

1541
265

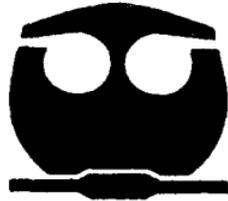


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"COMPORTAMIENTO DEL $Zn_3(PO_4)_2$ COMO
SUSTITUTO DEL $PbCrO_4$ COMO INHIBIDOR
DE LA CORROSION EN PINTURAS"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
PEDRO GOMEZ VIVEROS



México, D. F.

1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

I N D I C E.

Capítulo I. JUSTIFICACIÓN.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL TEMA DE ESTA TESIS.

Capítulo II. II.1 INTRODUCCIÓN.

1. CORROSIÓN. ASPECTOS GENERALES.
2. MECANISMO GENERAL DE CORROSION. VARIABLES QUE LO AFECTAN.
3. FORMAS DE CORROSIÓN.
4. PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS.
5. CURVAS DE TAFEL.
6. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

II.2 RECUBRIMIENTOS. GENERALIDADES.

1. PINTURAS.
2. PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.
3. MECANISMO DE PROTECCIÓN DE PIGMENTOS.

Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

1. SELECCIÓN DEL MEJOR PIGMENTO INHIBIDOR.
2. CURVAS DE TAFEL Y GRÁFICAS POTENCIAL vs. TIEMPO
3. DIAGRAMAS Rp.
4. APLICACIÓN DEL PIGMENTO EN UNA FORMULACIÓN REAL DE UN RECUBRIMIENTO.

Capítulo IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

1. SELECCIÓN DEL MEJOR PIGMENTO INHIBIDOR.
2. CURVAS DE TAFEL Y GRÁFICAS POTENCIAL vs. TIEMPO
3. DIAGRAMAS Rp.
4. APLICACIÓN DEL PIGMENTO EN UNA FORMULACIÓN REAL DE UN RECUBRIMIENTO.

Capítulo V. CONCLUSIONES.

Capítulo VI. BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I. JUSTIFICACIÓN.

Uno de los problemas que más nos competen en la actualidad es el tema de la contaminación, es por esto que la sociedad se preocupa día a día por obtener productos más económicos, serviciales y que no contaminen.

Uno de los contaminantes que más se presenta en el medio ambiente de nuestro país es el cromato de plomo ($PbCrO_4$) utilizado como el pigmento ideal en pinturas para prevenir la corrosión principalmente en aceros.

La corrosión se puede presentar tanto en: Aguas, **Atmósfera y Suelos.**

En el caso del agua hay que tener en cuenta todos los aspectos de la composición de ésta. Todas las aguas que estan en contacto con metales, tanto de los procesos industriales como de otra naturaleza, provienen sea del agua de mar, sea del agua de la lluvia. Por tanto puede haber una gran variación en su composición química, la cual se verá afectada por los diferentes tipos de sustancias contaminantes.

Por lo que se refiere a la atmósfera hay que tener en cuenta que la corrosión depende fundamentalmente de 2 factores: la **presencia de contaminantes** (partículas sólidas en suspensión, impurezas gaseosas como el anhídrido sulfuroso, SO_2 , etc.) y el **contenido de humedad del aire**, ya que dependiendo de la naturaleza higroscópica de algún contaminante sólido o por la del producto o productos de corrosión formados, será el valor mínimo de humedad necesario para provocar corrosión. De aquí la gran importancia ejercida por los contaminantes atmosféricos.

Respecto a la corrosión en suelo puede cambiar de un área a otra por simple cambio de composición. Los principales factores que determinan cuando un suelo es susceptible de ser agresivo con respecto, por ejemplo, a una estructura metálica enterrada son: la humedad, el acceso de oxígeno, la conductividad eléctrica (la cual esta influenciada por presencia de sales disueltas) y el pH del suelo.

Por esto los cromatos, junto con los solventes utilizados para la aplicación de las pinturas que lo usan, provocan que el medio ambiente en general se vea cargado con estos contaminantes, provocando la terrible contaminación que sufre esta Ciudad de México.

Y si se considera que las pinturas vinílicas base solvente son un producto de uso común y cotidiano, los convierte también en un contaminante a ser tomado en cuenta para su control, obligándonos a encontrar productos no contaminantes, pero que actúen con la misma eficiencia.

Pensando en esta problemática ambiental se propuso encontrar un pigmento que fuera un buen inhibidor de la corrosión, económico, aplicable en base agua y que además, principalmente, fuera totalmente no contaminante, y que se pudiera producir con los recursos con que cuenta el país, aparte de probar metodologías para la evaluación de nuevos pigmentos que sean aplicables con equipo poco sofisticado y económico, sin por ello perder rigor científico. Para lograr lo anterior se contempla comparar los resultados obtenidos por técnicas y metodologías baratas y convencionales con las electroquímicas, más sofisticadas, pero que validan las anteriores, encaminándonos poco a poco a tener productos mucho más competitivos a nivel mundial, fortaleciendo y preparándonos en el crecimiento global del país.

CAPITULO II.

II. 1 INTRODUCCIÓN.

1. CORROSIÓN. ASPECTOS GENERALES.

El término corrosión en un medio acuoso podría definirse como la destrucción de un metal mediante una reacción electroquímica con su medio ambiente con el consiguiente deterioro en sus propiedades mecánicas. Muchos de los metales son inestables o químicamente activos, y bajo ciertas condiciones tienden a convertirse en combinaciones más estables (tomando como punto de estabilidad el ΔG).

El hierro es un caso típico; reacciona con su medio ambiente (oxígeno, agua, ácidos, etc) para formar una combinación mucho más estable: el óxido de hierro.

Por lo general el hierro y el acero se corroen en presencia de oxígeno y agua, y el fenómeno de corrosión no se lleva a cabo en ausencia de cualquiera de estos dos compuestos. Por ejemplo, la corrosión en el acero no se efectúa en aire seco y es mínima cuando la humedad relativa del aire es menor al 60% a temperatura ambiente. Es por eso que uno de los métodos para prevenir la corrosión es precisamente la deshumidificación del aire. El agua, sin embargo, generalmente contiene oxígeno disuelto, lo cual representa un medio propicio para que se lleve a cabo el fenómeno de la corrosión. En cambio, cuando el oxígeno disuelto se alcanza a eliminar, se considera que el agua es prácticamente no corrosiva (a menos de que este acidificada o que contenga bacterias anaeróbicas -por ejemplo las Sulfato reductoras- que promuevan la corrosión).

2. MECANISMO GENERAL DE CORROSIÓN: VARIABLES QUE LO AFECTAN.

La electroquímica puede explicar satisfactoriamente el fenómeno de corrosión acuosa. En disoluciones electrolíticas la corrosión se localiza generalmente en ciertas áreas (ánodos) produciéndose un flujo de electrones hacia las áreas no corroídas o protegidas (cátodos). En la oxidación de metales ferrosos, el ánodo es la zona en donde el metal sufre una reacción de oxidación, produciéndose así iones metálicos y una corriente de electrones que se dirige hacia el cátodo; en la región catódica se lleva a cabo la reacción de reducción; dicha reacción generalmente es la reducción de

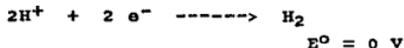
iones oxígeno o hidrógeno presentes en la disolución electrolítica generándose normalmente hidrógeno molecular.

Esta formación de hidrógeno molecular forma una película muy delgada e invisible cuya presencia impide el progreso de la reacción en dos formas : a) aislando o separando el metal de la disolución y b) aumentando la tendencia del hidrógeno a formar parte de la disolución a medida que se va depositando y evitando así la tendencia del metal a entrar en disolución.

Si esta película permaneciera adherida, la corrosión se detendría por completo; por otro lado, si el producto de la disolución del metal fuera insoluble, se formaría una capa protectora y el ánodo se obstruiría, impidiendo el progreso de la reacción. Sin embargo, sabemos que esto en realidad no siempre ocurre ya que los productos de la disolución del metal en el caso del acero y hierro son solubles, permitiendo así que la reacción se lleve a cabo si la película de hidrógeno molecular antes mencionada es removida.

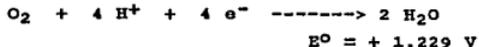
Existen varias formas de remover esta película de hidrógeno. Analizando las reacciones que pueden llevarse a cabo en la región catódica:

1) GENERACIÓN DE HIDRÓGENO MOLECULAR:

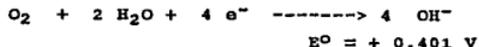


La formación de hidrógeno molecular es una reacción catódica muy común, ya que frecuentemente la corrosión se lleva a cabo en medios ácidos.

2) REDUCCIÓN DE OXÍGENO (SOLUCIONES ÁCIDAS)



3) REDUCCIÓN DE OXÍGENO (SOLUCIONES BÁSICAS O NEUTRAS):



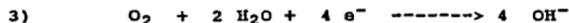
La reducción de oxígeno, ya sea en medio alcalino o ácido, también es bastante frecuente, dado que esta reacción

puede llevarse a cabo en cualquier disolución acuosa que esté en contacto con aire.

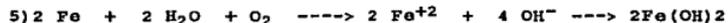
Si se analiza un caso típico de corrosión, como podría ser el contacto de una parte metálica (acero o hierro) con una disolución electrolítica (agua común y corriente) vemos que la reacción que se lleva a cabo en la región anódica es:



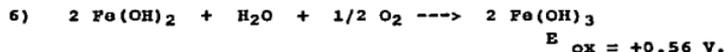
El agua común y el agua de mar son casi neutras, por lo tanto la reacción catódica es:



Con las reacciones (3) y (4) se obtiene:



El hidróxido ferroso precipita en la disolución, sin embargo, este compuesto es inestable en disoluciones oxigenadas y se oxida para formar una sal férrica.



El producto final de la reacción es el óxido férrico.

La reacción de corrosión del hierro en medios acuosos es un proceso espontáneo; si se analiza un diagrama potencial vs. pH para el sistema Fe - H₂O, pueden observarse las distintas especies que pueden existir según el pH y potencial del sistema (Figura No. 1).

Durante el proceso de corrosión puede existir más de una reacción de reducción y de oxidación. Cuando se corroe una aleación, sus componentes metálicos pueden convertirse en los correspondientes iones metálicos. Por ejemplo, si consideramos la disolución del zinc en ácido clorhídrico con oxígeno disuelto vemos que pueden ocurrir dos reacciones catódicas: 1) Formación de hidrógeno molecular (reacción 1); 2) reducción de oxígeno en medio ácido (reacción 2).

En un proceso electroquímico en equilibrio, la velocidad de reacción catódica debe ser igual que la anódica (es un equilibrio dinámico).

En este caso se tienen dos reacciones de reducción las cuales ocasionan que el flujo de electrones de la región anódica hacia la catódica sea mayor que cuando ocurre una sólo reacción de reducción; esto tiene como consecuencia que la reacción de oxidación (disolución del metal) proceda más rápidamente. dicho de otra manera, las disoluciones ácidas que contengan oxígeno disuelto serán más corrosivas que las que no lo contengan y se observará el mismo efecto si cualquier agente oxidante está presente en la disolución.

DIAGRAMA E vs pH HIERRO-H₂O

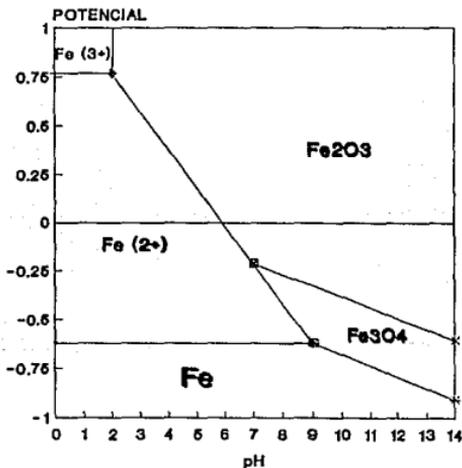


Figura 1. DIAGRAMA SIMPLIFICADO POTENCIAL -pH PARA SISTEMA H₂O - Fe.

3) FORMAS DE CORROSIÓN.

Es conveniente clasificar el fenómeno de corrosión de acuerdo a las formas en que se manifiesta y a la apariencia del metal atacado. Muchas formas pueden identificarse por simple observación del metal y algunas pueden ser únicas, pero muchas otras pueden estar interrelacionadas. A temperatura ambiente las formas más comunes de corrosión son:

- A) CORROSIÓN UNIFORME.
- B) CORROSIÓN GÁLVANICA.
- C) CORROSIÓN CAVERNOSA O EN HENDIDURA.
- D) CORROSIÓN BAJO PELÍCULA.
- E) CORROSIÓN POR PICADURA.
- F) CORROSIÓN INTERGRANULAR.
- G) CORROSIÓN SELECTIVA.
- H) CORROSIÓN - EROSIÓN.
- I) CORROSIÓN BAJO TENSIÓN (STRESS CORROSION CRACKING)
- J) CORROSIÓN POR HIDRÓGENO.
- K) CORROSIÓN BIOLÓGICA.

(Ver Evans Ulick R., "THE CORROSION AND OXIDATION OF METALS" Ed. Edward Arnold. Inglaterra, 1975)

4. PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS.

Cuando un metal es inmerso en un medio corrosivo, ocurren procesos de oxidación y reducción en su superficie. El metal se oxida (corroe) y el medio (solvente) se reduce. El metal debe funcionar tanto de ánodo como de cátodo; y ambas corrientes, anódica y catódica, ocurren en la superficie del metal. Cualquier proceso de corrosión es generalmente resultado de corrientes anódicas.

Cuando un metal está en contacto con un líquido corrosivo y éste no está conectado a ningún instrumento el metal asume un potencial (relativo a un electrodo de referencia) llamado **Potencial de Corrosión, E_{CORR}** ó **Potencial de Reposo**, el cual se ilustra en la figura 1.1.

Un metal en su E_{CORR} tiene ambas corrientes, anódica y catódica. Sin embargo estas corrientes son exactamente iguales en magnitud, por lo que la corriente neta es cero. E_{CORR} se puede definir como el potencial en el cual la velocidad de oxidación es exactamente igual a la velocidad de reducción.

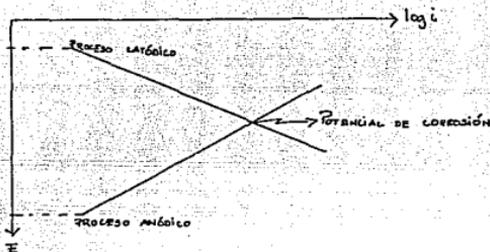


Figura 1.1 Potencial de Reposo

Este potencial nos podría indicar (conociendo el material y el medio) en que parte de la gráfica de polarización anódica (Figura 2) se encuentra el sistema, es decir, si se encuentra en la zona activa, pasiva, etc.

Si el metal está polarizado, ligeramente más positivo que el E_{CORR} , entonces la corriente anódica predomina hacia el gasto de la corriente catódica. Así como el potencial del metal se hace más positivo, el componente de corriente catódica se vuelve insignificante con respecto al componente anódico. Obviamente si el metal es polarizado en la dirección negativa la corriente catódica predomina y el componente anódico se vuelve insignificante.

La figura 2 muestra la gráfica de polarización anódica. El logaritmo de la corriente (abscisa) es graficado como función del potencial aplicado (ordenadas). Esta gráfica se puede describir de la siguiente manera:

La región A es la región activa en la cual el metal se corroe conforme el potencial aplicado se hace más positivo. En la zona B el aumento en la velocidad de corrosión (medida por la corriente) cesa y el ataque de la pasivación comienza. La pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones se debe probablemente a la formación de una película en la superficie del metal, y se le conoce como pasivación del metal. Este punto se caracteriza por dos puntos:

- El potencial primario de pasivación (E_{pp}) y
- La densidad de corriente crítica (i_c).

En la región C la corriente disminuye rápidamente tal como la película se forma en el metal. Un pequeño pico se observa antes de la región D donde hay un pequeño cambio de la corriente cuando el potencial disminuye. La película

pasivante empieza a decaer en la región E, la región Transpasiva.

Una gráfica de polarización anódica puede generar información importante como:

- La habilidad del material a pasivarse espontáneamente en un medio particular;
- La región del potencial en la cual el metal permanece pasivo; y
- La velocidad de corrosión en la región pasiva.

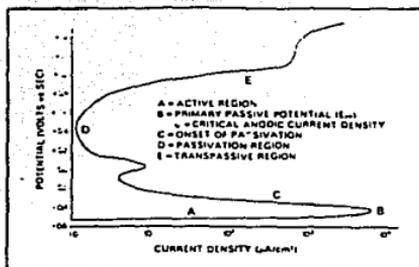


Figura 2. Gráfica de polarización anódica.

5. CURVAS DE TAFEL.

Actualmente las técnicas electroquímicas para medidas de corrosión están actualmente teniendo más aceptación debido principalmente a la rapidez con que estas determinaciones se pueden realizar.

Una curva de Tafel es realizada sobre un metal polarizándolo anódica y catódicamente unos 300 mV del potencial de corrosión, E_{CORR} . La corriente resultante es

graficada en escala logarítmica como se muestra en la figura 3.

La corriente de corrosión, i_{CORR} , se obtiene de una curva de Tafel extrapolando la porción lineal de la curva hacia el E_{CORR} (como se muestra en la Figura 4). Las curvas de Tafel, anódicas o catódicas, son descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = B \log i/i_{CORR}$$

donde:

η = sobrepotencial, la diferencia entre el potencial del metal y el potencial de corrosión.

B = Constante de Tafel.

i = Corriente de sobrepotencial ν , μA .

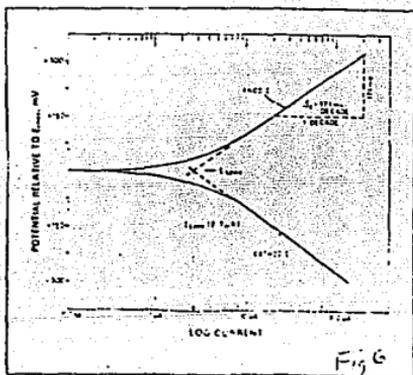


Figura No. 3. Curva de Tafel.

De acuerdo a la teoría del potencial mixto, cualquier reacción electroquímica puede ser dividida en dos o más reacciones de oxidación y reducción, y puede no haber acumulación de carga eléctrica durante la reacción. En un sistema corrosivo, entonces la oxidación del metal y la

reducción de algunas especies en solución se lleva a cabo a la misma rapidez, y la corriente neta medible es cero:

$$i_{MEAS} = i_{RED} - i_{OX} = 0$$

Cuando un metal o una aleación es puesto en contacto con una solución, el metal asume un potencial, que dependerá de el mismo y de la naturaleza de la solución.

Es esencial para entender el fenómeno de corrosión darse cuenta que las corrientes de oxidación y reducción son iguales pero ambas difieren de cero. Desafortunadamente, solo la corriente total es medible. El mecanismo de corrosión es extremadamente complejo en comparación a un sistema químico homogéneo. No sólo pueden estar presentes varios elementos, pero diferentes compuestos de cada elemento puede estar presentes o ser formados durante el proceso de corrosión. Hay que considerar también efectos de superficie en este fenómeno de corrosión.

Electroquímicamente, la rapidez de corrosión se basa en la determinación de la corriente de corrosión del potencial de corrosión. Esta corriente de oxidación es llamada corriente de corrosión, i_{CORR} .

La corriente de corrosión está relacionada directamente a la rapidez de corrosión. Una curva de Tafel esta diseñada para determinar experimentalmente i_{CORR} de donde se obtiene la rapidez de corrosión.

6. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

La técnica electroquímica de resistencia a la polarización es usada para medir velocidades de corrosión absolutas, generalmente expresadas como milipulgadas por año (miy). Medidas de resistencia a la polarización pueden ser hechas muy rápidamente.

Una medida de la resistencia de polarización se realiza barriendo a través de un rango de potencial que está muy cerca del potencial de corrosión, E_{CORR} , (figura 4) El rango de potencial es generalmente de ± 25 mV alrededor del E_{CORR} . Este rango de ± 25 mV, nos asegura que esta parte de la curva se comportará de manera lineal, lo cual es una hipótesis planteada para simplificar la ecuación de Butler-Volmer, la cual es fundamento de la técnica de Rp(*)

* REFERENCIA: INGENIERÍA HIDRÁULICA EN MÉXICO/ENERO-ABRIL, 1991.

La corriente resultante es graficada contra el potencial. La corriente de corrosión, i_{CORR} , esta relacionada con la pendiente de la curva a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta E / \Delta i = \frac{(b_a)(b_c)}{2.3 (i_{CORR})(b_a + b_c)}$$

Donde:

$\Delta E / \Delta i$ = pendiente de la curva de resistencia de polarización, donde E se expresa en volts e i en Amperes. Esta pendiente tiene unidades de resistencia, por lo tanto, resistencia de polarización.

b_a, b_c = constantes de Tafel.

i_{CORR} = corriente de corrosión, (Amp).

La resistencia a la polarización es un procedimiento extremadamente rápido para determinar velocidades de corrosión. A una velocidad de barrido de 0.1 mV/sec, un intervalo de potencial de 50 mV requiere menos de diez minutos. La rapidez de las medidas también hace útil a esta resistencia para experimentos menos rigurosos, tal como evaluación cualitativa de inhibidores.

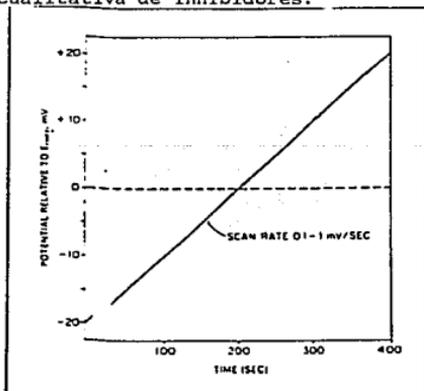


Figura 4. Resistencia a polarización.

CAPITULO II.2 RECURRIMIENTOS. GENERALIDADES.

1) PINTURAS.

El fenómeno de corrosión es un proceso electroquímico que involucra la interacción de un metal con su medio ambiente. Este fenómeno puede retardarse o prevenirse por medio de una película impermeable a los factores corrosivos de determinado medio ambiente. No existe un recubrimiento que reúna estas características por completo, es por eso que normalmente hay una gran variedad de recubrimientos para cada medio ambiente en particular.

Una pintura es un recubrimiento protectorio fácil de aplicar que puede ser de diferentes tipos dependiendo del tipo de vehículo o formador de película orgánico o del método de aplicación de la pintura. Por ejemplo, el término recubrimiento acuoso o pintura base agua se refiere a cualquier tipo de material que ya contiene agua; reducible o dispersable en agua, se refiere a cualquier pintura a la que se tiene que añadir agua antes de su aplicación.

Las pinturas también pueden ser pinturas en polvo, pueden sólo contener aceite y el pigmento, puede ser sólo una pintura solvente o pintura de agua.

En una pintura soluble en agua, el formador de película esta en forma de solución. En una pintura latex o en emulsión el vehículo esta presente en forma de partículas dispersas en agua.

Los recubrimientos solubles en agua tienen las siguientes características:

VENTAJAS.

- Fórmulas simples. Pigmento, vehículo y agua que en algunas ocasiones necesita un catalizador y antiespumante.
- Fácil de preparar. Puede ser preparado moliendo el pigmento directamente con el vehículo.
- Buena continuidad de película. Película continua similar a los sistemas con solventes convencionales.
- Buena estabilidad. Recubrimientos basados en sistemas solubles en agua pueden ser bombeados en cualquier tipo de equipo.
- Brillo. Posible producir recubrimientos con alto brillo.

DESVENTAJAS:

- Número limitado de materiales. Sólo unos pocos materiales de este tipo están disponibles.
- Pobre resistencia al agua. La mayoría de estos materiales tienen poca resistencia al agua.
- Requieren calor. Estos sistemas solubles en agua requieren de calor para convertirse al estado soluble en agua.

En un recubrimiento tipo dispersable en agua, el endurecedor se encuentra como pequeñas partículas distribuidas en un medio acuoso.

VENTAJAS:

- Alto peso molecular. Es posible utilizar polímeros de alto peso molecular, con propiedades intrínsecas como retención de color, resistencia al agua, resistencia química y buena fuerza mecánica.
- Secado con aire. Recubrimientos superiores se obtienen con secado con aire.
- Amplia aplicación. Sobre todo tipo de superficies incluyendo sustratos porosos.

DESVENTAJAS.

- Complicado. Ya que los sistemas dispersos son sistemas heterogéneos, son complicados en su manufactura y contienen pigmentos, latex, antiespumantes, espesadores y otros materiales.
- Manufactura especial. Más complicado que para recubrimientos convencionales.
- Estabilidad. La estabilidad mecánica de emulsiones es ligera. Manejo excesivo puede ocasionar una emulsión.
- Heterogéneo. Ya que un recubrimiento en emulsión contiene espesadores y surfactantes solubles en agua.
- Brillo. Es difícil producir recubrimientos de alto brillo de sistemas dispersos.

2) PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.

El componente más importante de un recubrimiento es el formador de película; pero para propósitos de protección contra la corrosión existen otros componentes de suma importancia: los inhibidores de corrosión.

Los inhibidores son sustancias químicas que protegen al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas. Son usados ampliamente en la industria para modificar el comportamiento de las aguas, a efectos de un mejor control de la corrosión.

Dichos compuestos normalmente son pigmentos que poseen la capacidad de impedir o retardar el ataque corrosivo del medio ambiente a un determinado sustrato metálico. Los pigmentos inhibidores de corrosión más comunes son:

- MINIO (OXIDO DE PLOMO)
- CROMATOS DE ZINC
- CROMATO DE ESTRONCIO
- POLVO DE ZINC METALICO
- OXIDOS DE HIERRO

El principio de funcionamiento de los inhibidores es formar en la superficie misma de los electrodos de la pila causante de la corrosión, ya sea un compuesto insoluble, o la fijación de una determinada película orgánica, con la finalidad de polarizar la pila de corrosión.

El comportamiento de los inhibidores puede ser muchas veces peligroso, ya que en función de la concentración o de las circunstancias, pueden jugar tanto el papel de inhibidores como de estimuladores de la corrosión.

Los hay de dos tipos, aunque a veces se utiliza una combinación de ambos:

- **Inhibidores anódicos:** Hidróxido de sodio, carbonato, silicato y barato de sodio, ciertos fosfatos, cromato sódico, nitrito y benzoato de sodio, etc.
- **Inhibidores catódicos:** sulfato de zinc, sulfato de magnesio, bicarbonato de calcio, etc.

La disolución del acero en aguas de pH neutro tiene lugar en ánodos asociados con defectos en la capa superficial del óxido formado sobre el acero. En cambio la reacción catódica puede ocurrir en cualquier lugar de la superficie. La combinación de ánodos muy pequeños y una gran

superficie catódica, conduce a la llamada **corrosión localizada (picaduras)**.

Los inhibidores anódicos actúan formando un compuesto insoluble (óxido ferrico), el cual precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por tanto inhibiendo todavía más la corrosión.

Los inhibidores catódicos, en cambio, actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Reducen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión.

Uno de los principales problemas de los inhibidores anódicos es que tienen que estar presentes en una concentración suficiente, con el objeto de asegurar que cualquier posible defecto en la película de óxido sea cubierto, ya que, de lo contrario puede ocurrir una corrosión por picadura (localizada) muy intensa.

Este riesgo se puede minimizar utilizando los llamados sistemas de inhibidores de efecto sinérgico, los cuales, básicamente, son mezclas de inhibidores anódicos y catódicos. El constituyente catódico disminuye la velocidad de corrosión y así permite al constituyente anódico "sellar" la capa de óxido con una concentración mucho menor que si estuviera actuando sólo.

Actualmente, los sistemas de inhibidores que se están empleando para el control de la corrosión de aguas son de este tipo, por ejemplo, el sistema cromato/polifosfato de zinc.

En los medios ácidos, los cuales disuelven la película superficial protectora de óxido formada sobre el acero, los inhibidores anteriores, obviamente, no tienen efecto. En este caso se emplean los llamados inhibidores de adsorción específica -moléculas orgánicas que aíslan el metal del medio ácido, protegiendo la superficie por adsorción. Algunos inhibidores de adsorción actúan predominantemente sobre la reacción anódica, mientras que otros lo hacen sobre la catódica.

3) MECANISMO DE PROTECCIÓN DE PIGMENTOS.

*El cromato de zinc comercial ha ganado justa fama como anticorrosivo eficaz. El hecho de dar excelentes resultados en el ensayo de niebla salina, ensayo que parece diseñado para este pigmento, y un comportamiento muy aceptable en otros ambientes, debido a que actúa a la vez como pasivante anódico e inhibidor catódico, han contribuido a edificar esta reputación.

La rápida oxidación de iones ferrosos formados en el ánodo, dando lugar a un hidróxido complejo de hierro y cromo trivalentes, firmemente adherido al metal evitan el traslado de los iones ferrosos al electrólito cortando el progreso de la reacción. Por otra parte, en el cátodo se precipitan hidróxidos de cromo o de zinc que al no ser conductores dificultan la transmisión de electrones del metal al oxígeno que está en la zona catódica. Ambos mecanismos son ampliamente admitidos por los diversos autores, pero se hace notar que la protección en ambos aspectos es una garantía del buen resultado.

La acción protectora del pigmento tiene lugar en la zona en que el revestimiento orgánico está en contacto con el metal; la corrosión o su inhibición se inicia entre dos superficies, que no están delimitadas por un plano geométrico sino por una zona de un grueso de 0 a 100 μ A.

La superficie del metal es persistente y la otra se forma sobre ésta durante el proceso de secado y tendría que ser el negativo de la capa metálica, pero incluso en este aspecto, a la escala que se considera, esto no se cumple completamente. Las superficies han de estar en teoría unidas, pero en la práctica, estas superficies como tales ya no existen y en su unión crean un espacio heterogéneo, ciertamente muy limitado, de tamaño submicroscópico al principio, pero que incluso llega a ser visible a simple vista en fases más deterioradas en la vida del revestimiento. Esta zona se denomina interfase metal-revestimiento.

Respecto al C.P.V.** se distinguen el comportamiento de cuatro tipos de pigmentos:

** C.P.V. es la concentración de pigmento en volumen presente en el recubrimiento
Término Industrial para determinar la calidad del pigmento a probar.

*REFERENCIA: Rev. Iber. Corros. y Prot., VOL. XIX-Num. 6, 1988

- Pigmentos oxidantes: tipo cromato de Zinc y Cromato de Estroncio; en general buena adherencia pero, en ambos casos, aparece ampollado a baja CPV y, en general, se mantiene hasta pasada la crítica.

Mientras que las ampollas del Cromato de Zinc son grandes, poco abundantes y en el exterior no aparece óxido, sino una disolución de Cromato; las del Cromato de Estroncio son pequeñas, luego se hacen grandes y menos abundantes y pasada la C.P.V. crítica se vuelven pequeñas y menos abundantes y en el interior siempre tienen el color del óxido de hierro.

Los pigmentos inertes presentan muchas ampollas con óxido y mala adherencia a bajas C.P.V. que van mejorando al acercarnos a la crítica.

Los pigmentos pasivantes no oxidantes, tipo Fosfato de Zinc, presentan comportamiento distinto según la morfología y tamaño de las partículas. Si éstas son grandes pueden presentar un comportamiento sólo ligeramente mejor que los pigmentos inertes, pero sí las partículas son pequeñas y de configuración adecuada, presentan pocas ampollas, buena adherencia y poco o nada de óxido.

Los nuevos anticorrosivos compuestos, que están formados por varias especies químicas, han permitido obtener adherencias muy buenas, incluso a bajas concentraciones, sin que se presenten ampollas ni puntos de corrosión.

Con unos ensayos se ha hecho evidente que una película intacta no es totalmente impermeable, al menos a espesores inferiores a 100 micras secas, incluso si está muy reticulada, siempre quedan los espacios intermoleculares, que Z. Wicks denomina "Volumen Libre" a través de los cuales el agua puede penetrar hacia la interfase.

El volumen dentro de una película de pintura está ocupado por el pigmento, del que se da por sentado que sus partículas elementales son impenetrables a los disolventes; con respecto al agua hay pigmentos que tienen agua de cristalización o son sólidos hidratados que no sabemos con que facilidad pueden hacer de puente o vehículo en el transporte de la misma. Otra parte de este volumen está ocupado por moléculas de ligante que pueden formar cadenas con enlaces entrecruzados y que entre ellas estarán más o menos trabadas con puentes de hidrógeno, pero como sus alineaciones no son periódicas, sino al azar, como corresponde a un sólido amorfo, dejan espacios entre ellas que forman lo que llamamos volumen libre. Este V.L. depende

de la temperatura de la película, o sea que es variable, y del grado de reticulación del revestimiento.

Para terminar de seleccionar un pigmento se han realizado nuevas series de ensayos incorporándolos en revestimientos a los que, una vez curados, se les ha cortado la película haciendo dos incisiones en forma de aspa, llegando hasta la superficie del metal. Ya no se puede esperar que la protección que ofrezcan estos revestimientos sea del tipo de barrera, pues esta se ha destruido **ex-profeso**, al menos en las zonas próximas a la incisión. Si esta probeta se expone a un ambiente corrosivo: intemperie, niebla salina, etc. la incisión se oxidará primero y actuará como ánodo, las zonas próximas que rodean las aspas y están cubiertas por el revestimiento forman el cátodo, que pronto sufrirá un proceso de delaminación provocado por los OH^- formados. En este caso, se espera del pigmento que constituya una reserva de iones pasivantes, que, al iniciarse las reacciones de corrosión, provoque en el ánodo la precipitación de un compuesto insoluble de hierro que forme una película impermeable de los iones ferrosos.

Los iones fosfato y molibdato, en presencia de oxígeno, actúan como pasivantes, oxidando rápidamente el hidróxido férrico, más compacto y con mejor adherencia.

Se piensa que los pigmentos a base de fosfato de hierro y zinc actúan de la siguiente forma:

- a) Mejoran la adherencia de la película debido a su alto contenido en compuestos amorfos.
- b) Tienen efecto pasivante anódico en presencia de oxígeno, que está siempre presente en el interior y exterior de la película.
- c) Actúan como inhibidores catódicos por formación de sales básicas firmemente adheridas.
- d) Actúan en una zona de pH de 4 a 10, con una acción también motivada por el ácido fosfórico que facilita la insolubilización de los compuestos protectores.
- e) No presentan excesiva hidrofilia, la cual favorece su unión con el ligante.
- f) Inicialmente pueden actuar como polarizantes anódicos.

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

1. SELECCION DEL MEJOR PIGMENTO INHIBIDOR.

Se seleccionaron cuatro pigmentos disponibles y que además se tuviera un indicio en la literatura de que fueran buenos pigmentos inhibidores de la corrosión. Los pigmentos seleccionados fueron:

- silicato de sodio.
- Benzoato de sodio.
- Molibdato de zinc.
- Fosfato de zinc.

Estos pigmentos van a ser comparados contra un blanco, el cual no contenía ningún pigmento.

MATERIAL Y REACTIVOS.

- Placas de acero de dimensiones 10 cm * 5 cm.
- Solución salina de:
 - 35 gr/l de Cloruro de Sodio (Q.P.)
 - 4.6 gr/l de Cloruro de Magnesio (Q.P.)
 - 3.0 gr/l del pigmento inhibidor (Q.P.)
- Solución salina para el BLANCO de:
 - 35 gr/l de Cloruro de Sodio (Q.P.)
 - 4.6 gr/l de Cloruro de Magnesio (Q.P.)
- Solución decapadora de $C_6H_{12}N_4$ (Q.P.)- HCl 1:1.
- Balanza analítica OERTLING modelo NA164, precisión de hasta diezmilésimas de gramo.
- Hilo de Nylon.

PROCEDIMIENTO.

1. La placa de acero es sumergida en la solución decapadora durante 10 minutos aproximadamente. La placa se saca y se lava con agua destilada y luego con un poco de acetona para eliminar toda la humedad. Después se pesa en la balanza analítica, anotando su peso inicial, y su superficie en cm^2 .

2. Esta placa de acero es introducida en un vaso de precipitados, sostenida por un hilo de Nylon evitando que toque las paredes, asegurando la confiabilidad en los resultados. En este vaso se añade la solución salina asegurándose de que cubra totalmente a la placa de acero, tal como se muestra en la figura 5.

3. Después se introduce una manguera de aire de 0.5 cm de diámetro, procurando que llegue hasta el fondo del vaso. Se abre la llave del aire hasta que las burbujas que se formen no derramen la solución y sean uniformes.

4. Se deja durante 24 horas, asegurándose que el flujo de aire sea constante y que la cantidad de solución salina, al término del día, nunca deje de cubrir en su totalidad a la placa.

5. Se saca la placa y se decapa nuevamente con la solución decapadora, durante 10 minutos. Se saca y se lava con agua destilada, y después con acetona, para eliminar toda la humedad. Se pesa en la báscula analítica y para obtener las velocidades de corrosión se realiza el siguiente cálculo:

$$V_{\text{CORR}} = (\text{PESO INICIAL} - \text{PESO FINAL}) / (\text{AREA} * \text{HORAS} / 24) = \text{gr/cm}^2 \text{ día}$$

6. Se repite este procedimiento (Determinación Gravimétrica) durante 10 días, tomando el peso final de un día como el inicial del otro, para todos los pigmentos y el blanco. La solución salina tiene que ser cambiada al término de cada día.

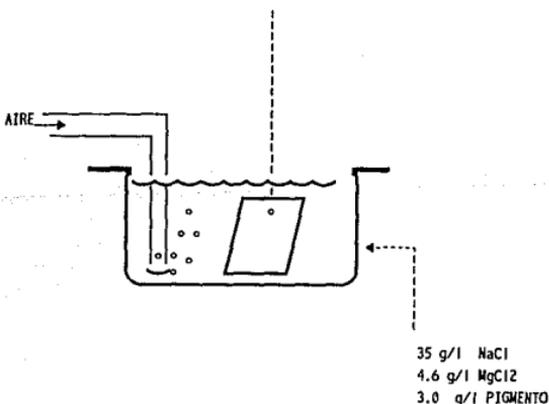


FIGURA No. 5. DETERMINACION GRAVIMETRICA.

2. DIAGRAMAS DE TAFEL.

En esta parte se trata de buscar el mecanismo por el cual actúa el Fosfato de Zinc, como inhibidor de la corrosión, para lo cual se obtuvieron, primero, las gráficas de potencial de corrosión contra tiempo, y posteriormente los diagramas de Tafel, los cuales nos darían pruebas de si el mecanismo es anódico o catódico.

- EQUIPO Y MATERIAL.

Potencióstato / Galvanóstato. EG&G Princeton Applied Research. Modelo 173.

Electrodo de Calomelanos.

Electrodo de Gráfico.

Electrodo de trabajo (Acero).

Electrómetro EG&G Princeton Applied Research. Modelo 178.

BLANCO: Solución salina de: 35 g/l de cloruro de sodio (Q.P.)

4.6 g/l de cloruro de Magnesio

(Q.P.)

Solución salina de BLANCO más 3 g/l de Fosfato de Zinc (Q.P.).

Balanza Analítica OERTLING modelo NA164, con precisión de hasta diezmilésimas de gramo.

Para poder obtener las gráficas de potencial vs Tiempo y los diagramas de Tafel, se utilizó una computadora APPLE II Plus, con un sistema integrado la cual llevaba los barridos automáticamente. Este sistema se llamaba "Interface Demonstration Model 276".

- TECNICA EXPERIMENTAL.

1. Se prepara un electrodo como el que se muestra en la figura 6, utilizando el mismo acero con el que se realizó el experimento con las placas, recubriéndolo con una resina epoxica, de tal manera que sólo una cara este en contacto con la solución. A esta placa se le conecta un cable de cobre para que transmita las señales hacia el potencióstato.

El cable está recubierto con un plástico para que no interfiera en las determinaciones y sirva únicamente como transmisor de señales. Antes de correr cualquier experimento, la cara de acero que va a estar en contacto con la solución tiene que estar libre completamente de cualquier tipo de óxido que pudiera interferir en las determinaciones.

Para lo cual se tendrá que lijar totalmente con una lija de agua apropiada a ésta.

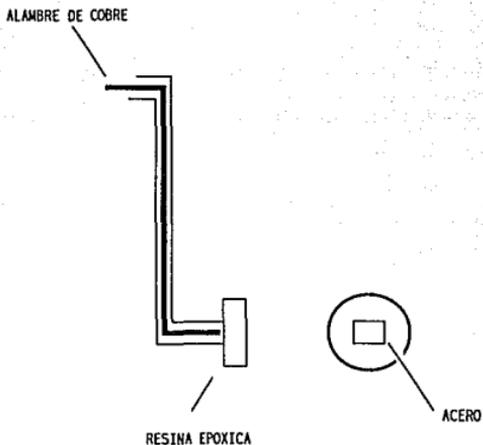


Figura 6. ELECTRODO DE TRABAJO.

2. En un matraz de tres bocas se colocan el electrodo de trabajo, el electrodo de medición y el electrodo de referencia. Los dos primeros son conectados al potenciostato en la línea de celda externa, mientras que el de referencia es conectado al electrómetro, como se muestra en la figura.

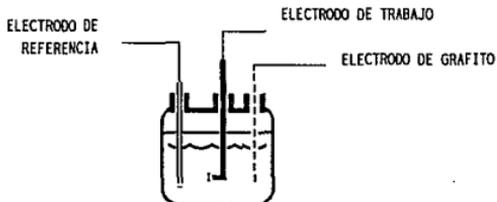


Figura 7. MATRAZ DE TRES BOCAS.

3. El matraz es llenado con la solución salina, asegurándose que cubra el electrodo de trabajo completamente.

4. Se hace la corrida de Potencial de corrosión vs. Tiempo durante el tiempo que sea necesario, hasta ver que ya no haya muchas variaciones en el potencial. Se toman datos cada 30 segundos.

5. Para obtener las curvas de Tafel, lo que se hace es dar un aumento en el potencial de corrosión de +/- 200 mVolts, barriendo desde el lado catódico hasta el anódico. Esto se hace a diferentes velocidades de barrido: a 5mV/seg y a 1 mV/seg, y se grafica el Potencial vs. Logaritmo del absoluto de la intensidad de corriente.

6. Se deja el electrodo de trabajo sumergido en la solución salina durante 24 hrs, al término de las cuales se vuelve a obtener las gráficas de Potencial vs. Tiempo y las curvas de Tafel, y se analiza las diferencias encontradas de un día para otro.

7. Cuando se termina de correr el experimento con el BLANCO, el electrodo se tiene que lijar, asegurándose de que no quede nada de residuos de herrumbre, para que al correr el otro experimento se haga en las mismas condiciones.

8. Esto se tiene que hacer tanto con el blanco como con la solución salina con Fosfato de Zinc. En el caso del Fosfato la solución se deja agitando durante las 24 horas, para que éste se mantenga siempre en suspensión y realmente actúe sobre la placa de acero del electrodo de trabajo. Se utiliza un agitador magnetico marca STIRR, a una velocidad moderada (Aproximadamente 6).

3. DIAGRAMAS Rp.

Una vez que se tuvo información, por el apartado anterior, acerca del mecanismo de acción de protección de este inhibidor de la corrosión, se pretende encontrar otro tipo de pruebas que nos indiquen la efectividad del Fosfato de Zinc, para lo cual se obtienen los diagramas de Resistencia de Potencial, los cuales nos indican que tanta resistencia se opone al paso de la corriente eléctrica; es decir, si el Fosfato presenta una mayor resistencia respecto al blanco, indicará una cierta eficiencia como inhibidor de la corrosión.

La técnica experimental se cambia, ya que al mantener agitando la solución con Fosfato de Zinc, se obtenían resultados muy variantes, por lo que se pensó en otra técnica donde el inhibidor estuviera en contacto con el acero, sin necesidad de agitación.

EQUIPO Y REACTIVOS.

Potenciostato / Galvanostato. EG&G Princeton Applied Research. Modelo 173.

Electrodo de Calomelanos.

Electrodo de Gráfico.

Placas de acero como electrodos de trabajo (Acero).

178. Electrómetro EG&G Princeton Applied Research. Modelo

BLANCO: Solución salina de: 35 g/l de Cloruro de Sodio (Q.P.)

4.6 g/l de Cloruro de Magnesio

(Q.P.) Solución salina de BLANCO más 3 g/l de Fosfato de Zinc (Q.P.)

Balanza Analítica OERTLING modelo NA164, con precisión de hasta diezmilésimas de gramo.

Para poder obtener las gráficas de Resistencia del Potencial, se utilizó una computadora APPLE II Plus, con un sistema integrado la cual llevaba los barridos automáticamente. Este sistema se llamaba "Interface Demonstration Model 276".

TÉCNICA EXPERIMENTAL.

1. Como primer paso se montan sobre una placa de acero dos tramos de tubo de vidrio, sellados con silicón. Dentro de estos tubos se añade la solución salina y se sumergen en ésta el electrodo de referencia (Calomel) y el de medición (Grafito), asegurándose que sean sumergidos en dicha solución, como se muestra en la figura 8.

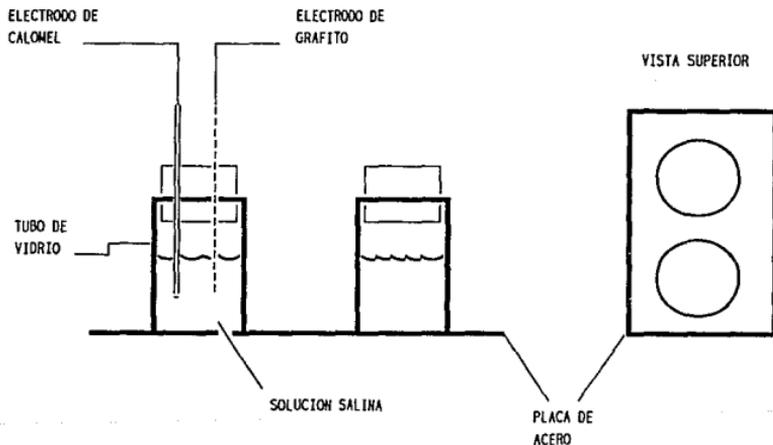


Figura 8. TECNICA EXPERIMENTAL.

2. En una de las orillas de la placa de acero se conecta la línea de electrodo de trabajo, es decir, la placa al estar en contacto directo con la solución (sirviendo de fondo en el tubo de vidrio) va a fungir como electrodo de trabajo.

3. En el sistema operativo se elige la opción de voltametría cíclica, y se le da un barrido de ± 20 mV del

4. Se hace las determinaciones y se dejan durante 24 horas, realizando otra corrida y verificando los cambios existentes en el sistema. La solución no se cambia a lo largo del experimento, es decir, permanece la misma siempre en el sistema. Estas corridas se tienen que hacer tanto para el blanco como para la solución con Fosfato de Zinc.

5. Se obtienen gráficas de Amperaje contra potencial. De estas curvas se obtienen las pendientes, la cual es la resistencia que presenta este sistema:.

$$R = V / I = [\text{volt}]/[\text{amp}] = [\text{ohm}]$$

6. Este experimento se realiza durante 10 días, al término de los cuales, de los datos obtenidos de resistencia se hace una gráfica, comparando el Blanco y la solución con fosfato de Zinc.

4. APLICACIÓN DEL PIGMENTO EN UN FORMULACIÓN REAL DE RECUBRIMIENTO.

Una vez que ya se obtuvieron datos respecto a la eficiencia y al mecanismo de actuación del pigmento, se tratará de probar al Fosfato de Zinc en una formulación real de un recubrimiento.

Se consiguió por parte de CIBA-GEIGY una formulación de un recubrimiento base agua, a la cual sólo se tenía que añadir el pigmento inhibidor de la corrosión en el momento de su preparación. Esta formulación tenía la ventaja de que se podía preparar totalmente en el laboratorio y se podía probar al Fosfato como inhibidor de la corrosión, aparte que reunía las características planteadas inicialmente en esta tesis, que fuera un recubrimiento totalmente base agua.

Esta formulación tiene las siguientes ventajas:

1. No contiene solventes orgánicos y por lo tanto no Flash point.
2. Virtualmente no tiene olor.
3. Tanto la resina como el endurecedor son ligeramente irritantes a la piel.
4. El equipo de preparación y aplicación pueden ser limpiados fácilmente añadiendo agua.
5. Los recubrimientos muestran buena adhesión cuando se aplican a sustratos inorgánicos.
6. Dependiendo del tipo de formulación, la reactividad y el brillo se pueden ajustar a los requerimientos.
7. Excelente adhesión, aún en sustratos difíciles como aluminio u hojalata.

La formulación que se seguirá es:

MATERIAL	PARTES EN PESO
PASTA CON PIGMENTO:	
ARALDITE PY 340	200
PIGMENTO	200
AGUA DESTILADA	100
COMPONENTE ENDURECEDOR:	
ENDURECEDOR HZ 340	240
AGUA DESTILADA	260
RATIO PIGMENTO-VEHICULO	38/62
RATIO RESINA-ENDURECEDOR	100/120
PORCENTAJE DE SOLIDOS, % w/w	52

MATERIAL.

- Placas de acero de aproximadamente 10*5 cm.
- Solución decapadora de $C_6H_{12}N_4$ - HCl 1:1.
- Resina: ARALDITE PY 340. CIBA-GEIGY
- Endurecedor: Hardener HZ 340. CIBA-GEIGY.
- Agua Destilada
- Solución salina 3.50 % NaCl (Q.P.)
- Balanza Analítica OERTLING modelo NA164, con precisión de hasta diezmilésimas de gramo.
- Agitador de aspas, tipo comercial.

TECNICA EXPERIMENTAL.

1. En un recipiente, se vacía la solución decapadora y se sumerge en ella la placa asegurándose que la solución cubra completamente la placa. Esta se deja hasta que ya no se aprecie ningún rastro de herrumbre.
2. Preparación del recubrimiento.
 - En un recipiente se añade en primer término la resina y el pigmento en las cantidades especificadas.
 - Adicionar la cantidad de agua lentamente para pre-emulsificar la resina. El agua tiene que estar a 50 °C para una adecuada pre-emulsificación.
 - Agitar mecánicamente hasta que no se noten grumos en la mezcla.
 - El endurecedor se añade a la mezcla y después agregar lentamente la cantidad de agua indicada en el componente endurecedor, a la misma temperatura (50 °C).
 - Agitar mecánicamente hasta que se aprecie una mezcla fluida, la cual esta lista para usarse.
3. Sumergir con unas pinzas la placa de acero y después de 60 segundos se saca y se deja secar al aire libre (se hace por duplicado). Verificar que la placa esté totalmente cubierta por la resina, asegurando así un adecuado y completo recubrimiento, minimizando las variaciones entre placa y placa.
4. Se hace otra preparación de recubrimiento, pero esta vez sin el pigmento, de tal manera que podamos comparar entre el recubrimiento con pigmento y en otro sin éste; sumergiendo otras dos placas en este recubrimiento sin Fosfato de Zinc.
5. Se dejan secar las placas durante 4 días, asegurando un curado total.

6. En un desecador se llena con agua destilada hasta $\frac{3}{4}$ de su capacidad inferior.

7. A las placas se les hace un rayado sobre el recubrimiento en forma de cruz como se muestra en la figura 9, asegurándose de que la profundidad del rayado llegue hasta la placa.

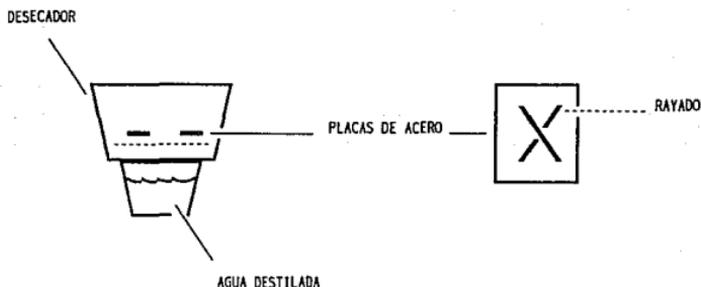


Figura 5. PRUEBA DE RAYADO.

8. Sobre el rayado de las placas, tanto del que tiene pigmento como de las que no tienen, se sobrepone una capa uniforme de solución salina de 3.50 % de NaCl, asegurándose de que abarque el total del rayado. Se colocan las placas dentro del desecador y se deja durante 8 días verificando constantemente los cambios.

Bajo las condiciones estudiadas, el acero debería estar pasivado. Sin embargo como se observa en la Figura 11, la velocidad de corrosión de la probeta Testigo (sin ningun pigmento) crece de manera continua. Ello tiene que ser debido a la presencia de los iones cloruro que podrían romper de una manera muy localizada la película pasivante.

Con base en lo anterior, las sales de sodio utilizadas como posibles pigmentos no parecen ser capaces de proteger o pasivar las zonas dañadas de la película de hidróxido Férrico, debiendo admitirse que en el caso de las sales de zinc sí se logra este efecto.

Es conocido (Rev. Iber. Corros. y Prot., VOL. XIX-Num. 6, 1988) el mecanismo de actuación del pigmento más utilizado, Cromato de Zinc, el cual se presenta resumidamente en la Figura 10.

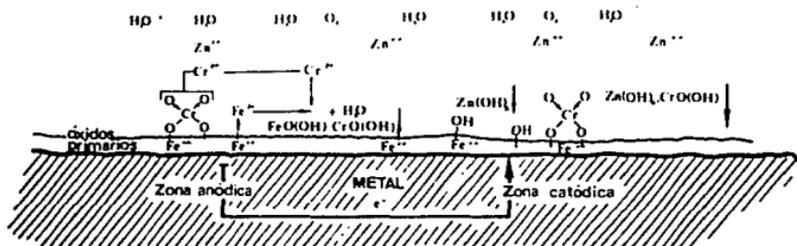


Figura 10. MECANISMO INHIBIDOR DEL CROMATO DE ZINC.

Como primer paso existe la oxidación del hierro, formando hidróxido ferroso, pero como se esta burbujeando constantemente oxígeno, este hidróxido se convierte en hidróxido férrico, el cual se solubiliza inmediatamente.





Además va a existir la tendencia a formarse la sal de Cloruro de hierro debido a que la concentración de cloruros $[\text{Cl}^-]$ es mucho mayor que la concentración de oxidrilos $[\text{OH}^-]$ producidos por la reducción del oxígeno. Pero esta sal de hierro se sabe es altamente hidrolizable por lo que también tenderá a formar el hidróxido ferroso:



Es por esto que la acción protectora del Zinc se encuentra en la formación de la sal de cloruro (ZnCl_2) ya que ésta es una sal no hidrolizable, y que incluso llega a formar la siguiente especie: $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Zn(OH)}_2$ la cual forma una capa en las zonas donde exista ya corrosión por picadura impidiendo el avance de la misma, fungiendo como un elemento altamente pasivante.

De esta parte incluso se podría recomendar el uso de sales de Zinc cuyo anión sea lo más inerte posible, tal es el caso del Molibdato como del Fosfato donde no se puede distinguir cual de estas dos sales tiene un mejor desempeño, ya que lo realmente importante es el ión Zinc, sin importar su acompañante.

Es por esto y por el enfoque industrial del presente trabajo, donde se busca un recurso lo más económico posible, que se descarta para su estudio a la sal de Molibdato de Zinc, ya que como es una sal difícil de conseguir y extremadamente cara, a comparación del Fosfato de Zinc, donde incluso se tiene una gran producción a nivel nacional (Su precio en el mercado nacional es de \$15,400.00/Kg; mientras que el del Molibdato es casi 20 veces mayor).

VELOCIDAD DE CORROSION vs. TIEMPO
(gr / cm² dia)

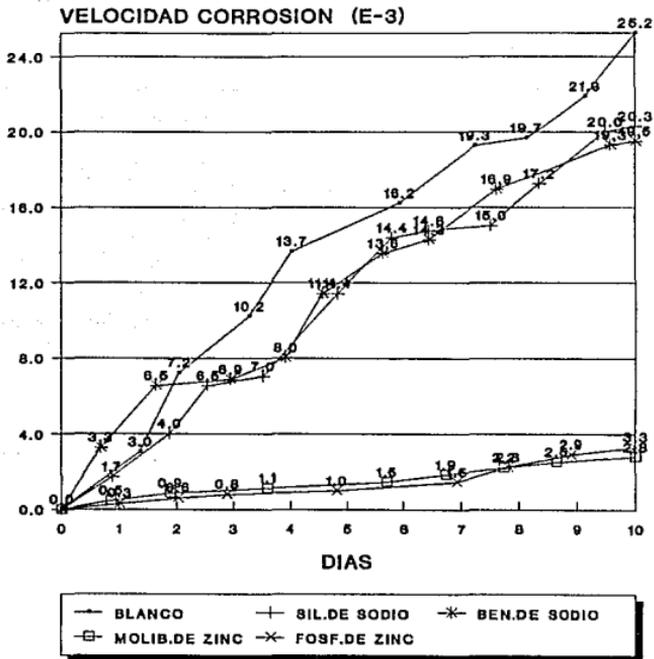


FIGURA No. 11

VELOCIDAD DE CORROSION vs. TIEMPO
(gr / cm² dia) (REGRESION)

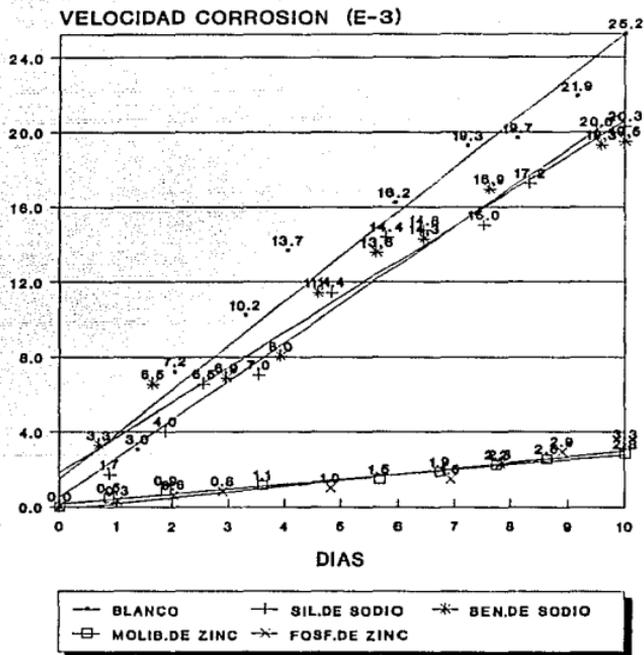


FIGURA No. 12

VELOCIDAD DE CORROSION vs. TIEMPO
(gr / cm2 dia)

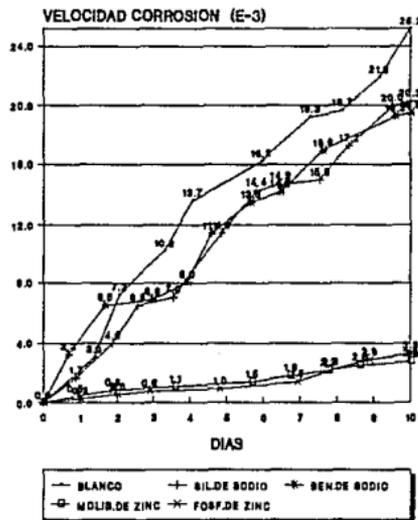


FIGURA No. 11

VELOCIDAD DE CORROSION vs. TIEMPO
(gr / cm2 dia) (REGRESION)

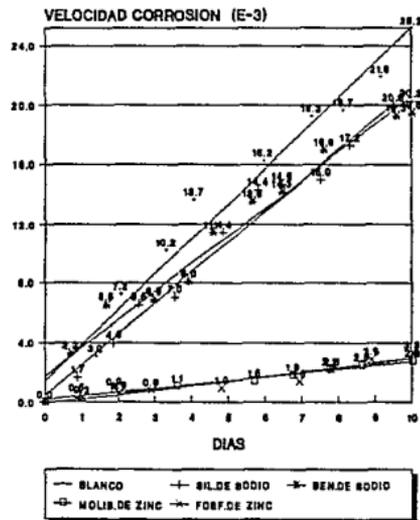


FIGURA No. 12

IV.2 CURVAS DE TAFEL Y DIAGRAMAS POTENCIAL vs TIEMPO

En las gráficas de las figuras 13 y 15 se presenta la variación del potencial de corrosión con el tiempo para el acero y el acero con fosfato de zinc. Como se puede comprobar el comportamiento es muy diferente. En el caso del acero sin pigmento (blanco), durante los primeros minutos el potencial se desplaza en dirección anódica (+) para pasar por un máximo alrededor de -560 mV y presenta tendencia a estabilizarse al cabo de una hora aproximadamente (valores alrededor de -600 mV).

En presencia de Fosfato de Zinc el potencial del acero (cuyo valor inicial es de aproximadamente -630 mV) sube rápidamente durante los primeros minutos hasta alcanzar un valor estable de -615 mV.

Como se sabe el potencial de corrosión corresponde a un estado estacionario, lejos del equilibrio, en el cual la velocidad de corrosión del proceso anódico es igual pero de signo contrario al del proceso catódico. (Figura 13.a)

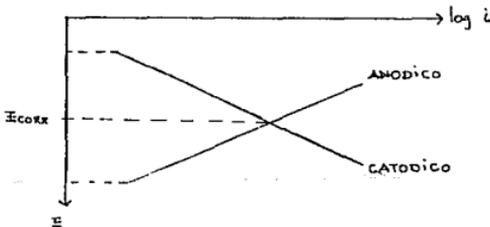


Figura 13.a POTENCIAL DE CORROSION.

Como se puede comprobar en las figuras (1a. hora) las diferencias en potencial de corrosión no son significativas. Sin embargo la velocidad de corrosión es muy diferente como se ha comprobado en el apartado anterior.

En términos de diagramas de Evans-Tafel lo anterior puede explicarse admitiendo un grado de polarización diferente (Figura 13.b).

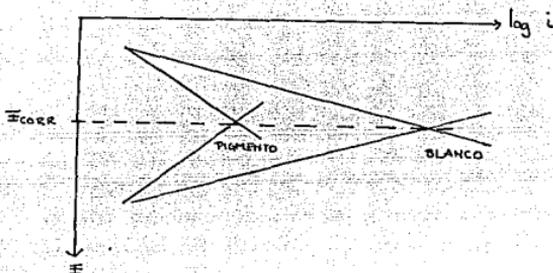


Figura 13.b Diferentes grados Polarización.

En el sistema de probeta de referencia (Blanco) sin pigmento el potencial de corrosión evoluciona para tiempos más largos (Figura 14, al cabo de 24 horas) hacia valores más negativos (más catódicos).

Una posible explicación es una polarización catódica o una depolarización anódica. (Figura 14.a) Sin embargo es razonable suponer que lo que tiene lugar es el proceso de depolarización (Punto 2) dado que la velocidad de corrosión aumenta de una forma continua con el tiempo.

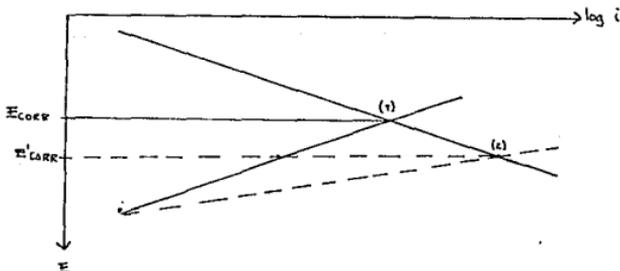


Figura 14.a Acero sin Pigmento.

En lo que respecta a la probeta con el pigmento inhibidor, se puede observar una ligera tendencia hacia potenciales positivos. Así que, en los mismos términos del análisis anterior y dado que en este caso la velocidad de corrosión disminuye, debe admitirse que ello es debido a una polarización en la región anódica, tal como se muestra en la figura 14.b.

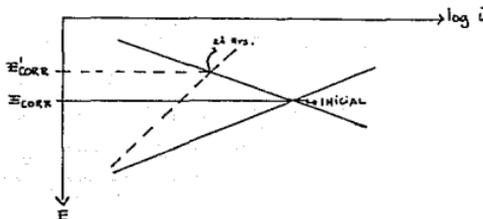


Figura 14.b Acero con pigmento.

En las figuras 17 a 20 se presentan los diagramas de polarización correspondientes a la zona tafeliana del sistema acero sin pigmento (Blanco). Mientras que en las figuras 21 a 24 se presentan las del sistema acero con Fosfato de Zinc; ambas tanto al inicio del experimento como al cabo de 24 horas.

En las tablas siguientes se presentan las pendientes de Tafel, anódica y catódica, así como las corrientes de corrosión. (Esta técnica experimental se desarrolló por duplicado obteniendo una mayor confiabilidad en los resultados).

	FOSFATO #1		BLANCO #1	
	INICIO	24 HORAS	INICIO	24 HORAS
b anódica	75	90.7	247	93.0
b catódica	117	85.7	76.8	198.3
icorrosión	15.8	11.9	41.5	4.36

	FOSFATO #2		BLANCO #2	
	INICIO	24 HORAS	INICIO	24 HORAS
b anódica	74.7	93.3	128.9	78.1
b catódica	165.0	96.0	59.57	274.67
icorrosión	11.5	8.69	15.9	5.83

Como se puede observar, en el blanco la pendiente anódica disminuye al cabo de 24 horas, mientras que la catódica aumenta considerablemente al término del mismo plazo, lo cual lleva a una disminución de la corriente de corrosión, es decir, en este sistema se presenta una polarización catódica y una depolarización anódica, con lo cual se puede concluir que este sistema se encuentra bajo un control catódico. (Figura 17.a)

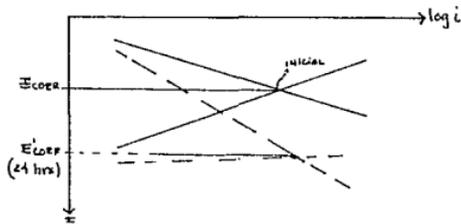


Figura 17.a Control catódico.

Por otro lado en el sistema acero con Fosfato de Zinc, se puede notar que la pendiente anódica aumenta, mientras que la catódica disminuye, es decir, siguiendo con la misma analogía, se presenta una polarización anódica y una depolarización catódica (Figura 17.b), con lo cual se puede decir que existe un control anódico, lo cual va en línea con las conclusiones obtenidas en la primera parte de este apartado.

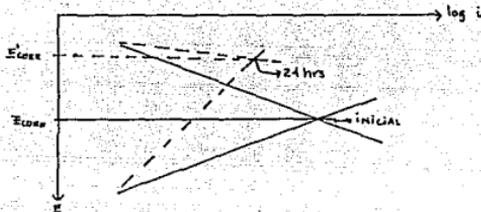


Figura 17.b Control Anódico.

Los iones fosfato, en presencia de oxígeno, actúan como pasivantes, oxidando rápidamente el hidróxido ferroso, más compacto y de mejor adherencia. Los compuestos usados como pigmentos de los que se desprenden estos iones no han de ser demasiado insolubles, pues han de disolver suficientes iones para tener una acción eficaz y cuando reaccionen deberían dar productos que tengan afinidad por el metal y ser más compactos e insolubles que los pigmentos originales, impidiendo el transporte iónico a la fase acuosa. Si en el ánodo hay exceso de humedad y oxígeno puede tener lugar la oxidación del Fe^{2+} con formación de ácido, así que es aconsejable disponer de un pigmento capaz de neutralizarlo o regularlo provocando la precipitación de un hidróxido o sal básica. Su solubilidad tampoco ha de ser muy alta, pues agotaría esta reserva rápidamente. Para frenar simultáneamente la reacción catódica, los iones liberados por el pigmento han de reaccionar rápidamente con los hidróxidos incipientes formando un compuesto insoluble, adherido y estequiométrico que impida el transporte de electrones hacia el oxígeno. A través de los bordes de la interfase pueden penetrar fácilmente agua y oxígeno que faciliten las reacciones; aquí una buena adherencia es imprescindible. Por lo tanto, será más eficaz el pigmento que mejore esta condición.

Para proteger al resto de la película, que puede estar intacta, además de las funciones mencionadas, el pigmento debe tenerla solubilidad total limitada para evitar que se forme una solución concentrada en la interfase que provoque problemas de presión osmótica. El pigmento debe tener una fácil dispersión, evitando intersticios entre partícula y partícula. Una buena dispersión permite que sobre su superficie haya enlazadas cadenas de polímero, no permitiendo el paso de agua.

Finalmente la superficie de las partículas no debe ser demasiado hidrófila. Una interfase con afinidad por el agua

perjudica la impermeabilidad de la película al potenciar la creación de gradientes de concentración de agua. Una sal con agua de cristalización puede ser más eficaz que otra anhidra con afinidad por el agua.

Los pigmentos basados en iones fosfato pueden actuar como sigue:

- a. Efecto pasivante de los iones fosfato.
- b. Inhibidor catódico por precipitación de fosfatos de hierro y zinc, firmemente adheridos a los hidróxidos del cátodo.
- c. La organofilización de la superficie de sus partículas mediante tratamiento con ésteres orgánicos de metales de transición asegura una adherencia por puentes de hidrógeno del pigmento con el ligante e impermeabiliza la película.
- d. Un juego controlado de tamaños de las partículas del componente cristalino permite que actúe en dos niveles de solubilidad. La porción más soluble actúa en los ensayos acelerados, mientras que la otra en una reserva de iones pasivantes a largo plazo.
- e. Aumenta la elasticidad de la imprimación, con lo que disminuye la tendencia a levantar la película en caso de daño mecánico.
- f. Presenta fuerte acción reguladora del pH evitando excesos locales de acidez o alcalinidad.

Con esto también sale a relucir la función del ión acompañante del catión Zinc, ya que, como se ha discutido previamente puede jugar un papel importante como componente activo en la inhibición de la corrosión acuosa.

POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO BLANCO

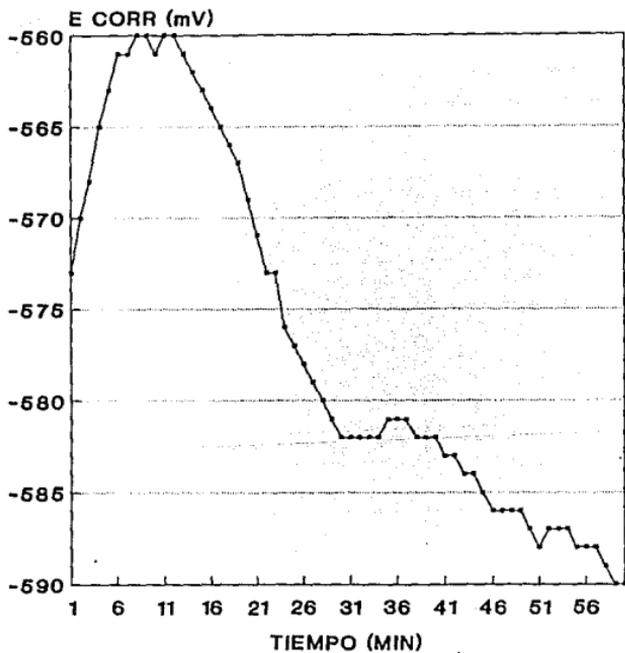


FIGURA 13

POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO
BLANCO (24 HRS)

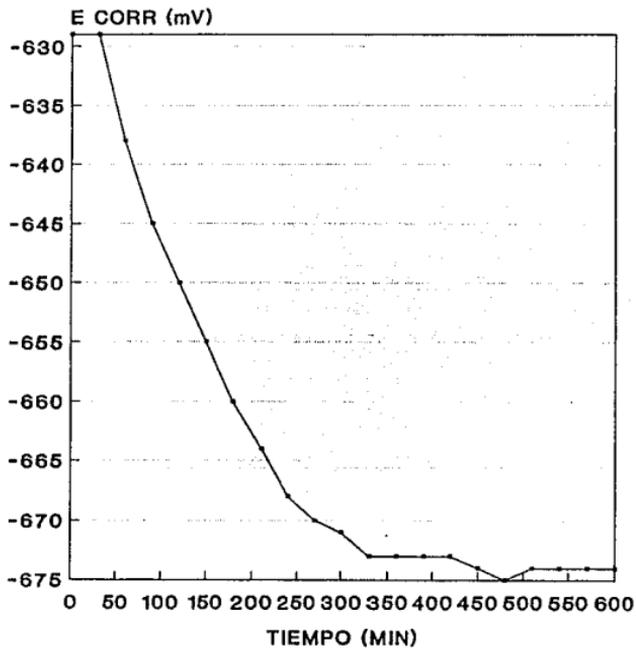


FIGURA 14

POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO
BLANCO

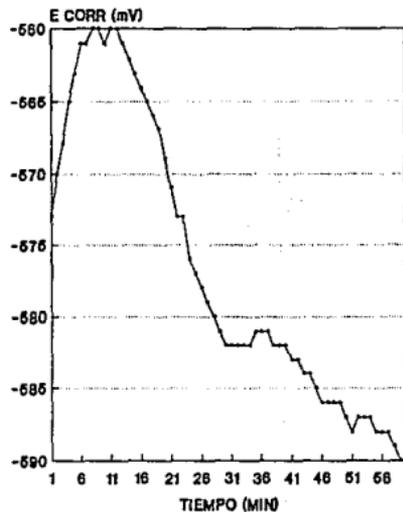


FIGURA 13

POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO
BLANCO (24 HRS)

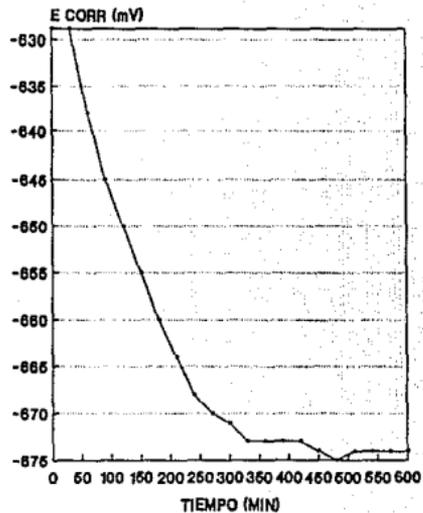


FIGURA 14

POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO
FOSFATO DE ZINC

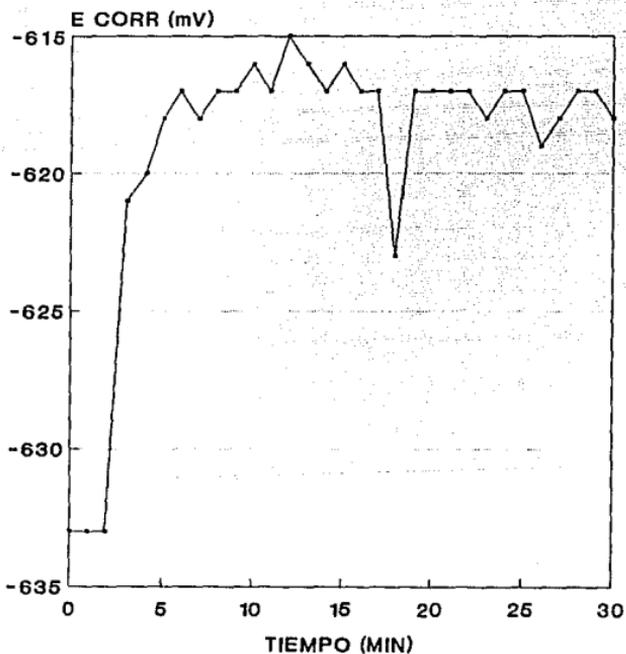


FIGURA 15

POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO
FOSFATO DE ZINC (24 HRS)

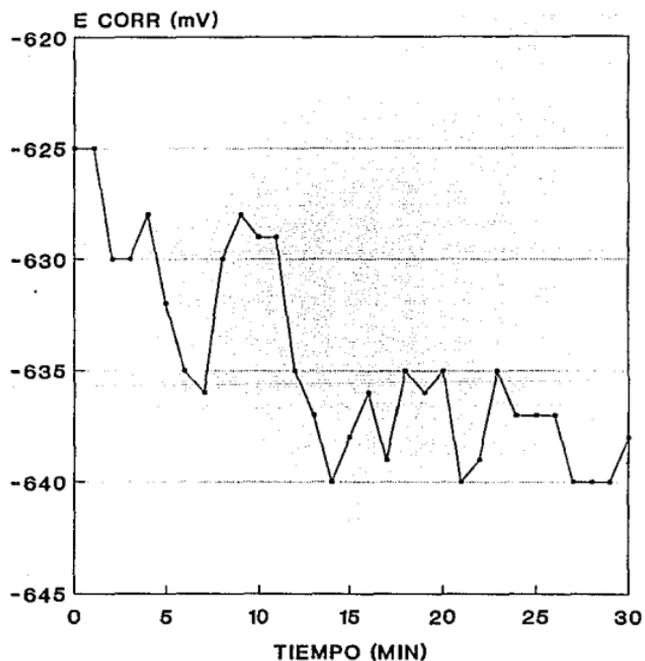


FIGURA 16

POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO
FOSFATO DE ZINC

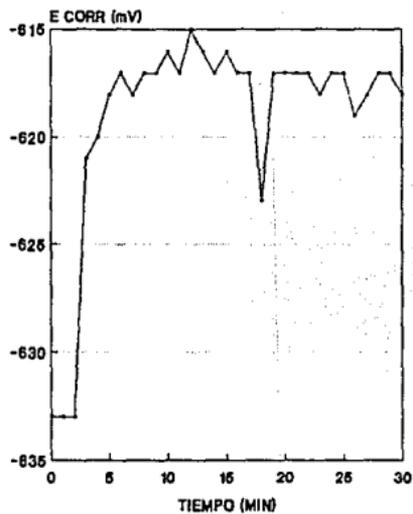


FIGURA 15

POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO
FOSFATO DE ZINC (24 HRS)

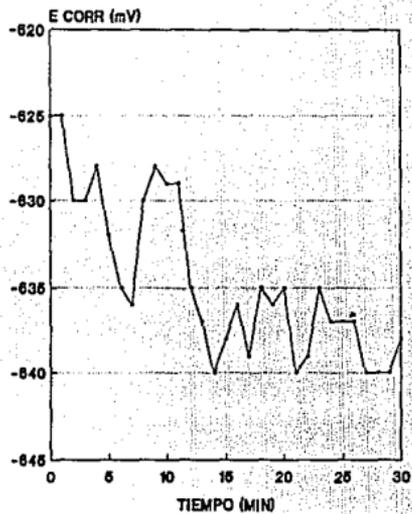


FIGURA 16

E vs SCE (mV) VS LOG i
BLANCO # 1 $E_{corr} = -682$ mV

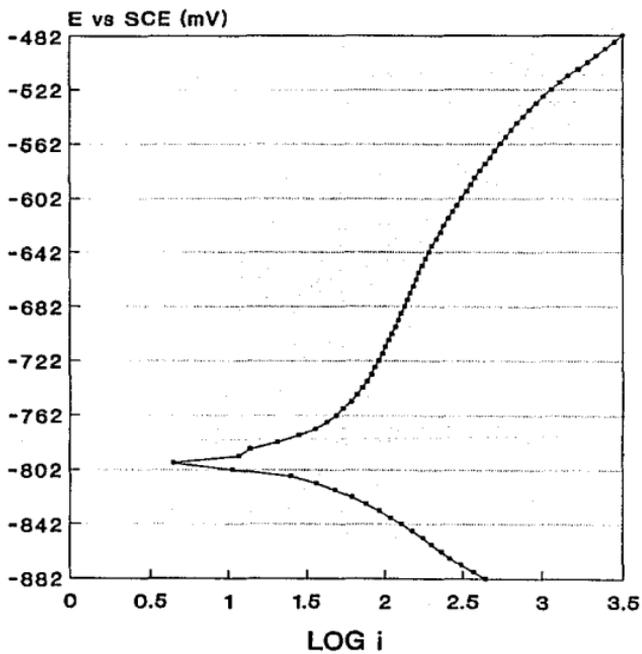


FIGURA 17

E vs SCE (mV) VS LOG i
BLANCO # 1 $E_{corr} = -701$ mV (24 HRS)

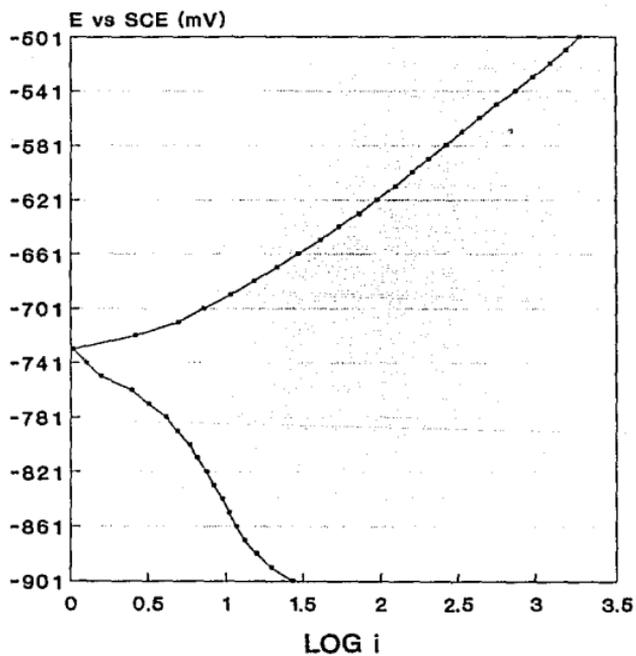


FIGURA 18

E vs SCE (mV) VS LOG i
BLANCO # 1 Ecorr = -682 mV

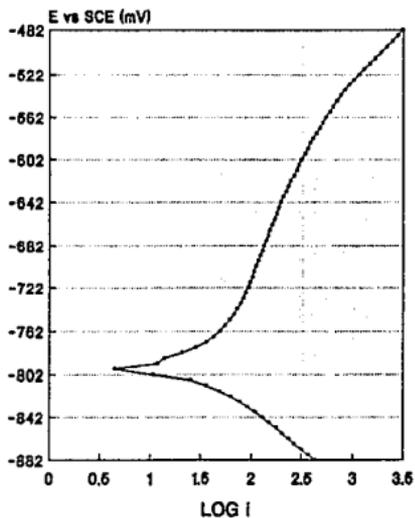


FIGURA 17

E vs SCE (mV) VS LOG i
BLANCO # 1 Ecorr = -701 mV (24 HRS)

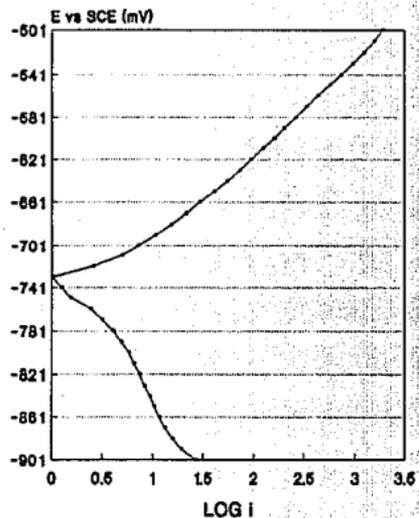


FIGURA 18

E vs SCE (mV) VS LOG i
BLANCO # 2 E corr = 623 mV

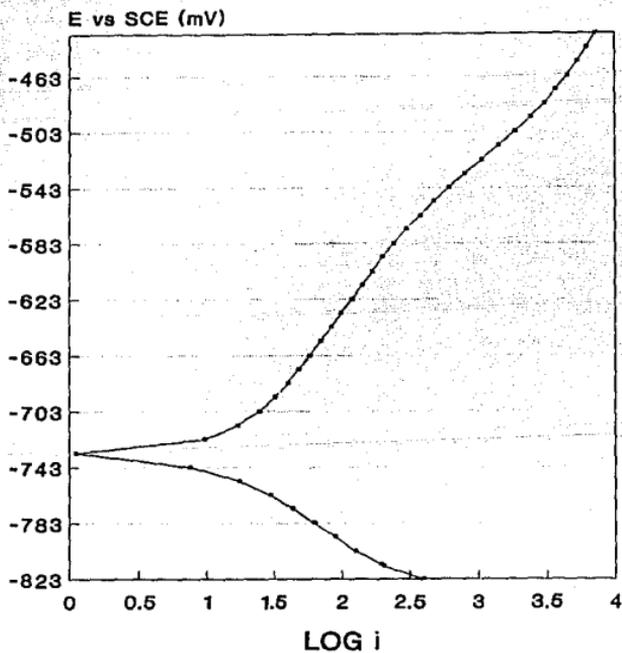


FIGURA 19

E vs SCE (mV) VS LOG i
BLANCO # 2 $E_{corr} = -671$ mV (24 HRS)

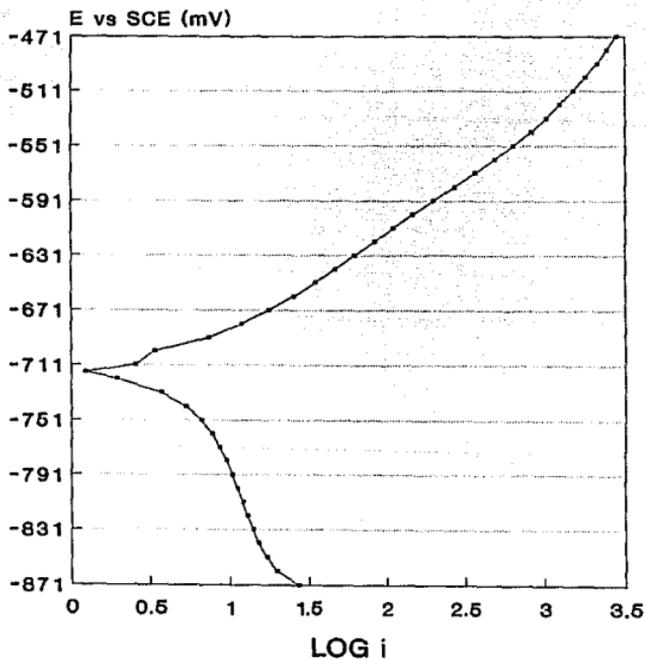


FIGURA 20

E vs SCE (mV) VS LOG i
BLANCO # 2 E corr = 623 mV

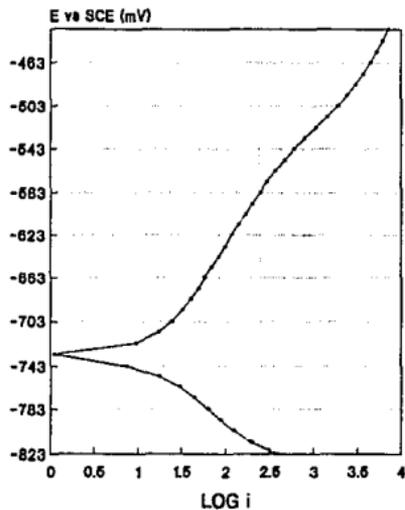


FIGURA 19

E vs SCE (mV) VS LOG i
BLANCO # 2 E corr = -671 mV (24 HRS)

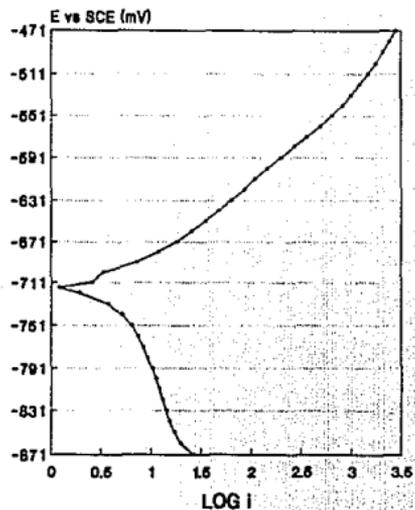


FIGURA 20

E vs SCE (mV) VS LOG i
FOSFATO DE ZINC # 1 $E_{corr} = -630$ mV

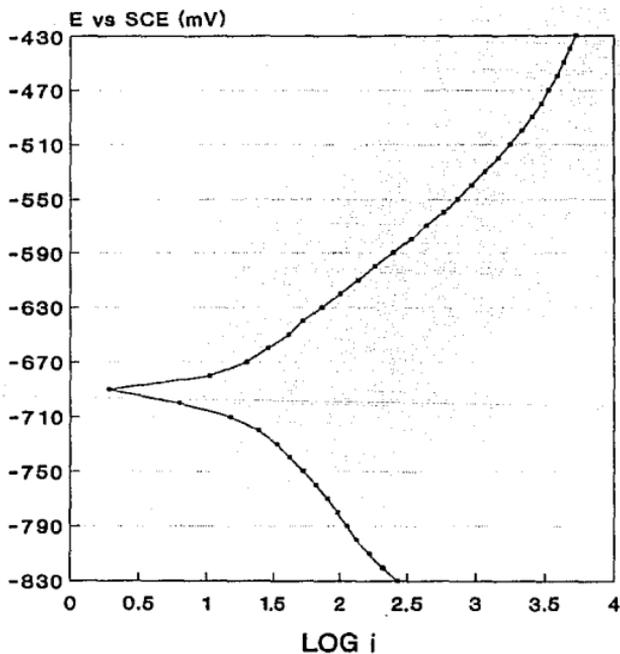


FIGURA 21

E vs SCE (mV) VS LOG i
FOSFATO DE ZINC # 1 $E_{corr} = -654$ mV
(24 HRS)

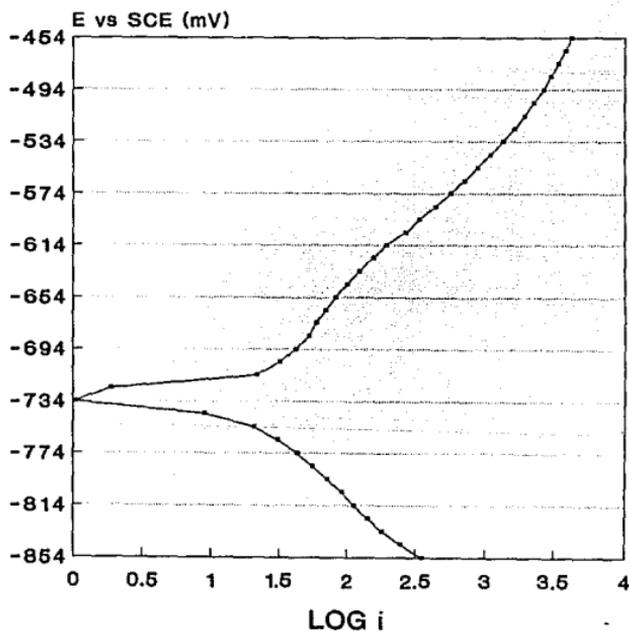


FIGURA 22

E vs SCE (mV) VS LOG I
FOSFATO DE ZINC # 1 $E_{corr} = -630$ mV

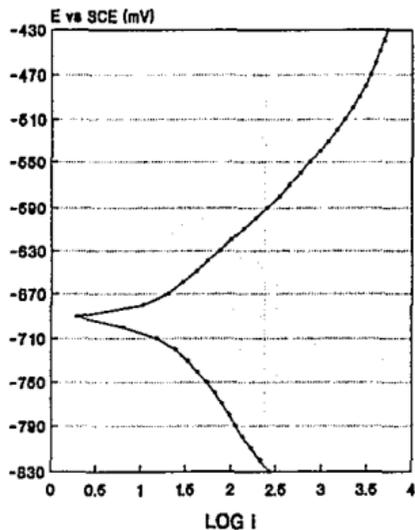


FIGURA 21

E vs SCE (mV) VS LOG I
FOSFATO DE ZINC # 1 $E_{corr} = -654$ mV
(24 HRS)

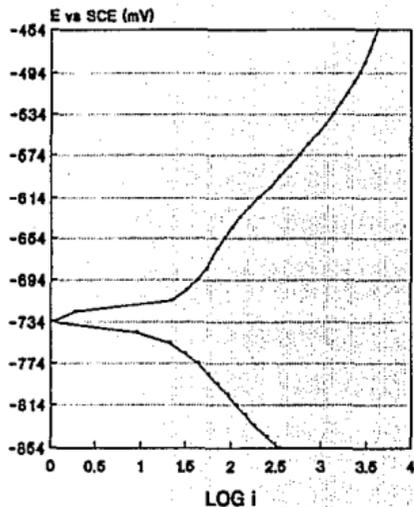


FIGURA 22

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

E vs SCE (mV) VS LOG i
FOSFATO DE ZINC # 2 $E_{corr} = -618$ mV

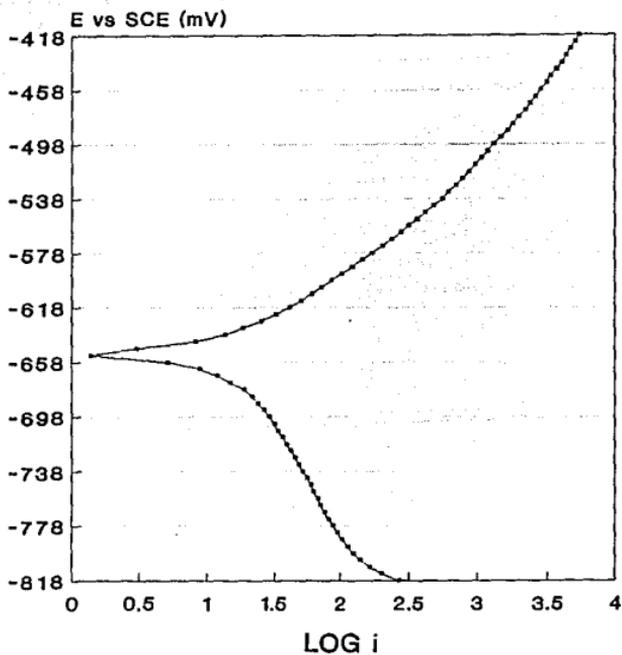


FIGURA 23

E vs SCE (mV) VS LOG i
FOSFATO DE ZINC # 2 $E_{corr} = -661$ mV
(24 HRS)

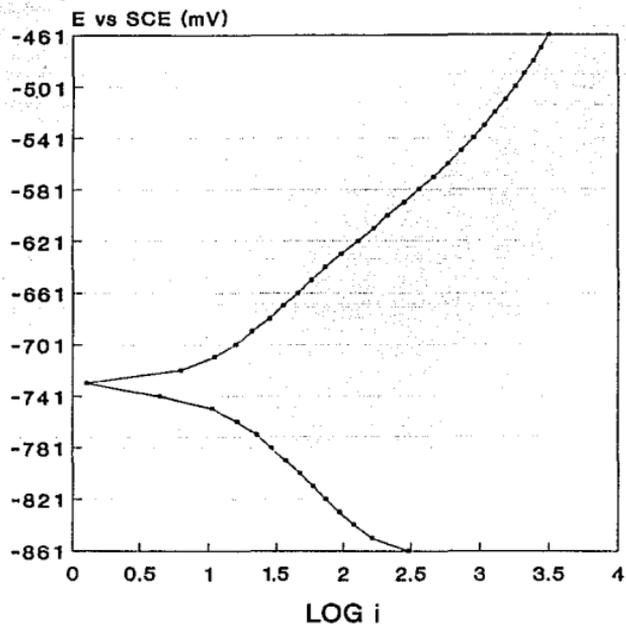


FIGURA 24

E vs SCE (mV) VS LOG I
FOSFATO DE ZINC # 2 $E_{corr} = -618$ mV

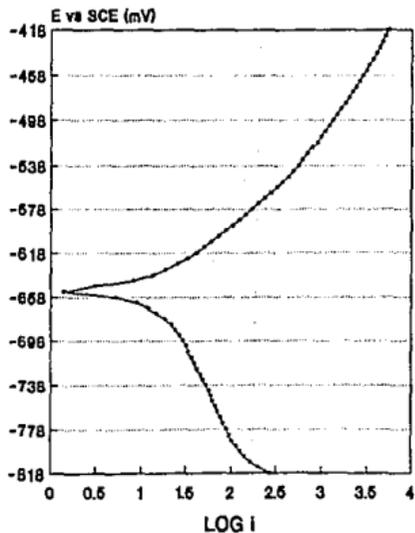


FIGURA 23

E vs SCE (mV) VS LOG I
FOSFATO DE ZINC # 2 $E_{corr} = -661$ mV
(24 HRS)

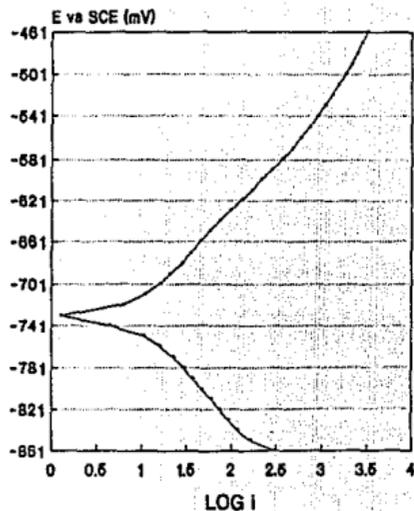


FIGURA 24

IV. 3 DIAGRAMAS Rp.

En la figura 26 se presenta la variación de la resistencia de polarización con el tiempo que presenta tanto el blanco como el sistema con Fosfato de Zinc. Como se puede apreciar en un inicio se presenta una gran resistencia para el Blanco, disminuyendo considerablemente a las 24 horas y teniendo muy pocas variaciones en los subsecuentes días. Mientras que para el sistema con el pigmento inhibidor la Rp comienza con un valor relativamente bajo (aproximadamente $13 \cdot 10^{-6}$ ohms) y manteniéndose casi constante a lo largo del experimento, obteniendo como valor más bajo $6 \cdot 10^{-6}$ ohms.

Como se sabe los diagramas Rp son gráficas de intensidad contra voltaje, donde la pendiente es la resistencia al potencial de este sistema.

Cabe hacer mención que a pesar de que las Rp del sistema Blanco como del sistema con Fosfato son muy similares, sí mostraban una gran diferencia en sus potenciales de corrosión (Figura 25) ya que mientras el Blanco estaba en valores de -200 volts, el fosfato no pasó de -50 volts, lo cual concuerda con la discusión del primer capítulo donde se muestra que la velocidad de corrosión del Blanco es casi ocho veces mayor que el sistema con Fosfato de Zinc.

Una posible explicación a esto es que al tener tanto el Blanco como el Fosfato Rp muy similares, quiere decir que la relación V/i [volt/Amp] tiene que ser muy similar.

En este caso particular y de acuerdo con la ecuación de $i \text{ corr} = B/R_p$ no parece posible deducir la influencia del fosfato en la velocidad de corrosión. Como se ha visto en el apartado anterior, el sistema acero-solución presenta valores de pendiente de Tafel que permiten suponer que el sistema está polarizado, aún en ausencia de Fosfato (ver Figura IV. 1)

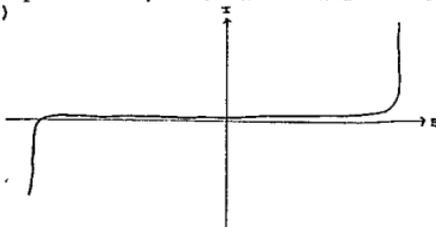
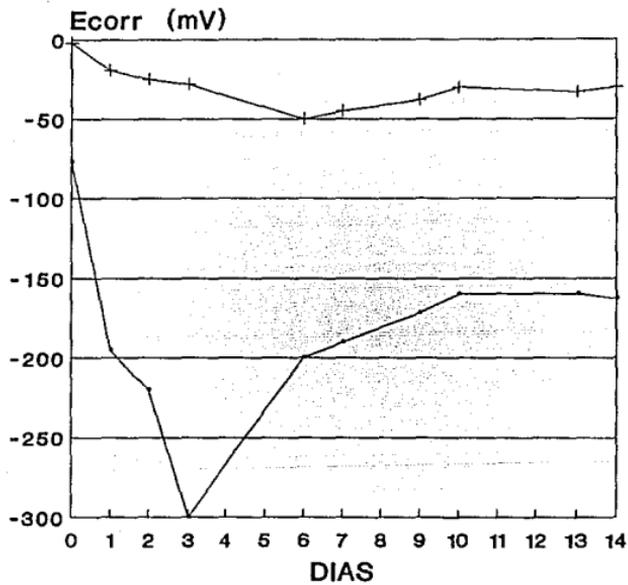


Figura IV.1 Polarización del sistema.

Dado que el valor del potencial de corrosión es diferente pero en ambos casos debe de encontrarse en un punto de la curva de polarización como se ejemplifica en la figura anterior, puede admitirse que la técnica de R_p que implica una perturbación de 20 mV no es suficiente para discernir entre dos sistemas, que si bien están a diferente nivel de potencial de corrosión (ver figura 25) se encuentran polarizados a tal nivel que es necesario desplazarse de dicho potencial más de 20 mV para obtener información cinética.

De estos diagramas R_p se podría concluir que no son una buena técnica para determinar que tan mejor se comporta un pigmento inhibidor de la corrosión respecto a una probeta en blanco, ya que como se dijo anteriormente los resultados son muy similares y no es posible hacer alguna diferencia, a pesar de que esta técnica es la más rápida para realizar las determinaciones, toma tan sólo unos minutos, lo cual la convierte en la más práctica para desarrollo experimental a nivel de industria, que la hacía como el punto más atractivo para el objetivo del presente trabajo, que es proporcionar buenos resultados con técnicas sencillas, tratando de dar una mayor practicidad, soportando el continuo crecimiento industrial.

POTENCIAL DE CORROSION



— BLANCO # 1 + FOSFATO # 1

FIGURA 25

DIAGRAMAS RP

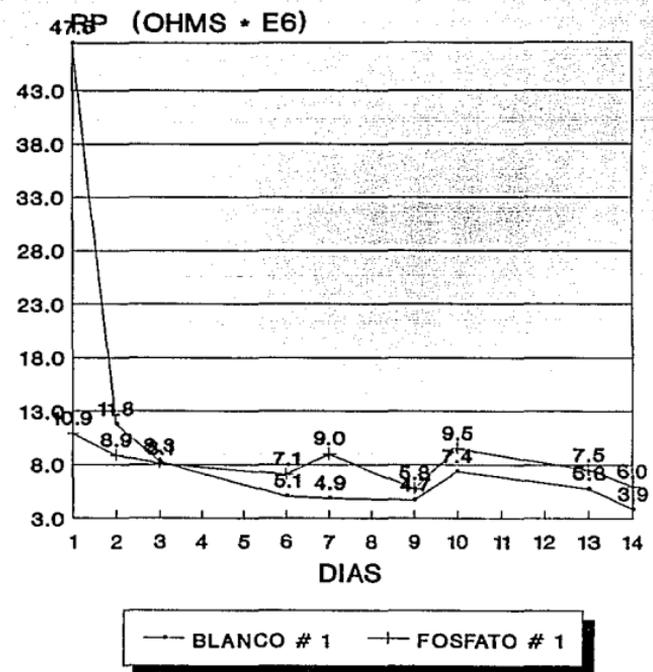


FIGURA 26

POTENCIAL DE CORROSION

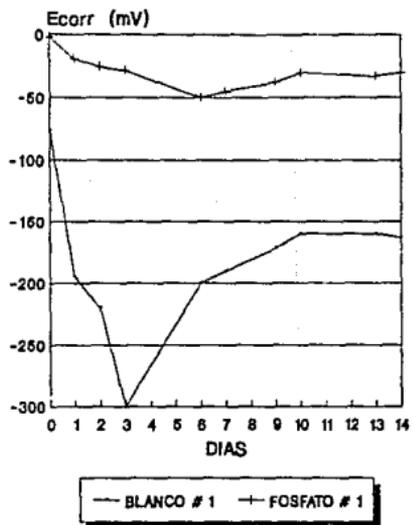


FIGURA 25

DIAGRAMAS RP

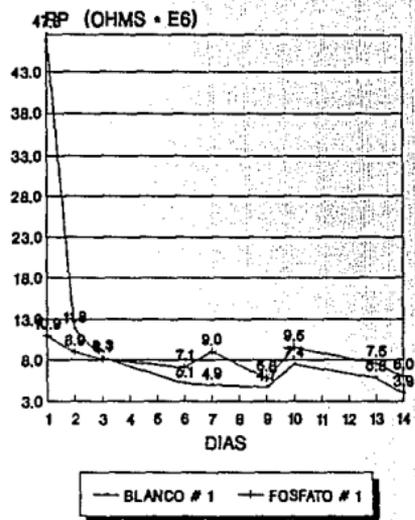


FIGURA 26

IV. 4 APLICACION DEL PIGMENTO EN UNA FORMULACIÓN REAL DE UN RECUBRIMIENTO.

Como ya se dijo anteriormente, este apartado consistió en aplicar el pigmento en una formulación base agua con resina y endurecedor y determinar su comportamiento rayando las placas pintadas con esta formulación; una con el pigmento y la otra de referencia, sometiendo a un contacto con un medio agresivo (agua marina) y en un ambiente con una humedad de 100 % (Desecador ver Figura 9).

Desde el primer día se notó que la herrumbre aparecía en el rayado tanto de la probeta en blanco como con el pigmento, aunque sí había una marcada diferencia de mejora hacia la probeta con Fosfato.

Pero al pasar de los días esta diferencia ya no era tan marcada, debido a que la aparición del tono rojizo, señal de herrumbre, se iba igualando poco a poco, y aunque al cabo de 15 días en los que se corrió este experimento quedaban todavía ciertas diferencias, no se podría distinguir el grado de mejora de la probeta con pigmento respecto al blanco.

Es por esto y debido a que no se presentó una evidencia concluyente que diera indicios de que el Fosfato de Zinc era un buen inhibidor de la corrosión para su aplicación en una formulación real, no se recomienda el uso de este pigmento para este tipo de recubrimientos, cuya formulación sólo contiene algunos componentes (Se podría decir que es una formulación parcial).

Aunque cabe aconsejar el probar este pigmento en una formulación industrial completa, donde se tengan todos los elementos que constituyen el recubrimiento comercial, donde se piensa se pueden obtener mejores resultados que soporten lo demostrado en el primer apartado donde se seleccionó al Fosfato de Zinc como un buen inhibidor de la corrosión.

CAPITULO V. CONCLUSIONES

Se ha comprobado la validez de la metodología alternativa propuesta para evaluar nuevos pigmentos. Esta metodología gravimétrica tiene una gran aplicación a nivel industrial por ser rápida, sencilla y económica . .

Entre los pigmentos estudiados (Silicato y Benzoato de Sodio; Fosfato y Molibdato de Zinc) los compuestos de Zinc son los que presentan mejores resultados, enfocándose al estudio del Fosfato por ser un compuesto mucho más económico que el molibdato.

Un posible mecanismo de actuación de este compuesto involucra a ambos componentes, tanto al zinc como al fosfato, para inhibir el proceso de corrosión; el zinc formando una sal (de cloruro) no hidrolizable, y el fosfato provocando en el ánodo la precipitación de un compuesto insoluble de hierro que forme una película impermeable a los iones ferrosos (control ánodo).

La validez de los métodos electroquímicos para este tipo de estudios no parece la indicada ya que en el caso de la Rp, por tratarse de sistemas muy polarizados no tiene la suficiente sensibilidad para discriminar entre los diferentes sistemas estudiados.

RECOMENDACION.

La selección del pigmento deberá hacerse con base en los resultados obtenidos en una formulación real de un recubrimiento que involucre a todos los componentes, ya que las pruebas preliminares efectuadas con una formulación parcial no han sido muy concluyentes.

CAPITULO VI. BIBLIOGRAFIA.

Charles R. Martens; "Emulsion and Water-Soluble Paints and Coatings". Reinhold Publishing Corporation. New York, NY. 1986.

Joan Genesca, Javier Avila. "Mas Alla de la Herrumbre". Fondo de Cultura Económica. 1a. edición. México D.F., 1986.

Evans Ulick R. "An Introduction to Metalic Corrosion" Ed. Edward Arnold. Inglaterra, 1981.

West J.M. "Electrodeposition and Corrosion Proceses" Van Nostrand Company. E.U.A. 1965.

Scully J. C. "The Fundamentals of Corrosion" 2nd. Edition Pergamon Press. Inglaterra, 1975.

Laque, Francis L. "Marine Corrosion" John Wiley and Sons. E.U.A., 1975.

Evans Ulick R. "The Corrosion and Oxidation of Metals" Ed. Edward Arnold. Inglaterra, 1975.

Burns R.M., Bradley W.W. "Protective Coatings for Metals" Reinhold Publishing Corporation. 2a. Edición, E.U.A. 1955.

Margolis, Emile J. "Chemical Principles in Calculation of Ionic Equilibria" MacMillan Company. New York, U.S.A., 1966.

Oscar Leblanc "Formulación con Exito de Imprimaciones anticorrosivas con Pigmentos Atóxicos" Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección. Vol XXII-Num 3 (1991).

C. Martorell, Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección. Vol XIX-Num 6 (347) (1988).

Meas Vong Y., López W., Rodríguez P., Avila J., Genescá J., "Tres Métodos Para Evaluar Una Velocidad de Corrosión" Ingeniería hidráulica en México/ Enero-Abril de 1991.