

3
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

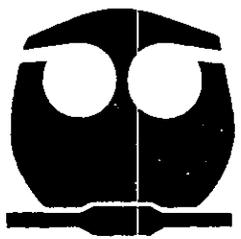


EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"EVALUACION DE RECUBRIMIENTOS
ANTICORROSIVOS INDUSTRIALES MEDIANTE
TECNICAS ELECTROQUIMICAS DE IMPEDANCIA
Y RUIDO ELECTROQUIMICO."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA METALURGICA
P R E S E N T A :
VERONICA ITZAYANA DELGADO DAVILA



MEXICO, D. F.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

267796



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.

GENESCA LLONGUERAS JUAN.

VOCAL PROF.

RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER.

SECRETARIO PROF.

RODRÍGUEZ RIVERA CARLOS.

1er. SUPLENTE PROF.

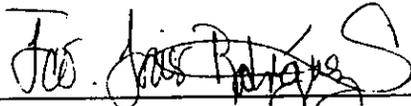
ARGANIS JUÁREZ CARLOS ROSENDO.

2do. SUPLENTE PROF.

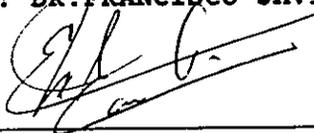
GONZÁLEZ SÁNCHEZ JORGE ANTONIO.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ LA TESIS.

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA LABORATORIO DE
CORROSIÓN 211. UNAM FACULTAD DE QUÍMICA EDIFICIO "D"
PRIMER PISO. CIRCUITO INTERIOR DE CIUDAD
UNIVERSITARIA.



ASESOR DE TESIS: DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ.



SUPERVISOR TÉCNICO: DR. ESTEBAN M. GARCÍA OCHOA.



SUSTENTANTE: VERÓNICA ITZAYANA DELGADO DÁVILA.

Agradecimientos.

A mis padres :

Catalina Dávila Martínez.

Y

Mario Delgado Rodríguez

Por ser las personas que me dieron la vida, me enseñaron que la vida no tiene obstáculos y uno esta donde anhela realizar sus propios sueños.

Gracias por abrirme las puertas dandome el ejemplo y la sensates en cada uno de mis actos. Además de brindarme una familia unida ante los obstáculos que hemos vivido juntos. ¡ Unidos jamas seremos vencidos. !.

A mis hermanos.

Mónica del Socorro Delgado Dávila.

Y

Sergio Delgado Dávila.

Por ser los más traviezos, inquietos y francos en decir la verdad en los momentos que compartimos juntos. Nunca cambien por que el niño que llevan en su espíritu pronto llegaran a cumplirse sus metas. Gracias por su comprensión, discusiones, enojos, en conjunto hemos madurado al paso de los años.

A mis abuelos. †.

Refugio Martínez Trejo.

Y

Luis García Luna.

*Hay una fuente que se llama dolor
De ella mana la dicha pura
Pero el que mira en sus aguas
siente pavor.
Ve en el hondo pozo
Su imagen clara enmarcada en la noche
¡ Abuelos !. La imagen se desvanece
Brotó la luz.*

A mis amigos de las carreras : I.Q., I.Q.M., Q.F.B., Q.A. y Q.

**Ser excelente
es hacer las cosas,
no buscar razones
para demostrar
que no se puede hacer.**

**"El fracaso tiene mil excusas,
el éxito no requiere explicaciones."**

El Grupo de corrosión.

**Ésteban García, Francisco Javier, Juan Genesca, Carlos Rodríguez y Rosy;
por brindarme su apoyo incondicional en cada momento en el desarrollo de
esta tesis.**

CONTENIDO.

	Pág.
Introducción.....	1
Capítulo 1.	
Generalidades de Recubrimientos.	
1.1. Recubrimientos.....	3
1.2. Resinas Alquidálicas.....	5
Capítulo 2.	
Generalidades de Técnicas Electroquímicas.	
2.1. Impedancia Electroquímica.....	8
2.2. Diagrama de Nyquist.....	12
2.3. Diagrama de Bode.....	16
2.4. Ruido Electroquímico.....	18

Objetivos23

Capítulo 3.

Desarrollo Experimental.

3.1. Diseño de Celda Electroquímica (fig.5).....24

3.2. Instrumentación de Ruido Electroquímico (fig. 6).....26

3.3. Instrumentación de Impedancia Electroquímica (fig.7).....27

Capítulo 4.

Análisis de Resultados.

• Discusión de Impedancia y Ruido Electroquímico.....28

Conclusiones43

Bibliografía45

Resumen.

Por medio de dos técnicas electroquímicas, es decir, Ruido e Impedancia se desarrollo el siguiente trabajo con un acero 1018 al desnudo y con un recubrimiento alquidálico; las cuales se expusieron a una solución de NaCl al 3% en peso.

El anterior recubrimiento se utiliza en plataformas petroleras.

Se obtuvieron parámetros electroquímicos importantes para prevenir desastres, ya que antes de que Impedancia detecte algún deterioro Ruido Electroquímico lo registra.

Abstract.

By using electrochemical techniques, Electrochemical Noise and Impedance, was developed a study on low carbon steel (AISI-SAE 1018) coated with an alkyd paint exposed to NaCl 3% wt Cl. This alkyd coating is usually employed on marine platforms.

Electrochemical parameters provided by Electrochemical Noise showed that it is possible assess a coating step by step, better than Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Introducción.

La corrosión, esto es, el ataque químico sobre el metal causado por el medio ambiente, está íntimamente relacionado con la actividad química de los metales. De ahí la importancia de los recubrimientos para prevenir el fenómeno antes citado en plataformas petroleras en un medio agresivo como el mar el cual fue simulado en esta investigación por una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3 w/o Cl⁻.

El recubrimiento empleado fue un Alquidálico que se sometió a un seguimiento constante de inmersión. Además de contar con un acero 1018 como prueba testigo, la cual sirve de patrón.

El diseño de la celda permite que dos placas con o sin recubrimiento se encuentren sumergidas con un área constante de contacto y por consiguiente se pueden evaluar las dos técnicas electroquímicas: Ruido e Impedancia Electroquímica en la misma celda. La primera se fundamenta en las

fluctuaciones en potencial y/o corriente que se perciben, cuando se rompe la película del recubrimiento, esto se aprecia en las gráficas de Potencial vs Tiempo y Corriente vs Tiempo. Por otra parte la técnica de Impedancia reporta parámetros electroquímicos con base en los diagramas de Nyquist y/o Bode.

Capítulo 1.

Recubrimientos.

Los recubrimientos destinados a la protección de instalaciones industriales, principalmente petroleras y marinas en contra de productos químicos, agentes corrosivos y el medio ambiente, son el método anticorrosivo más barato y extendido. Se trata de aplicaciones " in situ " por lo que el curado del recubrimiento se lleva a cabo a temperatura ambiente. Los agentes curantes utilizados son muy variados dependiendo del desempeño requerido.

El control de la corrosión de los materiales metálicos con recubrimiento se realiza mediante el mecanismo de aislamiento del material del medio agresivo. Los recubrimientos se clasifican en base a la función que van a realizar:

1). Pinturas: Aplicación con fines estéticos.

Espesor 50 μm (máximo).

2). Recubrimientos: Protección Anticorrosiva.

Espesor 50 a 1000 μm .

3). Revestimientos: Protección Anticorrosiva en atmósferas agresivas y soportan la acción mecánica.

Espesor mayor a 1000 μm .

La pintura es una suspensión que al aplicarse sobre una superficie en forma de capas finas, por evaporación o por reacción se convierte en una capa más o menos impermeable que aísla el objeto recubierto del medio exterior.

Alquidálicas .

Las pinturas Alquidálicas han desplazado a las pinturas de aceite en el mantenimiento en el ambiente marino. Presenta un secado más rápido, dureza, mayor retención del brillo y resistencia al agua. Actualmente son las resinas más importantes en la industria de pinturas ya que se formulan con ellas productos para casi todas las necesidades (esmaltes domésticos, industriales, modificadores de lacas, secado rápido para acabados de horneo, entre otras).

El nombre de alquidal proviene de dos vocablos: a) Alcohol y b) Acido.

Este tipo de resinas proviene de la reacción de un polialcohol con un poliácido, químicamente se pueden considerar como poliéster modificado con aceite.

La mayoría de los alquidales son ésteres de los ácidos ftálicos y/o maléico con polialcoholes principalmente

glicerina o pentaeritritol y modificado con ácidos grasos de aceites semisecantes.

Los ácidos grasos utilizados pueden ser de soya, linaza, cártamo, etc., y por lo tanto se obtienen alquidales secantes, semisecantes o no secantes.

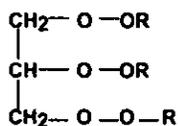
Los productos químicos como el fenol, estireno, silicones, vinil tolueno, etc. proporcionan propiedades como rapidez de secado, resistencia al calor o plasticidad.

El " oil free alquid " (aceite) es considerado en este caso como un poliéster saturado que debidamente reticulado con amino resina se obtendrá un esmalte de horneado muy resistente a la abrasión y a los agentes exteriores.

Las resinas alquidálicas están constituidas por tres componentes:

- 1) Acido polifuncional (polialcohol).

La glicerina es un polialcohol predominantemente, ya que los aceites son triglicéridos de los ácidos grasos.



Generalmente se añade más glicerina por medio de una reacción de alcoholisis para formar un " monoglicérido".

El monoglicérido es soluble en el anhídrido de tal manera que ya se pueda llevar a efecto la reacción de esterificación.

Algunos otros polialcoholes son : Pentaeritritol, Sorbitol, Trimetilol-Propano, etc.

2) Ácido.

Está en forma de anhídrido ftálico y/o maléico y benzoico como monofuncional.

3) Aceite.

Es el responsable de la plastificación del polímero y otras propiedades. Este puede estar en forma de aceite (Triglicérido) o como ácido graso.

Capítulo 2.

Impedancia Electroquímica.

Con base en la naturaleza de los procesos de corrosión se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas con el objetivo de determinar la velocidad de corrosión. Cada método electroquímico tiene sus ventajas y desventajas si se le considera individualmente.

Ventajas.

- a). Corto tiempo de medida.
- b). Alta confiabilidad
- c). Controlar la corrosión de una manera continua.

Limitantes.

- a) Perturbación del sistema bajo corrosión.
- b) Efectos de adsorción o desorción en lugares activos de la superficie
- c) Procesos redox superpuestos al de la corrosión.

La técnica de impedancia permite variar en tiempo la perturbación (impulsos cortos) y su aplicación a bajas frecuencias facilita el análisis de los procesos faradaicos, ya que deja evidencia de los fenómenos de transporte que puedan estar interfiriendo a los que interesan.

El concepto de impedancia eléctrica fué introducido por Oliver Heaviside en 1880, posteriormente se desarrollaron diagramas vectoriales y su representación compleja por A.E. Kennelly, especialmente por C.P. Steinmetz¹.

La interfase electrodo/solución de un sistema electroquímico se visualiza como la combinación de elementos eléctricos, tales como resistencias, condensadores e inductores.

La reactancia que es la parte imaginaria de impedancia se obtiene dependiendo del elemento a considerar:

a) Inductor.

$$X_L = \omega Lj \quad (1)$$

X_L [Ω] = reactancia inductiva.

ω [radianes/segundo] = frecuencia angular.

L [Henrys] = inductancia.

$$j = \sqrt{-1}$$

b) Capacitor.

$$X_C = \frac{1}{\omega Cj} \quad (2)$$

X_C [farad] = reactancia capacitiva.

ω [radianes/segundo] = frecuencia angular.

C [farad] = capacitancia.

La impedancia total en un sistema determinado es una combinación de resistencias y reactancias.

La impedancia en forma compleja es representada gráficamente como un vector en un sistema perpendicular de ejes que determinan el plano complejo. El eje horizontal es el de los valores reales y el eje vertical es el de los números imaginarios puros; así de esta forma Z' es la parte real de Z y Z'' es la parte imaginaria de Z .

$$Z = Z' + Z'' j \quad (3)$$

por trigonometría se establece que:

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'}$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) = \text{ángulo de fase del vector impedancia}$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} = \text{módulo del vector impedancia}$$

La impedancia está definida por la magnitud $|Z|$ y el ángulo ϕ . Sin embargo, la impedancia en forma compleja está en función de la frecuencia angular ω ; la magnitud y el ángulo de fase del vector impedancia representan la respuesta de un circuito eléctrico formado por los elementos reactantes al

variar ω , de esta forma se define el diagrama de Argand o plano complejo.

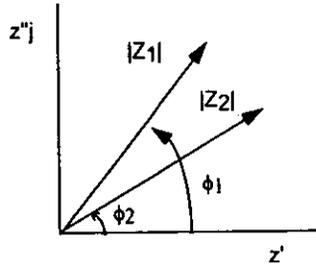


Figura 1. Diagrama de Argand Z_1 y Z_2 vectores de impedancia.

Diagrama de Nyquist

El diagrama de Nyquist utiliza como base el diagrama de Argand; éste emplea como variable implícita la frecuencia, medida en [Hertz].

$$\omega = 2\pi f \quad (4)$$

ω = frecuencia angular

f = frecuencia [Hertz]

En el diagrama de Nyquist se grafica la parte imaginaria contra la parte real, a su vez contiene una serie de puntos

cada uno de ellos representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia en particular.

Las gráficas son medios círculos ideales ya que a frecuencias altas (lado izquierdo del medio círculo) la impedancia interseca la parte real y equivale a la resistencia del electrolito; cuando ocurre en forma inversa, es decir, el medio círculo se interseca a frecuencias bajas (lado derecho del medio círculo) este fenómeno se presenta debido a la transferencia carga. En el máximo del semicírculo se determina la capacitancia de la doble capa.

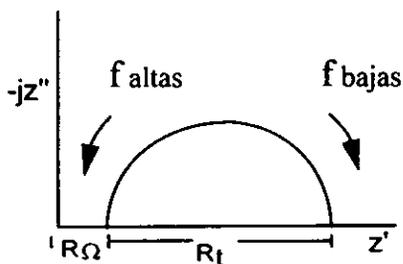


Figura 2. Diagrama de Nyquist.

Ventajas.

- a). Permite ver fácilmente los efectos de la R_Ω y la forma de la curva.

b). Aprecian los componentes del circuito que están en serie.

Limitación.

a). La frecuencia no aparece explícitamente y ello dificulta calcular el valor de la capacitancia.

El circuito equivalente más comúnmente empleado fue propuesto por Randles, el cual se indica en la figura 3. La R_{Ω} representa la resistencia de la solución y los productos de corrosión; la combinación en paralelo del resistor R_t y el condensador C_{dl} representan la interfase electrodo/solución, es decir, la capacitancia electroquímica de la doble capa resultante de adsorber iones y moléculas de agua y la R_t es la resistencia a la transferencia de carga.

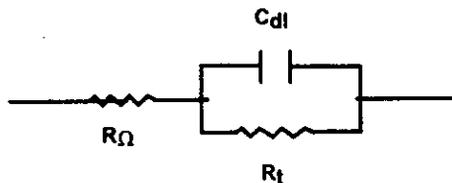


Figura 3. El circuito equivalente de Randles para el diagrama de Nyquist

La resistencia a la transferencia de carga se determina a bajas frecuencias. En un sistema controlado por activación ésta puede ser obtenida por resistencia a la polarización, por lo tanto la R_t es equivalente a la R_p la cual se fundamenta en la ecuación de Stern - Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión es:

$$I_{corr} = \left[\frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \right] \frac{1}{R_t} \quad (5)$$

En ocasiones los semicírculos no se intersectan en los ejes y se recurre a la extrapolación para poder determinar los valores de la resistencia y la capacitancia.

La estimación de la impedancia electroquímica se efectúa en un intervalo de frecuencias que va desde altas por ejemplo (20 KHz) a bajas (10 mHz) obteniéndose un espectro de impedancia. Esta técnica se le denomina Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (" Electrochemical Impedance Spectroscopy " E.I.S.); este método permite calcular la Impedancia de un circuito eléctrico (que puede constar de

capacitores, inductores y resistencias) por medio de una perturbación senoidal de voltaje o potencial electroquímico.

Diagrama de Bode.

El Diagrama de Bode se representa con el ángulo de fase vs el logaritmo de la frecuencia; en el análisis de éstos se observa un mínimo o un máximo cuando el fenómeno analizado es capacitivo.

La capacitancia se obtiene por la extrapolación de la pendiente hasta: $f = 160 \text{ MHz}$ ($\omega=1$).

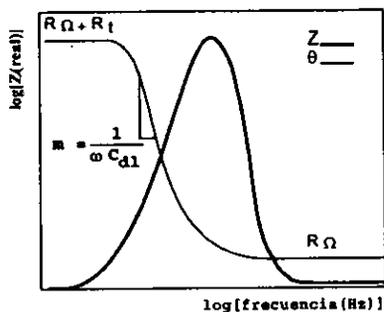


Figura 4. Diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles.

Ventajas

- a). La frecuencia aparece explícitamente y ello permite ver como varía la Impedancia en función de ésta.

- b). Se obtienen los valores de R_{Ω} y de R_P a altas, bajas y medianas frecuencias.

- c). La extrapolación de la línea recta de pendiente -1 con el eje "y" es el resultado de la capacitancia de la doble capa.

Limitación.

- a). Cuando varía alguna de las componentes del circuito cambia su forma.

Ruido Electroquímico.

Durante los últimos veinte años, la técnica de ruido electroquímico ha sido desarrollada como una herramienta poderosa en estudios de corrosión. Muchos grupos dedicados al estudio de este fenómeno la están usando como una técnica electroquímica estándar en los laboratorios⁸.

Al presentarse una reacción de corrosión se generan espontáneamente oscilaciones del potencial y/o de la corriente. Estas variaciones son lo que se denomina Ruido Electroquímico. Esto puede ser medido bajo condiciones de corrosión libre o polarizada, siendo la primera mejor para el seguimiento y la segunda para el estudio del proceso mismo de corrosión. Al medir el ruido electroquímico en un circuito abierto, el sistema no es afectado por ninguna perturbación externa de voltaje, por lo tanto no se inducen otros efectos corrosivos. No existe ninguna teoría que explique completamente el origen y el mecanismo de las oscilaciones antes mencionadas.

Este fenómeno ha sido estudiado en varios tipos de corrosión: corrosión uniforme, corrosión por picaduras, corrosión galvánica, pasividad, en la evaluación de inhibidores de corrosión (como recubrimientos), bajo condiciones hidrodinámicas, así como en el seguimiento de la corrosión en plantas industriales⁸.

Las mediciones de ruido electroquímico se pueden obtener utilizando instrumentación digital y bajo condiciones de corrosión libre o polarizada. Sin embargo, se prefiere la condición de corrosión libre, ya que en ella no se imponen perturbaciones externas en el electrodo, pudiéndose observar los cambios naturales de potencial y corriente originados por los procesos de corrosión⁸.

Un área de la Electroquímica que se ha visto beneficiada con la aparición del ruido electroquímico es la corrosión, particularmente la corrosión localizada, que ya empieza a tener sus primeras aplicaciones prácticas en la ingeniería al realizarse estudios de corrosión en precalentadores de aire

regenerativo de centrales termoeléctricas⁹, corrosión bajo tensión y por supuesto en recubrimientos, como en el presente trabajo.

El ruido electroquímico se clasifica en dos tipos:

a) Ruido en Potencial.

La técnica consiste en el registro de las fluctuaciones del potencial generadas en la interfase de un electrodo en un sistema electroquímico. Estas fluctuaciones pueden ser medidas entre dos electrodos idénticos, o entre un electrodo de trabajo y uno de referencia.

b) Ruido en Corriente.

Está basada en el monitoreo de la corriente eléctrica entre dos electrodos idénticos utilizando un Amperímetro de Resistencia cero (ARC). En teoría la diferencia de potencial entre estos dos electrodos tendría que ser cero; sin embargo, considerando la heterogeneidad propia de cada electrodo y la existencia de zonas discretas que se comportan como ánodos y cátodos dentro del mismo material, existen

fluctuaciones de potencial, como se dijo anteriormente, dando en consecuencia un flujo de corriente.

Algo que debe tenerse muy presente, es que la información contenida en las series de tiempo es muy versátil, dado que dependiendo del análisis que se realice, se puede obtener diferente información desde la velocidad de corrosión hasta la dinámica involucrada⁹. También se puede combinar con las mediciones de ruido en corriente acoplando dos electrodos nominalmente idénticos a través de una resistencia cero. Los registros simultáneos de potencial y corriente proporcionan información de los cambios espontáneos existentes entre el electrodo y la cinética de corrosión del sistema⁸.

Los valores obtenidos a partir de esas mediciones pueden ser tratados con métodos estadísticos de análisis, desde los más simples hasta los más complicados, que incluyen análisis no lineales que contemplan la teoría del Caos; así como mediante análisis espectrales en los cuales se realizan diversas modificaciones mediante la transformada de Fourier, para

obtener así una serie de gráficas que transformen la señal de ruido electroquímico del dominio del tiempo al de la frecuencia⁹.

El ruido de los sistemas electroquímicos es similar al ruido rosa, es decir, que es inversamente proporcional a la frecuencia ($1/f$). El análisis del ruido electroquímico incluye, como se acaba de mencionar, el método estadístico de las oscilaciones para la evaluación de la intensidad de corrosión uniforme y corrosión localizada, o el grado de localización del ataque. Alternativamente se emplea el método espectral (transformaciones de dominio utilizando la FFT o " Fast Fourier Transform ") que provee información acerca del tipo de corrosión⁸.

Objetivo.

Evaluar el comportamiento de un recubrimiento alquidático mediante las técnicas de Ruido e Impedancia Electroquímica, obteniendo parámetros que permitan determinar el deterioro del recubrimiento industrial.

Capítulo 3.

Desarrollo Experimental.

Este trabajo se fundamentó en dos técnicas electroquímicas de análisis. La primera es Ruido Electroquímico y la segunda es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. En ambas técnicas se utilizó la misma celda de trabajo.

La celda diseñada consta de un tubo de acrílico de 15 cm. de largo y con un diámetro de 2.62 cm. con dos orificios para el electrodo de calomel saturado y el electrodo de grafito (contraelectrodo), además de contar con dos soportes en los cuales se colocan las placas que se van a estudiar (fig.5). Cabe mencionar que el diseño de la celda fue parte del trabajo experimental.

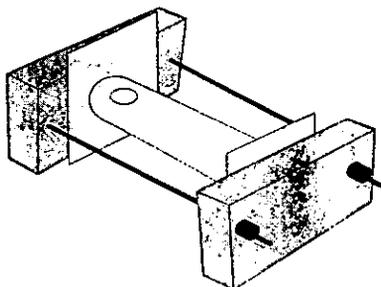


Figura 5. Celda de trabajo diseñada.

El tipo de placa que se utilizó fue un acero 1018, uno sin recubrimiento y otro con un recubrimiento alquídico. Estas se ensayaron bajo las mismas condiciones en cada una de las técnicas electroquímicas. La preparación de las placas consistió en un desengrasado con detergentes, luego se enjuagaron, se secaron con una corriente de aire. La preparación de la superficie se llevo a cabo con chorro de arena a presión hasta el grado conocido como metal blanco. La aplicación de la pintura se realizó con pistola de aire en la compañía " Nervión.". Posteriormente se vierte en la celda una solución de cloruro de sodio a 3% en peso en la celda mostrada en la Fig. 5. El espesor promedio de los recubrimientos es 36.958 μm .

Ruido Electroquímico.

Para realizar las pruebas de Ruido Electroquímico se utilizó una interfase electroquímica de marca Solartron modelo SI 1286 provisto con un software para el posterior análisis e interpretación de los datos obtenidos.

La forma en la que se conectó el aparato con la celda de trabajo es la siguiente(fig.6):

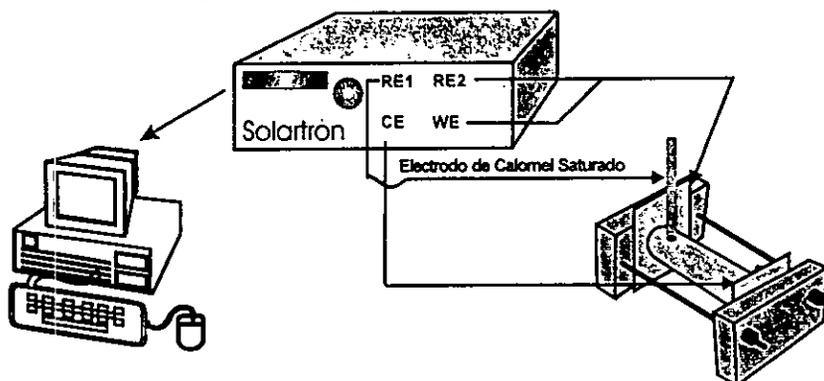


Figura 6. Instrumentación para la aplicación de la técnica de Ruido Electroquímico que consta de la computadora en conjunto con el Solartron y la celda con sus respectivas conexiones antes mencionadas.

- Número de datos = 2048
- Velocidad de muestreo = 1.4 Hz = una muestra cada 0.7 segundos.

Impedancia Electroquímica.

Los resultados de Impedancia Electroquímica se obtuvieron mediante el equipo Auto-AC de la marca ACM Instruments que es un analizador de respuesta en frecuencia que incluye un software de control. Los parámetros bajo los cuales se realizó el seguimiento a cada placa son los siguientes:

- Intervalo de barrido de frecuencia = 10KHz a 100mHz.

- Amplitud de la señal = 20mV.
- Número de mediciones por prueba = 30.
- Area = 8.24 cm².

El aparato se conectó de la siguiente manera (fig.7).

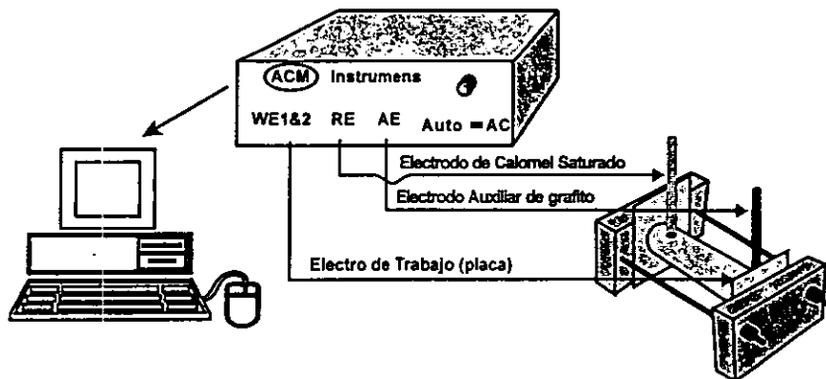


Figura 7. Instrumentación para la aplicación de la técnica de Impedancia Electroquímica que consta de la computadora en conjunto con el Auto-AC y la celda con sus respectivas conexiones antes mencionadas.

El tiempo total de exposición de las muestras al electrolito fue de 95 días para el acero sin recubrimiento y 91 días para el acero recubierto.

Capítulo 4.

Análisis y discusión de Resultados.

En la placa sin recubrimiento expuesta a la solución de cloruro de sodio (3% wt Cl^-), se observó que sufre picaduras en el área expuesta y al paso del tiempo se observa la formación de óxido rojizo en las picaduras hasta que posteriormente se aprecia que la superficie se muestra negra. En otras palabras, puede asegurarse que al inicio del proceso corrosivo existe corrosión por picadura hasta que se genera corrosión en toda la superficie.

Al analizar los resultados de impedancia en alta frecuencia cabe mencionar que ocurre una anomalía : los valores de resistencia que se pueden asociar al electrolito son sumamente altos y presentan tendencia a aumentar (el valor esperado para una solución de NaCl es cercano a 20 $\Omega \cdot \text{cm}$). El electrolito, como ya se mencionó, fue una solución salina de cloruro de sodio, por lo cual no puede explicarse que los valores sean altos ni que muestren tendencia a aumentar, porque la única manera de que esto ocurra es que la solución

deje de ser conductora tal vez por la precipitación de especies, pero esto no ocurre, porque por otro lado se están incorporando al electrolito nuevos iones que colaborarían con la conductividad. La única manera de explicar este comportamiento es que se asuma que la resistencia que tradicionalmente se ha asociado con el electrolito, sea en realidad la suma de dos componentes resistivas : el electrolito y el óxido rojizo al que se alude en la primera parte de esta discusión. De esta manera, aunque R_{Ω} no cambia, sí cambia con respecto al tiempo la formación de producto de corrosión. Y cabría esperar que esta variación fuera ligeramente periódica, pues el diseño de la celda lleva a proponer que en cuanto se alcanza el espesor adecuado, los productos de corrosión precipitan al fondo del recipiente.

Al analizar estos resultados no debe perderse de vista que efectivamente está ocurriendo la corrosión del material metálico, pues los valores de potencial de reposo se mantienen negativos mostrando ligeros incrementos, debidos tal vez no a la capacidad " pasivante " del óxido, que en realidad es un gel, sino al aumento del espesor de la película hasta llegar al momento en que precipitan.

En los diagramas de Nyquist (figuras 8-11), se aprecia que el semicírculo aumenta el diámetro, lo cual puede interpretarse como un aumento en la resistencia a la transferencia de carga y, por lo tanto, disminución en la velocidad de corrosión del acero.

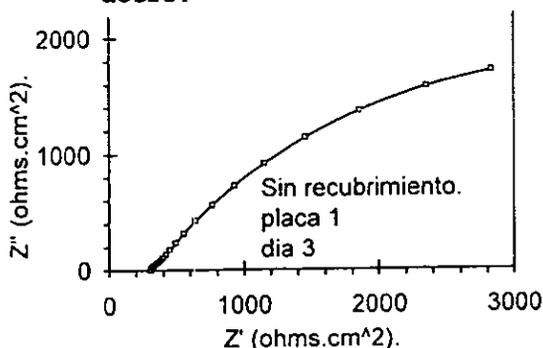


fig.8. Diagrama deNyquist de la placa 1 sin recubrimiento expuesto 3 días a una solución de NaCl al 3% Cl⁻¹.

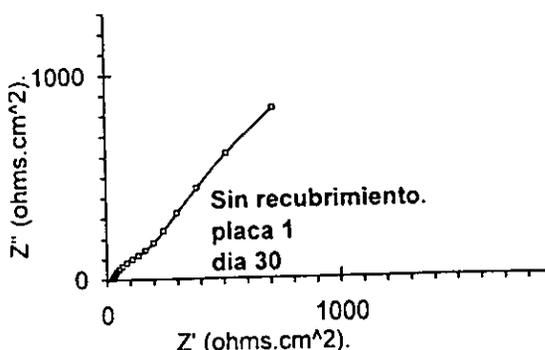


fig.9. Diagrama de Nyquist de la placa 1 sin recubrimiento expuesta 30 días a una solución de NaCl al 3% Cl⁻¹.

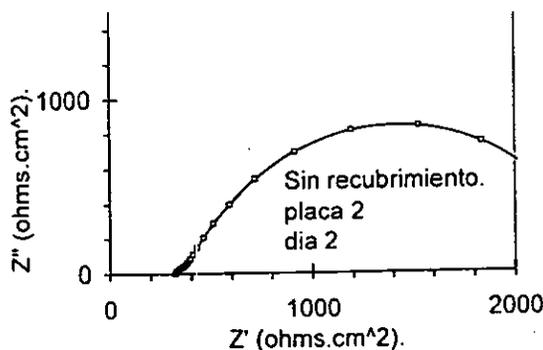


fig.10. Diagrama deNyquist de la placa 2 sin recubrimiento expuesto 2 días a una solución de NaCl al 3% Cl⁻¹.

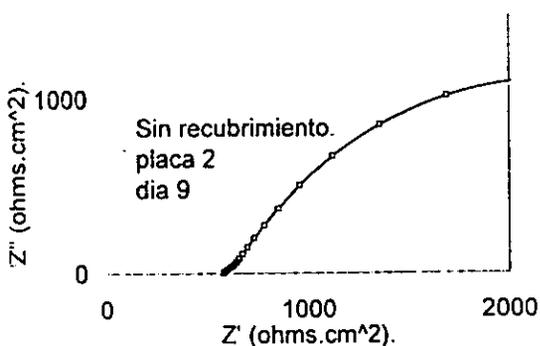


fig.11. Diagrama de Nyquist de la placa 2 sin recubrimiento expuesta 9 días a una solución de NaCl al 3% Cl⁻¹.

Por otra parte, en el caso de las probetas recubiertas el fenómeno es sumamente distinto, pues el acceso del oxígeno

está restringido y se sabe de estudios previos que el fenómeno está controlado por la presencia de esta especie.

Cuando el electrolito entra en contacto con el recubrimiento se producen interacciones que pueden reflejarse en diferentes fenómenos : ampollamiento, corrosión subpelicular, etc. Algunas de estas interacciones (por ejemplo, el fenómeno corrosivo) pueden detectarse mediante el empleo de técnicas electroquímicas de corriente alterna; por otra parte hasta hace muy pocos años, se daba como un hecho incuestionable que la impedancia era incapaz de aportar evidencia respecto a la pérdida de adherencia de un recubrimiento.

En los últimos años, se han realizado análisis de los diagramas de impedancia de tal modo que se pueda extraer de ellos la mayor información con el menor tiempo invertido.

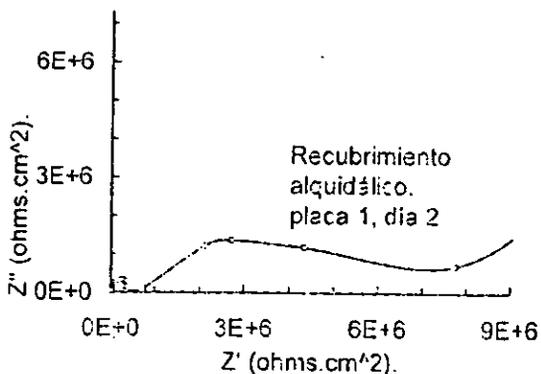


fig.12. Diagrama deNyquist de la placa 1 con recubrimiento alquidálico expuesta 2 días a una solución de NaCl al 3% Cl⁻¹

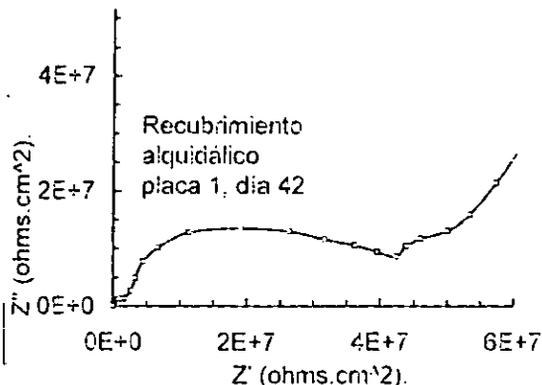


fig.13. Diagrama de Nyquist de la placa 1 con recubrimiento alquidálico expuesta 42 días a una solución de NaCl al 3% Cl⁻¹

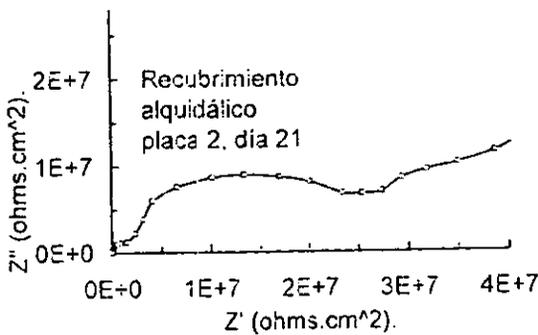


fig.14. Diagrama de Nyquist de la placa 2 con recubrimiento alquidálico expuesta 21 días a una solución de NaCl al 3% Cl⁻

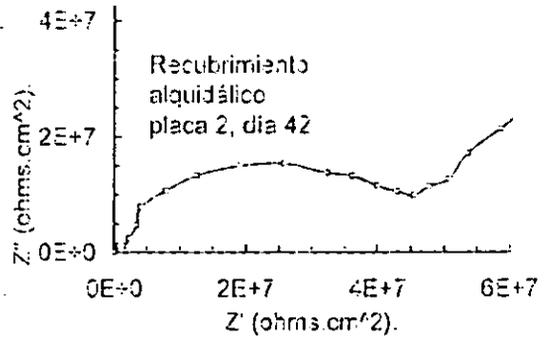


fig.15. Diagrama de Nyquist de la placa 2 con recubrimiento alquidálico expuesta 42 días a una solución de NaCl al 3% Cl⁻

Uno de estos ejemplos es el análisis que se realiza en recubrimientos anticorrosivos mediante la frecuencia del punto de ruptura ("break-point frequency"). Se ha propuesto que la frecuencia en la cual los diagramas de impedancia alcanzan un ángulo de fase de 45 grados, se puede asociar con el área delaminada mediante la siguiente ecuación:

$$f_{45} = K A_d / A_t$$

donde f_{45} es la frecuencia a la cual se alcanzan los 45 grados en el diagrama de impedancia (transición capacitiva-resistiva), A_d es el área delaminada de recubrimiento, A_t es el área total expuesta, y K es una constante que involucra varias propiedades físicas de recubrimiento²²⁻²³.

En estudios posteriores se encontró que el área calculada por este método no se acercaba a los valores de área delaminada determinado por otros métodos²⁰, lo cual hubiera podido dar luz al problema del ampollamiento, sino que A_d era en realidad el área de los poros del material polimérico²⁴.

Analizando los resultados obtenidos, se puede presumir que los productos de corrosión debidos al electrolito que atraviesa al recubrimiento, intentan sellar los poros del polímero mejorando las propiedades protectoras de la película. Si el recubrimiento anticorrosivo se ve sellado, cabría esperar que el proceso corrosivo se frene, con lo cual la resistencia a la transferencia debería aumentar. Esto ocurre y la velocidad de corrosión mengua, pero no se ve eliminada del todo porque hay electrolito contenido en la intercara metal-pintura y tiene oxígeno disuelto.

Para analizar la variación de la frecuencia del punto de ruptura, se muestran algunos puntos correspondientes a los diagramas de impedancia para el material polimérico. Existe un cambio drástico alrededor del día 18 en donde al disminuir el valor de la frecuencia del punto de ruptura, se podría pensar que el área de los poros disminuye grandemente. El cambio drástico podría explicarse a través del progreso del

óxido sellando los poros, en tanto que en el día 18 estos se muestran completamente sellados. Para explicar las variaciones posteriores en donde el valor del área de los poros vuelve a aumentar, se pensaría que en el material polimérico pueden formarse nuevos poros que también presentarán la capacidad de verse sellados por la formación de nuevo óxido gracias a la dinámica de las cadenas poliméricas que se modifican por el acceso de líquido en la matriz plástica, lo que se refleja en la variación periódica de la frecuencia del punto de ruptura en días posteriores.

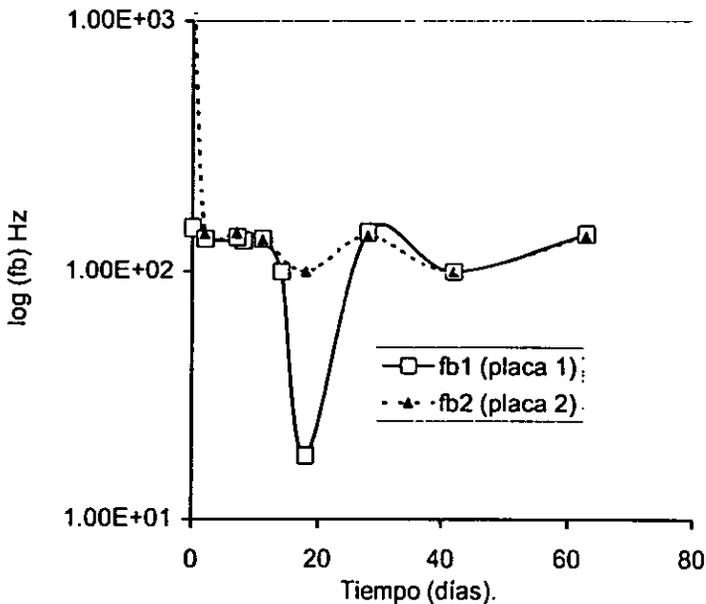


Fig.16. Gráfica de frecuencia del punto de ruptura (" break- point") vs. tiempo.

El ruido electroquímico, como se dijo anteriormente, tiene una gran aplicación en los estudios de corrosión, como es mencionado en múltiples trabajos fundamentales¹⁵⁻¹⁹. El caso de su aplicación en recubrimientos no es la excepción, como mostraron Skerry & Eden²⁰. Este estudio puso de relieve la importancia de dicha técnica electroquímica de ruido para hacer un seguimiento del fenómeno de corrosión en substratos metálicos con recubrimientos orgánicos, forma ampliamente difundida de protección; un punto muy importante sobre la reproducibilidad de la pruebas en substratos metálicos recubiertos quedó extensamente estudiada por Tait²¹.

Es común que en trabajos anteriores se aplique el concepto de R_n (resistencia de ruido) para determinar el grado de corrosión que presenta un material desnudo o recubrimiento, debido a que este valor es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Este parámetro se obtiene al dividir la desviación estándar de la señal de ruido en potencial (σ_E) entre la desviación estándar de la señal de ruido en corriente (σ_I), como se expresa en la siguiente ecuación:

$$Rn = \frac{\sigma_E}{\sigma_I}$$

En nuestro caso sólo se empleará la señal de ruido en potencial, para poder mostrar que sin ningún análisis estadístico es posible obtener información del fenómeno de corrosión la cual es muy valiosa, tanto para el sustrato desnudo como para el recubierto.

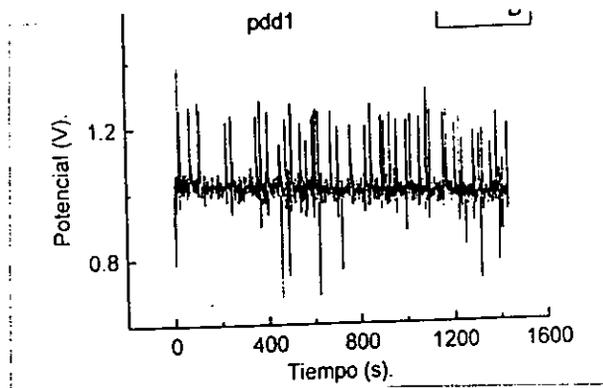


Fig.17. Ruido en potencial de la placa sin recubrimiento expuesta 1 día a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

Se puede apreciar en la figura 17 que corresponde al sustrato desnudo al ser expuesto el primer día a la solución de NaCl donde aparecen dos tipos de señal: una, que corresponde a oscilaciones menores a los 20 mV, y otra, muy grande que rebasa los 100 mV. Esto es indicativo de que el material está en un estado de transición donde pasa de un material sin corrosión a un material que se corroe, en este momento los productos de corrosión no son muy estables y provocan que al desprenderse de la superficie metálica se observen una serie de transitorios, donde los valores de potencial varían notablemente, mientras que las oscilaciones de menos de 20 mV se pueden asociar a la formación de los productos de corrosión

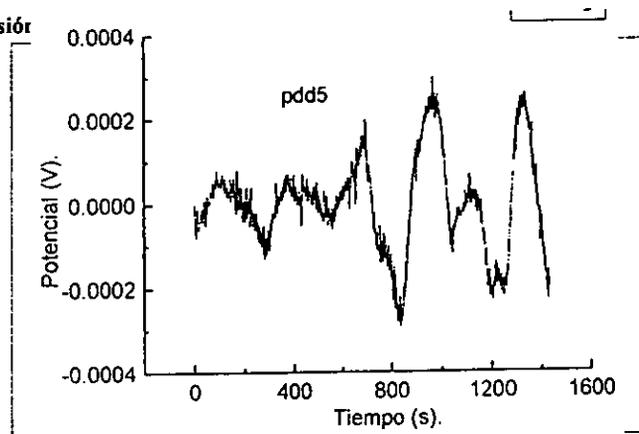


Fig.18. Ruido en potencial de la placa sin recubrimiento expuesta 5 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

En la figura 18 donde se presenta la serie de tiempo en potencial de este mismo sustrato desnudo pero después de estar expuesto a la solución de NaCl durante 5 días, se aprecia un cambio substancial en la señal de ruido en potencial. La amplitud de la señal disminuye notablemente a valores inferiores a milivolt, lo cual es indicativo de que se ha formado una capa de productos de corrosión muy estable, donde se puede argumentar que la velocidad de corrosión es muy pequeña debido a que el sustrato metálico está recubierto de una película pasivante.

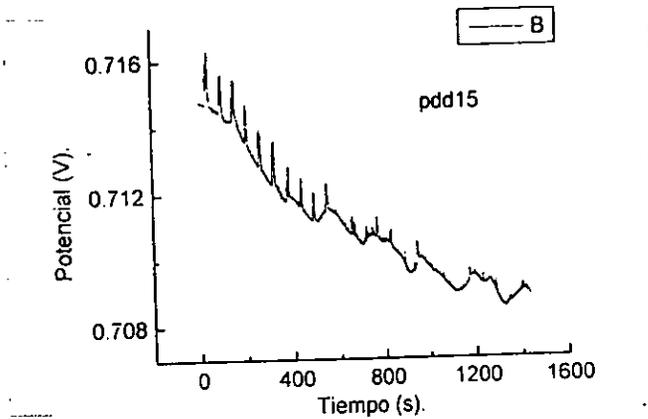


Fig.19. Ruido en potencial de la placa sin recubrimiento expuesta 15 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

La figura 19 corresponde al mismo sustrato desnudo después de 15 días de exposición, la serie de tiempo en potencial de nuevo presenta un cambio, donde resalta una serie de transitorios que pueden llegar a tener valores de hasta 2 mV; estos transitorios son ejemplos claros de la inestabilidad de la capa pasivante, es decir, existen rompimientos súbitos de la misma dando origen al fenómeno de corrosión por picaduras, que está asociado a la presencia de aniones agresivos como son los cloruros.

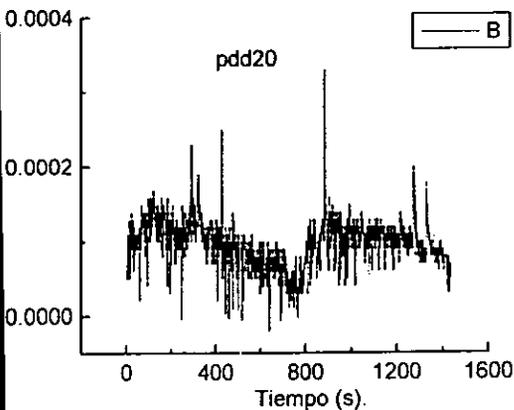


Fig.20. Ruido en potencial de la placa sin recubrimiento expuesta 20 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

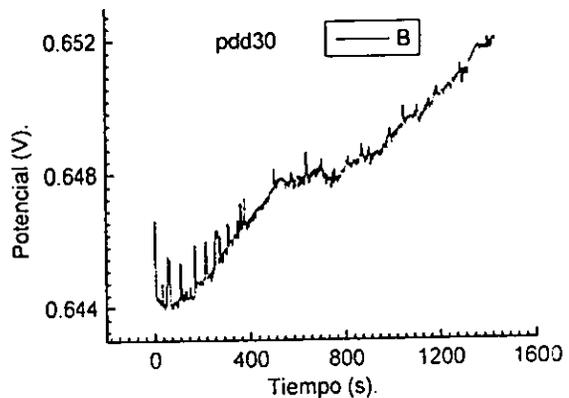


Fig.21. Ruido en potencial de la placa sin recubrimiento expuesta 30 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

La figura 20 corresponde a la serie de tiempo en potencial del sustrato desnudo a los 20 días y nuevamente la capa pasivante se estabiliza desapareciendo los transitorios en potencial, condición que se recupera a los 30 días, como se ve en la figura 21.

terminos generales se ve claramente, en función de la señal de ruido en potencial, como el proceso de corrosión en la superficie desnuda del sustrato es dinámico, cambia continuamente, pero algo que es muy importante es que es posible hacer un seguimiento del mismo.

Si observamos las series de tiempo en potencial sobre un sustrato metálico que en este caso fue una placa de acero al carbono con una protección de un recubrimiento alquidático, donde se apreciarán cambios muy significativos.

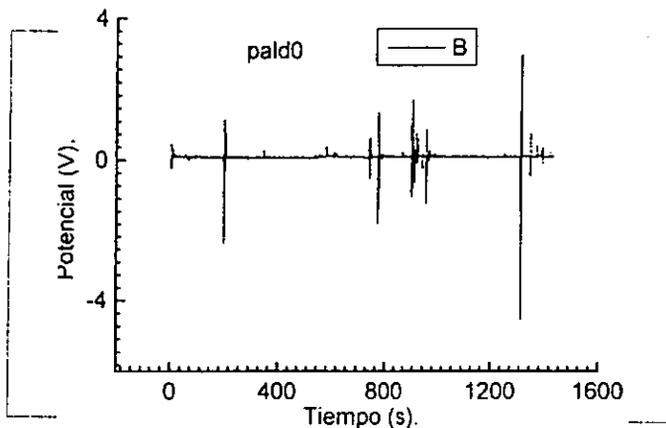


Fig. 22. Ruido en potencial de la placa con recubrimiento alquidático expuesta cero días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

En la figura 22, correspondiente a la señal de ruido en potencial al inicio de la prueba, se puede observar básicamente una serie de pequeñas oscilaciones y la presencia de transitorios de gran amplitud de valores superiores al Volt y con un intervalo de tiempo de duración muy corto. Estos transitorios son una indicación clara de dos aspectos muy importantes del recubrimiento, ya que el número de transitorios se puede relacionar con el grado de porosidad y la amplitud con el grado de protección del mismo. Esto se puede explicar de una forma muy sencilla: primero, los defectos del recubrimiento siempre están presentes y son rutas de acceso al sustrato metálico, obviamente entre los defectos se estén produciendo sobre el recubrimiento mayor será el número de transitorios, y en segundo lugar, estas rutas de acceso presentan una gran resistencia, como cualquier dieléctrico, y por tanto, entre mayor sea la dificultad de la transferencia de carga mayor será la amplitud del transitorio.

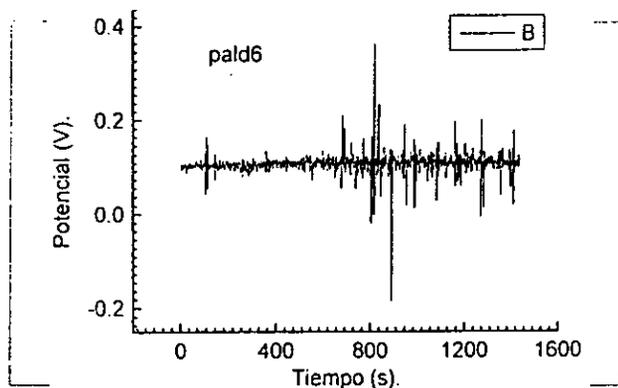


Fig.23. Ruido en potencial de la placa con recubrimiento alquidálico expuesta 6 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

En la figura 23 se aprecia la serie de tiempo en potencial después que el sustrato recubierto ha estado expuesto a la solución de NaCl durante 6 días. En este momento las componentes de pequeña amplitud se aprecian más claramente, debido a que las componentes de gran amplitud disminuyeron significativamente, estando entre valores de 50 a 200 mV, indicación muy clara que el recubrimiento se ha deteriorado en aquellos poros iniciales y la resistencia a la transferencia de carga ha disminuido notablemente.

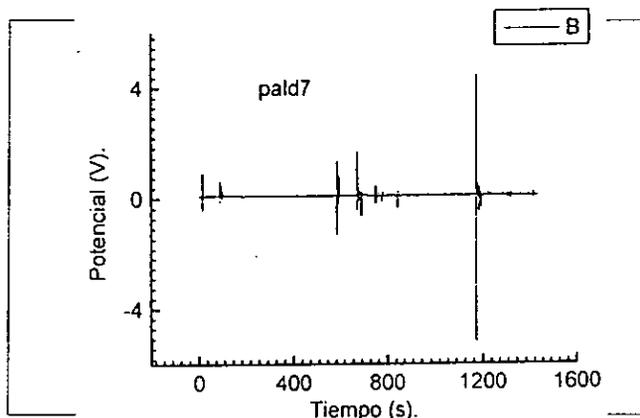


Fig.24. Ruido en potencial de la placa con recubrimiento alquidálico expuesta 7 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

En la figura 24, la serie de tiempo de nuevo vuelve a exhibir transitorios de gran amplitud, con valores que se encuentran de 1 a 2 Volts, siendo estos transitorios muy escasos. La explicación que se pudiera dar a la recuperación del recubrimiento podría ser: que en los recubrimientos en los que se formaron productos de corrosión dando en consecuencia un sellado de los poros, sólo los nuevos que se generan en el recubrimiento son los causantes de los transitorios de gran amplitud; se aprecia, estas nuevas rutas de acceso del electrolito son mucho más escasas que en el caso que corresponde a la figura 22.

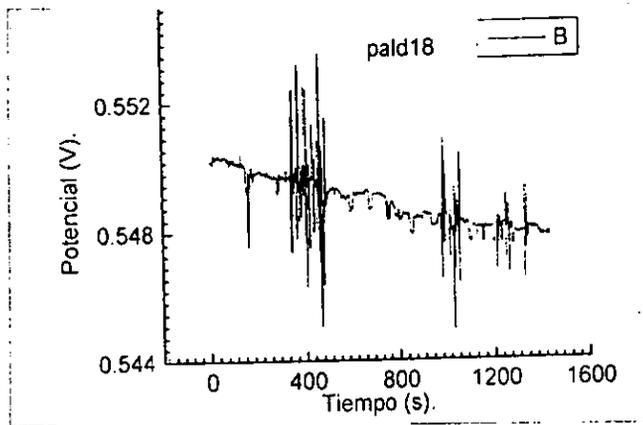


Fig.25. Ruido en potencial de la placa con recubrimiento alquidálico expuesta 18 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

En la figura 25 que corresponde a las fluctuaciones de potencial a los 18 días de exposición se ve muy claramente lo que se expresó anteriormente: el recubrimiento se deteriora provocando sobre la superficie del sustrato metálico la formación de productos de corrosión que a su vez sellan la superficie, pero dicho sellado ya no es tan eficiente y los transitorios se encuentran significativamente de menor amplitud, del orden de 2 mV. La presencia de los productos de corrosión manifiestan una evolución en el grado de aislamiento del sustrato, como se aprecia en la figura 26, donde se incrementan los valores de los transitorios hasta en 5 mV, pero ya no se alcanzan valores del orden de 1 Volt, lo que es indicativo del grado de deterioro del recubrimiento.

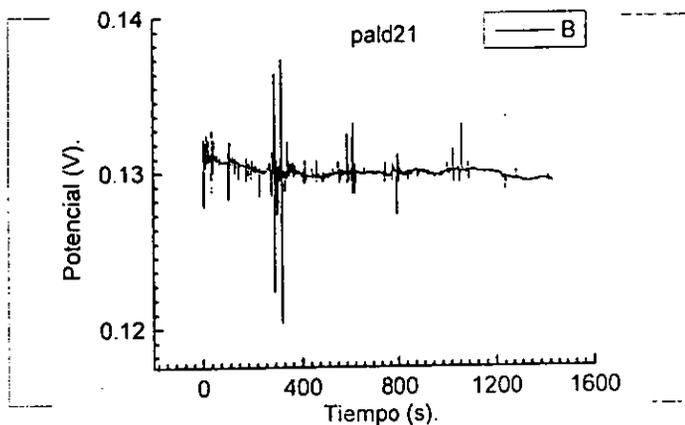
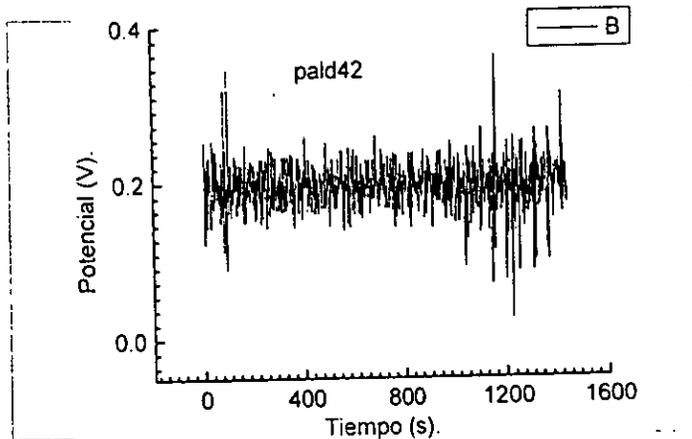
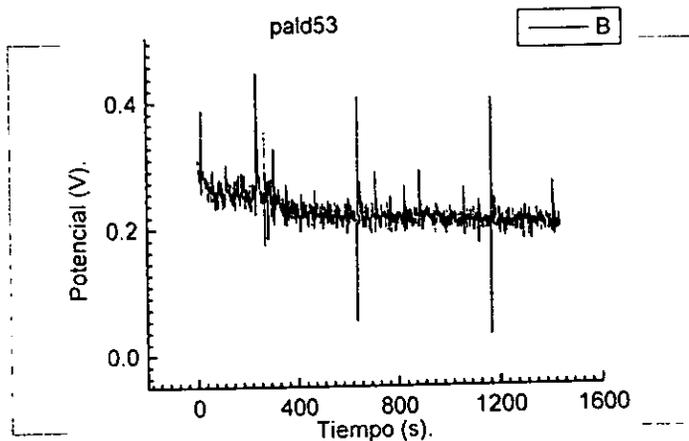


Fig.26. Ruido en potencial de la placa con recubrimiento alquidálico expuesta 21 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.



7. Ruido en potencial de la placa con recubrimiento alquidálico expuesta 42 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

concluir, la figura 27 corresponde a la señal de ruido electroquímico después de 42 días de inmersión, la cual presenta solamente una serie de oscilaciones de potencial de orden de los 50 mV y transitorios no se aprecian ya tan claramente. Pero en la figura 28 se recuperan estos transitorios con valores entre 50 a 100 mV.



28. Ruido en potencial de la placa con recubrimiento alquidálico expuesta 53 días a una solución de NaCl al 3% en peso de Cl⁻.

CONCLUSIONES.

- (1) Mediante el análisis de la frecuencia del punto de ruptura se aprecia que la relación propuesta en la literatura, en donde esta variable es proporcional al área delaminada del recubrimiento, se cumple en realidad para el área de los poros.
- (2) El análisis de la frecuencia del punto de ruptura lleva a proponer que los poros de la película se llenan de óxido, ocluyéndose, mientras que otros poros se desarrollan en el recubrimiento.
- (3) Se pudo determinar que la señal de ruido electroquímico en potencial ofrece un gran aporte de información sin necesidad de hacer un análisis estadístico posterior, dado que para el caso del sustrato desnudo se determinó los momentos en que se presentaba en la superficie el fenómeno de corrosión por picaduras, circunstancia totalmente dinámica e imprevisible.
- (4) En cuanto a los recubrimientos, fue de vital importancia ver cómo se puede seguir el deterioro del recubrimiento desde el primer momento, obteniéndose

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DEL INSTITUTO

directamente un criterio de protección del mismo por la presencia de los transitorios que como se explicó anteriormente, su número tiene una relación directa con el grado de porosidad del recubrimiento, mientras que su amplitud habla del grado de protección del mismo. Esta información que se obtiene directamente de la serie de tiempo en potencial; este aspecto puede tener una gran aplicación desde el punto de vista ingenieril.

Bibliografía.

- (1) Hladky, L.M Callow and J.L. Dawson. "Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction.", Br.Corros. J. Vol.15, No.1, pp.20-25, January, 1980.
- (2) I. Thompson, D. Campbell. "Interpreting Nyquist Responses from Defective Coatings on Steel Substrates", Corrosion Science, Vol.36, No.1, pp.187-198, 1994.
- (3) J. F. Chen, W. F. Bogaerts. "The Physical Meaning of Noise Resistance". Corrosion Science. Vol.37, No.11, pp.1839-1842, 1995.
- (4) Vega Reséndiz Víctor. "Efecto de los nitritos en la velocidad de corrosión del acero de refuerzo en concreto". Tesis UNAM, Fac. de Química, 1995.
- (5) Ing. Díaz Sánchez Angeles del C. "Estudio de la corrosión bajo tensión del acero en medios acuosos usando técnicas electroquímicas". Tesis Universidad Nacional de General San Martín. 1997.
- (6) Granados Hernández Jesús. "Influencia de la condición metalúrgica sobre algunos parámetros de corrosión de la aleación Inconel-600.". Tesis UNAM, Fac. de Química, 1993.

- (7) Annual Book of ASTM Standards. " Paint Test " . For Formulated Products and Applied Coatings American Society For Testing and Materials. Part.27, pp.95-97, 120-128. 1977.
- (8) Uruchurtu, J., Malo, J. "Electrochemical noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies". Publicación del Instituto de Investigaciones Eléctricas.
- (9) García Ochoa, Esteban. "Ruido Electroquímico: una alternativa a las técnicas electroquímicas convencionales". Comunicación personal.
- (10) Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier (coordinador). "Tecnología de Pinturas". Diplomado UNAM, Fac. de Química, 1996.
- (11) C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam. "Investigation of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques". Physique des liquides et Electrochimie. Laboratoire de l'Université Pierre et Marie Curie. Tour 22,4 place Jussieu. 75252 Paris Cedex 05-France.
- (12) K. Yamakawa, H. Inoue, "Analysis of Corrosion Potential Fluctuation for Stress Corrosion Cracking". Corrosion Science. Vol.31, pp.503-508, 1990.

- (13) K.Hladky, J.P.Lomas, D.G.John, D.A.Eden and J.L.Dawson.
"Corrosion Monitoring Using Electro-Chemical Noise:
Theory and Practice". Corrosion and Protection Centre
Industrial Services, UMIST.
- (14) R.A.Cottis and S.Turgoose. "Electrochemical Noise
Measurements -A Theoretical Basis". Corrosion and
Protection Centre, UMIST.
- (15) Blanc G., Epelboin I. Gabrielli C., Keddah M.
J. of Electroanalytical Chemistry, Vol.75 p.97-
124(1977).
- (16) Bertocci U., Kruger J.
Surface Science Vol.101 p.608-618(1980).
- (17) Bertocci U.
J. of the Electrochemical Society Vol.137 p.1931-
1934(1980)
- (18) Hladky K., Dawson J.L.
Corrosion Science Vol.21 p.317-322(1981).
- (19) Searson P.C., Dawson J.L.
J. Electrochemical Soc. Vol.135 p.1908-1915, 1988.

- (20) Skerry B, D.A. Eden.
Progress in Organic Coatings Vol.15 p.269-285, 1987.
- (21) Tait W.S.
Journal of Coatings Technology Vol.66 p.59-62(1994).
- (22) Haruyama S., Asari M. T., " Impedance characteristics during degradation of coated steel ", Tokio, Institute of technology, Pp. 197-205, Japan, 1981.
- (23) Hirayama R., Hirayama S., " Electrochemical impedance for degraded coated steel having pores ", Corrosion Science, Vol. 47, No. 12, Pp. 952-958, 1991.
- (24) Deflorian F., Fedrizzi L., Bonora, P. L., " Determination of the reactive area of organic coated metals: Physical meaning and limits of the Break Point Method ", Electrochimica Acta, Vol. 38, No. 12, Pp. 1609-1613, 1993.