jurado asignado

Presidente Prof. NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES  
Vocal Prof. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS  
Secretario Prof. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ  
1er. Suplente Prof. AURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS  
MEJÍA  
2o. Suplente Prof. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

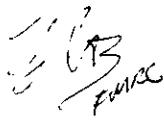
Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión y Protección 211  
Edificio D de la Facultad de Química

Asesor del Tema

  
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Sustentante

  
Flor de María Reyes Cárdenas

*"Todos somos uno. Pájaros, plantas, animales, minerales, todos somos expresiones distintas de una misma y esencial energía. Nuestro camino, nuestras búsquedas y sueños son la expresión molecular de la experiencia de vida de todo ese ser que es nuestro planeta. Cuidándolo nos ayudaremos a crecer."*

Alejandro Lerner

**A todos aquellos que han sido, son y/o serán parte de mi vida.  
Los quiero mucho.**

**Muchas gracias.**

---

## ÍNDICE

Resumen		1
Abstract		2
Introducción		3
Objetivos		5
Capítulo I.	Antecedentes teóricos	6
	I.1 Corrosión	6
	I.2 Métodos electroquímicos de corriente directa	6
	i) Resistencia a la polarización	6
	ii) Extrapolación de Tafel	7
	iii) Curvas de Polarización	7
	I.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica	8
	i) Circuito de Randles	10
	ii) Procesos de transferencia de carga	11
	I.4 Evaluación de pinturas por métodos electroquímicos	11
	i) Circuitos equivalentes	12
	I.5 Recubrimientos	15
	i) Recubrimientos alquídicos	17
Capítulo II.	Técnica experimental	18
	II.1 Ensayos electroquímicos de corriente directa	
199		
	II.2 Ensayos electroquímicos de corriente alterna	21
	i) Metal desnudo	22
	ii) Placas contaminadas y pintadas	23
Capítulo III.	Resultados y análisis	25
	III.1 Ensayos electroquímicos de corriente directa	28
	III.2 Ensayos electroquímicos de corriente alterna	34
	i) Metal desnudo	34
	a) Ángulo de depresión	35
	b) Resistencia a la polarización	35
	c) Capacitancia	36
	d) Fenómenos de tipo faradaico	36
	ii) Placas contaminadas y pintadas	37
	a) Evaluación visual	37
	b) Potencial de Reposo	37
	c) Simulación	42
Capítulo IV.	Conclusiones	47
Bibliografía		48
Apéndice	Simulación de placas pintadas y contaminadas.	50

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

I.1	Diagrama de curva de polarización	8
I.2	Diagrama de Argand	9
I.3	Circuito de Randles	10
I.4	Circuito con impedancia de Warburg	11
I.5	Circuito eléctrico para un metal con recubrimiento	13
I.6	Diagrama de Nyquist para un sistema metal-recubrimiento-electrolito	14
I.7	Diagrama de Bode para un sistema metal-recubrimiento-electrolito	14
II.1.1	Modelo de una celda electroquímica de tres electrodos	19
II.1.2	Pantalla de Auto Tafel	20
II.2.1	Pantalla de Auto AC	21
II.2.2	Diagrama que representa la contaminación de las placas	23
II.2.3	Celda electroquímica para las placas contaminadas y pintadas	24
III.1	Diagrama simplificado de Pourbaix para el sistema hierro-agua <sub>25</sub>	26
III.2	Velocidades de corrosión vs tipo de catión	27
III.1.1	Curvas de Tafel y/o Polarización para $\text{CaCl}_2$	29
III.1.2	Curvas de Tafel y/o Polarización para $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	29
III.1.3	Curvas de Tafel y/o Polarización para $\text{CaSO}_4$	30
III.1.4	Curvas de Tafel y/o Polarización para $\text{NaCl}$	30
III.1.5	Curvas de Tafel y/o Polarización para $\text{NaNO}_3$	31
III.1.6	Curvas de Tafel y/o Polarización para $\text{Na}_2\text{SO}_4$	31
III.1.7	Curvas de Tafel y/o Polarización para $\text{NH}_4\text{Cl}$	32
III.1.8	Curvas de Tafel y/o Polarización para $\text{NH}_4\text{NO}_3$	32
III.1.9	Curvas de Tafel y/o Polarización para $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	33
III.2.1	Potencial de reposo vs tiempo para sal cálcica	39
III.2.2	Potencial de reposo vs tiempo para sal sódica	39
III.2.3	Potencial de reposo vs tiempo para sal de amonio	39
III.2.4	Potencial de reposo vs tiempo para sal clorada	40
III.2.5	Potencial de reposo vs tiempo para sal nitrada	40
III.2.6	Potencial de reposo vs tiempo para sal sulfatada	40
III.2.7	Resistencia estimada vs tiempo para sal cálcica	43
III.2.8	Resistencia estimada vs tiempo para sal sódica	43
III.2.9	Resistencia estimada vs tiempo para sal de amonio	43
III.2.10	Resistencia estimada vs tiempo para sal clorada	44
III.2.11	Resistencia estimada vs tiempo para sal nitrada	44
III.2.12	Resistencia estimada vs tiempo para sal sulfatada	44
III.2.13	Capacitancia estimada vs tiempo para sal cálcica	45

---

## ÍNDICE DE TABLAS

III.1	Potenciales de reposo, pH y especie para cada disolución	25
III.2	Velocidad de corrosión calculada	27
III.2.1	Simulación de placas desnudas	34
III.2.2	Evaluación visual de placas pintadas y contaminadas	38

## RESUMEN

“Efecto de los contaminantes hidrosolubles en la intercara metal/pintura”

Este proyecto tiene como objetivo fundamental el investigar el efecto de los contaminantes hidrosolubles en la intercara metal/pintura, y su influencia en la corrosión subpelicular y ampollamiento de los recubrimientos anticorrosivos.

Se ha realizado la evaluación de acero al carbono 1018 con un recubrimiento de cromato de zinc alquidálico con los contaminantes iónicos:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ . Estos iones se encuentran con mayor frecuencia en ambientes de trabajo, permitiendo así que la aplicación de los resultados del proyecto tenga un campo más amplio.

Los sistemas propuestos se estudiaron por técnicas electroquímicas de corriente directa (dc) y de corriente alterna (ac).

## ABSTRACT

"Efecto de los contaminantes hidrosolubles en la intercara metal/pintura"

"Hydrosoluble contaminants effects at the metal/paint interface"

The objective of this work is to investigate the effects of hydrosoluble contaminants at the metal/paint interface in relation to underfilm corrosion as well as blistering.

Low carbon steel with a cromate zinc alkyd coating and ionic contaminants: chloride, nitrate, sulphate, calcium, sodium and ammonium ions. These ions are more frequently found in industrial environments, allowing that the application of the results could be widely used.

The systems proposed have been studied by dc and ac electrochemical methods.

## INTRODUCCIÓN

Los investigadores especializados en el fenómeno corrosivo comenzaron a desarrollar métodos para el estudio del mismo desde épocas tempranas (1950).

Los primeros métodos que surgieron para abordar el estudio de un sistema son los analíticos directos (los estudios de pérdida de peso y el análisis de la solución por técnicas espectroscópicas). Sin embargo el perfeccionamiento de otras técnicas continúa y el desarrollo de equipos, antes muy complicados, crece en gran medida con la era de los microchips.

Con equipos más sencillos, el desarrollo de técnicas electroquímicas en estos últimos años tuvo un gran auge, ya que tienen beneficios notables en comparación con las técnicas tradicionales. Los estudios que se realizan por métodos electroquímicos son mucho más rápidos y pueden estudiarse mayor cantidad de situaciones (se puede hacer el seguimiento de manera instantánea). Las técnicas electroquímicas, además de que cuentan con una alta confiabilidad, permiten realizar una evaluación de la corrosión de manera continua y controlada.

En la atmósfera se encuentra una variedad de contaminantes que llama poderosamente la atención de los corrosionistas, pues se trata de cloruros provenientes de brisas marinas, óxidos de azufre y nitrógeno originados en el consumo de combustibles fósiles, entre otros.

Una de las formas más empleadas para controlar el proceso de corrosión es la aplicación de recubrimientos a los sustratos deseados, que entre otras cualidades actúan como barrera entre el metal y el medio en que se encuentra. Con este tratamiento se disminuyen las posibilidades de deterioro de los materiales, aún cuando se sigue observando en ellos un ligero fenómeno de corrosión, justo entre el sustrato y la capa de pintura del mismo.

Los factores más importantes para el buen desempeño de un recubrimiento se pueden englobar en tres áreas: las características del recubrimiento, la aplicación y la preparación de la superficie. Una vez que se ha elegido el arreglo óptimo de estos factores, se comienza el estudio del comportamiento del sistema en diferentes circunstancias. Con esta información, la corrosión se puede controlar y aún evitar una degradación temprana.

La presencia de contaminantes en un medio promueve el deterioro prematuro de los metales. La importancia de este proyecto reside en que al conocer el proceso de corrosión de un sistema, se pueden determinar los mecanismos involucrados y por lo tanto, al modificarlos, disminuir el proceso de corrosión.

En particular se estudiaron a los iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ , como contaminantes en una placa de acero al carbono 1018. Se encontraron diferentes comportamientos que se presentan en las conclusiones, y que son de gran utilidad para la comprensión de sistemas en donde estén involucrados estos contaminantes.

Los contaminantes se seleccionaron por su frecuente presencia en los diferentes medios, como por ejemplo en la ciudad de México, donde se encuentran suspendidos en el ambiente grandes cantidades de sulfatos, o en los lugares cercanos al mar, en donde hay gran cantidad de cloruros en el medio.

El recubrimiento que se eligió es un primario alquidal de cromato de zinc, que presenta muy buenas cualidades como barrera entre el objeto que se desea proteger y el medio, por lo que aumenta el tiempo de vida del sustrato. Además la compañía que hace la pintura se caracteriza por tener alto control de calidad, asegurando que cualquier lote de pinturas presente las mismas cualidades.

Por lo anterior se puede observar que el proyecto tiene aplicaciones inmediatas y a largo plazo. Al evaluarlo junto con varios estudios que se realizan a nivel mundial en este ámbito, se pueden obtener comportamientos típicos y el establecimiento de las reacciones que controlan el sistema.

## **OBJETIVOS**

Investigar el efecto de los contaminantes hidrosolubles en la intercara metal/pintura y su influencia referida a la corrosión subpelicular y ampollamiento de los recubrimientos anticorrosivos.

Obtener aquellas características interfaciales del sistema típicas y/o controlantes del sistema en corrosión para las diferentes sales cloradas, sulfatadas, nitradas, cálcicas, sódicas y amónicas.

# I ANTECEDENTES TEÓRICOS

## I.1 CORROSIÓN

Se entiende por corrosión acuosa al proceso electroquímico en donde un material es alterado en forma destructiva y espontánea en un medio agresivo formando un nuevo compuesto. En este proceso electroquímico se lleva a cabo un intercambio continuo de iones metálicos entre la fase metálica y el conductor electrolítico ( $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ ).

Para que ocurra este proceso son necesarios cuatro elementos: un cátodo, un ánodo, una solución electrolítica y un medio conductor externo.

Durante décadas los investigadores han estudiado este fenómeno y entre los métodos más eficientes y rápidos, para la evaluación del mismo, se encuentran los electroquímicos.

## I.2 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE CORRIENTE DIRECTA

### I.2 i) RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (TÉCNICA DE BAJO CAMPO)

En los años cincuenta varios autores dedujeron una relación entre la variación del potencial respecto a la corriente con la velocidad de corrosión. En 1957, Stern & Geary (J. Genescá) demostraron que esta relación es lineal para potenciales y corrientes poco alejados del potencial de corrosión. Se definió entonces la resistencia a la polarización ( $R_p$ )

$$R_p = \Delta i / \Delta \Phi$$

donde  $\Delta i$  es el cambio de densidad de corriente y  $\Delta \Phi$  es el cambio de potencial. De esta manera,  $R_p$  es la derivada de una curva de polarización a la que comúnmente se aplica un sobrepotencial de 10mV anódico y catódico referidos al valor de  $E_{corr}$ .

Posteriormente, Stern & Geary plantean la ecuación que ha de llevar sus nombres, en donde se relaciona a la densidad de corriente con la resistencia de polarización:

$$i_{corr} = \left( \frac{B}{R_p} \right) = \left( \frac{ba \cdot bc}{2.3 \cdot (ba + bc)} \cdot \frac{1}{R_p} \right)$$

Ecuación de Stern y Geary

Para esta relación  $b_a$  y  $b_c$  son las constantes de Tafel. Éstas son las pendientes anódica y catódica obtenidas al dibujar la gráfica del potencial contra el logaritmo base 10 del valor absoluto de la densidad de corriente. Cuando los valores de  $b$  no se tienen y se trata de materiales desnudos en electrolitos acuosos, se puede utilizar como aproximación  $B=0.026\text{mV}$ .

Las 2 ecuaciones anteriores tienen las siguientes condiciones:

1. Las reacciones se consideran controladas por activación, es decir no hay control resistivo ni difusivo.
2. La caída de potencial por resistividad es despreciable.
3. Hay corrosión uniforme.
4. No hay reacciones electroquímicas secundarias.

## 1.2 ii) LA EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL (APROXIMACIÓN DE ALTO CAMPO)

El objetivo de este ensayo es encontrar un comportamiento de tipo lineal, pero a sobrepotenciales superiores a  $120\text{mV}$ . De aquí se obtienen dos comportamientos: el catódico y el anódico.

La prueba se realiza barriendo desde  $-300\text{mV}$  hasta  $300\text{mV}$  con respecto a la  $E_{\text{corr}}$ .

En la siguiente ecuación se presenta la relación encontrada para el sobrepotencial y la densidad de corriente, donde  $b$  es la constante de Tafel e  $i$  es la corriente a ese sobrepotencial.

$$\eta = b * \left( \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \right)$$

Ec de Tafel (J. Genescá)

Características y restricciones de esta ecuación:

1. No hay reacciones electroquímicas secundarias.
2. Hay corrosión uniforme.
3. Se obtiene la velocidad de corrosión instantánea

## 1.2 iii) CURVAS DE POLARIZACIÓN

El objetivo primordial de las curvas de polarización es observar los diferentes comportamientos que se presentan a diferentes potenciales y relacionarlo con propiedades propias del sistema.

Este ensayo es similar al de extrapolación de Tafel, pero en éste no se calculan las pendientes. El sobrepotencial empleado es desde  $\eta_c = 500$  hasta  $\eta_a = 1000$ .

Los diferentes fenómenos que se pueden encontrar se explican a continuación con ayuda de la Figura 1.1:

- Difusión.- Sucede cuando la doble capa ha consumido los iones de la vecindad ya no encuentra más para interactuar.
- Potencial de Flade.- Formación de una capa protectora que puede ser un producto de corrosión.
- Pasivación.- La capa protectora que frena momentáneamente el proceso de corrosión.
- Transpasivación.- Cuando se rompe la capa comienza una segunda oxidación o un desprendimiento de gas.

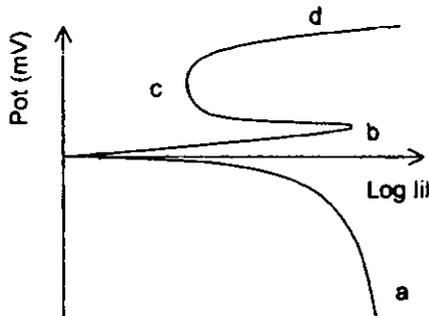


Figura 1.1. Curva de polarización representada en un diagrama de potencial vs logaritmo de la densidad de corriente.

### 1.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE ELECTROCHEMISTRY)

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

$$V = iR$$

$V$  potencial (V)  
 $i$  intensidad de corriente (A)  
 $R$  resistencia ( $\Omega$ )

Quando se trata de corriente alterna, la resistencia se sustituye por la expresión de reactancia (X, amperes):  $V = iX$

Y esta reactancia puede expresarse de varias formas, siendo la más empleada mediante la aplicación de los números complejos ( $j = -1^{(1/2)}$ ):

$$\begin{array}{ll} XR=R & R \text{ resistencia} \\ XC=1/jwC & C \text{ capacitancia} \\ XL=jwL & L \text{ inductancia} \\ & w \text{ frecuencia angular} \end{array}$$

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

$$\begin{array}{l} Z' = Z \cos \alpha \\ Z'' = Z \sin \alpha \\ Z = Z' + Z'' \end{array}$$

La notación anterior permite representar a la impedancia como un vector en el plano real-imaginario en un diagrama de Argand (Nota técnica Solartron).

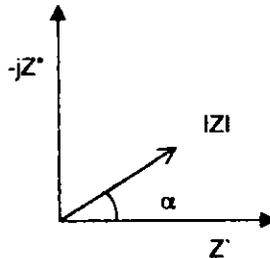


Figura 1.2. Diagrama de Argand: representación matemática del vector impedancia.

La EIS es una técnica de corriente alterna, de bajo campo y no destructiva. Es útil para detectar las propiedades que presenta una superficie metálica desnuda o recubierta en distintos medios, incluyendo algunos ambientes agresivos.

Con EIS se puede medir la impedancia del electrodo a estudiar para un intervalo de frecuencias específico, cuando se aplica una pequeña magnitud de corriente alterna a la celda. La respuesta obtenida de la interfase estudiada se analiza a través de los diagramas de impedancia generados, que a su vez se traducen en modelos de circuitos análogos. Con estos circuitos se pueden obtener cuantitativamente estimaciones de las características de corrosión e inclusive es posible obtener una idea del mecanismo de la reacción o reacciones involucradas.

La representación de impedancia se realiza generalmente con los diagramas de:

- Nyquist, que es una modificación del diagrama de Argand usando a la frecuencia como variable. Consiste en un conjunto de puntos representando cada uno la magnitud y dirección del vector impedancia en una frecuencia determinada. (ver Figura 1.3 b)

- Bode, aquí se representa cómo varía tanto el ángulo como la magnitud de la impedancia conforme cambia la frecuencia.

Generalmente se utiliza una celda electroquímica de tres electrodos: el de trabajo, el de referencia y el contraelectrodo. Se realiza un barrido de altas a bajas frecuencias en un intervalo recomendado de por lo menos 5 décadas, así se monitorean las diferentes características que presenta el sistema, como son difusión o adsorción de especies.

La información es interpretada basándose en una variedad de modelos de un circuito equivalente, es decir, una combinación de elementos eléctricos del circuito que se comportan en forma similar al electrodo en estudio.

Los dos principales circuitos son el circuito de Randles y uno segundo que incluye el proceso de difusión.

### 1.3 i) CIRCUITO DE RANDES

Describe el comportamiento de un metal desnudo en contacto con electrolitos. Este circuito se usa mucho en el estudio de los mecanismos de corrosión.

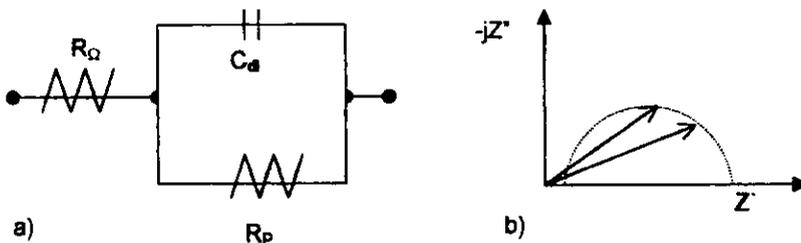


Figura 1.3. a) Circuito eléctrico equivalente y b) representación en el diagrama de Nyquist para un control activacional puro.

El circuito —presentado en la Figura 1.3— está constituido por una resistencia óhmica ( $R_{\Omega}$ ) que representa a la resistencia de la solución electrolítica y de la película formada por los productos de corrosión al paso de la corriente; una capacitancia ( $C_d$ ) de la doble capa electroquímica, resultante de los iones adsorbidos y de las moléculas de agua; y por último una resistencia ( $R_p$ ) a la polarización, en paralelo, que en condiciones específicas es equivalente con la resistencia a la transferencia de carga ( $R_T$ ).

El diagrama de Nyquist para el circuito de Randles presenta un solo semicírculo. En frecuencias altas se puede tomar la lectura de  $R_{\Omega}$ , mientras que en el valor mas bajo de frecuencias se obtiene  $R_{\Omega} + R_p$ .

### 1.3 ii) PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

En la práctica el control por activación puro raramente ocurre. Es más frecuente hallar efectos en la cinética debido a la transferencia de carga en la interfase y/o al transporte de uno o más reactivos desde la superficie del metal base a la superficie de un electrodo o de un producto. Para representar estos fenómenos se hace uso de la impedancia de Warburg (Nota técnica de Solartron).

La forma del circuito de la Figura 1.4 indica que la resistencia  $R_p$  está en serie con la de Warburg. Si el proceso es difusional solo es percibido en la superficie del metal, es decir, donde ocurre la transferencia de carga.

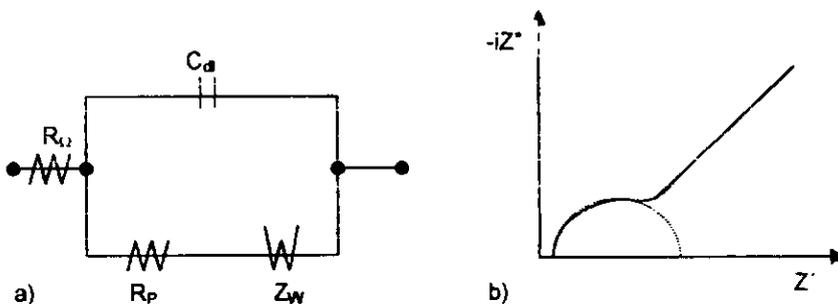


Figura 1.4. Circuito eléctrico equivalente y representación en el diagrama de Nyquist para una reacción de transferencia de carga.  $Z_w$  Impedancia de Warburg.

## 1.4 EVALUACIÓN DE PINTURAS POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

La evaluación de la corrosión en pinturas por métodos electroquímicos ha tenido un gran auge en los últimos años, entre otras razones porque ayuda a entender como una pintura protege al sustrato del metal.

La degradación de metales pintados tiene que ver con muy diversos factores como son permeación de agua, vapor de agua, iones y oxígeno a través de la película de pintura, pérdida de color y brillo, cambios en la adhesión de la película que sufre degradación y fases secas o húmedas; la función de los pigmentos, pretratamientos e inhibidores, y la degradación química de la película de pintura como resultado de la corrosión del sustrato.

Las propiedades del sistema, como son la presencia de defectos, reactividad de la interfase, adhesión y las propiedades de la barrera al agua son detectables con el uso de técnicas experimentales como la "Espectroscopia de impedancia electroquímica" (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS).

Para un sistema de un metal cubierto por una película orgánica el estudio es generalmente complejo y puede considerarse muchas situaciones diferentes. Primero, el sustrato metálico puede incluir diferentes aleaciones (de aluminio, de zinc, de magnesio y/o de acero inoxidable), además para proteger adecuadamente un sustrato se debe realizar un pretratamiento de la superficie mediante métodos mecánicos y/o químicos, y por último sobre el metal base se coloca una película protectora de diferentes características químicas y físicas que incluyen promotores de adhesión y una o varias capas de recubrimiento.

Todos estos parámetros (sustratos metálicos, pretratamientos de la superficie y ciclos de pintura), en conjunto con el ambiente y las condiciones generales de experimentación (temperatura, concentración de oxígeno, etc.) pueden influenciar el comportamiento electroquímico medido por EIS, por lo que para interpretar los resultados es necesario distinguir los valores de impedancia como función de la frecuencia en una contribución sencilla debida a los componentes del sistema.

Para obtener el circuito equivalente correcto toda la información que se consigue del sistema, incluyendo la que se extrae por el uso de métodos no electroquímicos, puede ser de mucha utilidad, ya que matemáticamente hay un gran número de diferentes circuitos equivalentes para un mismo resultado de impedancia.

Lo siguiente a realizar es pasar de los valores del circuito equivalente a propiedades físicas que caractericen al sistema. Es importante mencionar que no todos los elementos del circuito eléctrico equivalente tienen la misma importancia y se deben escoger cuidadosamente para la discusión de los mismos.

#### 1.4 i) CIRCUITOS EQUIVALENTES

Los modelos desarrollados para explicar la impedancia electroquímica deben respetar dos condiciones: que todos los elementos propuestos en el circuito tienen que tener claro significado físico y que el circuito equivalente debe ser lo más sencillo posible. La efectividad del modelo depende de las dos condiciones anteriores.

Se han propuesto diferentes modelos de circuitos para la reacción de corrosión: Uno es el circuito de Randles que como ya se mencionó, describe una reacción electroquímica en un proceso de activación. Este modelo es muy popular y describe muchos sistemas, incluyendo algunos que tienen recubrimientos con macrodefectos. El segundo circuito para la interfase metal recubrimiento considera a un elemento llamado impedancia de Warburg ( $W$ ).

En la Figura 1.5 se muestra el modelo de circuito eléctrico equivalente que comúnmente representa a un recubrimiento aplicado sobre una superficie metálica sumergida en un electrolito (P. L. Bonora, 1996).

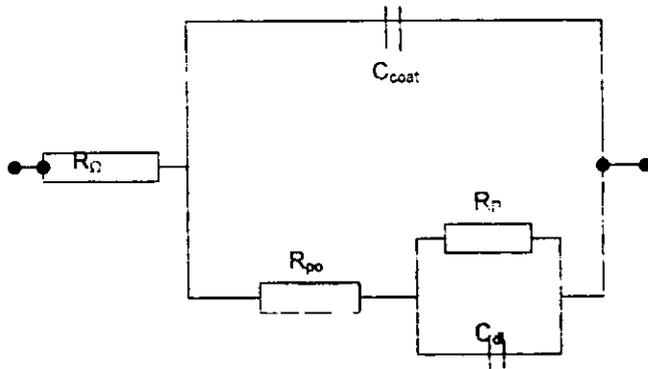


Figura 1.5. Modelo general de un circuito eléctrico equivalente para un sistema metal-recubrimiento.

En muchos diseños de celdas, la técnica de impedancia electroquímica mide la resistencia de la solución ( $R_{\Omega}$ ) entre el electrodo de trabajo y el de referencia a muy altas frecuencias. Para el caso del metal recubierto se mide también un resistor adicional ( $R_{po}$ ), que es la resistencia a la migración iónica a través del recubrimiento entre el electrolito y el sustrato. El valor de  $R_{po}$  es por lo general mas grande que la  $R_{\Omega}$ .

El recubrimiento orgánico en sí presenta una capacitancia ( $C_{coat}$ , Faradios), que normalmente se observa en un alto intervalo de frecuencia ( $10^3$ - $10^5$  Hz). En valores bajos de frecuencia ( $10^{-3}$ - $10^1$  Hz) se puede observar un proceso activacional, cuando el metal se pone en contacto con el electrolito debido a que el recubrimiento presenta defectos (poros o grietas), así responde como un circuito resistor-capacitor (R-C), donde el resistor es  $R_{po}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

Los tres diagramas más comunes, generados por la información de EIS para el circuito presentado en la Figura 1.5 son mostrados en las figuras 1.6 y 1.7.

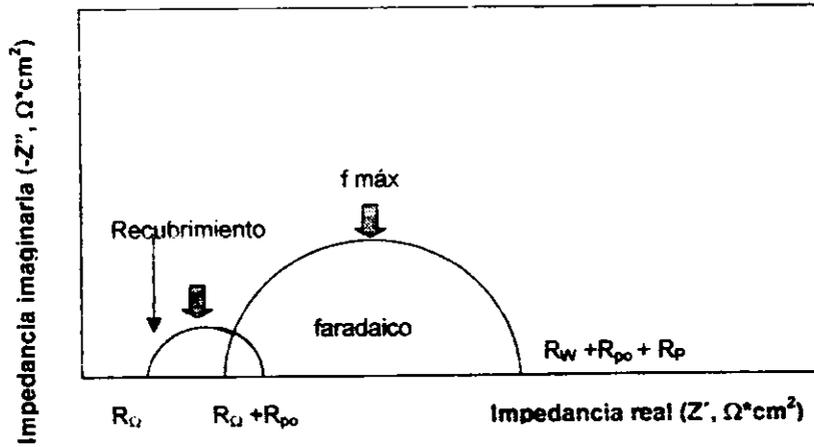


Figura 1.6 Diagrama de Nyquist para un sistema metal-recubrimiento-electrolito.

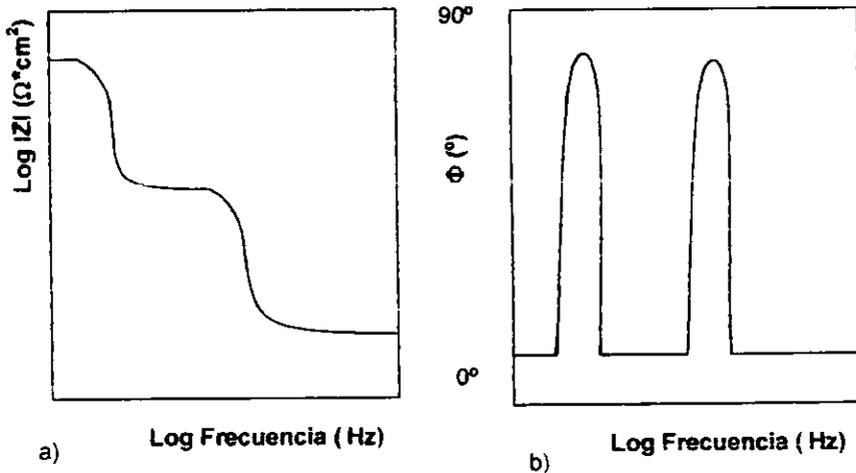


Figura 1.7 Para un sistema metal-recubrimiento: diagrama de Bode vs a) magnitud de la impedancia y b) ángulo de fase.

La Figura 1.6 presenta los valores de impedancia en un diagrama de Nyquist (como vector en plano real-imaginario), donde los valores de impedancia a cada frecuencia son determinados en función de la parte real y la parte imaginaria.

El modelo de la Figura 1.5 predice dos semicírculos que se encuentran representados y cruzan el eje de la impedancia real en varios puntos. Como puede apreciarse en la Figura 1.6, a una frecuencia alta el primer semicírculo está asociado con el recubrimiento, de aquí se pueden obtener los valores para  $R_{\Omega}$  y para  $R_{po} + R_{\Omega}$ . La capacitancia del recubrimiento puede ser determinada usando la frecuencia en el punto máximo del semicírculo y de la diferencia entre las dos resistencias mencionadas empleando la ecuación siguiente:

$$C_{coat} = \frac{1}{2\pi (f_{max})(R_{po})}$$

Cuando en los diagramas de Nyquist se presenta cierta incertidumbre sobre el comportamiento que sigue el material de trabajo se suele apoyar en los diagramas de Bode (Figura 1.7 a)), porque presentan la información en zonas horizontales las cuales están asociadas con tres elementos resistivos y en pendientes negativas asociadas con elementos capacitivos. Los recubrimientos pobres tienden a mostrar una disminución en la resistencia, debido a la presencia de poros y al incremento de la superficie metálica que reacciona.

## 1.5 RECUBRIMIENTOS

Un recubrimiento contiene dos componentes claves: el vehículo que puede ser volátil (disolvente) ó no volátil (aditivos o resinas) y el pigmento que puede considerarse una mezcla de sólidos (inhibidores de la corrosión, colorantes, cargas) finamente pulverizados dispersos en el seno del vehículo.

La pintura o recubrimiento es una suspensión que, al aplicarse sobre una superficie, en forma de capas finas, por evaporación o por reacción, se convierte en una capa continua más o menos impermeable que aísla al objeto recubierto del medio exterior. El secado u oxidación es generalmente acelerado con la adición de pequeñas cantidades de catalizadores conocidos como secantes.

Las pinturas ejercen tres tipos distintos de protección sobre los objetos metálicos:

- a) **Carácter aislante.** El efecto protector del recubrimiento se limita al efecto barrera que aquella ejerce debido a la impermeabilidad a los reactivos del medio que rodea a la superficie pintada.
- b) **Inhibidor.** Algún componente de la pintura actúa formando una película de material, la cual puede estar adsorbida, dificultando el contacto entre el metal a proteger y el sistema agresivo.

- c) Protección catódica. Algún componente de la pintura es más activo electroquímicamente que el metal protegido y esto se traduce en facilidad para corroer a este componente en el medio, protegiendo al metal base

El tipo de corrosión que se lleva a cabo en un metal recubierto en un ambiente varía en relación al sustrato utilizado, por lo que es necesario un análisis cuidadoso de los problemas de corrosión particulares para escoger el sistema de recubrimiento más efectivo y económico.

La selección del recubrimiento toma en cuenta los siguientes factores: la naturaleza del metal base, la naturaleza del recubrimiento, las propiedades del ambiente, preparación de la superficie del sustrato y forma de aplicación y espesor de la película.

La aplicación de recubrimientos orgánicos es el método comúnmente empleado para combatir la corrosión y trabaja sobre el principio de separar completamente al metal del agente corrosivo retardando la reacción que pueda ocurrir entre ellos, por lo que alargan el tiempo de vida útil de las estructuras que sufren del fenómeno.

La clasificación de los recubrimientos puede realizarse por varios parámetros entre ellos: por su composición, por su función ó el procedimiento de aplicación empleado por mencionar algunos.

Una de las divisiones más importantes se presenta continuación.

1. Recubrimientos metálicos

El propósito de estos es alterar las características de la superficie de manera que resistan a los ambientes corrosivos y a procesos de tipo mecánico (como fricciones).

2. Recubrimientos inorgánicos

Se producen por medio de tratamientos químicos y anódicos, las propiedades dependerán de los pretratamientos. Los recubrimientos químicos pueden ser formados sobre superficies de metales y aleaciones. Estos recubrimientos contemplan cromatos, fosfatos y anodizados.

3. Recubrimientos orgánicos

Generalmente se pueden aplicar en forma líquida en las superficies y al secarse forman una capa sólida continua. El secado involucra reacciones químicas, frecuentemente polimerizaciones o simplemente una evaporación del disolvente. Los más comunes son pinturas, lacas, esmaltes y barnices.

Dentro de esta clasificación se encuentran los recubrimientos alquidáticos.

## 1.5 i) RECUBRIMIENTOS ALQUIDÁLICOS

Fueron desarrollados por Roy Kienle ( C. Rodríguez, 1997) y actualmente son los más empleados en la industria de los recubrimientos ya que sobrepasan a los demás recubrimientos en cuanto a versatilidad y proporcionan una amplia gama de funcionamiento.

Son recubrimientos económicos, con buena retención de brillo y resistencia a medios secos o húmedos sin salinidad o gases corrosivos. Presentan una buena adherencia, poder de humectación y toleran cierto grado de impurezas en la superficie, por lo que con frecuencia es suficiente una limpieza manual.

Secan por evaporación de disolventes e interacción con aire. Presentan baja resistencia a disolventes fuertes como compuestos clorados, aún cuando presentan resistencia a los hidrocarburos o disolventes alifáticos, como gasolinas, gas nafta, etc.

Las pinturas alquidálicas han desplazado a las pinturas al aceite en el mantenimiento en ambiente marino, ya que presentan un secado más rápido, mayor dureza, mejor retención del brillo y mayor resistencia al agua.

No son recomendables para inmersión continua; su resistencia química es regular y especialmente mala en condiciones alcalinas, ante las cuales se destruye. Tampoco se recomienda la aplicación de un alquidálico sobre concreto, galvanizado o inorgánico de Zinc, ni para exposiciones superiores a 60°C.

## II TÉCNICA EXPERIMENTAL

Toda la parte experimental se realizó en las instalaciones de la UNAM Facultad de Química en el edificio "D" dentro del Laboratorio 211, que es actualmente el Laboratorio de Corrosión.

Para el desarrollo experimental se trabajó con las condiciones que se presentan en los párrafos siguientes:

El sistema para la evaluación de los datos electroquímicos se conformó por una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de calomel saturado (0.240V/ENH) que se usó como electrodo de referencia, un contraelectrodo o electrodo auxiliar de grafito y por último el electrodo de trabajo que es en este caso acero al carbón 1018. Cada electrodo se conectó a la entrada correspondiente en el equipo de evaluación en turno —AutoTafel o Auto AC—. Este equipo a su vez se acopló a una computadora en donde se ejecutó un programa en el cual se controlaron las condiciones de cada ensayo. Este programa capturó e interpretó los datos que se obtuvieron para cada prueba.

Los contaminantes hidrosolubles se pueden entender como iones que se encuentran en los diferentes medios y con la presencia de estos en un medio se puede modificar la velocidad de corrosión de un sistema; es por esto que cobra importancia el estudio de los mismos.

Por la frecuencia de aparición de algunos iones en diferentes ambientes, en este trabajo se contempla el estudio de los siguientes iones: cloruro( $\text{Cl}^-$ ), nitrato( $\text{NO}_3^-$ ) y sulfato( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y los cationes: calcio( $\text{Ca}^{+2}$ ), sodio( $\text{Na}^+$ ) y amonio( $\text{NH}_4^+$ ). Los medios para estudiar el sistema contenían todas las combinaciones posibles entre los iones ya mencionados, de tal forma que se estudiaron las siguientes sales: cloruro de calcio( $\text{CaCl}_2$ ), nitrato de calcio( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), sulfato de calcio( $\text{CaSO}_4$ ), cloruro de sodio( $\text{NaCl}$ ), nitrato de sodio( $\text{NaNO}_3$ ), sulfato de sodio( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), cloruro de amonio( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), nitrato de amonio( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) y sulfato de amonio( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).

La concentración requerida tiene un valor de 1000mg de anión/ $\text{m}^2$ , tomando en cuenta que sólo se esparcen seis gotas en toda la superficie de cada placa (área promedio=155 $\text{cm}^2$ ), y que cada dos gotas contienen aproximadamente 0.1mL, se encuentra una concentración equivalente de 51.6gr de anión/L. Esta concentración, además de ser alta y adecuada para este estudio, permite comparar los resultados obtenidos con los trabajos realizados por otros colegas.

## II.1 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE CORRIENTE DIRECTA

Se realizaron ensayos electroquímicos de corriente directa (Extrapolación de Tafel y Curvas de Polarización) con electrodos de acero al carbono 1018 libres de película polimérica, en las diferentes disoluciones acuosas de las sales mencionadas ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), empleando las mismas concentraciones referidas al anión en todos los casos (51.6 g de anión/L).

Para la realización del experimento se contó con dos electrodos de trabajo de acero al carbono 1018 provenientes de la misma barra y de la misma magnitud de área transversal.

Para la evaluación de cada electrodo de trabajo primero se preparó su superficie, de esta manera se aseguró que sólo se estudió la relación existente entre el metal y el medio. Esto se logró realizando un pequeño desgaste de la superficie del electrodo —con una lija para agua de número 600—. Esta capa que se elimina está constituida por óxidos y otras impurezas propias de exponer el metal a un ambiente. Posteriormente se enjuagó con agua destilada y se colocó en el sitio adecuado para conformar la celda.

La celda electroquímica se montó en un recipiente de plástico con forma de cilindro y una capacidad de 0.5 litros, al cual se introdujo la disolución de la sal a estudiar y se sumergieron los tres electrodos en una relación triangular con una distancia entre ellos aproximada de 1.5cm (ver Figura II.1.1).

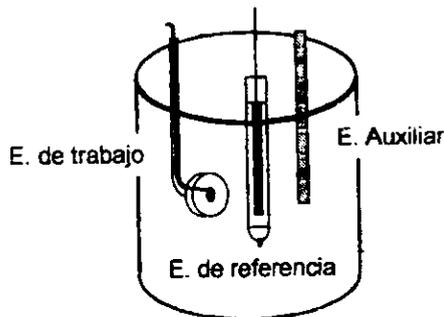


Figura II.1.1. Modelo de una celda electroquímica de tres electrodos.

La celda se ajustó a un potencióstato de marca ACM Instruments, modelo AutoTafel, conectado a su vez a una computadora en la que se empleó un

programa llamado AutoTafel VI diseñado por la misma compañía, específicamente para el equipo mencionado.

Para iniciar cada prueba —una vez armado el sistema para su evaluación— se esperó a que el electrodo de trabajo presentara un potencial de reposo estable, el tiempo llegó a ser hasta de 2 horas.

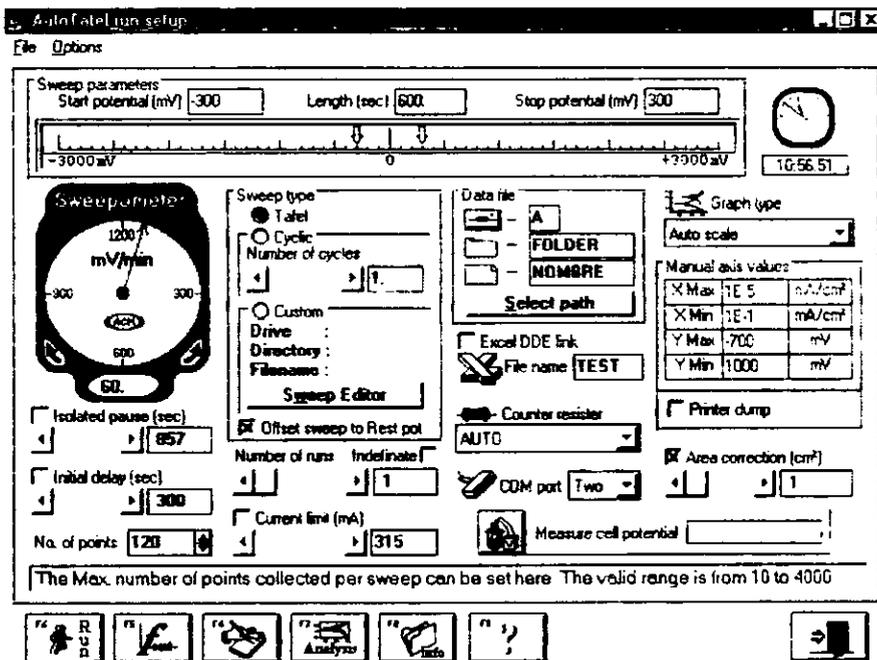


Figura 11.2. Pantalla de datos requeridos por el programa Auto Tafel VI para iniciar cada experimento.

En la pantalla de AutoTafel, que se presenta en la Figura 11.2, se colocaron los datos que controlaron el desarrollo del experimento, como son área del electrodo de trabajo, velocidad de barrido (60 mV/min), el número de puntos mínimos para lograr una gráfica descriptiva y los sobrepotenciales hacia la parte anódica y catódica.

La prueba se realizó en un tiempo promedio de una hora y media, al fin de ésta el programa presentó de forma normalizada las lecturas realizadas. Para cada disolución la curva se trazó cuando menos dos veces.

Con ayuda de AutoTafel se realizaron dos diferentes estudios:

a) Extrapolación de Tafel, que ayuda a obtener unas constantes que nos permiten obtener la velocidad de corrosión y son además son útiles para la interpretación de los fenómenos cinéticos. Para este caso se trabajó con un sobrepotencial anódico ( $\eta_a$ ) y catódico ( $\eta_c$ ) de 300mV.

b) Curvas de Polarización, en éstas se puede observar la forma de la curva completa, dando lugar a que se evidencien de forma clara los diferentes procesos que pueden ocurrir como son pasivaciones y corriente límite, entre otros, obteniendo así un perfil de su comportamiento. Esta prueba se realiza con  $\eta_c=500\text{mV}$ , mientras que el  $\eta_a=1000\text{mV}$ .

## II.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE CORRIENTE ALTERNA

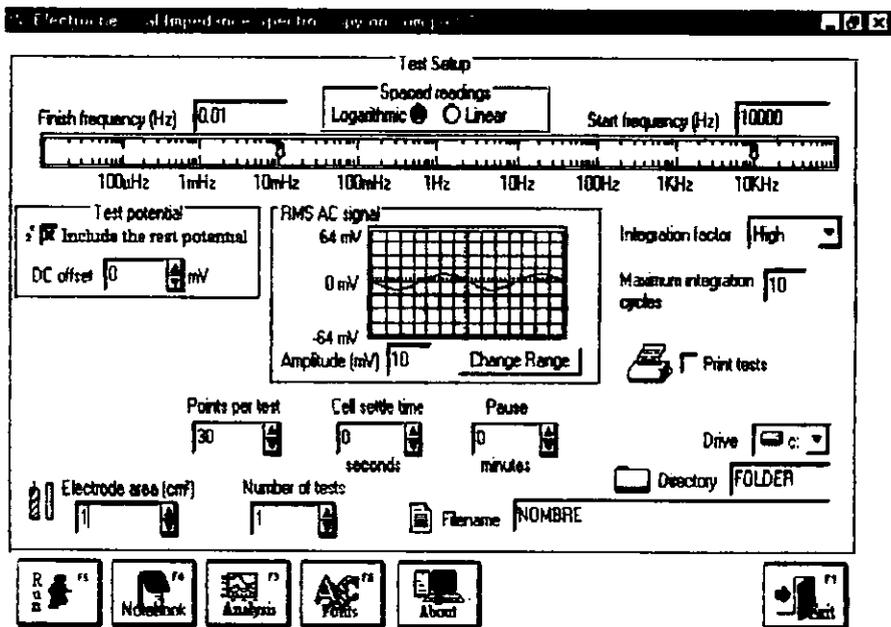


Figura II.2.1. Pantalla de datos requeridos por el programa Auto AC para iniciar cada experimento.

La celda electroquímica se conforma una vez más por tres electrodos: un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, un contraelectrodo de grafito y el electrodo de trabajo.

Las medidas con EIS se desarrollaron en un intervalo de frecuencia de 10KHz a 10mHz y una amplitud de la señal de voltaje sinusoidal de 10mV, utilizando el equipo Auto AC DSP y evaluado por un programa por la misma compañía (ACM instruments) que tiene por nombre EIS Setup & Analisis. La pantalla que presenta Auto AC se puede ver en la Figura 11.2.1.

Los datos experimentales que se obtienen con Auto AC Setup & Análisis se interpretaron con ayuda de un programa llamado Z-view.

Z-view & Z-plot es un software para el análisis de datos y control de instrumentos que se puede obtener en la página de internet <http://www.scribner.com>. El Z-view se utiliza en la simulación de circuitos eléctricos a partir de datos experimentales.

## 11.2 i) METAL DESNUDO

Las placas testigo consisten en pequeños electrodos de acero al carbono 1018 desnudo que se sumergen en las diferentes disoluciones acuosas con una concentración de 51.6g de anión/L, y son los mismos que los que se utilizaron para las evaluaciones de corriente directa. La celda de tres electrodos se conforma como se puede ver en la Figura 11.1.1.

Se introducen los datos necesarios a la pantalla de Auto AC y se realiza la prueba que tiene una duración aproximada de 1 hora, al término de ésta se obtienen los datos que se requieren para la evaluación.

Cada curva se trazó por lo menos dos veces y posteriormente con ayuda de un programa llamado z-view se graficaron las curvas y se simularon con circuitos equivalentes.

## 11.2 ii) PLACAS CONTAMINADAS Y PINTADAS

La primera parte de trabajo en el laboratorio fue la preparación de 10 placas de acero de bajo carbono (1018), con un valor promedio para el área de 155 cm<sup>2</sup> área. A cada placa se le asignó un número para facilitar la evaluación posterior de las mismas, este número se imprimió en cada placa con ayuda de golpes de martillo.

El tratamiento de limpieza al que se sujetó cada placa se puede considerar únicamente físico. Primeramente se lavaron con una solución de jabón Roma y una fibra para la limpieza de trastes, a continuación se desgastó una ligera capa de óxido —localizada en la superficie del metal— con una lija para agua con número de grano 600, se repite el lavado jabonoso y se enjuaga con agua

abundante. Por último se sumergen las placas en acetona, luego se secan con aire a presión y se guardan envueltas en papel dentro de un desecador. Todo este tratamiento sirve para dejar a la superficie libre de contaminantes a los que ha estado expuesta.

Cada placa se contamina con una sal para lograr una concentración de  $1000\text{mg/m}^2$ , considerando una placa sin contaminante que fungirá a manera de testigo. La disposición de sales se realizó de la siguiente manera:

P <sub>1</sub>	CaCl <sub>2</sub>	P <sub>4</sub>	NaCl	P <sub>7</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
P <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P <sub>5</sub>	NaNO <sub>3</sub>	P <sub>8</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
P <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	P <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	P <sub>9</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
				P <sub>0</sub>	Sin sal

La disolución con la que se contaminó presenta una concentración de 51.6 g de anión/L, ésta se preparó con sal, alcohol metílico y el agua necesaria para conservarla como una solución homogénea.

El procedimiento de contaminación de las placas se desarrolló de la siguiente manera: con ayuda de un agitador de vidrio se colocaron seis gotas de disolución sobre la placa y se esparcieron sobre toda la superficie hasta lograr una capa de líquido, luego se introdujo cada placa a la estufa hasta evaporar por completo el líquido dejando así la concentración de sal deseada en la placa.

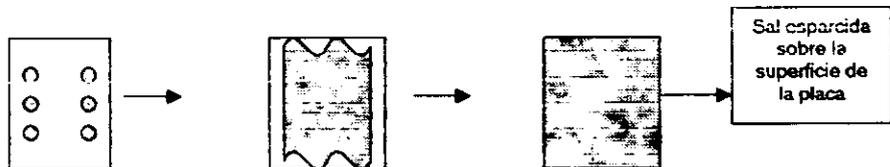


Figura 11.22. Representa el proceso de contaminación de cada placa.

Por último se realizó el proceso de pintado, que en este caso corrió a cargo del taller de pintura de la Facultad de Medicina. La pintura utilizada fue una primaria alquidial de cromato de zinc 63-16000 de marca Dupont y el reductor T-3810 de la misma compañía. Se obtuvo un espesor de las capas del orden de 30 a 100 micrómetros.

Para lograr un secado perfecto las placas se colocaron en una superficie plana y horizontal, en ambiente libre de polvo visible y con aire circulante por un tiempo mayor o igual a una semana.

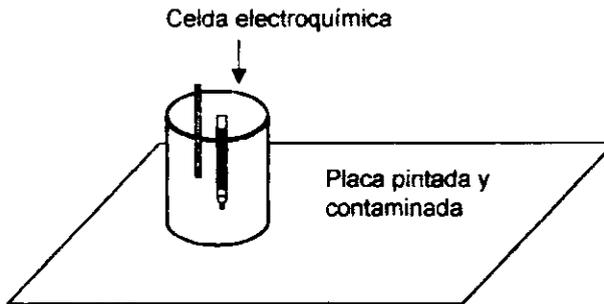


Figura 11.2.3. Esquema de la celda electroquímica para las placas contaminadas y pintadas.

La celda electroquímica (ver Figura 11.2.3) se montó sobre cada placa pegando con silicón un tramo de tubo de plástico con una longitud aproximada de 4.5 cm. Una vez unidos la placa y el tubo se introdujo la disolución y los electrodos de referencia y auxiliar. El área expuesta de la placa pintada se encontró alrededor de los  $6.5 \text{ cm}^2$ .

El periodo de seguimiento con EIS fue de 30 días a partir del momento en que la celda se armó por primera vez. Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un medio acuoso con una concentración de 3% peso de  $\text{Cl}^-$  para una sal de  $\text{NaCl}$ .

### III RESULTADOS Y ANÁLISIS

El sistema de acero al carbono 1018 desnudo inmerso en cada una de las diferentes disoluciones alcanzó un estado estacionario y en ese momento se tomó la lectura del potencial del mismo. Como dato adicional se midió también el pH de las disoluciones acuosas. Ambos valores se presentan a continuación en la Tabla<sub>III.1</sub>.

Catión	Disolución	Potencial de reposo (mV/ECS)	Potencial de reposo (mV/ENH)	pH	Especie leída en el Diagrama de Pourbaix
Ca <sup>++</sup>	CaCl <sub>2</sub>	-661.7	-421.7	6	Fe <sup>++</sup>
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-428.8	-188.8	5	Fe <sup>++</sup>
	CaSO <sub>4</sub>	-600.8	-360.8	5	Fe <sup>++</sup>
Na <sup>+</sup>	NaCl	-688.0	-448.0	8	Fe <sup>++</sup>
	NaNO <sub>3</sub>	-590.8	-350.8	6	Fe <sup>++</sup>
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-604.5	-364.5	7	Fe <sup>++</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> Cl	-690.9	-450.9	5	Fe <sup>++</sup>
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-586.8	-346.8	6	Fe <sup>++</sup>
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-734.3	-494.3	5	Fe <sup>++</sup>

Nota el ESC tiene un potencial de 0.24V con respecto al electrodo normal de hidrógeno

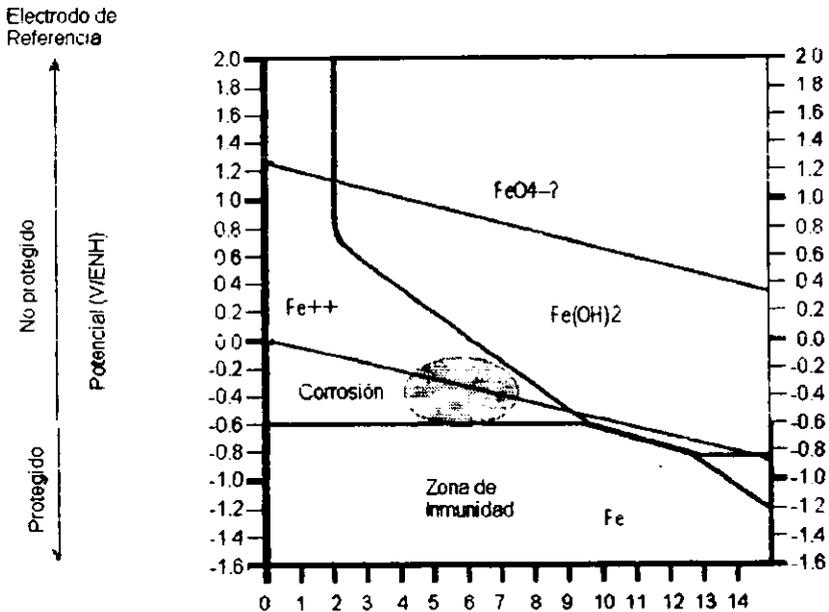
Tabla<sub>III.1</sub>. Potenciales de reposo obtenidos para el acero al carbono 1018 y la sal involucrada, pH de las disoluciones acuosas y especies obtenidas en el diagrama de Pourbaix con los datos anteriores.

Para los potenciales de reposo —a excepción de los casos Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>— se puede observar que los valores son similares entre ellos, cabe mencionar que el valor del par Fe<sup>2+</sup>/Fe presenta un valor de 0.615V(negativo)/ENH, para [Fe<sup>2+</sup>] = 10<sup>-6</sup>M.

Con los valores del potencial de reposo y los de pH tomados de cada disolución acuosa a una concentración de 51.6g de anión/L, se consultó el diagrama de Pourbaix y se ubicó cada caso. Esto se puede ver representado en la Figura<sub>III.1</sub> y condensado en la Tabla<sub>III.1</sub>.

En la Figura<sub>III.1</sub> se puede apreciar desde el punto de vista termodinámico, el estado inicial de cada par (acero-disolución), encontrando en todos los casos que el hierro se presenta como Fe<sup>++</sup>. Esta especie se relaciona con una zona de actividad o de corrosión termodinámica. Con los datos que hasta aquí se presentan no se puede decir nada de la velocidad de corrosión para cada sistema.

Como para todos los casos presentes el metal se encuentra activo, se justifica entonces la evaluación de la corrosión subpelicular inducida por contaminantes hidrosolubles en la intercara metal/pintura.



En esta área se localizan todos los sistemas disolución-metal estudiados

Figura III.1. Diagrama de Pourbaix para un sistema hierro-agua<sub>25°C</sub>, se muestra el área en donde se localizan los sistemas que se estudian.

- Velocidades de corrosión

Para el cálculo de las velocidades de corrosión ( $i_{corr}$ ) se utilizó la fórmula de Stern & Geary. Esta involucra a los valores de  $R_p$ ,  $b_a$  y  $b_c$  los cuales se tomaron de los ensayos de EIS en metal desnudo y de los ensayos de corriente directa, respectivamente. Todos los valores se resumen en la Tabla III.2 y además se presentan en una gráfica comparativa a la  $i_{corr}$  con respecto a los cationes en la Figura III.2.

$$i_{corr} = \frac{1}{R_p} \cdot \left( \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \right)$$

Ecuación de Stern & Geary

Para el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  no se pudo calcular la constante anódica (ver Figura III.1 T8), por lo que se utilizó la aproximación recomendada de  $B=0.026\text{V}$ .

Catión	Medio	ba (V vs ESC)	bc (V vs ESC)	Rp (Ohms*cm <sup>2</sup> )	i corr (Amperes/cm <sup>2</sup> )	i corr (mA/cm <sup>2</sup> )
Ca <sup>++</sup>	CaCl <sub>2</sub>	0.1081	0.1141	891.08	0.00003	0.027
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.3399	0.2098	57.70	0.00098	0.978
	CaSO <sub>4</sub>	0.4127	0.2302	861.18	0.00007	0.075
Na <sup>+</sup>	NaCl	0.0576	0.1628	874.64	0.00002	0.021
	NaNO <sub>3</sub>	0.0562	0.2216	961.15	0.00002	0.020
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1520	0.1421	236.72	0.00013	0.135
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> Cl	0.1101	0.1876	39.71	0.00076	0.760
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	*****	0.3605	37.81	0.00069	0.688
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1078	0.1960	72.33	0.00042	0.418

Tabla III.2. Valores de ba, bc, Rp y velocidades de corrosión obtenidas para el sustrato en presencia de cada disolución.

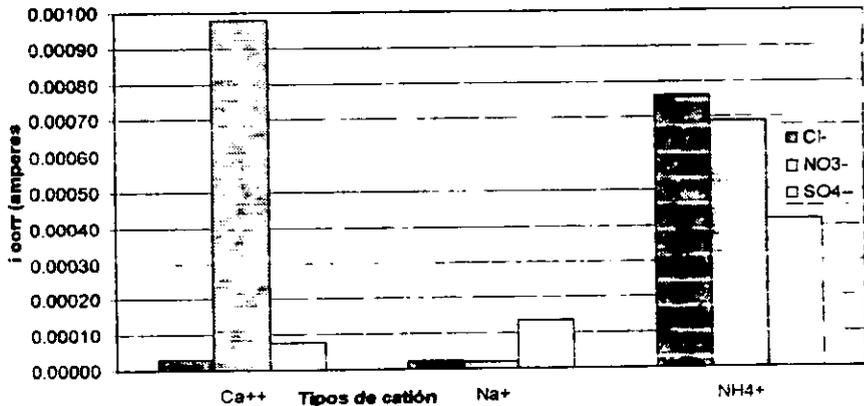


Figura III.2. Velocidades de corrosión vs tipo de catión para acero al carbono 1018 en distintos medios.

### III.1 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE CORRIENTE DIRECTA

Se presentan a continuación las curvas de polarización y extrapolación de Tafel en las figuras de la III.1.1 a la III.1.9 para las pruebas realizadas para acero al carbono 1018 con cada uno de los electrolitos. En algunos casos se pudieron realizar varios ensayos y se presentan todos ellos. Cabe mencionar que no se eliminó oxígeno disuelto.

Evaluación de tres gráficas con elemento común al catión:

$\text{Ca}^{2+}$  (ver figuras III.1.1, III.1.2 Y III.1.3)

Las ramas catódicas son muy parecidas en los tres diferentes aniones, no presentan ninguna peculiaridad, excepto tal vez, para el caso de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  en el cual parece existir un cambio de pendiente que se relaciona a un segundo proceso.

En la parte anódica las curvas del  $\text{CaCl}_2$  y del  $\text{CaSO}_4$  son muy similares, se pueden observar dos pseudopasivaciones, una primera desde  $-800\text{mV/ESC}$  hasta  $-600\text{mV/ESC}$  y la segunda a partir de  $-200\text{mV/ESC}$ . Para el caso del  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , el primer tramo de la curva anódica presenta un cambio de pendiente debido a un cambio de proceso —diferente al activacional— y posteriormente se aprecia una pseudopasivación.

$\text{Na}^+$  (Ver Figuras III.1.4, III.1.5 y III.1.6)

En la rama anódica en los tres casos se observan dos pseudopasivaciones. La primera no se define del todo bien pero se alcanza a apreciar en potenciales cercanos a  $-700\text{mV/ESC}$ , en tanto que la segunda es bastante más clara presentándose —independientemente del estado inicial (potencial de reposo)— alrededor de  $-400\text{mV/ESC}$ , a altos sobrepotenciales ( $\eta$ ), y cerca de los  $100\text{mA/cm}^2$ .

El efecto del catión se aprecia al comparar a las tres sales, que sin importar qué anión complementa al sodio las curvas se ven muy similares.

$\text{NH}_4^+$  (Ver Figuras III.1.7, III.1.8 y III.1.9)

Evaluando por aniones, en el caso del  $\text{Cl}^-$  y del  $\text{SO}_4^{2-}$  se puede decir que en la curva anódica hay dos procesos, es decir, hay dos pendientes aún a sobrepotenciales bajos ( $\eta=100\text{mV}$ ). En la curva anódica el comportamiento es activacional, se observa a diferencia de los casos anteriores que no se aprecian pseudopasivaciones.

En la curva catódica para los tres aniones existe un sólo proceso de reducción y zona activacional en comparación con algunas gráficas en donde se aprecia un cambio de pendiente, es decir, se observan dos procesos distintos.

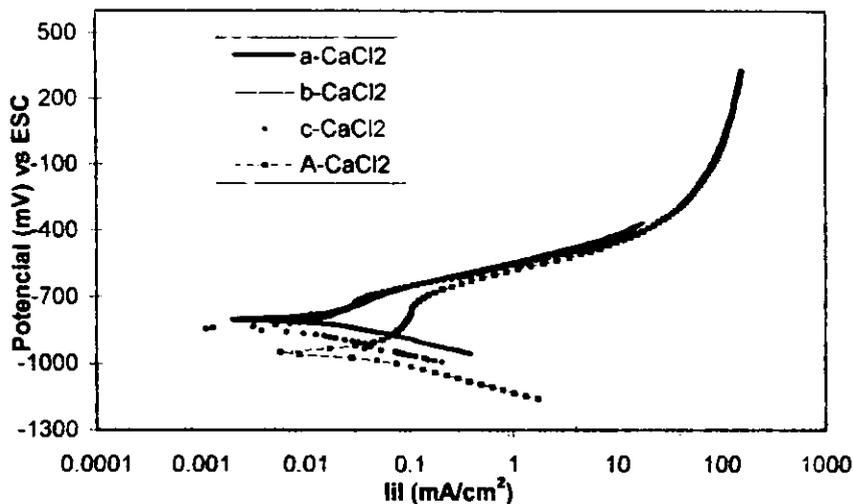


Figura III.1.1. Curvas de Tafel y/o Polarización en una disolución de  $\text{CaCl}_2$  (51.6g anión/L), para un acero al carbono 1018.

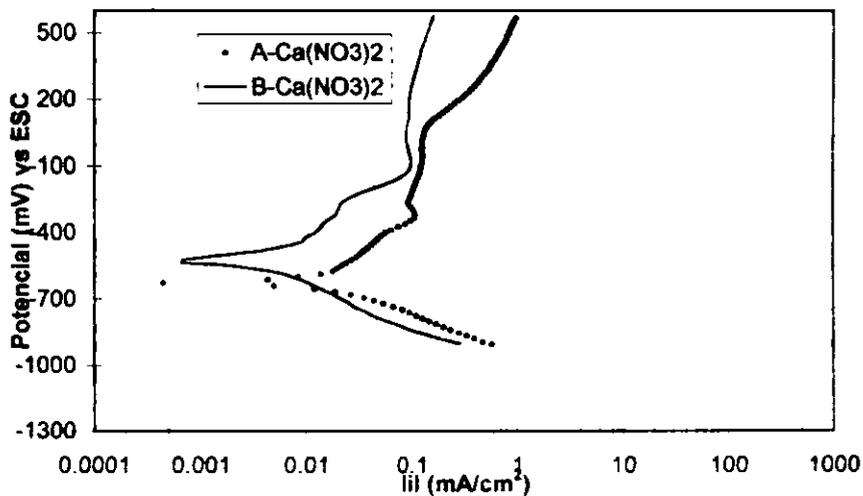


Figura III.1.2. Curvas de Tafel y/o Polarización en una disolución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (51.6g anión/L), para un acero al carbono 1018.

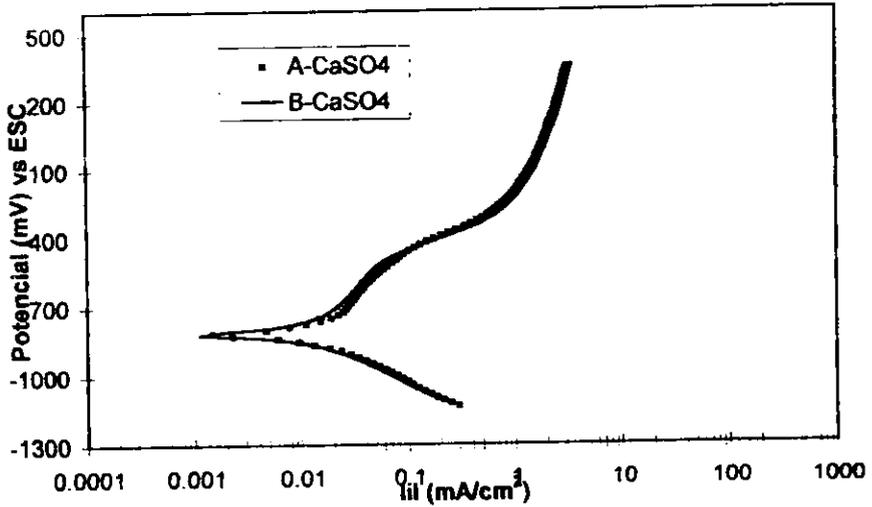


Figura 1.3. Curvas de Tafel y/o Polarización en una disolución de  $\text{CaSO}_4$  (51.6g anión/L), para un acero al carbono 1018.

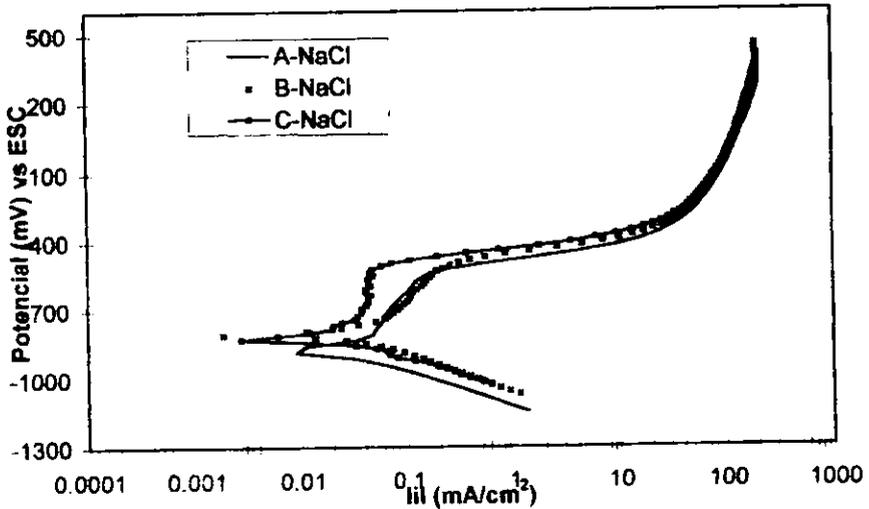


Figura 1.4. Curvas de Tafel y/o Polarización en una disolución de  $\text{NaCl}$  (51.6g anión/L), para un acero al carbono 1018.

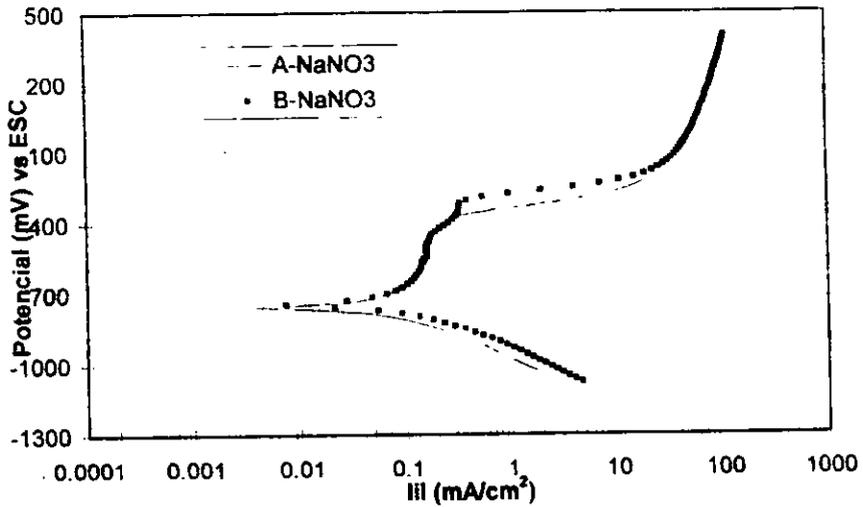


Figura III.1.5. Curvas de Tafel y/o Polarización en una disolución de  $\text{NaNO}_3$  (51.6g anión/L), para un acero al carbono 1018.

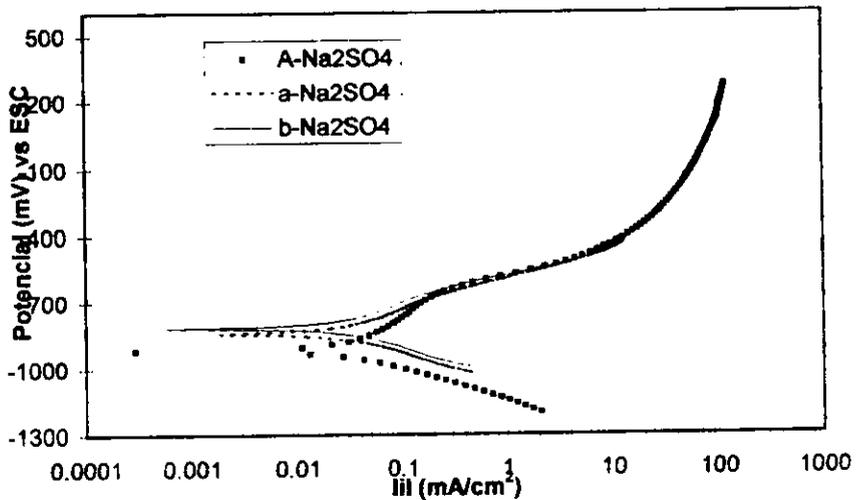


Figura III.1.6. Curvas de Tafel y/o Polarización en una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (51.6g anión/L), para un acero al carbono 1018.

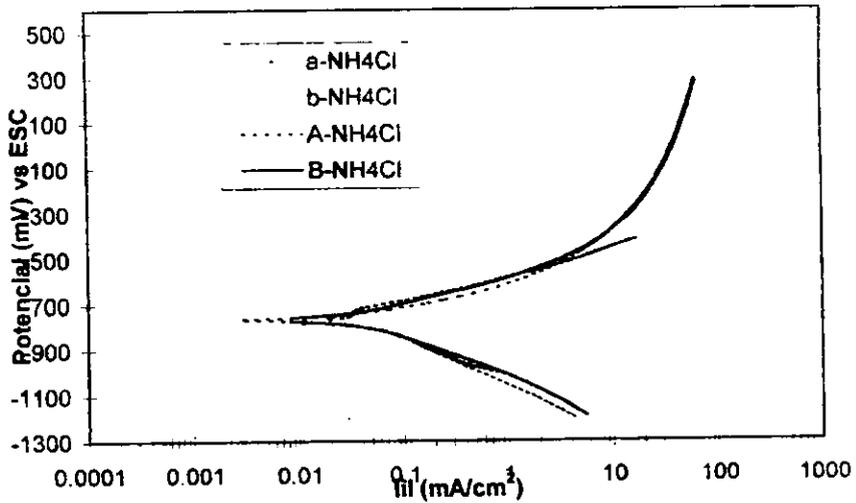


Figura III.1.7 Curvas de Tafel y/o Polarización en una disolución de NH<sub>4</sub>Cl (51.6g anión/L), para un acero al carbono 1018.

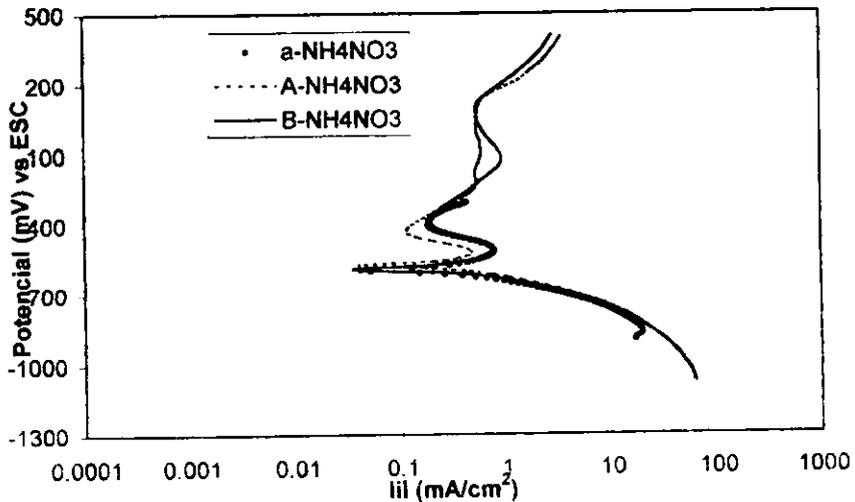


Figura III.1.8 Curvas de Tafel y/o Polarización en una disolución de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (51.6g anión/L), para un acero al carbono 1018

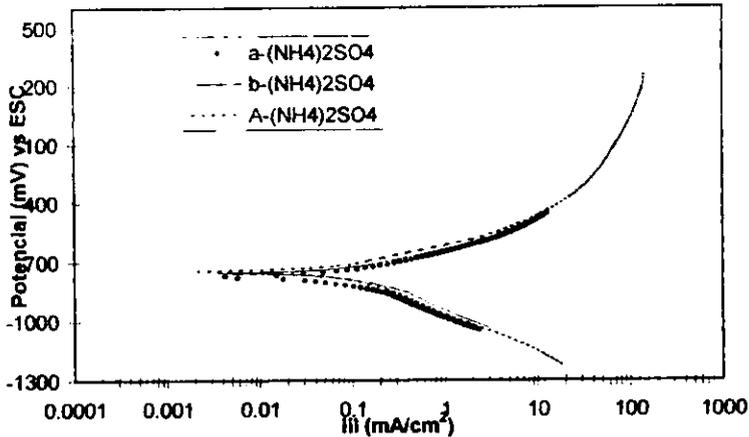


Figura III.1.9 Curvas de Tafel y/o Polarización en una disolución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (51.6g anión/L), para un acero al carbono 1018.

Para la parte anódica del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se observa una pasivación perfectamente reproducible del orden de  $-400\text{mV/ESC}$ , en la que la densidad de corriente disminuye casi un orden de magnitud. A sobrepotenciales altos se presenta una segunda pasivación no tan efectiva que disminuye muy poco la densidad de corriente.

En general para todos los casos el catión marca la mayor parte del comportamiento a las condiciones de trabajo dadas y por el contrario el efecto del anión no se alcanza a apreciar, excepto tal vez en el caso del  $\text{NO}_3^-$  caso que se analiza a continuación.

$\text{NO}_3^-$  (Ver Figuras III.1.2, III.1.5 y III.1.8)

En la parte anódica se manifiestan similitudes en cuanto a pseudopasivaciones entre  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

## III.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS DE CORRIENTE ALTERNA

### III.2.1) METAL DESNUDO

Para los ensayos de EIS con acero al carbono 1018 en las diversas disoluciones se obtuvieron resultados que se representaron en un diagrama de Nyquist. Con ayuda del programa Z-View se simularon estas curvas y se obtuvieron tres figuras fundamentales : un semicírculo, un semicírculo seguido de una recta y semicírculo seguido de otro. En la Tabla III.2.1 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas.

Disolución	Forma de la simulación	Primer Semicírculo		
		Ángulo de Depresión (°)	Resistencia Estimada ( $\Omega$ )	Capacitancia (faradios)
$\text{CaCl}_2$	Círculo	17.10	891.080	2.54e-4
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Círculo-recta	21.15	57.702	7.82e-5
$\text{CaSO}_4$	Círculo	31.56	861.175	6.88e-4
$\text{NaCl}$	Círculo	19.13	874.635	6.12e-4
$\text{NaNO}_3$	Círculo	20.07	961.150	5.58e-4
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Círculo	29.89	236.715	2.19e-3
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Círculo-recta	21.62	39.712	6.72e-4
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	Círculo-círculo	30.02	37.805	8.65e-4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Círculo-círculo	21.66	64.236	7.02e-4

Tabla III.2.1. Se presentan los resultados de la simulación del primer semicírculo de los datos obtenidos por EIS para acero al carbono 1018 y la sal en turno en el diagrama de Nyquist.

El primer semicírculo se atribuye al producto de corrosión.

Para las curvas de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se aprecia un semicírculo seguido de una recta con pendiente positiva, que bien se puede deber a un fenómeno de difusión.

En las curvas de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  se presenta un segundo semicírculo, que puede ser atribuido a la formación de una capa sobre el metal y pudiera tratarse de un óxido.

Analizando una vez más las curvas obtenidas de los ensayos electroquímicos de corriente directa (figuras III.1.1 – III.1.9) se observa que no se presenta en ningún caso la corriente límite. También se evidencia que el potencial de reposo está desplazado en el sentido más negativo y esto conlleva a que la curva catódica se limite a tan solo unos 300mV. Como este intervalo es muy pequeño para presentar

un control difusional no se puede asegurar que no se presente a sobrepotenciales mayores.

La evaluación de las simulaciones se realizó por los parámetros que se presentan a continuación.

a) **ÁNGULO DE DEPRESIÓN** (ver Tabla III.2.1 y Tabla III.2 para i corr)

El ángulo de depresión parece estar asociado con el estado superficial del electrodo, sin embargo si un mayor ángulo de depresión se pudiera asociar con un mayor deterioro del sustrato, entonces cabría esperar que en aquellos casos en donde se presenta un alto ángulo de depresión la velocidad de corrosión fuera mayor.

Para analizar la hipótesis propuesta se evaluaron algunos casos:

El  $\text{CaSO}_4$ , que presenta el mayor ángulo de depresión ( $31.56^\circ$ ), su resistencia a la transferencia de carga ( $861.175 \Omega$ ) es similar a los casos de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{NaCl}$  ( $891.080 \Omega$  y  $874.635 \Omega$ ) aunque estos presentan un ángulo de depresión cercano a  $20^\circ$ , casi  $10^\circ$  menos que el  $\text{CaSO}_4$ .

La velocidad de corrosión mas grande ( $0.00098 \text{ A}$ ) está relacionada a la disolución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y ésta presenta un ángulo de depresión de  $21.15^\circ$ , mientras que la menor velocidad de corrosión corresponde al  $\text{NaNO}_3$ , cuyo valor es  $0.00002 \text{ A}$ , le corresponde un ángulo de depresión de  $20.07^\circ$ .

Por todo lo anterior no se puede encontrar una relación directa por el simple análisis del ángulo de depresión con respecto la velocidad de corrosión. El ángulo de depresión tal vez sí describe al estado de la superficie pero en este estudio no se ve clara su relación con estos datos.

b) **RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (RP)** (ver tabla III.2.1)

Si se trabajó con un metal desnudo en el potencial de reposo y las disoluciones contenían electrolitos conductores en altas concentraciones, se puede decir que  $R_T$  es equivalente a  $R_p$ . Por lo anterior se asume que el primer semicírculo puede estar relacionado con los fenómenos de transferencia de carga.

Analizando por cationes:



Para el caso del anión  $\text{NO}_3^-$  la  $R_T$  es muy baja ( $57.7 \Omega$ ) en comparación a los otros dos diferentes aniones (alrededor de  $800 \Omega$ ), por lo que presenta la velocidad de corrosión más alta de las tres sales.

Nótese que el  $\text{CaSO}_4$  tiene una concentración mucho más baja que los demás y aún así presenta magnitudes similares de  $R_T$  a  $\text{CaCl}_2$ .

**Na<sup>+</sup>**

Las resistencias son comparables excepto en el caso del  $\text{SO}_4^{2-}$  (236.72  $\Omega$ ) de esta forma al analizar el comportamiento de los aniones se ve que sí influyen en el sistema estudiado. Se observa que la velocidad de corrosión para los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  es menor que la del  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

Los valores de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  son parecidos y se puede afirmar que muestran un comportamiento electroquímico similar respecto similar al metal base.

**c) CAPACITANCIA (ver tabla III.2.1)**

Para un metal desnudo que tiene doble capa se ha encontrado que los valores de capacitancia en general se encuentran alrededor de microfaradios (10e-6F) y hasta de 1e-4F aunque ya son un poco altas. Cuando se presentan capacitancias de 1e-3F se relacionan a un proceso de corrosión localizada.

Con base en lo anterior, en general se presenta un fenómeno de doble capa. Se encuentran las excepciones del  $\text{NaSO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en donde se puede pensar que se produjo una corrosión localizada o que el material es susceptible a sufrir una corrosión localizada a estas condiciones.

**d) FENÓMENOS DE TIPO FARADAICO (ver tabla III.2.1)**

Para los casos en que se presenta como complemento del semicírculo una línea recta,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se encuentra a bajas frecuencias un comportamiento de tipo difusivo con un coeficiente de correlación de cuando menos 0.9963 lo que no deja duda de un fenómeno de transporte de masa como etapa controlante.

En la gráfica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se observa que se manifiesta un "loop" que generalmente se relaciona con la porosidad.

De los dos datos anteriores se puede decir que en los tres casos se presenta la formación de productos de corrosión porosos de óxidos y de tipo gelatinosos y se considera que el fenómeno que ocurre en el caso que presenta línea recta es difusión de oxígeno a través de estos productos.

El gel de óxido es como una esponja y está lleno de electrolitos. Este gel no siempre se percibe en el diagrama de impedancia, depende de cada caso, pero de cualquier manera la  $R_p$  es más grande ya que representa la suma de la resistencia de la doble capa ( $R_{DL}$ ) y la resistencia del gel formado.

Como el gel está lleno de electrolitos, realmente se tiene en contacto al metal desnudo con los electrolitos conductores y por eso se puede hacer la afirmación de que  $R_T = R_p$ .

### III.2 i) PLACAS CONTAMINADAS Y PINTADAS

#### a) EVALUACIÓN VISUAL

Durante el experimento se realizó una evaluación visual diaria para cada placa conforme las recomendaciones de la ASTM (D610-85 y D714-87). Los resultados de este seguimiento se presentan en la Tabla<sub>III.2.2</sub>.

#### b) POTENCIAL DE REPOSO

Se analizaron las variaciones de los potenciales de reposo vs tiempo separando primero el análisis por cationes y comparándolos con una placa sin contaminar que sirve a manera de testigo.

##### *Testigo*

En la Figura<sub>III.2.1</sub> se pueden apreciar las variaciones de potenciales que presenta la placa testigo en los primeros días, en donde los valores altos –cercaos a 0 mV/ESC— son esperados ya que el recubrimiento está aislando frente a la corrosión. Conforme penetra el electrolito, el potencial disminuye hacia valores más negativos y luego en el día 4 o 5 comienza a aumentar, tal vez se deba a que los poros de la matriz polimérica se ven medianamente ocluidos por un producto de corrosión incipiente.

Alrededor del día 8 el potencial sufre una caída hasta -600mV/ESC y parece indicar que se debe a que el óxido altera la matriz polimérica, permitiendo el acceso del electrolito. Este estado se mantiene constante hasta el final del experimento. Se puede decir que a partir del día 9 el metal se encuentra expuesto al electrolito lo cual coincide con la observación de los primeros puntos de corrosión en la evaluación visual a partir del día 11.

##### $Ca^{+2}$

Al observar la Figura<sub>III.2.1</sub> se ve que los potenciales medidos en las placas contaminadas con  $NO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$  inician prácticamente igual que la testigo por lo que se asume que el recubrimiento está aislando al sustrato. Los valores de la placa contaminada con  $NO_3^-$  se mantienen sensiblemente constantes alrededor de -100mV/ESC mostrando pequeñas alzas y bajas, tal vez debido al proceso de oclusión de los productos de corrosión, aunque se siempre se manifiesta un comportamiento activacional.

Uno de los mecanismos para el ampollamiento es el que ocurre justo debajo de un poro en una película, el óxido generado sella el poro y se restablece la continuidad del recubrimiento pero presenta un comportamiento difusional debido a la presión osmótica y como la concentración es más alta sobre el

Placa día	P <sub>1</sub> CaCl <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>	P <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> Cl	P <sub>5</sub> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	P <sub>6</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	P <sub>7</sub> NaCl	P <sub>8</sub> NaNO <sub>3</sub>	P <sub>9</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	P <sub>0</sub> sin sal
1	10 r10	10 r10	10 r10	10 r10	10 r10	10 r10	10 r10	10 r10	10 r10	10 r10
2	10 r10	10 r10	10 r10	8M r10	6F r10	10 r10	9MD r10	7F r10	8F r10	10 r10
3	10 r10	10 r10	10 r10	8M r10	6F r10	1a6F r10	8MD r10	7F r10	8F r10	10 r10
4	10 r10	10 r10	10 r10	7M r10	6M r10	1a6F r10	8MD r10	7F r10	8F r10	10 r10
5	9F r10	9F r10	10 r10	7MD r10	6M r10	1a6F r10	8D r10	6F r10	8F r10	10 r10
6	9F r10	9F r10	10 r10	7MD r10	6MD r10	1a6/9F r10	8D r10	6F r10	7F r10	10 r10
7	8F r10	9F r10	10 r10	7MD r10	6MD r10	1a6/9F r10	7D r10	6F r10	7F r10	10 r10
8	7M r10	9F r10	10 r10	7MD r10	6M r10	1a6/9F r10	7D r10	6F r10	7F r10	10 r10
9	7M r10	9F r10	10 r10	6MD r10	6M r10	1a6/9F r10	7D r10	6F r10	7F r10	10 r10
10	7M r10	9F r10	10 r10	7MD r10	6M r10	1a6/9F r10	7D r10	6F r10	7F r10	10 r10
11	7M r10	9F r10	10 r10	7MD r10	6M r10	1a6/9F r10	7D r10	6M r10	7F r10	9F r9
12	7M r10	9F r10	10 r10	7MD r10	6M r10	2a6/9F r10	7D r10	6M r10	7F r10	9F r9
13	7M r10	9F r10	10 r10	7MD r10	9M r10	2a6/9F r10	7D r9	8MD r9	7F r10	9F r9
14	6M r10	8F r10	9F r10	7D r10	6M r10	2a6/9F r10	7D r8	6MD r8	7F r10	8F r9
15	6M r10	8F r10	9F r10	7D r10	6M r10	1a6/9F r10	7D r8	6M r8	7F r10	8F r9
16	6M r10	8F r10	9F r10	7D r10	6M r10	1a6/9F r10	7D r8	6M r8	7F r10	8F r9
17	6M r10	8F r10	9F r10	7D r10	7M r10	1a6/9F r10	7D r8	6M r8	7F r10	8F r9
18	7M r10	8F r10	9F r10	7D r10	7M r10	2a7/9F r10	7D r8	6F r8	7F r10	8F r9
19	7M r10	8F r10	9F r10	6D r10	7M r10	1a6/9F r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a8/9F r9
20	7M r10	8F r10	9F r10	6D r10	1a4/7D r10	10 r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a8/9F r9
21	7M r10	8F r10	9F r10	6D r10	1a4/7D r10	10 r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a8/9F r9
22	7M r10	8F r10	9F r10	7D r10	1a4/7D r10	10 r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a8/9F r9
23	7M r10	8F r10	9F r10	7D r10	1a4/8MD r10	10 r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a8/9F r9
24	7M r10	8F r10	9F r10	7D r10	1a4/8MD r10	10 r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a8/9F r9
25	7M r10	8M r10	9F r10	7D r10	1a4/8MD r10	9F r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a8/9F r9
26	7M r10	8M r10	9F r10	7D r10	1a4/8MD r10	9F r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a8/9F r9
27	7M r10	8M r10	9F r10	7D r10	1a4/8MD r10	8F r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a8/9F r9
28	7M r10	8M r10	9F r10	7D r10	1a4/8MD r10	8F r10	7D r8	7M r8	7F r10	1a7/9F r8
29	7MD r10	8M r10	9F r10	7D r10	1a4/8MD r10	8F r10	7D r8	7M r8	7F r10	2a7/9F r8
30	7MD r10	8M r10	9F r10	7D r10	1a4/8MD r10	8F r10	7D r8	7M r8	7F r10	2a7/9F r8

Tabla 17: Se presenta el estado registrado de cada placa mediante observación visual durante el periodo de prueba.

La parte inicial (nX) corresponde al ampolamiento, en donde "n" es el número de tamaño (10-1) siendo 10 la ausencia de ampollas y "X" es una letra (F, M, MD y D) que representa la frecuencia de las ampollas desde F-pocas, hasta MD-muy denso. En los casos en donde la primer parte consta de dos símbolos (n<sup>a</sup>n<sup>a</sup>X), la primer sección se debe leer como: "n<sup>a</sup>" (1a, 2a ó 3a) como el número de ampollas y "n" como el tamaño de las mismas.

La sección terminal (rN) representa al grado de corrosión visible, aquí r10 muestra que no hay corrosión y entre menor sea el valor (r1) la corrosión se presenta en mayor proporción.

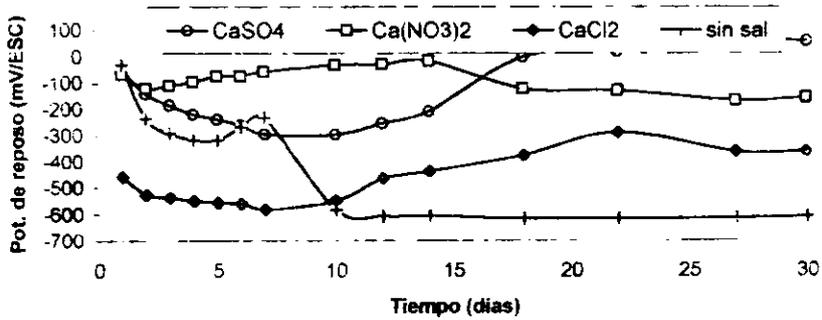


Figura III.2.1 Variación del potencial de reposo con respecto al tiempo para un acero al carbono 1018 contaminado con una sal cálcica

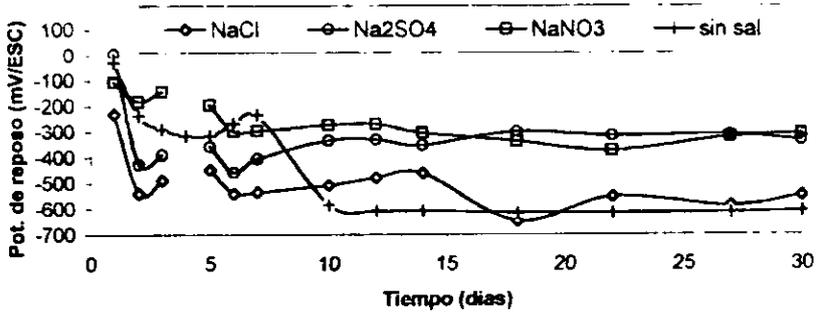


Figura III.2.2 Variación del potencial de reposo con respecto al tiempo para un acero al carbono 1018 contaminado con una sal sódica.

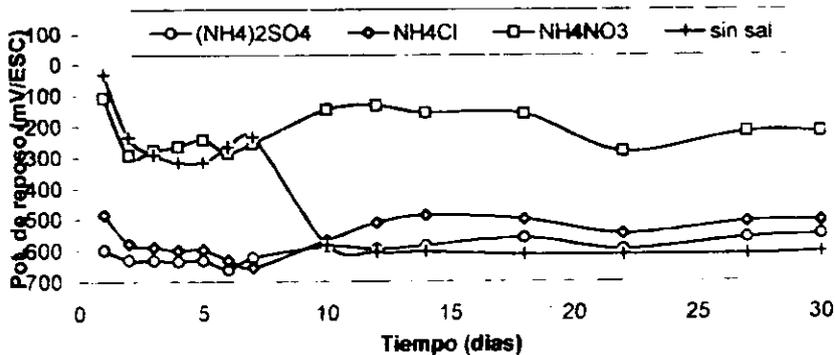


Figura III.2.3 Variación del potencial de reposo con respecto al tiempo para un acero al carbono 1018 contaminado con una sal de amonio.

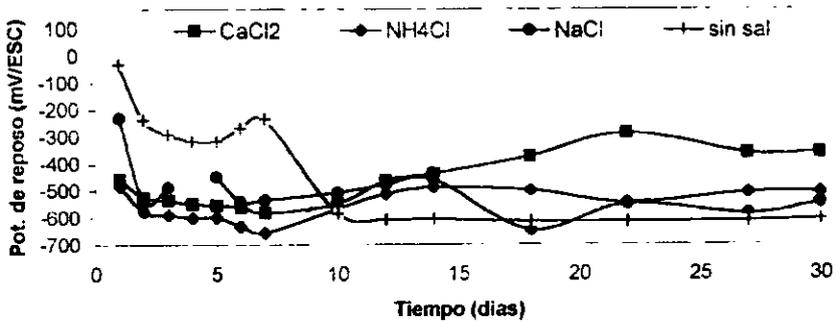


Figura III.2.4 Variación del potencial de reposo con respecto al tiempo para un acero al carbono 1018 contaminado con una sal clorada.

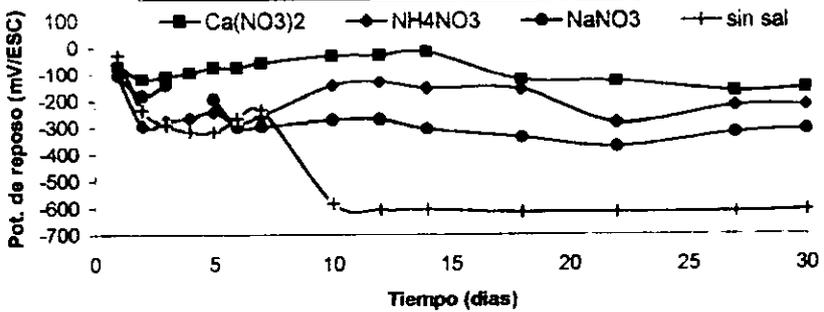


Figura III.2.5 Variación del potencial de reposo con respecto al tiempo para un acero al carbono 1018 contaminado con una sal nitrada.

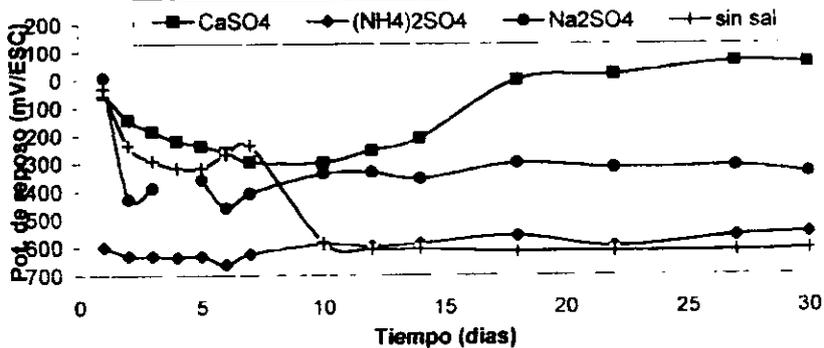


Figura III.2.6 Variación del potencial de reposo con respecto al tiempo para un acero al carbono 1018 contaminado con una sal sulfatada.

sustrato, el agua se infiltra por el lugar más sencillo: el óxido. Al contenerse agua entre el metal y la capa de pintura se comienzan a formar las ampollas. Cabe mencionar que la evidencia de corrosión no implica la presencia de ampollas.

Este puede ser el caso del  $\text{SO}_4^{-2}$  en el que se aprecia cómo disminuye el potencial hasta el día 9 (fenómeno de corrosión) y después comienza a aumentar (el poro se ha sellado). Se observa mediante las pruebas visuales que en el día 14 aparece la primera ampolla.

El  $\text{CaCl}_2$  presenta un potencial de inicio muy negativo esto se traduce en que la película presenta grandes defectos desde el principio, por lo que los electrolitos la atraviesan con facilidad y se presenta un proceso de corrosión. A medida que se forma el óxido, estos defectos se van sellando y por lo tanto la película se hace continua. Esto se puede observar por la presencia de ampollas a partir del 5º día y por la pendiente positiva de la curva.

#### $\text{Na}^+$

Para todos los casos se aprecian dos mínimos locales de potencial en los días 2 y 6 en la Figura III.2.2, que pueden ser atribuidos a que, como la película es flexible, cuando se cubren unos poros con productos de corrosión posiblemente se abren otros. Lo anterior coincide con el hecho de que en el segundo día se presentan las primeras ampollas y que en el 5º día la densidad de ampollas aumenta al menos un grado.

Con ayuda de los potenciales de inicio, se observa que los defectos de la placas contaminadas con  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  son los mayores de los tres; en el caso del  $\text{Cl}^-$  se reconoce el rompimiento de ampollas y la existencia de corrosión visual a partir del día 13 de la prueba, después de esto se ve otra baja y luego una alza en el potencial, que puede deberse a que el óxido es una capa protectora.

Nótese que en el caso del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  el potencial a partir del día 7, en que aumenta el grado de ampollamiento, va siempre hacia valores más positivos.

#### $\text{NH}_4^+$

Las curvas para  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{-2}$  son muy parecidas, como se puede ver en la Figura III.2.3; comienzan en un potencial negativo menor a  $-400\text{mV/ESC}$  y presentan en su primera etapa una pendiente negativa seguida de una positiva, en el día 6 una segunda disminución de potencial y por último una baja adicional alrededor del día 21.

Lo anterior coincide con la observación visual, ya que alrededor del segundo día aparecen las primeras ampollas, y cerca del sexto día un aumento en el grado de ampollamiento. Por lo que se piensa que la película es flexible y se evidencia el fenómeno ya mencionado de oclusión de poros en el polímero.

El comportamiento del  $\text{NO}_3^-$  también es muy similar comenzando en un potencial un poco más positivo (próximo a  $-100\text{mV/ESC}$ ) y manteniéndose entre  $-200$  y  $-300\text{ mV/ESC}$  a partir del décimo día, de donde se propone que el estado superficial no varía.

*Cl*

En los primeros días se aprecia un comportamiento similar para el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{CaCl}_2$  en la Figura III.2.4, y posteriormente se ve que la película de óxido formada para la segunda placa mencionada protege mejor al acero de los electrolitos. Llama la atención que el caso  $\text{CaCl}_2$  (sal hidrofílica) sea el último en presentar ampollas ya que atrae al agua y se esperaría una temprana formación de ampollas.

También resalta que el  $\text{NaCl}$  comienza el primer día con el potencial de reposo más alto y al finalizar la prueba, (día 30) presenta el más bajo de ellos.

$\text{NO}_3^-$

De la Figura III.2.5 puede observarse que en los primeros días el recubrimiento realiza muy bien su función. Una vez más el  $\text{Na}^+$  obtiene el potencial más bajo de todos el último día a pesar de comenzar con potencial idéntico al  $\text{NO}_3^-$ .

Para las sales estudiadas que contienen al catión  $\text{Na}^+$ , ¿se podría pensar que el comportamiento encontrado se debe a la movilidad del ion?

$\text{SO}_4^{2-}$

Se observa que el  $\text{Ca}^{+2}$  y el  $\text{Na}^+$  comienzan en puntos muy parecidos (ver Figura III.2.6), incluso el segundo es más positivo y de nueva cuenta baja su potencial considerablemente hacia los últimos días de seguimiento de la prueba, lo que no sucede con el  $\text{CaSO}_4$ , que ya fue evaluado en la sección del catión  $\text{Ca}^+$ .

El  $\text{NH}_4^+$  inicia y termina en un potencial cercano a  $-600\text{ mV/ESC}$  mostrando estabilidad en el sistema.

### c) SIMULACIÓN

En las Figuras III.2.7 al III.2.12 se presenta la resistencia estimada para una selección de días con el fin de mostrar el comportamiento del acero al carbono 1018 expuesto a diferentes sales.

Para todos los casos se analiza el primer semicírculo de Nyquist en donde se asume contiene las propiedades del recubrimiento.

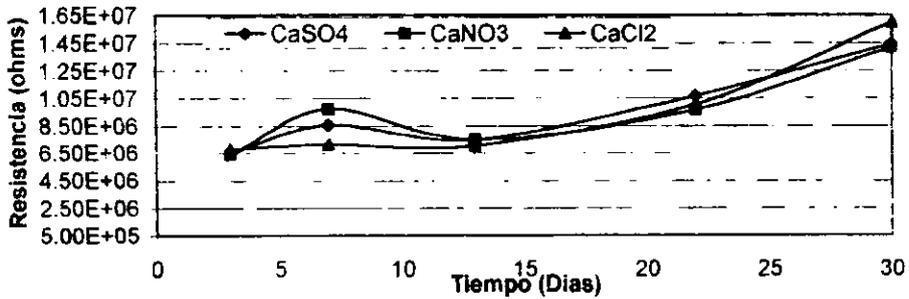


Figura III.2.7 Resistencia estimada vs Tiempo para la simulación del primer semicírculo del diagrama de Niquist para los días 3, 7, 13, 22 y 30 de las sales cálcicas.

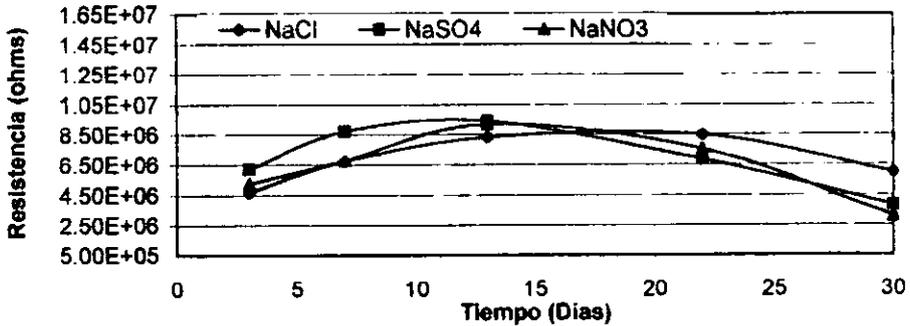


Figura III.2.8 Resistencia estimada vs Tiempo para la simulación del primer semicírculo del diagrama de Niquist para los días 3, 7, 13, 22 y 30 de las sales sódicas.

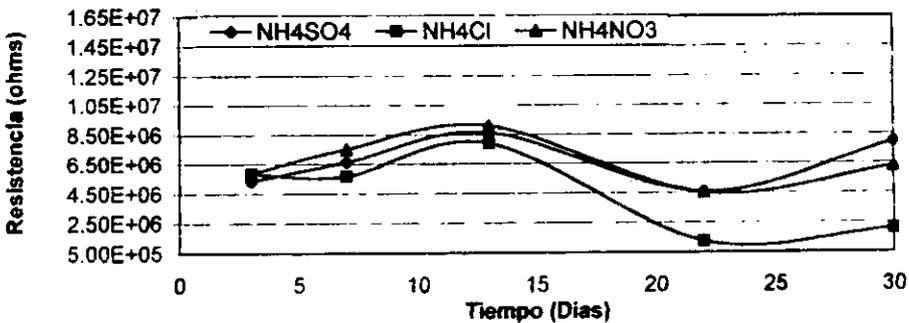


Figura III.2.9 Resistencia estimada vs Tiempo para la simulación del primer semicírculo del diagrama de Niquist para los días 3, 7, 13, 22 y 30 de las sales de amonio.

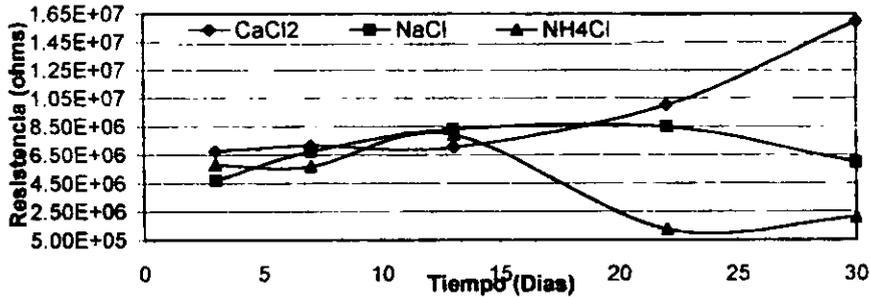


Figura III.2.10 Resistencia estimada vs Tiempo para la simulación del primer semicírculo del diagrama de Niquist para los días 3, 7, 13, 22 y 30 de las sales cloradas.

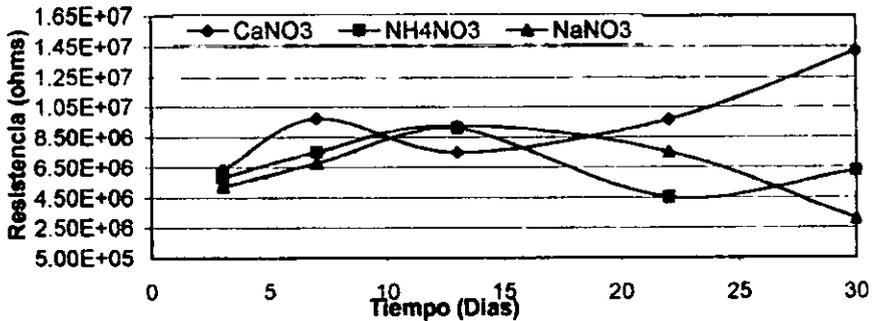


Figura III.2.11 Resistencia estimada vs Tiempo para la simulación del primer semicírculo del diagrama de Niquist para los días 3, 7, 13, 22 y 30 de las sales nitradas.

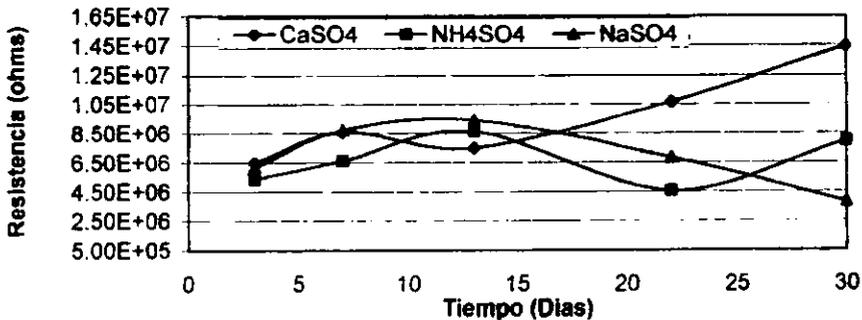


Figura III.2.12 Resistencia estimada vs Tiempo para la simulación del primer semicírculo del diagrama de Niquist para los días 3, 7, 13, 22 y 30 de las sales sulfatadas.

$\text{Ca}^{2+}$  (ver Figura III.2.7)

Analizando los resultados del primer semicírculo de Nyquist se nota que la resistencia estimada presenta una tendencia a aumentar, lo que implica que aumenta la protección de la película y la única manera de aumentar la  $R_T$  es mediante la formación de óxidos. Lo anterior es congruente con lo que se menciona del proceso de oclusión en la sección III.2 para el catión  $\text{Ca}^{2+}$ .

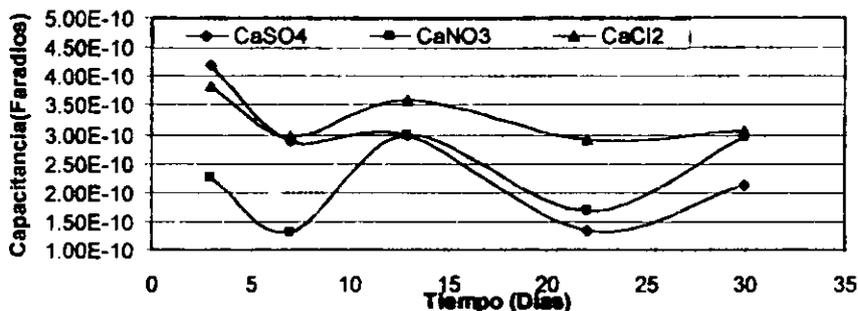


Figura III.2.13. Capacitancia estimada vs Tiempo para la simulación del primer semicírculo del diagrama de Nyquist para los días 3, 7, 13, 22 y 30 de las sales cálcicas.

En el Figura III.2.13 se presenta una oscilación que se asocia a que el recubrimiento en algunos intervalos permea y en otros no al sustrato del electrolito, pero siempre tiende a disminuir excepto en el  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Como dato adicional en la Figura III.2.1 se aprecia a través de los potenciales la tendencia del recubrimiento a perder su poder protector.

En el fenómeno de oscilación pueden ocurrir dos cosas: 1.- los poros de la película se tapan y se destapan ó 2.- algunos poros se tapan y otros se destapan.

La capacitancia se puede expresar como la cantidad de carga transferida en un diferencial de potencial, por lo que se puede decir que a mayor pendiente, mayor carga y por lo tanto menor protección. De aquí que las pendientes negativas representan aislantes.

$\text{Na}^+$  (ver Figuras III.2.8, III.2.7 y III.2.9)

Se observa un máximo en la resistencia estimada en todas las curvas. El hecho de que alcancen los máximos a diferentes tiempos revela que la presencia de la sal promueve la corrosión a diferentes velocidades.

El comportamiento de resistencia para los cationes  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{NH}_4^+$  se encuentra oscilante, es decir, presenta varios máximos, en tanto que aquí solo se ve uno, pero cabría esperar que si el tiempo de prueba fuera mayor se presentará oscilante hasta que el material polimérico se degrade.

$\text{NH}_4^+$  (ver Figura III.2.9)

Se aprecia que la resistencia aumenta conforme el paso del tiempo, mostrando después del día 13 el mismo comportamiento oscilante que se menciona con anterioridad.

ANIONES (ver Figuras III.2.10, III.2.11 y III.2.12)

Al analizar los datos dentro de los primeros 15 días, se ve que se mueven en intervalos muy reducidos de resistencia  $5\text{e}6\Omega$ ,  $8\text{e}6\Omega$  y  $8\text{e}6\Omega$ , para  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{-2}$  respectivamente y es después de este periodo que se aprecia el efecto del catión que parece tener importancia en tiempos largos. Como ejemplo de esto se presenta un mínimo para el  $\text{NH}_4^+$  en todos los aniones. También se observa que la resistencia más baja la presentan el  $\text{NH}_4^+$  al analizar los  $\text{Cl}^-$ , y el  $\text{Na}^+$  para los  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{-2}$ .

Las placas contaminadas que presentan mayores resistencias a largo plazo, son aquellas contaminadas con sales cálcicas de donde cabe esperar la promoción de la corrosión "de manera benéfica" de modo tal que se alcanzan las mayores resistencias durante el periodo de experimentación al aumentar la capa resistiva.

## IV CONCLUSIONES

Las placas contaminadas logran sellar los poros que presenta la película de mejor forma que la placa sin contaminante, por lo que dan una mayor protección inicial.

Las placas con recubrimiento presentaron poros en la película que se sellaron en un principio con los productos de corrosión y posteriormente formaron ampollas, presentando también el fenómeno de oclusión.

Para las sales cálcica, la resistencia estimada en las placas recubiertas tiende a aumentar en relación directa con la producción moderada de óxido, de tal manera que no se rompe la película de pintura y la protección aumenta o se mantiene constante en el periodo estudiado (30 días).

Después de observar la gráfica de resistencia estimada contra tiempo para las sales sódicas (Figura III.2.8) se recomienda que se aumente el tiempo de seguimiento porque se espera que se presenten fenómenos similares a los otros dos cationes (comportamiento oscilatorio).

Las sales  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  presentan dos semicírculos en la simulación realizada, que se relacionan con dos resistencias diferentes, la primera de la doble capa y la segunda de la formación de una capa de óxido.

Se forma un gel de óxido en los sistemas con las sales  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Esto se fundamenta en que la primer sal presenta un "loop" relacionado con la porosidad y las dos últimas sales presentan un fenómeno de transferencia de carga.

**BIBLIOGRAFÍA**

J.M.O. Bockris, "ELECTROQUÍMICA MODERNA", 2º Volumen, Ed. Reverte, Barcelona, 1978-1980.

P. L. Bonora, F. Defforian and L. Fedrizzi, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY AS A TOOL FOR INVESTIGATING UNDERPAINT CORROSION, *Electrochimica Acta*, **41** (7/8), pp1070-1082 (1996).

Colombo, G. Rocchini, P.V. Scolari and P.Spinelli, EVALUATION OF PAINT AGEING BY IMPEDANCE TECHNIQUES- PART 1, *Corrosion Prevention & Control*, **39** (2), pp 45-47 (1992).

Colombo, G. Rocchini, P.V. Scolari and P.Spinelli, EVALUATION OF PAINT AGEING BY IMPEDANCE TECHNIQUES- PART 2, *Corrosion Prevention & Control*, **39** (3), pp 65-68 (1992).

U. Evans, "THE CORROSION AND OXIDATION OF METALS". Edward Arnold Publishers, Londres, 1977.

J. Genescá, "MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN", Apuntes del diplomado básico en corrosión y protección modulo 2, Facultad de Química, UNAM, 1997.

K. Haldky, L. M. Callow & J. L. Dawson, CORROSION IMPEDANCE MEASUREMENT: AN INTRODUCCION, *British Corrosion Journal*, **15** (1), pp 20-25 (1980).

R. D. Lide Edition in chief, "CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY & PHYSICS", 72<sup>nd</sup> edition, 1991-1992.

L. Meites, "HANDBOOK OF ANALYTICAL CHEMISTRY", Mc Graw Hill Handbooks, NY, 1969.

R. Morales, "EVALUACIÓN DE PIGMENTOS ANTICORROSIVOS EMPLEADOS EN PINTURAS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS DE CORRIENTE ALTERNA", Facultad de Química, Tesis de licenciatura UNAM, México D.F., 1997, Cap 1.1, 1.2.2, 1.3.2, 1.3.3 y 1.3.4.

M. Morcillo, F.J. Rodríguez, J.M. Bastidas, THE INFLUENCE OF CHLORIDES, SULPHATES AND NITRATES AT THE COATING-STEEL INTERFACE ON UNDERFILM CORROSION, *Progress in organic coatings*, **31**, pp 245-253 (1997).

M. Morcillo, F.J. Rodríguez, J.M. Bastidas, MILD STEEL IN SALINE SOLUTIONS. COMPARISON BETWEEN BULK SOLUTIONS AND STEEL-COATING INTERFACIAL SOLUTIONS, *Journal of coatings technology*, **882** (70), pp 61-66 (1998).

NORMA ASTM D610-85, "STANDARD TEST METHOD FOR EVALUATING DEGREE OF RUSTING ON PAINTED STEEL SURFACES"

NORMA ASTM D714-87, "STANDARD TEST METHOD FOR EVALUATING DEGREE OF BLISTERING OF PAINTS".

NORMA ASTM G3-89, "STANDARD PRACTICE FOR CONVENTIONS APPLICABLE TO ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS IN CORROSION TESTING".

Nota técnica de EG&G Priceton Applied Research, Aplicacion note corr1, "BASICS OF CORROSION MEASUREMENTS".

Nota técnica de Solartron, Tecnical Report Number 006 "AN INTODUCCTION TO ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE MEASUREMENT".

M. Pourbaix, "ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS", Pergamon Press Ltd., Oxford, 1966.

C. Rodríguez, "EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SISTEMAS DE PROTECCIÓN DEL ALUMINIO", Facultad de Química, Tesis de licenciatura UNAM, México D.F., 1997, Cap 1.4, 1.7, 1.8 y 1.10.

F. J. Rodríguez, Apuntes de la asignatura "CORROSION", Facultad de Química, UNAM, 1998.

U. Steinsmo and E. Bardal, USE OF DC ELECTROCHEMICAL METHODS FOR EVALUATION OF PAINT FILMS ON STEEL, ALUMINIUM, AND ZINC, *Corrosion Science*, **48** (11), pp 910-917 (1992).

M. A. Talavera, "EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANODOS DE ZINC PARA ESTRUCTURAS DE CONCRETO", Facultad de Química, Tesis de licenciatura UNAM, México D.F., 1998, Cap 1.3.

H. H. Uhlig, "THE CORROSION HANDBOOK", John Wiley & Sons, N.Y., 1948.

## APÉNDICE

En esta sección se presentan los resultados de la técnica EIS para cada diferente sal con acero al carbono 1018.

Se presentan las diagramas de Bode y Nyquist, así como los resultados de la simulación del diagrama de Nyquist con ayuda del programa Z-View.

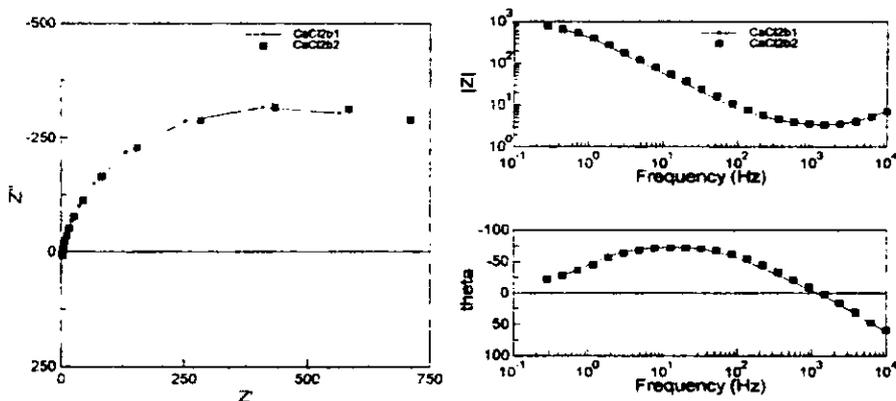


Figura A1. Curvas de impedancia electroquímica para acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{CaCl}_2$  (51.6g anión/L).

$Z''$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)      theta (°)  
 $Z'$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)      Frecuencia (Hz)  
 $|Z|$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)

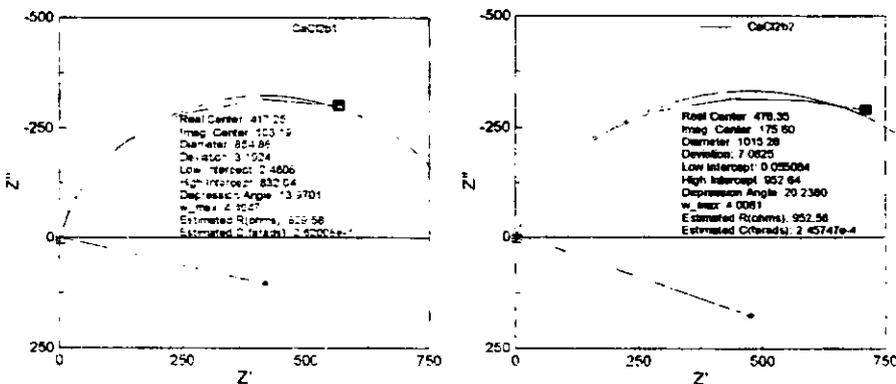


Figura B1. En estos diagramas se presenta la simulación de los datos experimentales que se obtuvieron por el método de impedancia electroquímica en diagramas de Nyquist para un acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{CaCl}_2$  (51.6g anión/L).

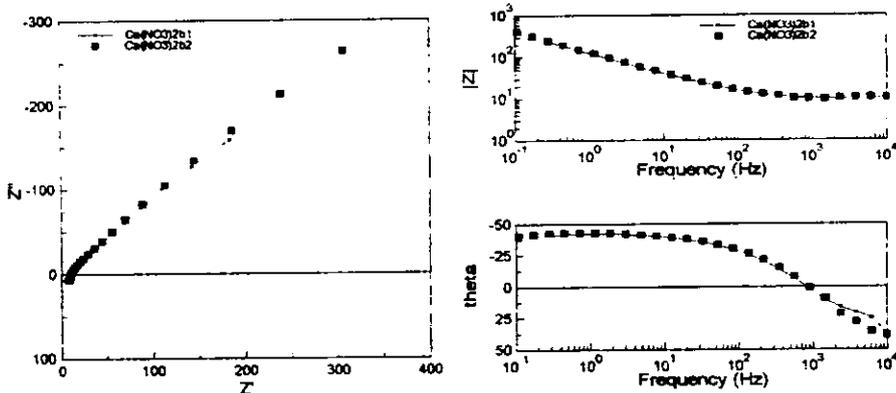


Figura A2. Curvas de impedancia electroquímica para acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (51.6g anión/L).

$Z''$  (ohms\*cm2)      theta (°)  
 $Z'$  (ohms\*cm2)      Frecuencia (Hz)  
 $|Z|$  (ohms\*cm2)

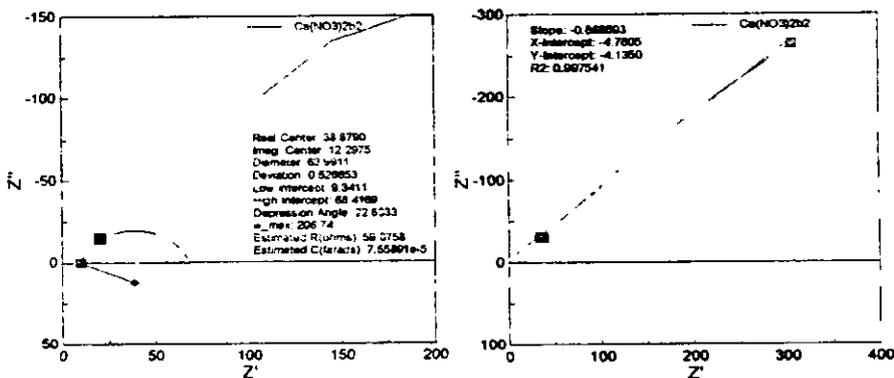


Figura B2. En estos diagramas se presenta la simulación de los datos experimentales que se obtuvieron por el método de impedancia electroquímica en diagramas de Nyquist para un acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (51.6g anión/L).

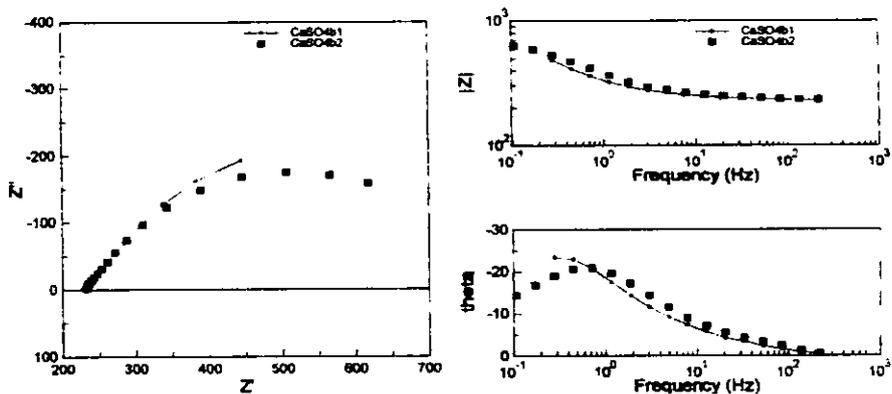


Figura A3. Curvas de impedancia electroquímica para acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{CaSO}_4$  (51.6g anión/L).

$Z''$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)      theta (°)  
 $Z'$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)      Frecuencia (Hz)  
 $|Z|$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)

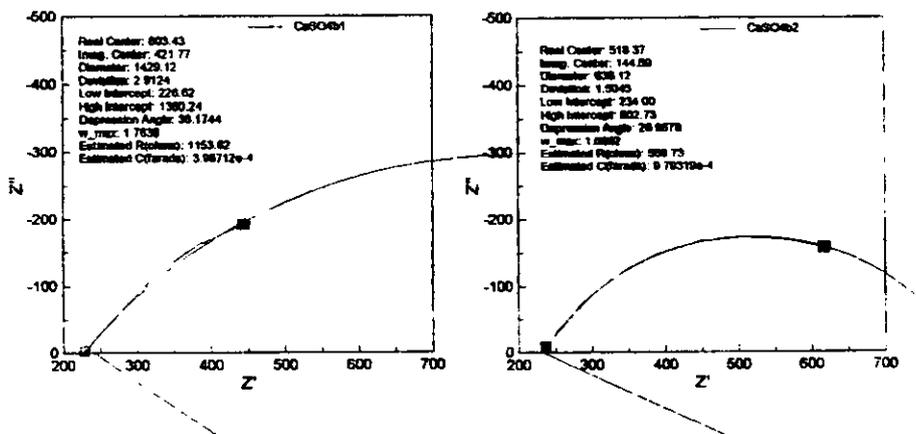


Figura B3. En estos diagramas se presenta la simulación de los datos experimentales que se obtuvieron por el método de impedancia electroquímica en diagramas de Nyquist para un acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{CaSO}_4$  (51.6g anión/L).

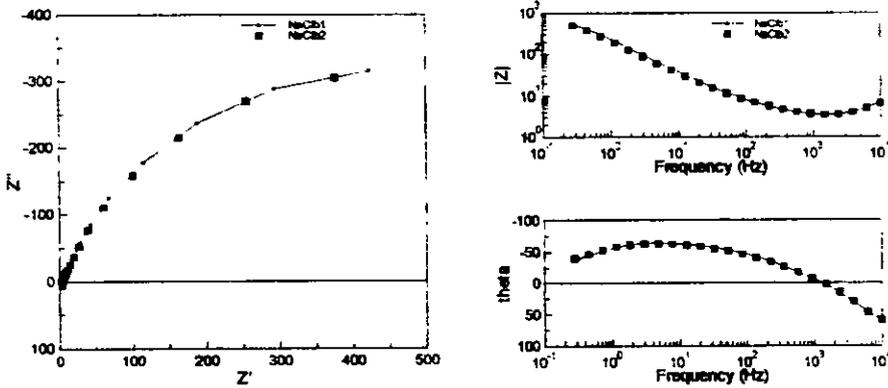


Figura A4. Curvas de impedancia electroquímica para acero al carbono 1018 en una disolución de NaCl (51.6g anión/L).

$Z''$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)      theta (°)  
 $Z'$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)      Frecuencia (Hz)  
 $|Z|$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)

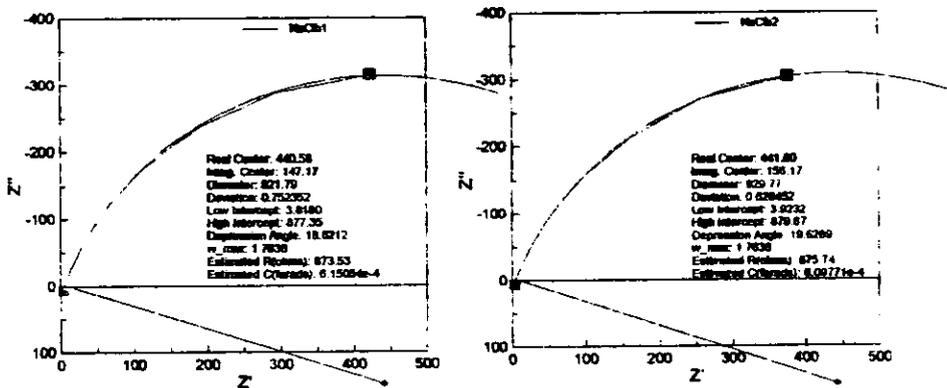


Figura B4. En estos diagramas se presenta la simulación de los datos experimentales que se obtuvieron por el método de impedancia electroquímica en diagramas de Nyquist para un acero al carbono 1018 en una disolución de NaCl (51.6g anión/L).

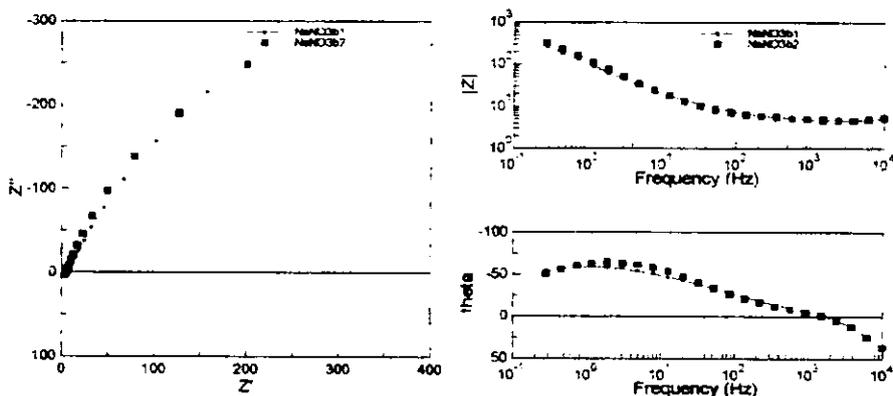


Figura A5. Curvas de impedancia electroquímica para acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{NaNO}_3$  (51.6g anión/L).

$Z''$  (ohms\*cm2)      theta (°)  
 $Z'$  (ohms\*cm2)      Frecuencia (Hz)  
 $|Z|$  (ohms\*cm2)

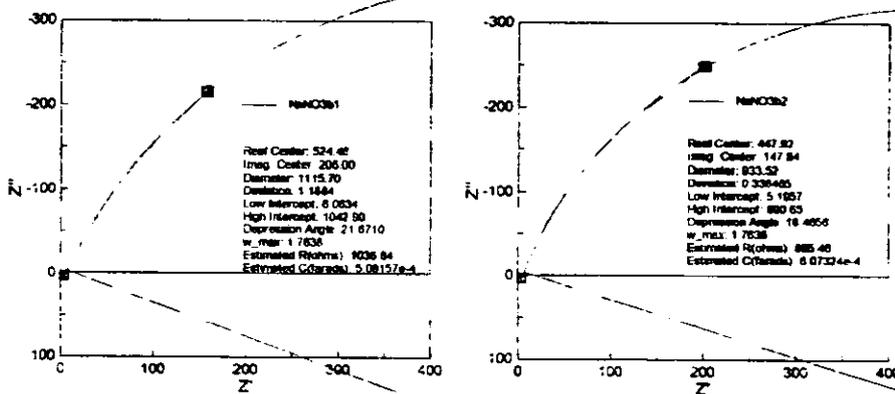


Figura B5. En estos diagramas se presenta la simulación de los datos experimentales que se obtuvieron por el método de impedancia electroquímica en diagramas de Nyquist para un acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{NaNO}_3$  (51.6g anión/L).

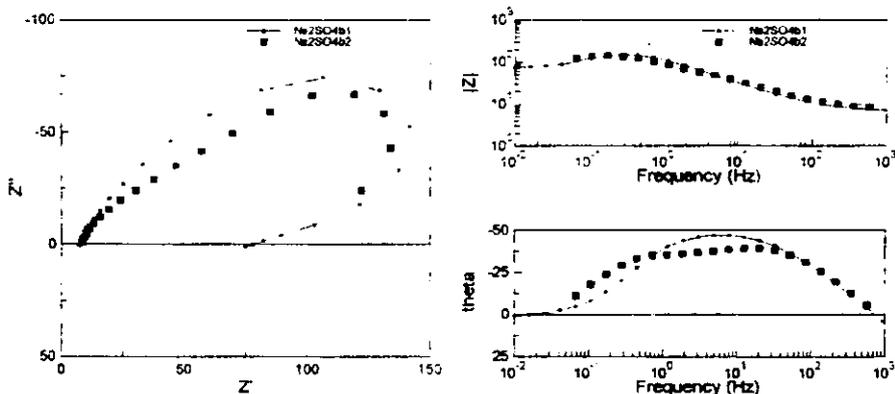


Figura A6. Curvas de impedancia electroquímica para acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (51.6g anión/L).

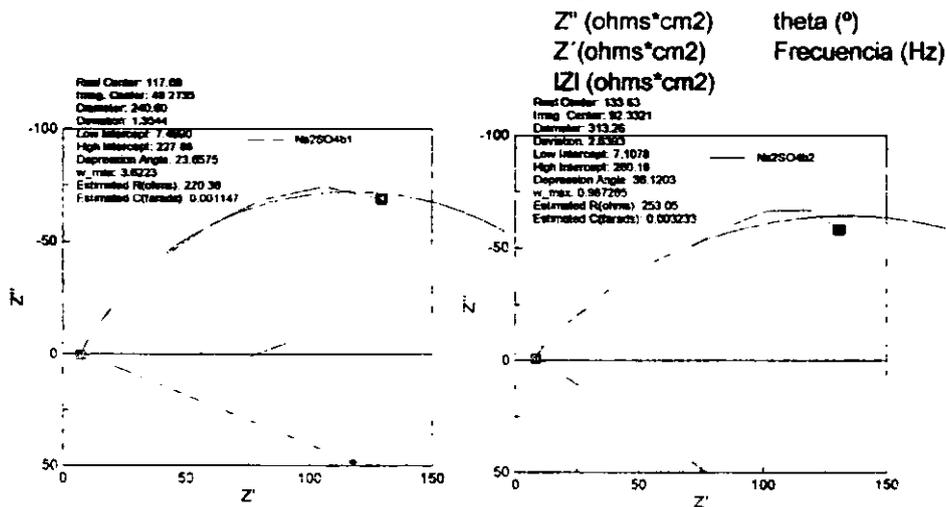


Figura B6. En estos diagramas se presenta la simulación de los datos experimentales que se obtuvieron por el método de impedancia electroquímica en diagramas de Nyquist para un acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (51.6g anión/L).

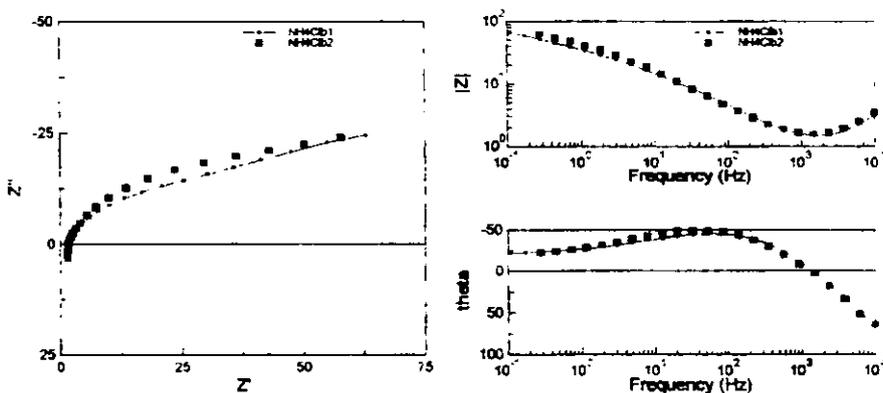


Figura A7. Curvas de impedancia electroquímica para acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (51.6g anión/L).

$Z''$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)      theta (°)  
 $Z'$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)      Frecuencia (Hz)  
 $|Z|$  (ohms\*cm<sup>2</sup>)

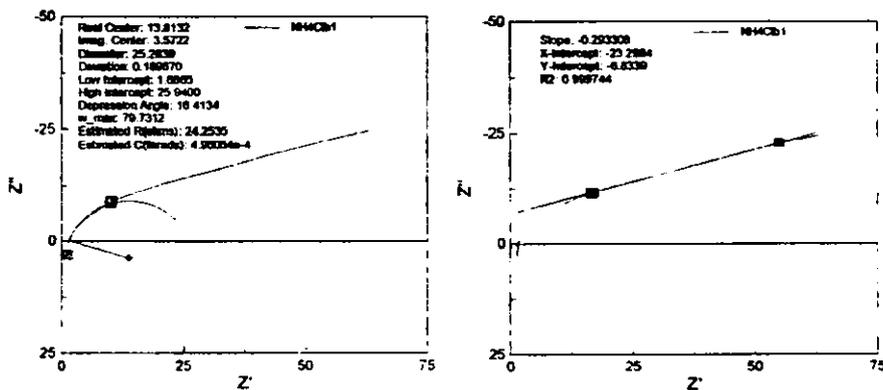


Figura B7. En estos diagramas se presenta la simulación de los datos experimentales que se obtuvieron por el método de impedancia electroquímica en diagramas de Nyquist para un acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (51.6g anión/L).

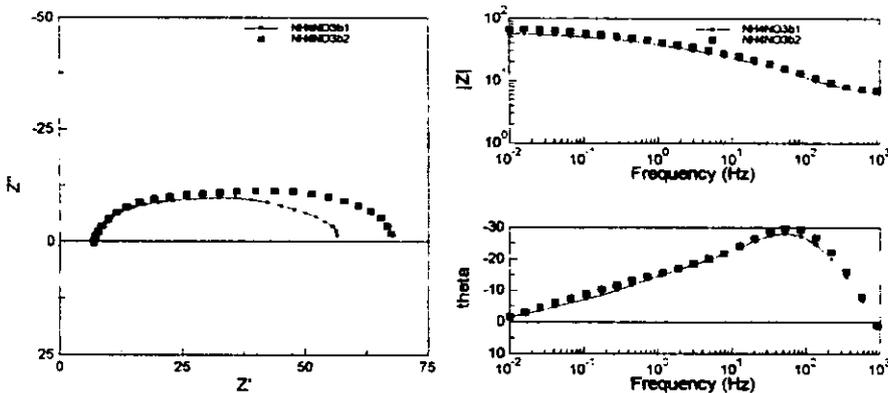


Figura A8. Curvas de impedancia electroquímica para acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (51.6g anión/L).

$Z''$  (ohms\*cm2)      theta (°)  
 $Z'$  (ohms\*cm2)      Frecuencia (Hz)  
 $|Z|$  (ohms\*cm2)

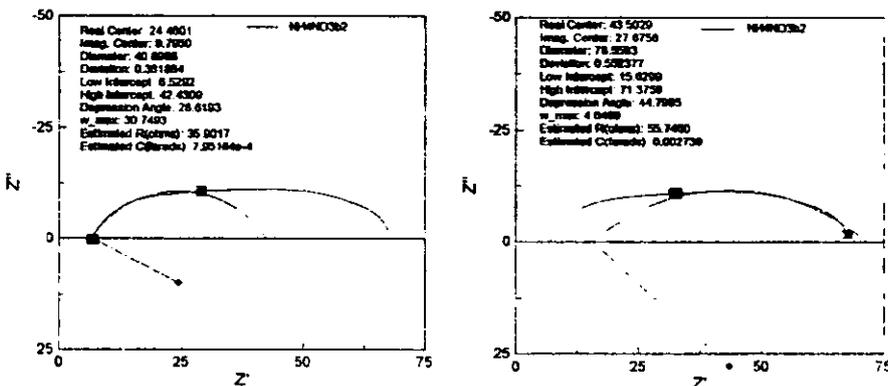


Figura B8. En estos diagramas se presenta la simulación de los datos experimentales que se obtuvieron por el método de impedancia electroquímica en diagramas de Nyquist para un acero al carbono 1018 en una disolución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (51.6g anión/L).

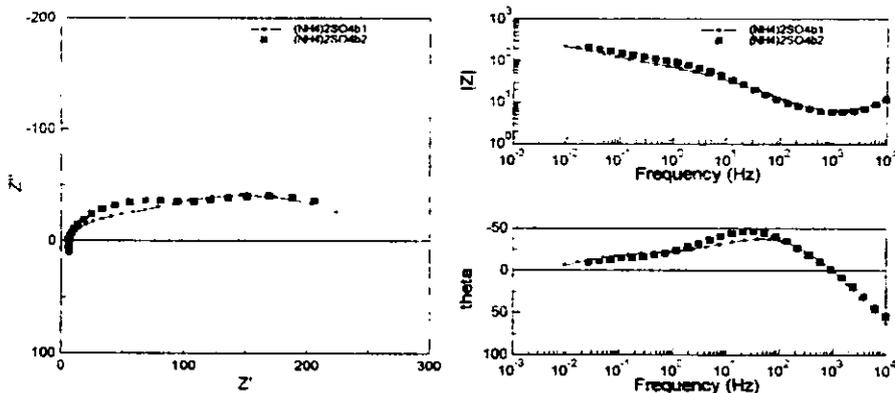


Figura A9. Curvas de impedancia electroquímica para acero al carbono 1018 en una disolución de  $(NH_4)_2SO_4$  (51.6g anión/L).

$Z''$  (ohms\*cm2)      theta (°)  
 $Z'$  (ohms\*cm2)      Frecuencia (Hz)  
 $|Z|$  (ohms\*cm2)

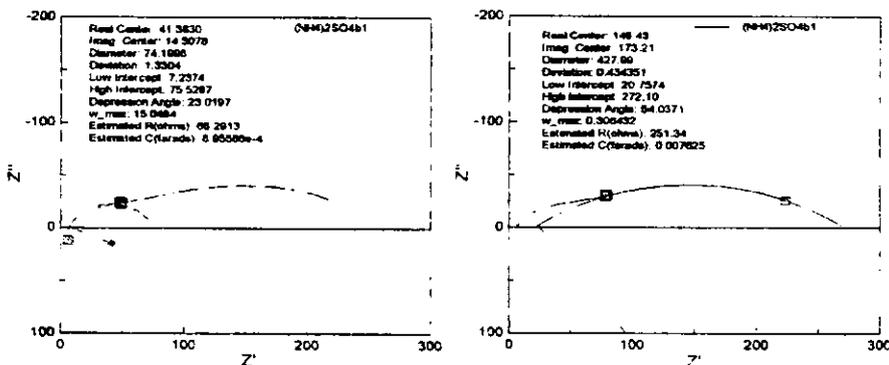


Figura B9. En estos diagramas se presenta la simulación de los datos experimentales que se obtuvieron por el método de impedancia electroquímica en diagramas de Nyquist para un acero al carbono 1018 en una disolución de  $(NH_4)_2SO_4$  (51.6g anión/L).

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA