

69  
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

EXÁMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**EVALUACION EN SOLUCION ACUOSA DE  
PIGMENTOS ANTICORROSIVOS DE NUEVA  
GENERACION EMPLEADOS EN PINTURAS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

**JORGE RAYMUNDO GOMEZ DOMINGUEZ**



MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

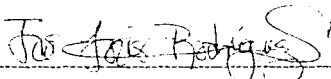
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

**JURADO ASIGNADO**


*Presidente* Prof. : YOLANDA FRÍAS RUIZ  
*Vocal* Prof. : LUIS F. FARRERA GAMBOA  
*Secretario* Prof. : FRANCISCO JAUIER RODRÍGUEZ GÓMEZ  
*1er. Suplente* Prof. : JUAN GENESCA LLONGUERAS  
*2do. Suplente* Prof. : JORGE ANTONIO GONZÁLEZ SANCHEZ

Sitio donde se desarrollo el tema : Laboratorio de Corrosión , Departamento de Ingeniería Metalúrgica , Facultad de Química Edificio "D" , Ciudad Universitaria , U.N.A.M.



DR. FRANCISCO JAUIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

ASESOR DEL TEMA



IQEM CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

SUPERVISOR TÉCNICO



JORGE RAMÍREZ GÓMEZ DOMÍNGUEZ

SUSTENTANTE

## **DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS**

**"SIEMPRE ES NECESARIO PARA ALCANZAR CUALQUIER SUEÑO DEL APOYO, EL CARÍO, EL AMOR, LA PACIENCIA Y LA COMPRENSIÓN QUE RECIBIMOS DE LA GENTE QUE NOS QUIERE Y ESTIMA"**

### **A LA MEMORIA DE MI ABUELA TEÓFILA:**

*Doña Teo se que te sentirías tan contenta en este momento, como nosotros lo sentimos cada vez que tu recuerdo se aparece en nuestra memoria*

### **A DIOS:**

*Por ser la fe esperanzadora que mueve el corazón de todos aquellos que alguna vez te hemos sentido cerca*

### **A LA UNIVERSIDAD NACIONAL:**

*Invaluable institución forjadora de los sueños e ideales de todos aquellos que alguna vez, ilusionados comenzamos la maravillosa aventura de formarnos en su seno*

### **A JORGE Y MARCELA:**

*Su amor , su unión y comprensión han logrado llenarme de una enorme dicha en cada instante de mi vida, gracias mil por ofrecerme su vida misma, por que éste triunfo es suyo, por que éste logro es solo una pequeña parte de todo lo que se merecen. Para ustedes queridos Padres todo mi amor.*

### **A KARINA:**

*Por enseñarme que la ternura, la bondad, el amor y un carácter firme se han fundido para crear a la persona más maravillosa e importante que existe en mi vida. Te dedico éste triunfo querida Hermana*

### **A LUIS, JOSÉ Y AURORA:**

*Por ser siempre el ejemplo a seguir, por darme siempre sus buenos consejos que de corazón siempre me brindaron, por su experiencia y su amor, por que gracias a todo lo bello que he recibido de ustedes, adorados Abuelos, hoy mi vida tiene la dicha de dedicarles este tan anhelado sueño*

### **AL DOCTOR FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ:**

*Por brindarme su apoyo y ayuda incondicional, por que gran parte de éste trabajo es gracias a su siempre abierto conocimiento y a su inagotable paciencia. Gracias Francisco por darme la oportunidad de haber trabajado juntos y por ofrecerme siempre tu más sincera amistad.*

**AL INGENIERO CARLOS RODRÍGUEZ:**

Mi asesor técnico y gran amigo, que siempre estuvo dispuesto de la mejor manera a ofrecerme su ayuda y conocimientos que contribuyeron enormemente a la realización de este trabajo

**A MIS AMIGOS DEL LABORATORIO DE CORROSIÓN:**

Cristina, Janette, Josefina, Miguel Ángel, Gerardo y Rodrigo gracias por todos esos momentos de alegría y amistad que disfrutamos en esta época de nuestra vida sé que serán inolvidables

**A CARLOS, DEMÉTRIO, MANUEL, MARJO, RAÚL Y RAFAEL**

Por compartir y disfrutar la vida a nuestro modo

**"EL MODO MÁS EFECTIVO DE VIVIR ES COMO GUERRERO. PREOCÚPATE Y PIENSA ANTES DE TOMAR CUALQUIER DECISIÓN, PERO UNA VEZ QUE LA HAGAS HECHA ANDAR LIBRE DE PREOCUPACIONES Y DE PENSAMIENTOS, TODAVÍA HABRÁ UN MILLÓN DE DECISIONES QUE TE ESPEREN"**

**A JEFTOR, FRANCISCO Y MAGDALENA:**

Por su sincera e inigualable amistad, que siempre me mantuvo firme y deseoso de seguir por la vida cosechando amistades tan maravillosas como la que siempre me ofrecieron

# ÍNDICE

## CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

1.1 Generalidades de la corrosión .....	1
1.2 Clasificación de la corrosión .....	3
♦ Corrosión húmeda .....	3
♦ Corrosión seca .....	3
♦ Corrosión galvánica .....	3
♦ Mecanismo de corrosión .....	3
♦ Apariencia del metal corroído .....	3
♦ Corrosión uniforme .....	3
♦ Corrosión localizada .....	3
♦ Corrosión microscópica local .....	3
♦ Corrosión por erosión .....	4
♦ Corrosión por agrietamiento .....	4
♦ Corrosión por picadura .....	4
♦ Corrosión exfoliante .....	4
♦ Corrosión por ataque intergranular .....	4
1.3 Bases Electroquímicas de Corrosión.....	5
1.3.1 Procesos de Electrodo .....	8
1.4 Efectos de variables ambientales que influyen sobre el proceso de corrosión acuosa .....	14
1.4.1 Efectos del pH (acidez) .....	15
1.4.2 Efectos del Poder Oxidante .....	15
1.4.3 Efectos de la Temperatura .....	17
1.4.4 Efecto de la Velocidad .....	18
1.4.5 Efecto de la Concentración .....	19
1.5 Técnicas Electroquímicas para Evaluar la Velocidad de corrosión .....	20
1.5.1 Método Gravimétrico .....	21
1.5.2 Extrapolación de Tafel .....	22
1.5.3 Resistencia a la Polarización .....	25
1.6 Generalidades Sobre los Inhibidores de la Corrosión .....	27
1.6.1 Tipos de Inhibidores de la corrosión .....	28
♦ Inhibidores de Corrosión Inorgánicos .....	28
♦ Inhibidores de Corrosión Orgánicos .....	28

◆ Inhibidores de Corrosión Anódicos.....	30
◆ Inhibidores de Corrosión Catódicos.....	30
◆ Inhibidores de Corrosión No-Iónicos.....	31
I.7 Pigmentos Inhibidores de la Corrosión.....	32
I.7.1 Mecanismo de Inhibición en Pigmentos.....	32
I.7.2 Formas de Selección de un Inhibidor de Corrosión.....	35
◆ Pruebas Estáticas.....	35
◆ Pruebas de Ion-Cobre.....	36
◆ Tendencia a la Emulsión.....	36
◆ Prueba de Rueda.....	37
◆ Pruebas de Recirculación.....	37

## *CAPÍTULO II* OBJETIVOS

2.1 Objetivos.....	38
--------------------	----

## *CAPÍTULO III* DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Descripción del Equipo y de los Reactivos.....	39
3.2 Descripción de las Técnicas Experimentales.....	45
3.2.1 Pérdida de Peso.....	45
3.2.2 Extrapolación de Tafel.....	48
3.2.3 Resistencia a la Polarización.....	51

## *CAPÍTULO IV* RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Ensayo Gravimétrico (análisis).....	54
4.1.1 Ensayo Gravimétrico (gráficas).....	58
4.2 Extrapolación de Tafel (análisis).....	63
4.2.1 Extrapolación de Tafel (gráficas).....	67
4.3 Variación del Potencial en Función del Tiempo (análisis).....	71
4.3.1 Variación del Potencial en Función del Tiempo (gráficas).....	77
4.4 Determinación de la Resistencia a la Polarización (análisis).....	73
4.4.1 Determinación de la Resistencia a la Polarización (gráficas).....	81
4.5 Marco General de los Resultados Experimentales.....	86

*CAPÍTULO V*  
**CONCLUSIONES**

5.1 Conclusiones.....	89
-----------------------	----

**BIBLIOGRAFÍA**

Bibliografía.....	90
-------------------	----



## INTRODUCCIÓN

Debido a la gran demanda que han tenido los pigmentos inhibidores de la corrosión es cada vez más necesario el desarrollo de nuevas técnicas capaces de evaluar su desempeño en los diferentes medios en que normalmente se emplean.

Este trabajo pretende ser una propuesta que presente un opción más en el desarrollo de la tecnología de los pigmentos inhibidores de la corrosión tomando como objetivo principal la selección del mejor pigmento anticorrosivo, de entre tres especies diferentes en solución acuosa, que permitan sustituir aquellos pigmentos que presentan moléculas de cromo y por tanto un daño ecológico serio.

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

Es por tal motivo que en este trabajo se realizaron pruebas electroquímicas para evaluar la velocidad de corrosión que sufrió un acero al carbón (1018) en tres medios específicos, cada uno inmerso en una solución salina (al 5% en peso de cloruros), así como un ensayo gravimétrico, que en conjunto arrojaron datos suficientes para seleccionar el mejor pigmento inhibidor de la corrosión.

Los pigmentos empleados fueron: Halox<sup>®</sup> (SZP-39), Shieldex<sup>™</sup> (AC-3) y

Butrol<sup>®</sup>-23, así como una solución testigo al 5% en peso de cloruros que sirvió como medio de referencia.

Las pruebas electroquímicas empleadas fueron extrapolación de Tafel y de resistencia a la polarización, y el ensayo gravimétrico fue el de pérdida de peso.

## RESUMEN

### EVALUACIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA DE PIGMENTOS ANTICORROSIVOS DE NUEVA GENERACIÓN EMPLEADOS EN PINTURAS.

Dentro de la prevención de la corrosión se han desarrollado una gran cantidad de técnicas como protección catódica, recubrimientos inhibidores de corrosión que cumplen con las necesidades de prevención, optimizando costos y operaciones.

En materia de inhibidores de corrosión la información referente a estos es muy limitada, ya que la investigación referente es generada por compañías que los comercializan.

La actual problemática que deben enfrentar todos aquellos productos, que se piensen comercializar es la de cumplir con ciertas características basadas en la protección del medio ambiente, estas nuevas regulaciones han hecho conciencia de desarrollar una nueva tecnología y sustituir aquellos pigmentos inhibidores elaborados a base de cromatos por inhibidores a base de fosfosilicatos.

Este trabajo es una propuesta de evaluación y selección de tres diferentes pigmentos inhibidores de la corrosión, de los cuales se seleccionara al que presente mejores resultados en función del menor ataque corrosivo que sufran las placas de acero al carbono puestas en contacto con un medio salino en solución acuosa.

En esta tesis se pretende evaluar y seleccionar tres pigmentos inhibidores, mediante pruebas en solución acuosa (solución al 5% en peso de cloruro, tomados del cloruro de sodio), en función de técnicas electroquímicas que determinen el ataque corrosivo tales como:

- a) Extrapolación de Tafel
- b) Resistencia a la polarización
- c) Métodos gravimétricos (perdida de peso)

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20  
21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32  
33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44  
45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56  
57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68  
69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80  
81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92  
93 94 95 96 97 98 99 100

# *CAPITULO I*

## *MARCO TEORICO*

CAPITULO I.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

**1.1 GENERALIDADES DE CORROSIÓN**

La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales ó fabricados por el hombre. Forma parte del diario quehacer y se presenta en las tuberías de agua, la lavadora automática, el automóvil, en las construcciones de concreto, en los envases metálicos para conservas, etc.

Los metales son inestables en contacto con atmósferas húmedas que contengan oxígeno. A excepción de los metales nobles, todos los metales presentan una tendencia termodinámica a volver a convertirse en los compuestos de que proceden. La mayoría de los metales se presentan en la naturaleza en forma óxidos, sulfuros, cloruros, carbonatos, etc.

Esta reversion se produce como consecuencia de su reacción química con oxígeno ó con agua. La atmósfera húmeda origina películas superficiales que albergan iones disueltos procedentes del CO<sub>2</sub> que contiene el aire y esto hace que el ambiente en el que se encuentran dichos metales se vuelva un conductor y que se produzcan reacciones electroquímicas locales, entre las principales se encuentran la disolución anódica del metal que pasa a la película de humedad. Cuando en lugar de estar en contacto con la película de humedad, el metal se encuentra introducido en una disolución iónica verdadera, por ejemplo, agua de mar, el ambiente puede resultar aún más corrosivo. En esencia esta es la forma en la que actúa la corrosión.

La fuerza conductora que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada. Para alcanzar este estado metálico, a partir de su existencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía.

Esta energía le permitirá el posterior regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión). De las diversas operaciones que deben realizarse para extraer el metal del mineral la primordial se puede resumir en una sola palabra reducción. Inversamente, las transformaciones sufridas por el metal que retorna a su estado original, también puede resumirse en oxidación.

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 de sus propiedades mecánicas.

El hierro y el acero se corroen en presencia de oxígeno y agua y el fenómeno de corrosión en algunos casos 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 corrosión.

En cambio, cuando el oxígeno disuelto se alcanza a eliminar, se considera que el agua es prácticamente no corrosiva (a menos de que esté acidificada o que contenga bacterias anaerobias que promuevan la corrosión).

## **1.2. CLASIFICACIÓN DE CORROSIÓN**

La corrosión ocurre de muy diversas formas. Su clasificación está basada normalmente en uno de estos tres factores.

1) **La naturaleza del agente corrosivo**, puede ser clasificada en húmeda y seca

La **corrosión húmeda** ocurre cuando un líquido está presente. Esta usualmente incluye soluciones acuosas ó electrolitos. Un ejemplo común es la corrosión del acero en agua.

La **corrosión seca** ocurre en un medio a altas temperaturas sin la presencia de la fase líquida, ó por encima del punto de rocío del medio ambiente en el que se lleva a cabo el fenómeno de corrosión. Vapores ó gases son generalmente los agentes corrosivos

2) **Mecanismo de corrosión**. Este incluye reacciones tanto electroquímicas como reacciones químicas directas

3) **Apariencia del metal corroído**. Puede ser uniforme o localizada. Dentro de esta clasificación es preciso hacer una distinción entre corrosión localizada macroscópica y ataque microscópico local.

La **corrosión uniforme** ocurre a lo largo de áreas completas en la superficie del metal y puede ser húmeda ó seca, electroquímica ó química. Este tipo de corrosión es más fácil de cuantificar.

La **corrosión localizada** en este caso el fenómeno de la corrosión solo afecta pequeñas áreas del metal.

La **corrosión microscópica local** la cantidad de material disuelto es diminuta y el daño considerable puede ocurrir después de que el problema resulta evidente a simple vista, en este tipo de corrosión el ataque rara vez se extiende a toda la superficie del metal.

**Corrosión galvánica** puede ocurrir cuando dos metales diferentes están en contacto inmersos en una solución electrolítica (conductora de la corriente eléctrica) en la cual existe una diferencia de potencial eléctrico que ocasiona el paso de una corriente a través de la solución.

## MARCO TEÓRICO

Este flujo de corriente provocará la corrosión en uno de los metales que forman el circuito eléctrico. Si la diferencia de potenciales entre los metales es grande mayor será la probabilidad de tener corrosión galvánica.

**Corrosión por erosión** aparece cuando un agente corrosivo se encuentra en movimiento sobre la superficie del metal aumentando la velocidad del ataque debido al desgaste mecánico y al fenómeno mismo de la corrosión.

**Corrosión por agrietamiento** este ataque comienza en zonas dañadas del material ocasionadas por depósitos de suciedad, productos de corrosión y por pinturas en mal estado, así como cambios de acidez en la grieta y la falta del inhibidor en la misma.

**Corrosión por picadura** es la formación de agujeros de diferentes formas y tamaños en la superficie del metal, sin que la superficie restante haya sido atacada.

**Corrosión exfoliante** es un ataque corrosivo por debajo de la superficie que sin embargo comienza sobre esta y tiende a propagarse al interior de la misma. Esta difiere de la picadura en que el ataque presentado es en forma de pequeñas laminas en el interior del metal.

**Corrosión por ataque intergranular ó intercristalino** es cuando el ataque se extiende hacia adentro, siguiendo por el límite ó borde de grano.



### 1.3. BASES ELECTROQUÍMICAS DE CORROSIÓN

Cuando un metal se sumerge en un medio corrosivo, ocurren procesos de oxidación y reducción en su superficie. El metal se oxida (corroe) y el medio (electrolito) se reduce. El metal funciona tanto de ánodo como de cátodo, y ambas corrientes tanto anódica como 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 su 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.

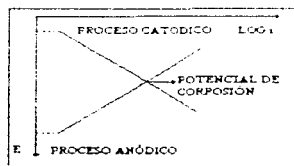


Fig 1.1

Gráfica del potencial de reposo



Este potencial podría indicar (conociendo el material y el medio) en qué parte de la gráfica de polarización anódica (figura 1.2) se encuentra el sistema, es decir, si se encuentra en la zona activa, pasiva, etc.

Si el metal se está polarizando (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 1.2 muestra la gráfica de polarización anódica. El logaritmo de la corriente (abscisa) es graficado como función del potencial aplicado (ordenadas).

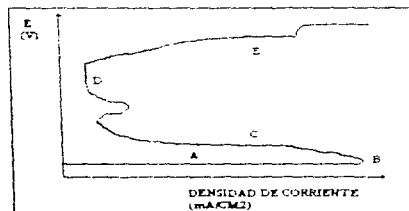


Fig 1.2

Diagrama de polarización anódica

Zonas representadas en la figura 1.2

- A: Región activa
- B: Potencial primario pasivo ( $E_{pb}$ )
- C: Principio de la pasivación
- D: Región de pasivación
- E: Región transpasiva

En esta gráfica se pueden describir los siguientes fenómenos.

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 cuando comienza el ataque de la pasivación.

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 paso se caracteriza por dos puntos:

- 1) El potencial primario de pasivación ( $E_{pb}$ )
- 2) 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 forma antes de la región D donde hay un pequeño cambio en 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:

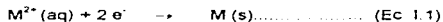
- La habilidad del material a pasivarse espontáneamente en un medio particular.
- La región de potencial en la cual el metal permanece pasivo.
- La velocidad de corrosión en la región pasiva.

### 1.3.1. PROCESOS DE ELECTRODO

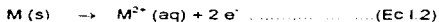
Las reacciones electroquímicas son normalmente discutidas en términos del cambio en la valencia que ocurre entre las especies que reaccionan., esto es **oxidación** y **reducción**. La **oxidación** es la migración de electrones de átomos o grupos de átomos, que resultan en un incremento en su valencia, mientras que la **reducción** es la ganancia de electrones que adquiere un átomo ó grupos de átomos, dando como resultado un decremento en su valencia.

A causa de estas reacciones electroquímicas ó reacciones de oxidación-reducción, pueden ser representadas en términos de una celda electroquímica con reacciones de oxidación ocurridas en un electrodo y reacciones de reducción efectuadas en el otro electrodo, estas reacciones electroquímicas son también definidas como reacciones catódicas y reacciones anódicas.

Por definición las reacciones catódicas resultan de una reducción:



Las reacciones anódicas son las de oxidación.



A causa de la producción de electrones durante la oxidación y el consumo de electrones durante la reducción, ambos procesos son eventos complementarios. Si la habilidad para almacenar grandes cantidades de electrones no existe, los procesos equivalentes de oxidación y reducción ocurrirán juntos durante el curso de la reacción electroquímica normal. Las especies oxidadas proveerán de electrones a las especies reducidas.

El proceso de corrosión ha sido descrito, como dos reacciones separadas que ocurren en dos sitios distintos sobre la misma superficie (fig. 1.3a). Estos dos sitios son conocidos como el ánodo o sitio de la disolución del metal, y el cátodo ó sitio que acompaña la reacción de reducción.

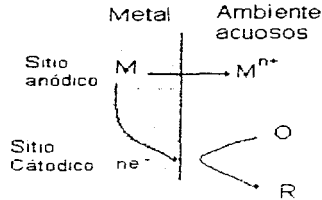


Fig 1.3(a)

Esquema de un proceso de corrosión. (a) Proceso de corrosión

$M + O \rightarrow M^{n+} + R$  muestra la separación de los sitios anódicos y catódicos

Como se muestra en la figura 1.3(a), la corrosión del metal es equivalente a un circuito de celda que produce energía, en el cual dicha energía se disipa durante el consumo del agente catódico y la formación de los productos de corrosión. Para mantener el balance de masa, la cantidad de agente catódico consumido deberá ser igual, en términos químicos y electroquímicos a la cantidad de producto de corrosión formado.

Debido a que algunos electrones son liberados por la reacción anódica y consumidos por la reacción catódica, la corrosión podrá ser expresado en términos de una corriente electroquímica.

Expresando los requerimientos del balance de materia en términos electroquímicos, este podrá ser declarado como la corriente total que fluye hacia la reacción catódica, que deberá ser igual y de signo contrario a la corriente que fluye hacia afuera de la reacción anódica. (Fig. 1.3b).

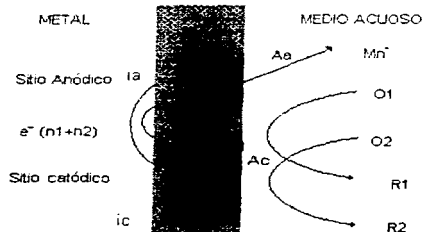


Fig 1.3(b)

*Esquema de un proceso de corrosión que involucra reacciones catódicas y anódicas*

Si se mide esta corriente puede ser tomada como un parámetro de la velocidad del proceso de corrosión y por lo tanto la velocidad del desgaste del metal

La corriente conocida como corriente de corrosión  $i_{corr}$  y la cantidad de metal corroído son descritas por la ley de Faraday

$$i_{corr} \cdot t = (nFW)/M \quad (\text{Ec 110})$$

Donde,  $i_{corr}$  es expresada en Amper,  $t$  es el tiempo (en segundos) para el cual ha fluído una cantidad de corriente,  $nF$  es la cantidad de Coulombs  $\text{C}$  requeridos para convertir 1mol de metal a producto de corrosión,  $n$  es el número de electrones envueltos en la disolución del metal;  $F$  es la constante de Faraday (96.485 C/eq);  $M$  es el peso molecular del metal (en gr/mol); y  $W$  es la masa corroída del metal (gr)

Los observaciones adicionales podrán ser hechas si se observa la figura 13(b) primero varias reacciones catódicas podrán mantener simultáneamente la corrosión del metal; por ejemplo en soluciones ácidas oxigenadas la corrosión del acero (ec 11) podrá ser conducida por la reducción del proton (ec 14). Cuando aleaciones complejas se encuentran involucradas el proceso de la corrosión del metal también podrá ser la suma de más de uno de los procesos de disolución

La corriente de corrosión será igual a la suma de las corrientes parciales de los componentes

$$i_{corr} = \sum i_a = - \sum i_c \quad (\text{Ec 111})$$

Segundo, el área de los sitios anódicos y catódicos ( $A_a$  y  $A_c$ ) podrá ser muy diferente ( $A_a$  es más pequeña en comparación con  $A_c$  en la figura 13(b)). Por lo tanto aunque las corrientes anódica y catódica sean iguales, las respectivas densidades de corriente no necesariamente lo serán

$$i_a = -i_c \cdot A_a/A_c \quad (\text{Ec 112})$$

El término  $i/A$  es la densidad de corriente y será designada por  $i$

Esta desigualdad traerá serias implicaciones. Para una superficie de metal de un componente sencillo, los sitios anódico y catódico serán separados en cualquier instante, pero solo a unos cuantos nanómetros. Las áreas cambiarán con el tiempo tanto que se alisará la superficie, de este modo se llevará a cabo la corrosión

Sin embargo, muchas veces tal situación no se aplica, y la presencia de irregularidades en la superficie, como inclusión de impurezas, tensión residual y alta resistencia a la película de óxidos podrán a menudo dirigir la estabilización de los sitios anódicos y catódicos a sitios específicos y la corrosión no será generalizada sino localizada

La combinación específica de pequeños ánodos y grandes cátodos, confina la disolución del metal a un pequeño número de áreas localizadas, cada disolución con una gran densidad de corriente

La corrosión acuosa es un proceso complicado que puede ocurrir en varias formas y es afectado por muchas variables ya sean químicas, electroquímicas y metalúrgicas, incluyendo

- La composición y propiedades metalúrgicas del metal o la aleación.
- Las propiedades químicas (composición) y físicas (temperatura y conductividad) del ambiente.
- La presencia o ausencia de capas de superficie
- Las propiedades de las películas superficiales como su resistividad, espesor, defectos de naturaleza, etc

Los procesos completos podrán ser controlados por cualquiera de las reacciones, mostradas en la figura 1.4.

Cada una de estas reacciones de transferencia de electrones (área 2), tanto la anódica como la catódica podrán ser controladas por su velocidad.

Por otra parte, si estas reacciones son rápidas y la concentración del agente catódico es baja, entonces la velocidad de transporte del agente O al sitio catódico (área 3), podrá limitar la velocidad.

Si la reacción de disolución del metal es reversible, entonces la velocidad de transporte de  $M^{n+}$  siempre partirá del ánodo (área 4) pudiendo ser también un paso lento.

La presencia de películas de productos de corrosión traerá otras complicaciones. Si la concentración de cationes de metal disueltos cerca del electrodo alcanza un valor tal como el de los óxidos, hidróxidos ó sales precipitadas del metal (área 5), entonces la corrosión podrá llegar a ser controlada por transporte de  $M^{n+}$  (ó O) por medio de estos poros precipitados (área 6).

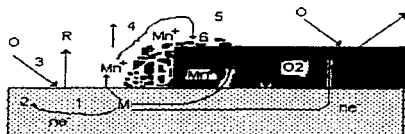


Fig. 1.4

- Representación de un proceso de corrosión que muestra los procesos de transferencia de carga, formación de película y transporte.



**1.4 EFECTOS DE VARIABLES AMBIENTALES QUE INFLUYEN SOBRE EL  
PROCESO DE CORROSIÓN ACUOSA**

Frecuentemente en los procesos industriales, es deseable cambiar ciertas variables a los procesos. Una de las preguntas más frecuentes es: ¿Qué efecto traerá este cambio sobre las velocidades de corrosión ?

En la siguiente sección, algunas de las variables más comunes serán consideradas sobre las bases de los conceptos desarrollados en secciones anteriores en este capítulo.

La corrosión involucra la interacción (reacción) entre un metal ó aleación y su medio ambiente. La corrosión se ve afectada, por las propiedades de ambos, el metal ó aleación y su medio ambiente. En esta discusión sólo las variables ambientales serán mencionadas, las más importantes son:

- pH (acidez)
- Poder oxidante (potencial)
- Temperatura (transferencia de calor)
- Velocidad (flujo del fluido)
- Concentración (constituyentes de la solución)

#### 1.4.1. EFECTOS DEL pH (ACIDEZ)

El concepto de pH es complejo, relaciona la concentración de hidrógeno ó la cantidad de ácido en una solución. El pH es definido como el negativo del logantmo base diez de la actividad del ion hidrógeno. El término se expresa de la siguiente manera:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}$$

Donde  $a_{\text{H}^+}$  es la actividad del ion hidrógeno y  $\gamma_{\text{H}^+}$  es el coeficiente de actividad del ion hidrógeno y  $m$  es la metalidad ( $\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$  de agua)

En una dependencia de la velocidad de corrosión sobre la concentración de iones hidrogeno, puede ser expresada como

$$r = k C_{\text{H}^+}^n$$

donde  $r$  es la velocidad de corrosión,  $k$  es la constante de velocidad,  $C_{\text{H}^+}$  es la concentración de iones hidrógeno y  $n$  es un exponente. El valor de  $n$  dependerá de la concentración de iones hidrógeno

#### 1.4.2 PODER OXIDANTE

El efecto de agentes oxidantes sobre la velocidad de corrosión puede ser representado por la figura 1.5. Nótese que esta figura esta dividida entres secciones diferantes. El comportamiento que corresponde a la sección 1 es característico de metales normales y también de metales activo-pasivos, cuando ellos existen solo en estado activo. Existirá un incremento en la velocidad de corrosión a medida que se incrementa la concentración del agente oxidante (sección 1).

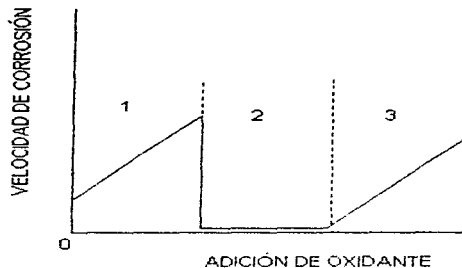


Fig 1.5

*Efectos de agentes oxidantes sobre la velocidad de corrosión*

Si un metal activo pasivo es inicialmente pasivo en un medio corrosivo, la adición de más agentes oxidantes ocasionara solo un efecto insignificante sobre la velocidad de corrosión. Esta condición frecuentemente ocurre cuando un metal activo-pasivo es inmerso en un medio oxidante como lo puede ser el ácido nítrico.

El comportamiento representado por las secciones 2 y 3 resultan cuando un metal, inicialmente en estado pasivo es expuesto a varios agentes poderosos y efectúa una transición dentro de la región transpasaiva. Esta clase de comportamiento se observa en aceros al carbon cuando se le adiciona un agente oxidante poderoso como pueden ser los cromatos.

Se ve que el efecto que traerá una adición de oxidante ó la presencia de oxígeno sobre la velocidad de corrosión dependerá del medio y de los metales involucrados

#### 1.4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura es una variable externa muy compleja. La temperatura es análoga al potencial. Una diferencia de potencial crea un flujo de corriente. De una manera similar, una diferencia de temperaturas crea un flujo de calor. Ambos, tanto la diferencia de potencial como la temperatura son medidas de energía.

La temperatura puede afectar a la corrosión de muy diversas formas. Si la velocidad de corrosión es dirigida completamente por el proceso elemental de la oxidación del metal, la velocidad de corrosión se incrementará exponencialmente con un incremento de la temperatura. Esta relación se expresa por la siguiente ecuación propuesta por Arrhenius

$$r = A \exp (-E/RT)$$

donde; r es la velocidad de corrosión. A es el factor pre-exponencial, E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión se muestra resolviendo la ecuación anterior a dos temperaturas y expresando la relación entre velocidades:

$$\ln (r_2/r_1) = -E \Delta T / R (T_2) (T_1)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a dos diferentes temperaturas y  $\Delta T$  es la diferencia entre estas temperaturas ( $T_2-T_1$ ).

Esta nueva expresión puede ser utilizada para evaluar el efecto de la temperatura sobre cambios en la velocidad de corrosión para este tipo de relación de proceso simple. La temperatura del metal y la temperatura de la solución muchas veces no pueden ser discutidas por separado como lo podrían hacer con otra variables. Si un componente importante en la solución de corrosión tiene una solubilidad limitada, un cambio de temperatura podrá alterar la composición de dicho componente.

#### 1.4.4 EFECTO DE LA VELOCIDAD

La velocidad del fluido, es también una variable compleja. Esta influencia del efecto sobre la corrosión dependerá del tipo de aleación, componentes del fluido, propiedades físicas del fluido, geometría y mecanismos de corrosión.

Estas relaciones son discutidas mejor en términos de ejemplos específicos. En un determinado número de casos, la velocidad de corrosión es determinada por la velocidad de transferencia de especies entre la superficie y el fluido.

Esta situación aparece cuando la reacción de corrosión por si misma es rápida y uno de los reactivos o productos de corrosión es muy poco soluble en el fluido. La velocidad de corrosión llega a ser una función del gradiente de concentración y es expresado por:

$$r = k (C_w - C_b)$$

donde,  $r$  es la velocidad de corrosión,  $k$  es el coeficiente de transferencia de masa,  $C_w$  es la concentración de la especie en la pared del metal, y  $C_b$  es la concentración de la especie en el volumen del fluido.

Este efecto de velocidad ha traído repercusiones como ataques localizados, especialmente en corrosión por agrietamiento y picadura.

La presencia de un fluido puede muchas veces ser benéfico para prevenir o reducir la velocidad del ataque localizado. Por ejemplo, un tipo de acero inoxidable 316, mostró picaduras en agua de mar sin movimiento, pero cuando se colocó en la misma agua de mar ahora fluyendo, no presentó el menor cambio. Cuando el agua de mar se encuentra fluyendo, la velocidad de transferencia de masa del oxígeno es bastante y mantendrá una superficie completamente pasiva, pero en ausencia de flujo, la transferencia de masa del oxígeno es demasiado lenta, y la superficie no podrá permanecer pasiva.

#### *1.4.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN*

La concentración de los componentes que contiene la solución, influye en otras variables que se manifiestan en el proceso de corrosión. Se tratará de enfocar cómo la concentración de los componentes trabajará con otras variables para influir en el comportamiento del proceso de corrosión.

Si se considera, por ejemplo, que el pH tiene un papel preponderante en la corrosión, para el acero la velocidad de corrosión es alta a valores de pH muy bajos, es independiente del pH, a valores neutros del rango de pH y finalmente disminuirá al incrementarse el pH. Las adiciones de pequeñas cantidades de otros componentes podrán cambiar este comportamiento.

Este ejemplo, tiene como objetivo desarrollar una idea de cómo el incremento o la disminución en la concentración de algún componente de la solución, ocasionará sin lugar a dudas, un cambio en el comportamiento del fenómeno de corrosión original de otros efectos ambientales de dicha solución.

### 1.5. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EVALUAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Actualmente los tres métodos más utilizados para evaluar la velocidad de corrosión son:

- Método gravimétrico (pérdida de peso)
- Extrapolación de Tafel
- Resistencia a la polarización.

Los dos últimos son métodos electroquímicos, y miden la velocidad de corrosión instantánea. Es importante señalar que tanto el método de extrapolación de Tafel, como el de resistencia a la polarización utilizan corriente continua.

#### 1.5.1 MÉTODO GRAVIMÉTRICO.

La pérdida de peso de un material en contacto con una disolución corrosiva es una manera de tener una evaluación cuantitativa del proceso de corrosión. Relacionando la cantidad de material disuelto por corrosión en un tiempo dado, con la densidad y el área del material, se calcula la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo.

$$\text{Penetración / tiempo} = \frac{g \text{ perdidas}}{\rho \cdot \text{área}}, \text{ donde } \rho = \text{densidad del metal}$$

Las unidades de penetración/tiempo, suponen corrosión uniforme; si la corrosión no es uniforme, por ejemplo por picaduras, donde se ataca una pequeña zona del metal, las velocidades de corrosión reportadas serán más bajas que en la realidad, por lo tanto, la falla por picadura será antes del plazo esperado. Este método, no proporciona idea alguna sobre el mecanismo de corrosión y no es posible hacer mediciones teóricas acerca de materiales nuevos.

La sensibilidad de este método se limita a la sensibilidad de la balanza. Los valores de corrosión obtenidos son valores promedio y no se pueden conocer los cambios de velocidad de corrosión en cada momento, perdiendo así información valiosa sobre la cinética del proceso. Las variables que se controlan en este método son el peso de la muestra y el tiempo de inmersión. El parámetro experimental es el área geométrica de la muestra.

El método es muy sensible a la forma de manipular las muestras y sobre todo en su limpieza química cuando existen procesos de corrosión. Se requieren tiempos de experimentación muy largos para obtener resultados confiables.

### 1.5.2 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

En este método se utiliza el concepto de potencial mixto, en el cual se postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, las cuales son en principio independientes entre sí.

Esta teoría asume que las reacciones anódica y catódica ocurren en cualquier punto de la superficie en constante cambio con una distribución estadística de posición y tiempo, contrario a la teoría de ánodos y cátodos locales. Utilizando las relaciones de densidad de corriente y potencial (velocidad de reacción electroquímica y fuerza electromotriz), se puede describir la interacción que ocurre entre las reacciones de oxidación y reducción en el metal que se corroe.

En el par de reacciones electroquímicas



La relación entre la corriente ( $i$ ) y el potencial ( $\psi$ ) se describe con las ecuaciones de Butler Volmer de cinética electroquímica.



$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = I_{01} \left[ e^{\frac{\Psi_{01} - \Psi_{01}^*}{RT}} - e^{-\frac{\Psi_{01} - \Psi_{01}^*}{RT}} \right]$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = I_{02} \left[ e^{\frac{\Psi_{02} - \Psi_{02}^*}{RT}} - e^{-\frac{\Psi_{02} - \Psi_{02}^*}{RT}} \right]$$

$$I_T = I_1 - I_2$$

$$I_T = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c}$$

donde:

$I_{1a}$ ,  $I_{2a}$  = Corrientes anódicas de los pares  $OX_1/RED_1$  y  $OX_2/RED_2$

$I_{1c}$ ,  $I_{2c}$  = Corrientes catódicas de los pares  $OX_1/RED_1$  y  $OX_2/RED_2$

$I_T$  = Corriente total (se mide experimentalmente)

$\Psi_{01}$ ,  $\Psi_{02}$  = Potencial de equilibrio  $OX/RED$

$i_{01}$ ,  $i_{02}$  = Corriente de intercambio para el par  $OX/RED$  en su respectivo  $\Psi$

$$b_1 \alpha = \frac{RT}{(1 - \alpha_1) n_1 F}$$

$$b_1 c = \frac{RT}{-\alpha_1 n_1 F}$$

$$b_2 \alpha = \frac{RT}{(1 - \alpha_2) n_2 F}$$

$$b_2 c = \frac{RT}{-\alpha_2 n_2 F}$$

Estas pendientes están relacionadas con las pendientes de Tafel (b) de la siguiente manera:

$$b = 2.03 b'$$

De estas pendientes depende el mecanismo de reacción. Haciendo el desarrollo matemático con las ecuaciones básicas de la cinética electroquímica se llega a la ecuación del proceso de corrosión.

El  $\Psi_{\text{cor}}$  es un potencial mixto, por lo tanto debe estar situado entre los potenciales de equilibrio de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión.

$\Psi_{\text{cor}}$  = Potencial mixto  $\therefore \Psi_{01} < \Psi_{\text{cor}} < \Psi_{02}$

En el valor de  $\Psi_{\text{cor}}$ , la corriente total es igual a cero

$$i_{1a}(\Psi_{\text{cor}}) = |i_{2c}(\Psi_{\text{cor}})| = i_{\text{cor}}$$

$$I_c = I_{\text{cor}} \left[ e^{\frac{+\Psi_{\text{cor}}}{\beta_{1a}}} - e^{\frac{-\Psi_{\text{cor}}}{\beta_{2c}}} \right]$$

Cabe resaltar que esta ecuación matemática está basada en la siguiente hipótesis:

- Las ecuaciones de Butler Volmer de cinética electroquímica son aplicables, por tanto existe control activacional.
- No se producen caídas óhmicas en el electrolito ni en capas superficiales del electrodo. No existe control resistivo.
- No hay polarización por concentración, por tanto no existe control por transporte.
- $|i_{1c}| = |i_{2a}| \cong 0$
- El metal funciona simultáneamente como ánodo y como cátodo.
- No ocurren reacciones electroquímicas secundarias.

Esta ecuación tiene como objetivo determinar la  $i_{\text{cor}}$  por el método de extrapolación de Tafel, para ello se representa el desarrollo matemático de forma gráfica con el diagrama de Evans.

El diagrama de Evans ( $\Psi$  vs.  $\log I$ ) lineariza los comportamientos exponenciales de la ecuación ( $I_T$ ), sin embargo, en la práctica el comportamiento lineal sólo se observa cuando una de las componentes de la  $I_T$  predomina sobre el otro y sólo existe control activacional por transferencia de electrones. A la zona lineal se le conoce como recta de Tafel en la rama anódica y catódica. Para determinar la  $I_{CORR}$  se grafica un diagrama de Evans, se ajustan a la curva las pendientes de Tafel en la rama anódica y catódica, en el punto de cruce con la línea de potencial de corrosión, se traza una línea hacia el eje X ( $\log I$ ), dicho valor es el que nos interesa

Por último el valor de velocidad de corrosión se determina mediante

$$I_{CORR} = 0.13 \cdot \frac{P \cdot E}{d} \cdot I_{CORR}$$

donde;

$V_{CORR}$  se reporta en mpy (milipulgadas por año)

P E = peso equivalente de la sustancia que se corroe en gramos.

d = densidad de la especie  $g/cm^3$ .

$I_{CORR}$  = densidad de corriente de corrosión en  $A/cm^2$

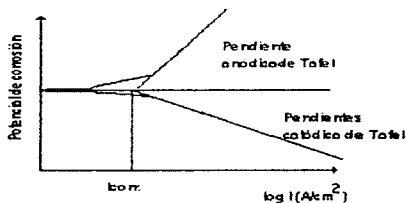


Fig 1.6

Grafica característica de Tafel

### 1.5.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

La resistencia a la polarización,  $R_p$ , se define como la tangente de la curva de polarización en el potencial de corrosión,  $E_{CORR}$ .

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la densidad de corriente de corrosión está relacionada con  $R_p$  por la ecuación de Stern y Geary,

$$J_{CORR} = \frac{ba \cdot bc}{2.303(ba + bc)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

donde  $ba$  y  $bc$  son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica. Si el proceso catódico está controlado por difusión, la ecuación anterior se reduce a:

$$J_{CORR} = \frac{ba}{2.303} \cdot \frac{1}{R_p}$$

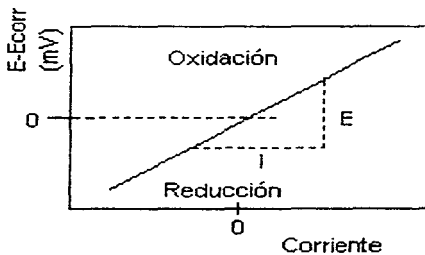


Fig. 1.7

Gráfica representativa de la resistencia a la polarización

La determinación de la  $R_p$  se lleva a cabo en las proximidades del  $E_{CORR}$ , de preferencia con un barrido potenciodinámico. Para una determinación cuantitativa de la  $i_{CORR}$ , de acuerdo a las ecuaciones anteriores,  $R_p$  y  $B$  deben ser determinadas simultáneamente. Debe hacerse notar que las medidas de  $R_p$  experimentales contienen contribuciones de resistencias óhmicas tales como las de la capa del electrolito entre el capilar de Luggin y el electrodo de trabajo, capas superficiales, etc. El error debido a la no compensación de estas resistencias puede ser considerable, con la consiguiente evaluación de velocidades de corrosión por defecto. En cambio las modificaciones radicales del sistema en corrosión debidas a una excesiva polarización están normalmente ausentes en las medidas de la  $R_p$ . De aquí que la mayoría de los instrumentos comerciales estén basados en la determinación de la  $R_p$  para determinar la velocidad de corrosión.

Este método presenta ciertas ventajas prácticas, como lo son la posibilidad de conocer la velocidad de corrosión en el momento de realizar la medida y por otra parte, la rapidez de las mismas, su sensibilidad, posibilidad de registro y por tanto de seguir la evolución de la velocidad instantánea de corrosión.

### **1.6. GENERALIDADES SOBRE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN.**

El control de la corrosión por el uso de sustancias que retardan la velocidad de corrosión han adquirido una importancia considerable

En aquellos medios corrosivos en los cuales no es posible aplicar recubrimientos, se aprecia una pérdida del material afectado, a menos que se introduzcan pequeñas cantidades de algunos productos que serán adsorbidos por las superficies de los metales

Estos compuestos son de dos tipos en general

- \* Oxidantes inorgánicos ó sales, aquellos aniones que forman compuestos de baja solubilidad con el metal que van a proteger y,
- \* Compuestos orgánicos de naturaleza polar, que contienen usualmente oxígeno y azufre ó nitrógeno

Se conocen generalmente como **INHIBIDORES**, de la palabra en latín *inhibere* que significa "parar súbitamente", son sustancias que pueden funcionar como controladores de las reacciones anódica y catódica, ó de ambas al mismo tiempo. La inhibición puede resultar a partir de la quimioadsorción de moléculas polares sobre la superficie completa del metal, interponiéndose como una película de resistencia eléctrica ó como una barrera en la conducción del electrolito en la trayectoria del ánodo y el cátodo

La industria del petróleo es una de las que más utilizan las ventajas que proporcionan los inhibidores. Otros campos de uso, de estos productos se encuentran en sistemas de abastecimiento de aguas domésticas, sistemas de recirculación de agua de enfriamiento, plantas generadoras de vapor, procesos de refrigeración de salmueras, etc. Los inhibidores son proporcionados muchas veces por el medio ambiente y no necesariamente tiene que ser adicionados a propósito

El oxígeno, el azufre y otras sustancias reaccionan en la atmósfera para formar películas protectoras sobre metales no-ferrosos.

• **1.6.1 TIPOS DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN**

• Existen un gran número de productos los cuales son usados en la industria. La mayoría de estos materiales forman una barrera protectora sobre la superficie del metal, protegiéndola contra el electrolito y/o los agentes corrosivos, dando lugar a otros productos no corrosivos. Cabe mencionar que hay inhibidores que tienen las dos funciones.

• De acuerdo a su composición química se pueden clasificar en:

- \* Inorgánicos
- \* Orgánicos

**INHIBIDORES DE CORROSIÓN INORGÁNICOS.**

Los inhibidores de corrosión inorgánicos son usados en sistemas abiertos, tales como torres de enfriamiento y sistemas de agua. Este tipo de sistemas recirculan el agua y por lo tanto la concentración del agente químico permanezca por un buen periodo.

Las inhibidores de corrosión inorgánicos tales como el zinc, níquel y magnesio son inhibidores catódicos. Estos inhibidores forman capas de hidróxidos u otras sales sobre la superficie del metal.

También existen inhibidores de corrosión anódicos dentro de esta clasificación, tales como cromatos, nitritos, polifosfatos y silicatos.

**INHIBIDORES DE CORROSIÓN ORGÁNICOS.**

Los inhibidores de corrosión orgánicos son compuestos químicos que contienen grupos carbono. Estas sustancias funcionan como compuestos formadores de películas, los cuales son atraídos física y químicamente hacia la superficie del metal. Los inhibidores orgánicos son usados principalmente en la industria petrolera debido a su alta eficiencia a bajas concentraciones en condiciones extremas.

Las aminas son los productos más usados en la formulación de inhibidores de corrosión orgánicos. Las aminas son compuestos amoniacales orgánicos y se clasifican en primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.

Los inhibidores de corrosión orgánicos además de llevar la molécula base del inhibidor de corrosión, pueden llevar otros aditivos. Las cadenas ramificadas constituidas por ligaduras carbono-hidrógeno constituyen los bloques principales de las moléculas de los inhibidores.

La solubilidad de estos inhibidores, depende de los ácidos orgánicos que se utilizan en la preparación del ingrediente activo de los inhibidores. La longitud de la cadena y el peso molecular de la amina y el ácido, determinarán la solubilidad o dispersabilidad del producto final.

La formación de la película del inhibidor y su vida en el sistema está regulada por la solubilidad del producto en dicho sistema. De acuerdo a su solubilidad, los inhibidores están clasificados en tres grupos:

Solubles

Insolubles

Dispersables

**Solubles.**

Un inhibidor soluble es aquel que forma soluciones claras en el "solvente".

**Insolubles.**

Es un inhibidor que rápidamente se separa del solvente en dos fases distintas.

**Dispersables.**

Ninguno de los arriba descritos.



Los inhibidores de corrosión de acuerdo a su afinidad eléctrica, se pueden clasificar en:

- \*Anódicos
- \*Catódicos
- \*No-iónicos

#### **INHIBIDORES DE CORROSIÓN ANÓDICOS**

Este tipo de inhibidores llevan una carga negativa, por lo que liberan electrones y son atraídos hacia el ánodo.

Los inhibidores de este tipo controlan la reacción anódica por medio de la formación de una película de óxido u otro producto insoluble, resultado de la reacción entre el metal y el inhibidor. El film protege al metal del medio, bloqueando los sitios activos. El control del ataque corrosivo dependerá de la continuidad y de la integridad de la película producida en el ánodo. Una imperfección en la película se traducirá en un ataque acelerado y localizado, ya que la superficie del ánodo ha sido reducida en comparación a la del cátodo. Por esta razón, los inhibidores de corrosión han sido considerados como peligrosos cuando son usados inadecuadamente.

#### **INHIBIDORES DE CORROSIÓN CATÓDICOS**

Los inhibidores catódicos llevan carga positiva, por lo que atraen electrones y son atraídos hacia el cátodo.

Los inhibidores catódicos controlan la reacción catódica, bloqueando los sitios activos, por medio de la formación de una película sobre la superficie del metal. Este proceso de inhibición de la corrosión provee una relación favorable entre el cátodo y el ánodo; esta característica convierte a este tipo de inhibidores en la alternativa más segura. Este tipo de inhibidores son muy usados para sistemas que tienen problemas de ataque corrosivo localizado.

### **INHIBIDORES DE CORROSIÓN NO-IONICOS.**

Los inhibidores no-ionicos son los que no se ionizan, pero adquieren sus propias características para formar la película, debido a sus propiedades físicas de actividad superficial.

Los compuestos no ionicos pueden ser usados en combinación con compuestos anódicos ó catódicos.

Cuando se selecciona un inhibidor, se deberá considerar el tipo de sistema y el tipo de corrosión. Un inhibidor bien recomendado reducirá los problemas, uno mal recomendado podrá incrementar la intensidad del ataque sobre el metal o bien se incrementará el costo del tratamiento, ya que se deberá dosificar más producto para asegurar la formación de la película.

### **1.7. PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN**

El componente más importante de un recubrimiento es el aglutinante, pero para propósitos de protección contra la corrosión existen otros componentes de suma importancia: los pigmentos inhibidores 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 (óxido de plomo)
- Cromatos de zinc
- Cromato de estroncio
- Polvo de zinc metálico
- Óxidos de hierro

El principio del funcionamiento de los inhibidores es polarizar la pila de corrosión formando en la superficie misma de los electrodos de la pila causante de la corrosión, un compuesto insoluble, ó fijando una determinada película orgánica.

#### ***1.7.1 MECANISMO DE INHIBICIÓN EN PIGMENTOS***

##### **Mecanismo de Acción de los Inhibidores de Corrosión**

De acuerdo al conocimiento que se tiene en cuanto al funcionamiento de los inhibidores de corrosión, el mecanismo más aceptado es el siguiente:

a) Adsorción: Implica la formación de una película delgada monomolecular. La mayoría de los inhibidores orgánicos orientan la parte hidrofóbica de su estructura hacia el fluido (diesel, gasolina, condensado, etc.) y la parte hidrofílica hacia el metal.

El mecanismo que se lleva a cabo es el conocido como de Langmuir isotérmico.

1.- *Metal - Agua + Inhibidor → Metal - Inhibidor + Agua*

2.- *Pr odct. de corrosion + Inhibidor → Pr oduc. de corrosion - Inhibidor*

b) **Precipitación:** Esta es debida a la formación de una película visible (inhibidores catódicos)

c) **Pasivación:** Implica la formación de capas protectoras sobre la superficie del metal (que son del mismo metal)

d) **Cambio del medio para retardar la corrosión:** Implica la inyección de otros productos como secuestrantes de oxígeno, biocidas, etc

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 100Å.

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.

Un parámetro importante que distingue entre el comportamiento de cuatro tipos de pigmentos es la concentración de pigmento en volumen presente en el recubrimiento (CPV).

**Pigmentos oxidantes:** tipo cromato de zinc y cromato de estroncio; en general presentan buena adherencia pero en ambos casos, aparece ampollado a baja CPV.

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 de cromato de estroncio, son pequeñas, luego se hacen grandes y menos abundantes, cuando pasa de la CPV 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 CPV que van mejorando al acercarse a la crítica.

Los pigmentos pasivantes no oxidantes, tipo fosfato de zinc, presentan comportamiento distinto según la morfología y tamaño de las partículas.

Si estas son grandes pueden presentar un comportamiento sólo ligeramente mejor que los pigmentos inertes, pero si las partículas son pequeñas y de configuración adecuada, presentan pocas ampollas, buena adherencia y poco o nada de óxido.

Los nuevos compuestos anticorrosivos 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.

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 contienen agua de cristalización o son sólidos hidratados que no se sabe 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 se llama volumen libre.

Este volumen libre depende de la temperatura de la película que es variable, y del grado de reticulación del revestimiento.

### **1.7.2. FORMAS DE SELECCIÓN DE UN INHIBIDOR DE CORROSIÓN**

En cuanto a la selección de un tratamiento con inhibidores de corrosión se pueden plantear las siguientes condiciones:

- Reemplazo de partes del sistema y programa de mantenimiento.
- Disponibilidad de los materiales y mano de obra
- Costo del programa de control de la corrosión.
- Pérdidas por fallas y tiempos de paro
- Costo del inventario y almacenamiento

Si se analiza lo anterior, surge la conveniencia de seleccionar un programa de protección contra la corrosión interna y externa, que sean compatibles entre sí (recubrimientos, eliminación de los elementos corrosivos, protección catódica e inhibidores de la corrosión)

Respecto a la selección de un inhibidor existen varias técnicas las cuales son de gran ayuda y soporte para poder elegir un buen producto. Entre las pruebas con las que se cuenta se tiene:

#### **Pruebas Estáticas.**

Consiste en colocar un cupón de material (igual ó similar a la tubería ó metal en cuestión) en un matraz de un litro con el fluido. A este matraz se le inyecta el inhibidor, se tapa y se deja por un periodo de 15 a 30 días. Después de este tiempo se saca el cupón y se calcula la pérdida que tuvo por diferencia de peso

*Ventajas:* Permite seleccionar cuales son los inhibidores más apropiados para el sistema muestra corrosión generalizada y localizada.

*Desventajas:* Lo único que se estudia es el efecto del medio. Se requieren largos tiempos de exposición. Por la misma técnica, presenta efectos de erosión atípicos.

### **Prueba De Ión-Cobre.**

Esta técnica es muy rápida y es usada en el campo para evaluar y seleccionar inhibidores de corrosión basados en su eficiencia de adsorción

Otra aplicación de esta técnica es para detectar la completa circulación del inhibidor en el sistema, así como para determinar la presencia del inhibidor de corrosión en el fluido después de un periodo de tiempo

La prueba consiste en la inmersión de un cupón en el fluido en cuestión, el cual ya tiene dosificado el inhibidor, para luego ser inmerso en una solución de sulfato de cobre

El área del cupón que no está protegido por el inhibidor comenzará a corroerse electroquímicamente, desplazando al cobre de la solución

*Ventajas:* Es una prueba muy rápida y sencilla. Ofrece un buen parámetro de selección

*Desventajas:* En ocasiones esta prueba tiende a dar resultados falsos

### **Tendencia a la Emulsión.**

La gran mayoría de los fluidos producidos en el campo petrolero (aceite, agua, gas, condensados, etc.) tienen una tendencia natural a formar emulsiones cuando están expuestos a la agitación. Esta tendencia puede ser agravada cuando los fluidos son tratados con inhibidores de corrosión u otros aditivos.

Esta prueba consiste en pasar una mezcla de aceite o condensado y agua a través de un orificio de un diámetro muy pequeño a alta presión. En un cilindro graduado se observa el tiempo necesario para romper la emulsión. Si del fluido en cuestión se conoce su tendencia a formar emulsiones, se deberán de realizar dos pruebas. Una se deberá efectuar sin inhibidor, y otra con el inhibidor, comparando los tiempos. Una mayor cantidad de fluido en un menor tiempo denotará al mejor producto en cuanto a la tendencia a la emulsión se refiere.

### **Prueba de Rueda.**

La prueba de rueda es de las más usadas, proporcionando información de las condiciones dinámicas del sistema. Aquí se utilizan botellas de refresco para que resistan las presiones, se coloca el cupón con el fluido en cuestión, se burbujan gases en la solución (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc)

y las botellas se tapan con el coronador manual. Posteriormente las botellas se colocan en la rueda bajo las condiciones que sugiera el sistema (tiempo, revoluciones, temperatura, etc.)

En la prueba de rueda se prueban varios inhibidores a diferentes concentraciones; los tiempos de prueba pueden ser de 24,48 ó 72 horas.

*Ventaja:* El sistema se mantiene en circulación.

*Desventaja:* La concentración de los gases corrosivos permanezca constante.

### **Pruebas de Recirculación (LOOP).**

Este equipo es un sistema cerrado el cual consta de una serie de tubos y una bomba con la cual el fluido se mantiene recirculando. En dicho sistema se pueden colocar diferentes equipos de monitoreo para detectar mejor la corrosión, como por ejemplo: electrodos rotatorios los cuales se colocan en el Loop. A estos electrodos se les va cambiando la polaridad y se les va midiendo el potencial para los diferentes inhibidores. Este sistema puede estar desde 2 semanas a 1 mes o el tiempo que se requiera para poder seleccionar el inhibidor adecuado y optimizar la concentración adecuada.

Con base en las pruebas anteriores se tiene que observar el comportamiento del inhibidor en el sistema. Si logra superar el 80% de protección, es probable que el producto probado sea adecuado.





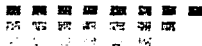
## CAPITULO II

### OBJETIVOS

I. Seleccionar de entre tres pigmentos inhibidores, el que presente el *mejor desempeño* mediante pruebas electroquímicas en solución acuosa

II. Proponer la validación de estas técnicas para seleccionar pigmentos inhibidores a nivel industrial.

III. Definir en éste trabajo una propuesta novedosa para evaluar *en solución acuosa* la acción protectora de dichos pigmentos inhibidores y tener una nueva referencia para su elección.



# *CAPITULO III*

*DESARROLLO  
EXPERIMENTAL.*

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y DE LOS REACTIVOS.

Para llevar a cabo las mediciones que determinen la velocidad de corrosión, para los tres tipos de pigmentos inhibidores presentados en este trabajo se requiere de varios elementos fundamentales, tales como un electrolito (solución al 5% en peso de cloruros), un equipo capaz de aplicar sobrepotenciales y realizar las gráficas necesarias; además de una celda de corrosión, la cual constó de tres electrodos, uno de trabajo (el que se corroe), uno de referencia (calomelanos) y el auxiliar.

##### **3.1.1 EQUIPO**

El *ACM Autotafel*<sup>™</sup> consta de un procesador, con tres entradas y sus cables correspondientes a cada electrodo

El Autotafel contiene un potencióstato, para obtener una conexión directa con celdas electroquímicas.

La obtención de los datos proporcionados por el equipo, se almacenan en un sistema de cómputo con ambiente Windows. Para obtener resultados de mayor calidad se utilizó una terminal (computadora) en donde se instaló el Autotafel con las siguientes características:

1. Un procesador 386 20 MHZ, o uno mejor.
2. Tarjeta de video VGA,
3. 4 MB de memoria RAM,
4. Disco duro de por lo menos 80 MB
5. Versión 3.0 de Windows ó una superior.
6. Versión de MS-DOS 3.1 ó superior



Fig. III. 1

*Representación del equipo de autotafel instalado en una PC*

Se contó además con un potencióstato galvanostato modelo vimar (PG-2EV) de donde se tomarán lecturas de potencial y corriente.

### **3.1.2 CELDA ELECTROQUIMICA**

Para determinar la velocidad de corrosión fue necesario utilizar una celda electroquímica, en la cual se llevaron a cabo las determinaciones de las pendientes de Tafel y las medidas de la resistencia a la polarización.

La celda electroquímica empleada en este trabajo fue montada en un vaso precipitados (KIMAX) de 250 ml con un tapón de hule horadado con tres perforaciones para cada uno de los electrodos empleados.

La celda electroquímica empleada se muestra en la figura (III.2):

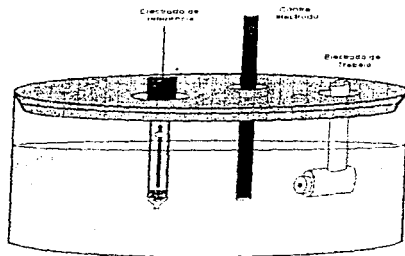


Fig. III.2

Representación esquemática de la celda electroquímica

### 3.1.3 MATERIALES Y REACTIVOS.

#### ELECTRODOS

##### 3.1.3.1 Electrodo de trabajo: Electrodo de acero al carbón 1018

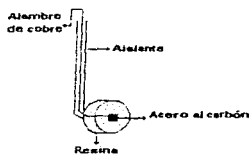


Fig. III.2

Electrodo de acero al carbón (electrodo de trabajo)

### 3.1.2.2 Electrodo de referencia: Electrodo de calomel saturado [ $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$ ].

El término "saturado" se refiere a la concentración de cloruro de potasio, a 25°C. En la figura (III.3) se muestra un electrodo de calomelanos ESC comercial y con el cual se llevaron a cabo mediciones de potencial.

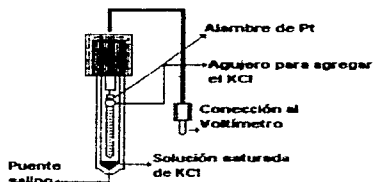


Fig III. 4

*Representación de un electrodo de calomelanos*

### 3.1.2.3 Electrodo auxiliar: Electrodo de grafito

#### REACTIVOS

1. Cloruro de sodio (grado técnico)
2. Cloruro de potasio (Baker Analyzed, 99.9%)
3. Ácido clorhídrico concentrado (Baker Analyzed)
4. Hexametilentetramina
5. Acetona (Baker Analyzed, 99.5%)

**INHIBIDORES****1. Halox® (SZP-391)**

Es un pigmento inhibidor de color blanco, no refractante, que se emplea en sistemas de protección en recubrimientos. Es genéricamente identificado como fosfosilicato de estroncio, calcio y zinc; se incluye dentro de los inhibidores "no tóxicos", ya que en su manufactura no se utilizan compuestos como lo son el cromo (hexavalente) y el plomo.

Se recomienda para usarse en una gran variedad de sistemas de resinas. El HALOX® (SZP-391) es igual de efectivo en resinas del tipo alquidalídico, como epóxicos, latex.

El fino tamaño de partícula y su baja absorción al aceite, hace que el HALOX® (SZP-391) sea un pigmento que se utilice en aplicaciones de películas delgadas (<1mil); y en sistemas donde un alto grado de brillo es deseado sin descuidar su alta resistencia a la corrosión.

**PROPIEDADES FÍSICAS**

<i>Color</i>	<i>Blanco</i>
pH	7.0
<b>Absorción en aceite (#/100#)</b>	<b>25.0</b>
<b>Absorción en agua (#/100#)</b>	<b>31.0</b>
<b>Humedad</b>	<b>1.0%</b>
<b>Gravedad específica</b>	<b>3.01</b>
<b>Peso por galón</b>	<b>25.1</b>
<b>Tamaño del tipo de partícula</b>	<b>2.0</b>
<b>Índice de refracción</b>	<b>1.6</b>



## 2. SHIELDEX™ (AC-5)

El SHIELDEX (AC-5) es un pigmento anticorrosivo no tóxico. Es fácilmente dispersable, con un alto desempeño como pigmento anticorrosivo, principalmente usado en:

- Pinturas base agua
- Industrias de recubrimientos en general
- Protección y mantenimiento en aplicaciones de recubrimientos
- Pinturas automotivas.

### PROPIEDADES FÍSICAS

<b>Tamaño de partícula (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>3.8-5.2</b>
<b>pH (10% suspensión acuosa)</b>	<b>8.8-9.8</b>
<b>Adsorción en aceite (g/100g)</b>	<b>60</b>
<b>Contenido de calcio (base seca)</b>	<b>6%</b>
<b>Humedad (160°C)</b>	<b>3%</b>
<b>Densidad (g/ml)</b>	<b>1.8</b>

## 3. BUTROL-23™

El BUTROL-23™ está basado en un pigmento efectivo de metaborato de bario, que ha sido modificado para proveer un funcionamiento superior que el de aquellos pigmentos basados en el cromo y el plomo, con la ventaja de no acarrear problemas toxicológicos como lo tendría si se emplearan pigmentos a base de cromo y plomo.

Las bajas concentraciones que requiere el uso del BUTROL-23 para proporcionar una efectiva protección a la corrosión, generalmente se traduce como un bajo costo para un alto desempeño contra la corrosión.

El BUTROL-23 es un inhibidor a la corrosión nuevo y efectivo que puede ser empleado tanto en recubrimientos base agua como para aquellos recubrimientos base aceite.

#### PROPIEDADES FÍSICAS

<i>Apariencia</i>	<i>Poivo blanco</i>
<b>Densidad (g/ml)</b>	<b>3.25-3.35</b>
<b>Peso por galón (lb)</b>	<b>27.5</b>
<b>Absorción en aceite</b>	<b>23</b>
<b>Volumen por kilogramo (ml)</b>	<b>298</b>
<b>Solubilidad en agua (20°C)</b>	<b>0.4%</b>
<b>pH de solución saturada (20°C)</b>	<b>9.7-10.2</b>

## 2 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1 PÉRDIDA DE PESO

#### RINCIPIO

Uno de los factores que más ha contribuido al extenso uso de los métodos gravimétricos para la evaluación cuantitativa de la corrosión es la disponibilidad general, en la mayoría de los laboratorios, de aparatos apropiados a este fin.

La determinación de pérdida de peso resulta a veces muy conveniente cuando se trata de medir la corrosión general y superficial.

**Materiales:**

16 frascos de capacidad no mayor de 250ml.

48 muestras de acero al carbón 1018 de aproximadamente 2.25cm<sup>2</sup>.

Hilo nylon para sostener las muestras.

**Equipo:**

Un desecador.

Balanza analítica (precisión de 0.1mg).

Pinzas para manipular las muestras.

**Variables que se desean controlar:**

Peso de la muestra

Tiempo de inmersión (7,14,21,28 días)

**Procedimiento:**

- Preparación de las muestras: Se toma una placa del material en cuestión (acero al carbón 1018), se marca para obtener placas de 2.25cm<sup>2</sup>, las cuales serán cortadas por medio de una sierra eléctrica, una vez cortadas las 48 piezas de 2.25cm<sup>2</sup> se perforan con una broca en la parte superior de estas con la finalidad de sujetarlas con el hilo nylon.

-Limpieza inicial: Para que un ensayo de pérdida de peso sea correcto, la pieza sujeta debe estar perfectamente seca, sin grasa y sin óxidos poco adherentes. Todas las muestras se liján con papel lija (No. 240) en contacto con agua después de haber sido desengrasadas, además de adicionar acetona para remover toda la humedad presente.

-Inmersión: Se preparan volúmenes iguales de una solución al 5% en peso de cloruros (preparada con el cloruro de sodio, grado técnico) en cuatro distintos recipientes de 200ml, cada recipiente será para adicionar uno de los tres pigmentos a evaluar y un cuarto será únicamente para la solución salina que servirá como testigo para comparar los resultados con los otros tres

Estas pruebas se efectuarán por triplicado para cada inhibidor en un periodo de 7, 14, 21 y 28 días con la finalidad de observar la pérdida de peso que sufrirá el acero en cada uno de los cuatro medios y poder determinar cual de los tres pigmentos presenta el mejor desempeño a los ataques corrosivos

-Pesada: Al transcurrir cada uno de los plazos determinados para esta prueba, (7, 14, 21, 28 días respectivamente) se sacan de la inmersión las tres placas de cada inhibidor, se decapan para remover el óxido formado, con una solución decapante que consiste de una mezcla de ácido clorhídrico con hexametiltetramina (que sirve de inhibidor de la reacción entre el metal y el ácido) durante diez minutos se enjuagan con abundante agua y se secan con una pequeña adición de acetona para remover la grasa y humedad presente

Una vez decapadas las placas de acero y secas se llevan a la balanza analítica para efectuar la pesada de cada una por triplicado. Se registran los valores de cada una de las pesadas y se comparan con los valores de las pesadas que se obtuvieron antes de la inmersión de las placas, con la finalidad de comparar la pérdida de peso que sufrió una determinada placa en el lapso de tiempo prefijado

Se recomienda que al pesar las placas, para conocer su peso inicial (antes de la inmersión) se marquen, con la finalidad de reconocerlas al final de la inmersión y poder compararla con su peso inicial.

Otra recomendación importante es manipular las placas durante la pesada con las pinzas ya que si se emplean los dedos se corre el riesgo de llenar las placas con grasa o humedad de los dedos y afectar de manera considerable el peso real de dicha placa, que en algún momento pueda interferir con la confiabilidad de los resultados

-Resultados Una vez que se determino el peso de cada una de las placas en los diferentes medios en solución acuosa para cada inhibidor se calcula la diferencia entre el peso inicial y el final con el objeto de conocer la pérdida de peso del experimento, para después poder calcular la velocidad de corrosión que sufrió el acero sumergido en cada medio con la siguiente ecuación:

$$\text{Penetración tiempo} = \frac{\Delta W}{\rho \cdot \text{Area}} \quad \text{donde } \rho = \text{densidad del metal}$$

$\Delta W$  = Pérdida de peso

### 3.2.2 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

#### PRINCIPIO

La extrapolación de las rectas de Tafel, anódica y catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$  en el potencial de corrosión,  $E=E_{corr}$ .

Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o no estacionario, en condiciones galvanostáticas ó potensioestáticas, polarizando el electrodo hasta potenciales  $\eta \gg RT/F$

**Materiales****-Electrodos.**

- Electrodo de trabajo Acero al carbon (1018) montado resina epóxica en una superficie de  $1\ 327\text{cm}^2$
- Electrodo auxiliar: Electrodo de grafito
- Electrodo de referencia: Electrodo de calomelanos saturado de KCl
- Celda: Celda de corrosión de tres bocas montada en un vaso de precipitados de 250ml con tapón horadado, para cada electrodo
- Solución: Solución salina al 5% en peso de cloruros (medio corrosivo).

**Equipo**

- ACM Autotafel<sup>®</sup>

**Variables que se desean controlar**

- Potencial del electrodo vs electrodo de referencia
- Corriente que circula a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

**Procedimiento**

- Preparación de los materiales. El electrodo de trabajo se lija en su superficie con papel lija num. 600 antes de introducirlo en la solución.

Se debe considerar en el electrodo de referencia (calomelanos) que esté completamente saturado con KCl y contenga la suficiente cantidad de agua.

- Solución: Se agrega aproximadamente 200ml de solución salina (5% en peso de cloruros) al vaso de precipitado, que servirá de celda electroquímica (como se muestra en la figura III.2).

Se realizaron ensayos para cada inhibidor, agregando estos a saturación en la solución salina y una solución testigo que sirvió de referencia ó punto de comparación para observar el comportamiento en esta técnica de los tres diferentes pigmentos.

- Condiciones de operación: Una vez montada la celda electroquímica se conecta al equipo ACM Autotafel<sup>SM</sup>, cuidando que las entradas para cada electrodo coincidan con el correcto. Se conecta el equipo ACM Autotafel<sup>SM</sup> en la computadora como se muestra en la figura (III 1) y se enciende el equipo ( este deberá emitir un sonido que corrobore que el equipo esta bien conectado).

Se lee el potencial de reposo tantas veces como sea necesario con el objeto de observar el momento en que éste permanezca constante. antes de correr las pruebas. el potencial de reposo se considerará constante cuando la variación entre una lectura y otra no sea mayor de 3mV.

En este momento se fija un barrido que va de -300mV catódicos a 300mV anódicos con respecto al potencial de reposo, a una velocidad de 60mV/min, para tener un tiempo total de prueba de 10 min. Ya fijados estos valores se da el nombre al archivo que va a recuperar la computadora en un disco de 3<sup>1/2"</sup> y se coloca el cursor en la ventana de "RUN" para dar inicio a las pruebas.

Este procedimiento se realiza para la solución testigo como para cada uno de los tres pigmentos en la solución salina a saturación.

- Resultados. Una vez que las pruebas finalizaron (después de 10 min de iniciadas las lecturas), se coloca el cursor en la ventana de "ANALYSIS" para obtener los valores de las pendientes de Tafel, así como los diagramas correspondientes y los valores de la velocidad de corrosión.

### 3.2.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

#### PRINCIPIO

Se aplica un pequeño voltaje ( $\Delta E = 20\text{mV}$ ) a un metal que se corroe, se produce un desequilibrio eléctrico que se traduce en una corriente eléctrica medible, a partir de cuyo valor se estima la velocidad de corrosión como un factor máximo de error de 2, derivado de la imprecisión con que se conoce la constante  $B$ , cuando no se puede determinar experimentalmente

#### Material

-Electrodos

--Electrodo de trabajo: Acero al carbono (1018) montado resina epoxi en una superficie de  $1.327\text{cm}^2$

-- Electrodo auxiliar: Electrodo de grafito

-- Electrodo de referencia: Electrodo de calomelanos saturado de KCl

-- Celda: Celda de corrosión de tres bocas montada en un vaso de precipitados de 250ml con tapon horadado, para cada electrodo.

-- Solución: Solución salina al 5% en peso de cloruros (medio corrosivo).

#### Equipo

Potenciostato - Galvanostato VIMAR modelo PG-2EV

#### Variables que se desean controlar

- Potencial del electrodo vs. electrodo de referencia.

- Corriente que circula a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.



**Procedimiento**

Al igual que en la técnica de extrapolación de Tafel se monta la celda electroquímica como se muestra en la figura (III 2) para cada una de los tres pigmentos en la solución salina (5% en peso de cloruros) , a saturación , y para la solución testigo

Se conectan cada uno de los electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) a los cables del potencióstato indicados para cada uno de estos, y se efectúa la lectura del potencial de reposo para cada uno de los cuatro sistemas ( tres inhibidores y la solución testigo) por separado

Una vez que el potencial de reposo se ha mantenido constante, se efectúa un barrido que va de -20mV catódicos a 20mV anódicos, con respecto al potencial de reposo (potencial de corrosión) y se acciona el aparato a funcionar como potencióstato, para tomar la lectura de corriente correspondiente a ambos

potenciales (anódico y catódico) en un lapso de 30 seg

El tiempo aproximado para estas pruebas es de 2 min

-Resultados. De cada prueba se obtendrán datos de potencial catódico, anódico y de reposo, así como sus respectivos valores de corrientes (anódica y catódica).

Con estos valores se reportarán gráficas de E vs. I para obtener de ellas la pendiente ( $\Delta E/\Delta I$ ), que representará la resistencia del medio a polarizarse (RP).



# *CAPITULO IV*

*RESULTADOS*

*Y*

*ANALISIS DE RESULTADOS*



---

**ANÁLISIS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES**

En este capítulo se muestran los análisis y los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas (extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización) así como del método gravimétrico (pérdida de peso) realizadas anteriormente para determinar la velocidad de corrosión de cada inhibidor y la solución testigo y así encontrar varios parámetros para determinar el mejor comportamiento inhibidor

En las gráficas 1-5 se encuentran representados los resultados de pérdida de peso que sufrió el acero al carbón inmerso en una solución salina, para cada uno de los pigmentos anticorrosivos empleados.

En las gráficas 6-9 se representan los resultados que se obtuvieron en las pruebas de extrapolación de Tafel para un acero al carbón inmerso en una solución salina en cada uno de los tres pigmentos inhibidores.

Las gráficas 10-17 muestran los resultados de las pruebas realizadas en lo referente a la resistencia a la polarización para cada pigmento inhibidor y la solución testigo.

## CAPITULO IV

### ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### **4.1 ENSAYO GRAVIMÉTRICO**

Después de que se mantuvieron las muestras de acero al carbón (1018) en inmersión durante el tiempo total de exposición (28 días), el ensayo de pérdida de peso ha reportado los siguientes resultados:

#### ***4.1.1 RESULTADOS DE PÉRDIDA DE PESO EN UN ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA (TESTIGO).***

Es de suma importancia hacer notar que la pérdida de peso del acero al carbón en función del tiempo tiende a aumentar, a medida que se incrementa la velocidad de corrosión.(gráfica 1)

En esta gráfica se ve que la tendencia que sigue la velocidad de corrosión es de aumentar de manera lineal al cabo de los primeros 28 días de exposición, sin embargo, no se podría asegurar que dicho comportamiento continuará de la misma manera si se prolongara el tiempo de inmersión, ya que posiblemente en algún momento de la experimentación el metal consiga pasivarse creando una película formada por el mismo que le permita soportar el ataque corrosivo y ocasionen un nivel estacionario en la velocidad de corrosión, pero esto sólo podría observarse (hipotéticamente) si se ampliara el tiempo de inmersión de las placas de acero en la solución corrosiva.

Durante el tiempo que duró esta prueba (28 días) se observaron los siguientes eventos. En los primeros siete días de exposición el acero alcanzó una velocidad de corrosión de 6.5738 mpy y al final de la experimentación, es decir, una vez transcurridos los veintiocho días el valor que alcanzó la velocidad de corrosión fue de 20.002 mpy casi el triple del valor observado en la primer semana de experimentación, esto permite proponer que la velocidad de corrosión del acero al carbón (1018) aumenta con una tendencia lineal a medida que transcurren los días.

Este aumento en la velocidad de corrosión ocasionará un incremento en el valor de la cantidad de material disuelto, traducido como pérdida de peso como consecuencia de la formación de óxidos de hierro solubles o que precipiten en la solución corrosiva.

#### **4.1.2 RESULTADOS DE PÉRDIDA DE PESO DE UN ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON HALOX<sup>®</sup>**

El comportamiento que presenta el acero en HALOX<sup>®</sup> (gráfica 2), comienza a diferir de una manera importante con respecto al comportamiento del acero en la solución testigo mostrando una menor tendencia de aumentar la velocidad de corrosión en función del tiempo, después aparece una zona en la que el valor de la velocidad de corrosión entra en régimen estacionario, es decir después del día 21 el efecto del inhibidor ocasiona que el fenómeno de corrosión ceda produciendo que el valor de la velocidad de corrosión permanezca alrededor de los 8.65 mpy del día 21 al día 28.

Es importante enfatizar que el valor que adquirió la velocidad de corrosión en los primeros siete días fue de 5.030 mpy, 1.543 mpy menos de lo que había alcanzado el acero sin el HALOX<sup>®</sup>, lo que habla de una disminución importante de la velocidad de corrosión durante la primer semana de experimentación (aproximadamente del 25%).

Al cabo de 28 días el acero en HALOX<sup>®</sup> llegó a un valor de 11.4 mpy, casi la mitad del valor reportado para el mismo acero en la solución testigo, mostrando sin lugar a dudas que este inhibidor resulta muy conveniente hablando en términos de la reducción del ataque corrosivo

#### **4.1.3 RESULTADOS DE PÉRDIDA DE PESO DE UN ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON SHIELDEX™**

Aunque el valor observado para los primeros siete días de la velocidad de corrosión de un acero al carbón (1018) con SHIELDEX™, (gráfica 3), es de 4 238 mpy, comparado con el valor de la solución testigo y el del HALOX<sup>®</sup>, la tendencia mostrada es de aumentar la corrosión a medida que transcurre el tiempo

En la gráfica 3 el SHIELDEX™ no muestra una zona en la que la velocidad de corrosión disminuya o permanezca constante como fue mostrada por el HALOX<sup>®</sup>; en cambio el SHIELDEX™ parece mostrar que la velocidad de corrosión cada vez será mayor a medida que avanza el experimento

No obstante que el valor de la velocidad de corrosión del acero en SHIELDEX™ al cabo de 28 días fue de 11 724 mpy, muy parecido al que mostró el HALOX<sup>®</sup> (11 400 mpy) no había de un pigmento que mantenga a la corrosión cerca de este valor, sino todo lo contrario, parece que al cabo de un tiempo mayor de 28 días la velocidad de corrosión alcanzará un valor mucho mayor que lo que se observara en un acero con HALOX<sup>®</sup>

#### 4.1.4 RESULTADOS DE PÉRDIDA DE PESO DE UN ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON BUTROL-23

No es posible asegurar que este pigmento anticorrosivo presente un buen comportamiento a los ataques corrosivos, ya que de acuerdo a su desempeño (gráfica 4) su tendencia es prácticamente igual a la de la solución testigo, eso indica que este medio está funcionando como lo haría una solución sin inhibidor.

Comparando el BUTROL-23 con el HALOX<sup>®</sup> y el SHIELD<sup>™</sup> vemos que el BUTROL-23 no presenta zonas de pasivación como lo mostró el HALOX<sup>®</sup> y si presenta una tendencia a aumentar la velocidad de corrosión como lo presenta el SHIELD<sup>™</sup>, solo que el acero en BUTROL-23 alcanzó al día 28 un valor de 18.100 mpy, casi 7 mpy más que el máximo valor alcanzado en el mismo lapso de tiempo para el acero con SHIELD<sup>™</sup>.

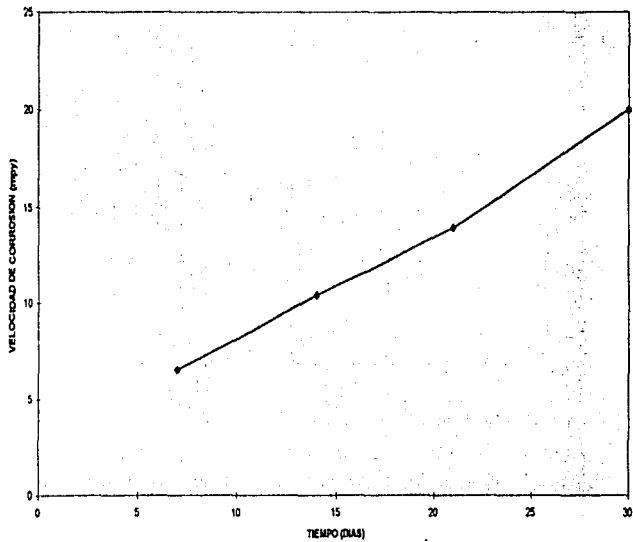
Resultará mas conveniente para fines prácticos enumerar en la tabla IV.1 los valores de la velocidad de corrosión para cada inhibidor y la solución testigo, para más adelante poder elegir más fácilmente el mejor comportamiento inhibidor.

Tabla IV.1

MEDIO	VELOCIDAD DE CORROSIÓN DESPUÉS DE 28 DÍAS DE INMERSIÓN (mpy)
Solución testigo	20.002
Halox	11.400
Shieldex	11.724
Butrol-23	18.100

Gráfica 1

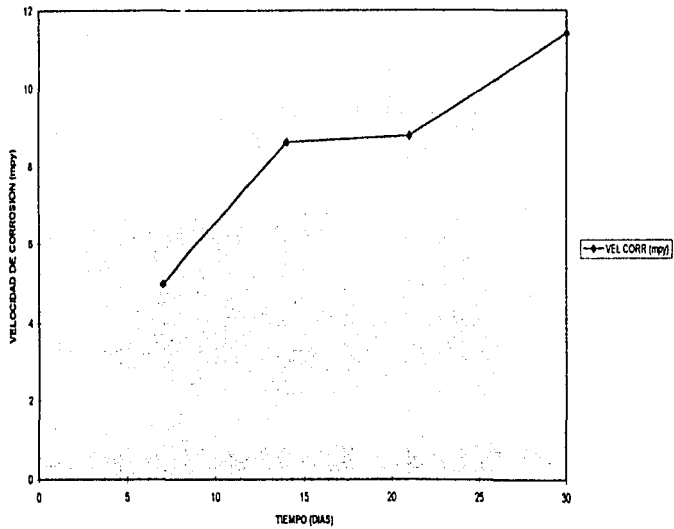
VELOCIDAD DE CORROSION PARA UN ACERO AL CARBON EN UNA SOLUCION AL 5% EN PESO DE CLORUROS





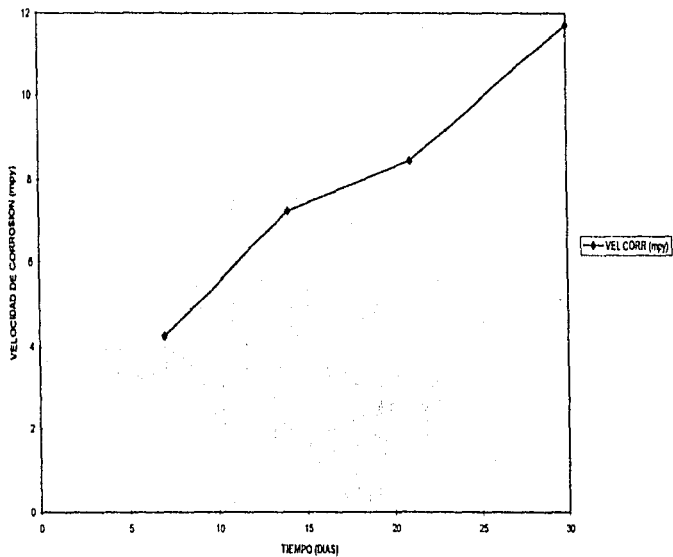
Gráfica 2

VELOCIDAD DE CORROSION DE UN ACERO AL CARBON EN UNA SOLUCION AL 5% EN PESO DE CLORUROS CON HALOX

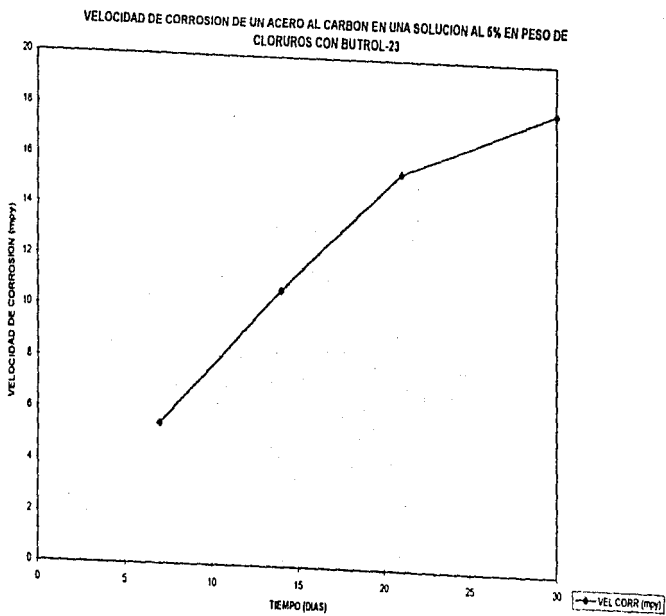


Gráfica 3

VELOCIDAD DE CORROSION DE UN ACERO AL CARBON EN UNA SOLUCION AL 5% EN PESO DE CLORUROS  
CON SHIELDX

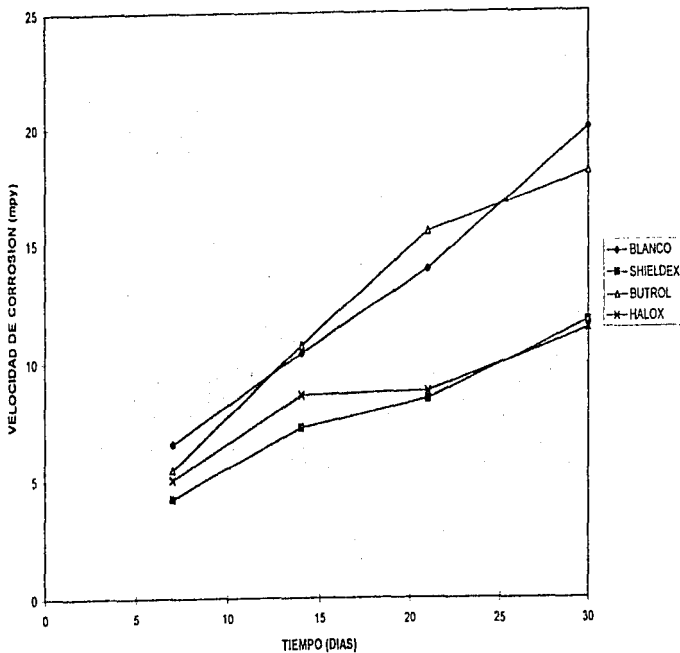


Gráfica 4



Gáfica 5

VELOCIDAD DE CORROSION PARA TRES PIGMENTOS  
INHIBIDORES Y LA SOLUCION TESTIGO EN UNA SOLUCION  
AL 5% EN PESO DE CLORUROS



#### **4.2 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL**

Otro de los métodos que se emplearon para seleccionar el mejor pigmento anticorrosivo, fue el de la extrapolación de Tafel para detectar cual de los tres pigmentos seguía más de cerca un comportamiento Tafeliano adecuado y con esto poder desarrollar técnicas computacionales que ayudaran a determinar los valores de la velocidad de corrosión del acero para cada medio

##### **4.2.1 ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA.**

Es importante señalar que el comportamiento que presenta un acero al carbón en una solución salina (gráfica 6) en la zona catódica es el característico para un acero de este tipo, aunque no es de importancia para este trabajo señalar lo que acontece en esta zona, si mencionará que aparentemente y de acuerdo a las condiciones de operación que se utilizaron en este experimento, se están llevando a cabo dos procesos deferentes en la zona catódica, que se manifiestan como un cambio en la pendiente de la gráfica

El potencial de corrosión para este sistema es de  $-650\text{mV}$  vs ECS y de ahí comienza a desarrollarse a potenciales positivos el comportamiento de la disolución del metal, fenómeno en el que se ocupará toda nuestra atención

Es importante señalar que las velocidades de barrido para estos experimentos fue de  $60\text{mV}/\text{min}$  es decir  $1\text{mV}/\text{s}$ , se hace mención de esto pues debido a esta velocidad de barrido será posible en cierto momento (cambiando este valor), ver más fácilmente procesos que se lleven a cabo tanto en la zona catódica como en la anódica. Como primera observación importante en la zona anódica, aparecen dos procesos ubicados cada uno en el lugar en donde cambia la pendiente de la curva, si se recuerda que Tafel sugiere que el comportamiento debe ser lineal y que la tangente en una línea recta siempre es la misma, cada vez que exista un cambio importante en esta se considerará que en ese momento otro proceso se está llevando a cabo.

En este caso quizá no sea tan notorio dicho cambio, sin embargo, tampoco parece ajustarse este comportamiento al de una línea recta, si la velocidad de barrido llegara a disminuir sería más fácil demostrar la presencia de dichos fenómenos y sin lugar a dudas denominar este tipo de comportamiento del acero en la solución testigo como no-Tafeliano.

#### **4.2.2 ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON HALOX<sup>SM</sup>**

Aunque la zona catódica del acero con HALOX<sup>SM</sup> muestra una tendencia muy similar a la presentada en el acero en la solución testigo (gráfica 7), el primer cambio importante aparece en el potencial de corrosión ya que éste se desplazó casi 100mV anódicos.

Por lo que respecta a la zona anódica es más fácil observar los dos procesos que ocurren dentro de la disolución del metal traducidos como el cambio en la pendiente de la curva por lo que podemos resaltar que este medio (acero al carbón con HALOX<sup>SM</sup>) tampoco presenta un comportamiento sugerido por Tafel y así poder evaluar las velocidades de corrosión.

El cambio del potencial de corrosión del acero en HALOX<sup>SM</sup> comparado con el del acero en la solución testigo puede deberse a que en el momento de iniciado el experimento el acero sufrió un ataque corrosivo más rápido que en la solución testigo, aunque después parece compensarse al no aumentar tan rápido la tendencia de la curva anódica con HALOX<sup>SM</sup> que con la de la muestra en la solución testigo.

#### **4.2.3 ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON SHIELDEX**

Al observar la gráfica 8 se observa un comportamiento idéntico al mostrado por el acero en la solución testigo.

El valor del potencial de reposo ó corrosión del acero con *SHIELDEX™* es prácticamente igual que el de la solución testigo (-660mV vs ECS para el *SHIELDEX™*) y las tendencias de la zona anódica resultan por demás parecidas, aunque la tendencia de la curva del acero en *SHIELDEX™* parece amortiguarse un poco al rededor de los -580mV vs ECS para después llegar casi al mismo valor final que el reportado por el acero en la solución testigo de -320mV.

Este comportamiento mostrado en el acero en *SHIELDEX™* indica que funcionaría prácticamente igual que un acero inmerso en una solución salina sin inhibidor, por tanto representa un comportamiento "pobre" en esta prueba, además de mostrar un comportamiento no-Tafeliano ocasionado por la aparición también de dos procesos distintos en la zona anódica, por lo que no es recomendable calcular velocidades de corrosión por este método.

#### **4.2.4. ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON BUTROL-23**

En este caso el BUTROL-23 presenta también al igual que el *HALOX™* un valor de potencial desplazado anódicamente, (gráfica 9), solo que el BUTROL-23 se encuentra únicamente 20mV anódicos por arriba del potencial de corrosión del acero en la solución testigo.

Importante es señalar que el BUTROL-23 es el único que presenta con mayor claridad la presencia de dos fenómenos en la zona anódica, además de mostrar alrededor de los -600mV vs ECS y los -450mV vs ECS una zona de comportamiento prácticamente lineal, lo que lleva a comprobar que es el único de los inhibidores aquí mencionados en presentar comportamiento Tafeliano, registrado en el rango de potenciales arriba descrito.

Este fenómeno parece romperse arriba de los  $-400\text{mV}$  vs ECS para dar lugar a otro proceso que no se mencionará en este trabajo, por tratarse de desarrollar sólo el tema correspondiente al fenómeno de inhibición a la corrosión presentado por estos tres pigmentos.

Por presentar el BUTROL-23 un comportamiento Tafeliano es posible evaluar mediante métodos computacionales, más específicamente con el uso del ACM Autotafel<sup>®</sup>, la velocidad de corrosión (en mpy) de este sistema con mayor confiabilidad que en los casos anteriores por no mostrar aquellos un comportamiento Tafeliano; sin embargo, se intentó calcular las velocidades de corrosión para cada sistema, con la reserva de que en la solución testigo como para el HALOX<sup>®</sup> y el SHIELDEX<sup>TM</sup> los resultados obtenidos por el ACM Autotafel<sup>®</sup>, deberán ser poco confiables.

Los valores de la velocidad de corrosión para cada pigmento y la solución salina se encuentran en la tabla IV.2, con la finalidad de poder seleccionar al que presente el mejor comportamiento según el método de extrapolación de Tafel.

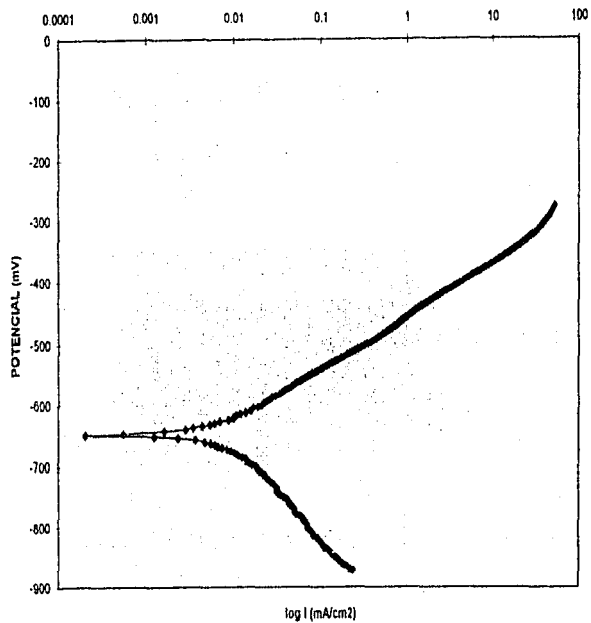
Tabla IV.2

<b>MEDIO</b>	<b>VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)</b>
<b>Solución testigo</b>	<b>2.60</b>
<b>HALOX<sup>®</sup></b>	<b>1.97</b>
<b>SHIELDEX<sup>TM</sup></b>	<b>2.38</b>
<b>Butrol-23</b>	<b>1.02</b>



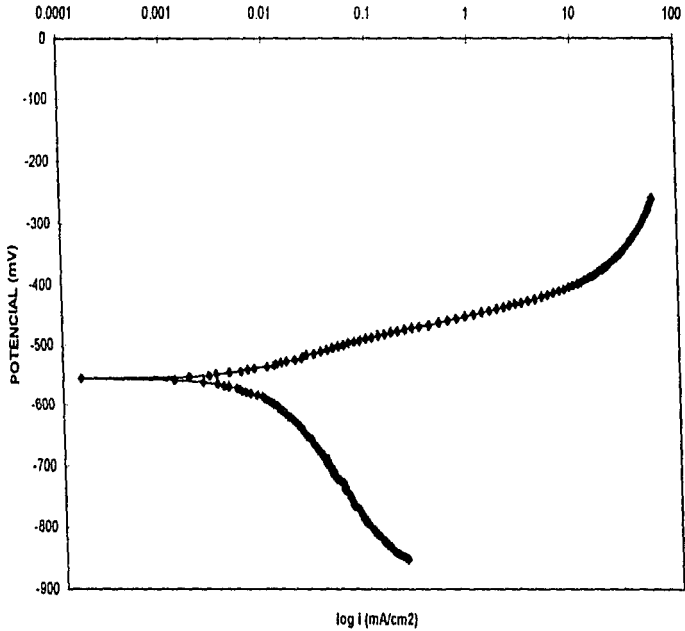
Gráfica 6

GRAFICA DE TAFEL PARA UNA SOLUCION AL 5% EN PESO DE CLORUROS



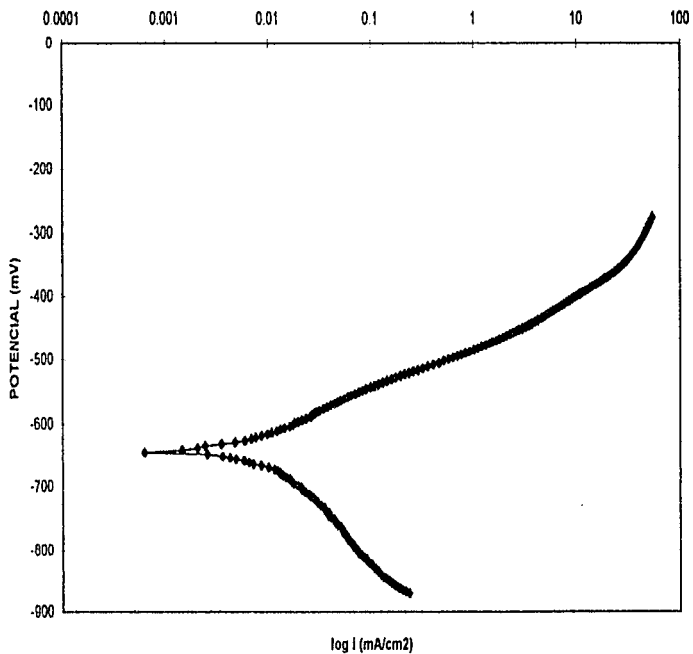
Gáfica 7

GRAFICA DE TAFEL PARA UNA SOLUCION AL 5% EN PESO DE  
CLORUROS CON HALOX



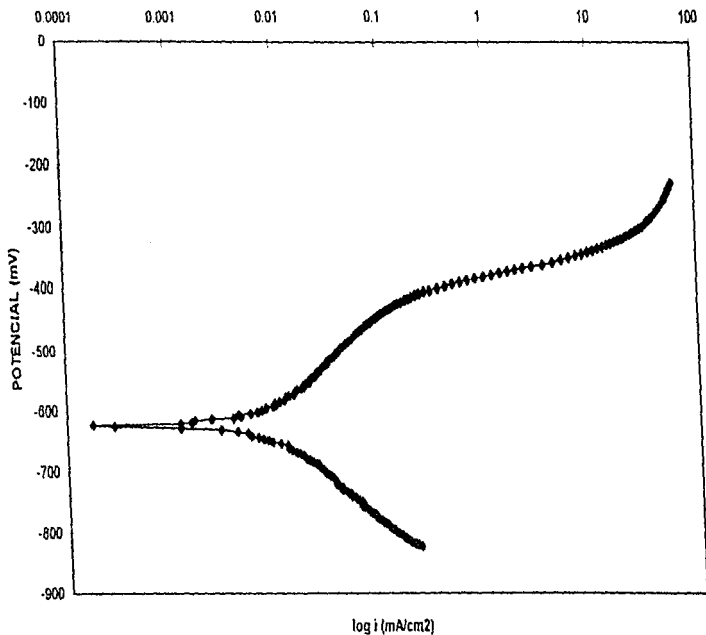
Gráfica 8

GRAFICA DE TAFEL PARA UNA SOLUCION AL 5% EN PESO DE CLORUROS CON SHIELDDEX



Gráfica 9

GRAFICA DE TAFEL PARA UNA SOLUCION AL 5% EN PESO DE CLORUROS  
CON BUTROL-23



### **4.3 MÉTODO DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN**

Este fue el último de los tres métodos empleados para seleccionar al mejor pigmento inhibidor. Se evaluaron potenciales de corrosión en función del tiempo así como las pruebas correspondientes para cada pigmento inhibidor y la solución testigo para determinar la resistencia a la polarización

Cabe mencionar que con este método no sólo se obtuvo un parámetro importante para seleccionar al mejor espécimen como lo pudiera ser únicamente la  $R_p$ , sino se consideró importante reportar también el cambio que adquirió el potencial para cada sistema en función del tiempo

#### **4.3.1 VARIACIÓN DEL POTENCIAL EN FUNCIÓN DEL TIEMPO**

##### **- ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA.**

En esta gráfica (gráfica 10) es posible observar cómo varía el potencial de corrosión de un acero al carbón inmerso en una solución salina. Todos los potenciales de reposo se midieron vs ECS.

Se observa que al día cero, el potencial de corrosión del acero fue de -540 mV para alcanzar un valor máximo al final del tiempo de inmersión de -698 mV.

Es posible predecir con la gráfica 10 que a medida que transcurre el tiempo, el potencial de corrosión disminuirá, hasta alcanzar un valor casi constante, como se muestra en el día tres comparado con el día cuatro cuyo valor es muy cercano.

**-ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON HALOX<sup>®</sup>**

Cabe resaltar sobre todo que el valor de potencial de corrosión al día cero (inicio) fue de -614 mV casi 20 mV catódicos más que el reportado por el acero en la solución testigo, lo que nos habla en primera instancia de un mayor acercamiento o potenciales negativos y por ende una inmunidad mayor del metal. Siguiendo la tendencia mostrada por el acero en el HALOX<sup>®</sup> (gráfica 11) comparada con el acero en la solución testigo, al parecer es la misma sin embargo llega un momento que el potencial de corrosión aumenta para llegar a un valor final de potencial al día 5 de -661 mV que comparado con el potencial del acero en la solución testigo (-698 mV) resulta más negativo, sin embargo el rango en el que se mueve el HALOX<sup>®</sup> resulta más estable que el que presenta el acero inmerso en la solución testigo.

**-ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON SHIELDEX<sup>™</sup>**

Nuevamente el SHIELDEX<sup>™</sup> parece no comportarse adecuadamente, si se recuerda, sufrió un mal comportamiento en la prueba de extrapolación de Tafel, en donde funcionó casi igual que el acero en la solución testigo. Aquí el SHIELDEX<sup>™</sup> parece mostrar una tendencia a aumentar el potencial de corrosión, lo cual indica que conforme transcurre el tiempo el metal pierde inmunidad al ataque corrosivo que ocasiona la solución salina (gráfica 12) No obstante, el valor de potencial de corrosión al día cero que presentó el acero en SHIELDEX<sup>™</sup> fue de -680 mV mucho más negativo que el del HALOX<sup>®</sup> (-590 mV), lo cual se traduce como un menor ataque corrosivo al inicio (día cero) de la experimentación para el SHIELDEX<sup>™</sup> en comparación con el HALOX<sup>®</sup> y la solución testigo. Sin embargo, al finalizar la prueba el valor de potencial de corrosión del SHIELDEX<sup>™</sup> fue de -636 mV un valor menos negativo que el obtenido por el HALOX<sup>®</sup> (-661 mV) y que el de la solución testigo, lo que significa que al transcurrir el tiempo el SHIELDEX ocasionará

problemas ya que el material perderá el estado de inmunidad que adquirió en un principio.

#### **-ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON BUTROL-23**

El butrol parecería (gráfica 13) tener un comportamiento muy bueno, hablando en términos de la disminución al ataque corrosivo, ya que conforme transcurre el tiempo se ve que el potencial de corrosión tiende a hacerse más negativo, indicando una mayor inmunidad del metal a los ataques corrosivos, sin embargo se ve que el potencial de corrosión del acero con BUTROL-23 al día cero es de -573 mV valor menos negativo que el de los otros tres experimentos, por tanto presenta un ataque corrosivo más grande al inicio de la prueba

Al finalizar esta prueba se ve que el BUTROL-23 alcanzó un valor de potencial de corrosión de -600 mV solamente 37 mV más catódicos que los que alcanzó al comenzar la prueba.

Esto habla de un pigmento anticorrosivo poco eficiente y que sólo trabajará adecuadamente en un rango muy corto de potencial ocasionando ataques corrosivos al metal más agresivos incluso que en la misma solución testigo.

#### **4.3.2 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN**

Se reportan valores de  $R_p$  por que no se cuenta con los valores de las pendientes de Tafel, debido al comportamiento tan diferente que presentaron los pigmentos con respecto al que propone Tafel para poder evaluar sus pendientes y sus respectivas velocidades de corrosión, es por eso que resultó más interesante presentar los valores de  $R_p$ .

#### **-ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA**

Es ampliamente conocido el hecho de que la resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, y con base en esto se interpretarán los resultados obtenidos en las pruebas de  $R_p$  para los tres pigmentos y para la solución testigo.

Es manifestada una tendencia del acero a disminuir su  $R_p$  a medida que pasa el tiempo (gráfica 14). Observamos en un inicio que se obtiene un valor de  $R_p$  para el día cero de  $2601.95 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  y al concluir el experimento se obtuvo un valor de  $1024.74 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , lo cual indica que al disminuir la  $R_p$  en un lapso de cinco días aumentará en ese mismo periodo de tiempo la velocidad de corrosión para el acero al carbón en la solución salina, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el ensayo gravimétrico.

#### -ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON HALOX<sup>®</sup>

En comparación con la gráfica del acero en la solución testigo (gráfica 14) esta nueva gráfica de acero en HALOX<sup>®</sup> (gráfica 15), muestra una irregular tendencia a aumentar el valor de  $R_p$ , lo cual representa un decremento en el valor que adquiere la velocidad de corrosión en ese medio.

Importante es indicar que el valor de  $R_p$  en el día cero fue de  $1187.47 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  más bajo que el reportado en el acero en la solución testigo ( $2601.95 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), esto significará que el HALOX<sup>®</sup> por presentar un valor menor de  $R_p$  en el día cero tendrá una velocidad de corrosión mayor que en la misma solución testigo.

No obstante este comportamiento inicial del HALOX<sup>®</sup>, al pasar el tiempo presentará una mayor tendencia a contrarrestar el ataque corrosivo disminuyendo cada vez más la velocidad de corrosión del acero conforme pasa el tiempo, ya que al día 5 el valor de  $R_p$  fue de  $2025.95 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , casi el doble del obtenido en el mismo periodo de tiempo para el acero en la solución testigo lo cual significa un 100% más efectivo el acero en HALOX<sup>®</sup> que en la solución testigo.



**-ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON SHIELDEX™**

Contrario a las pruebas anteriores, el *SHIELDEX™* parece mostrar un comportamiento de buen agente anticorrosivo en esta prueba (gráfica 16).

En la gráfica 16 el *SHIELDEX™* parece tener el comportamiento más estable de los hasta ahora analizados (mediante esta prueba), pues después del día uno parece establecer un régimen estacionario para su  $R_p$  alrededor de  $1600 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  hasta el día cuatro donde el  $R_p$  se dispara a un valor de  $2965.53 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  reafirmando con eso que puede considerarse el *SHIELDEX™* como el del mejor comportamiento hasta ahora en esta prueba ya que ha presentado el valor más grande de su  $R_p$  que como ya se mencionó ocasionará el menor ataque corrosivo de la solución al metal.

El comportamiento del *SHIELDEX™* y del *HALOX™* es muy parecido solo que el *SHIELDEX™* muestra una zona pasiva, mientras que el *HALOX™* no la presenta ya que en este se presentan ligeras variaciones en el valor de  $R_p$ , y en el *SHIELDEX™* parece que en algún momento se rompe esa película pasivante y ocasiona un aumento considerable en la  $R_p$  provocando por esto una disminución en la velocidad de corrosión del sistema.

**-ACERO AL CARBÓN EN UNA SOLUCIÓN SALINA CON BUTROL-23**

El *BUTROL-23* presenta al igual que los otros dos pigmentos una tendencia a aumentar la  $R_p$  (disminuir la velocidad de corrosión). Hablando cualitativamente, el *BUTROL-23* parece funcionar adecuadamente como también lo parecen hacer los otros dos pigmentos, por tanto es necesario realizar una comparación cuantitativa con el *HALOX™* y el *SHIELDEX™* para seleccionar la mejor opción. (gráfica 17).

Debido a esto se observa que el BUTROL-23 en el día cero presentó un valor de  $944.48 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  para Rp, mientras que el HALOX<sup>®</sup> lo obtuvo de  $1187 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  y de  $1128.19 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  determinados para el SHIELEX<sup>TM</sup> por tanto en el BUTROL-23 se encuentra un valor estimativo más grande en términos del ataque corrosivo comparado con los otros dos pigmentos al inicio de las pruebas (día cero). Al final de la inmersión se ve que el valor máximo de la Rp del acero en BUTROL-23 fue de  $1482.68 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , valor que tanto el HALOX<sup>®</sup> como el SHIELEX<sup>TM</sup> alcanzaron solamente al segundo día de experimentación lo que comprueba que el BUTROL-23 sólo producirá un pequeño efecto de inhibición en comparación con lo realizado por el HALOX<sup>®</sup> y el SHIELEX<sup>TM</sup>.

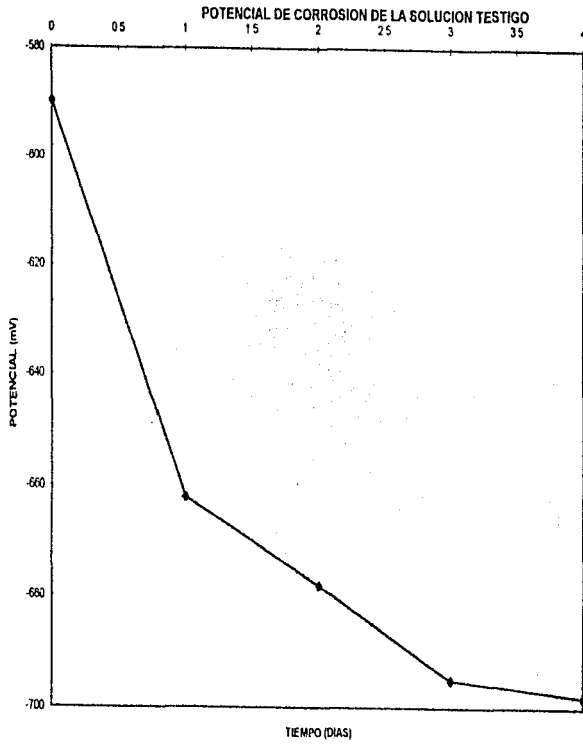
Es por eso que el BUTROL-23 resulta ser el pigmento menos recomendado en lo establecido en esta prueba, en cambio el HALOX<sup>®</sup> y SHIELEX<sup>TM</sup> presentan los mejores comportamientos a la resistencia de la polarización.

Es también importante enumerar los valores de la Rp que presentó cada pigmento anticorrosivo después de haber permanecido 5 días inmersos en una solución salina. Cabe mencionar que se reportan valores de Rp ya que ésta se relaciona de manera inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, parámetro áltamente utilizado en este trabajo para seleccionar al mejor pigmento anticorrosivo.

Tabla IV.3

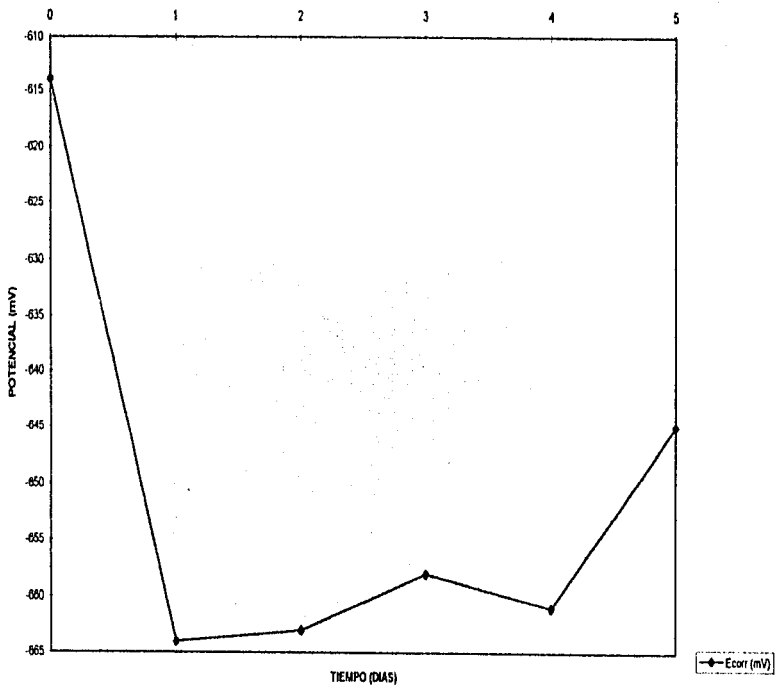
MEDIO	Rp ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
Solución testigo	1024.74
HALOX <sup>®</sup>	2025.95
SHIELEX <sup>TM</sup>	2965.53
Butrol-23	1482.69

Gráfica 10



Gráfica II

POTENCIAL DE CORROSION vs TIEMPO  
HALOX



Gráfica 12



ESTA TESIS NO DEBE  
SAIR DE LA BIBLIOTECA

FALTA PAGINA

No. 80

Gráfica 14

RESISTENCIA A LA POLARIZACION DE LA  
SOLUCION TESTIGO

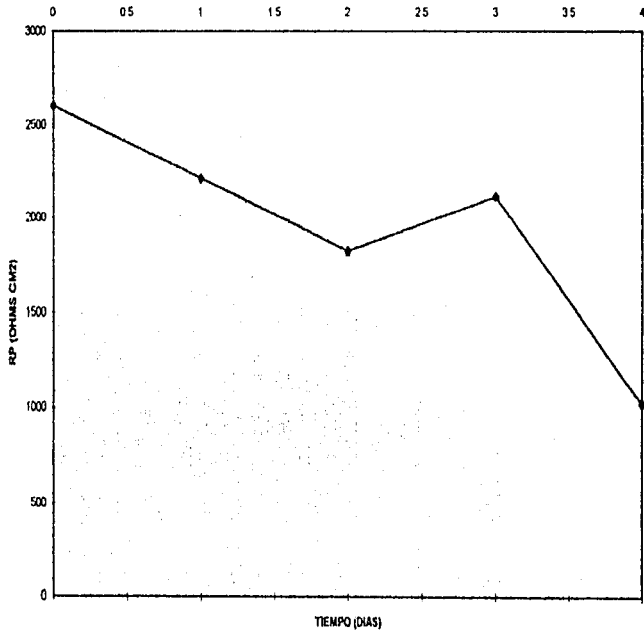
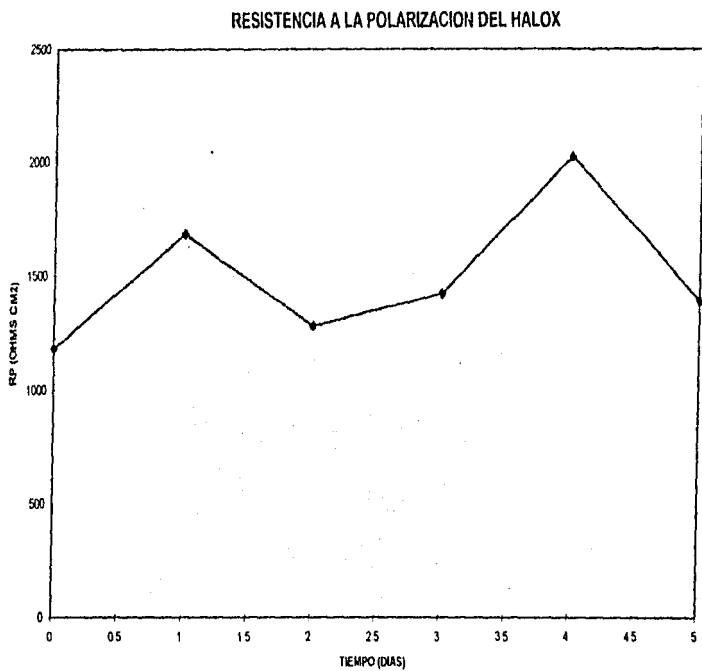


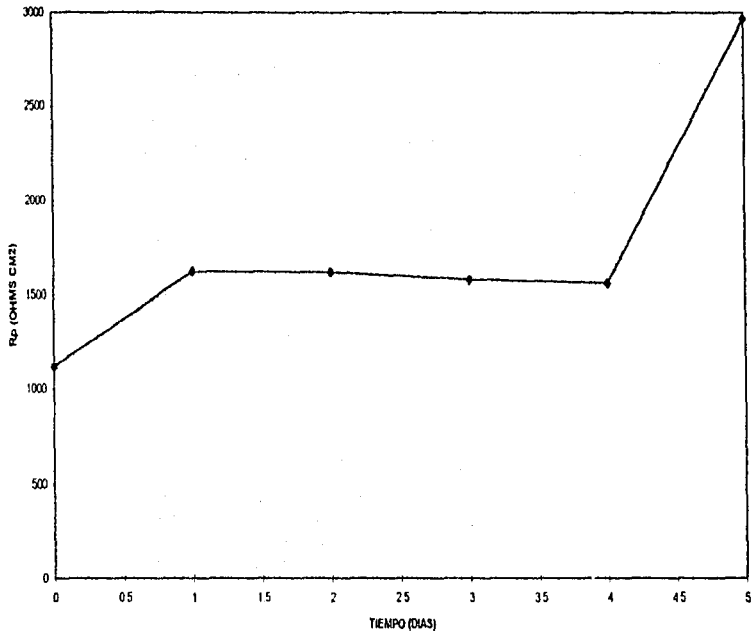
Gráfico 13



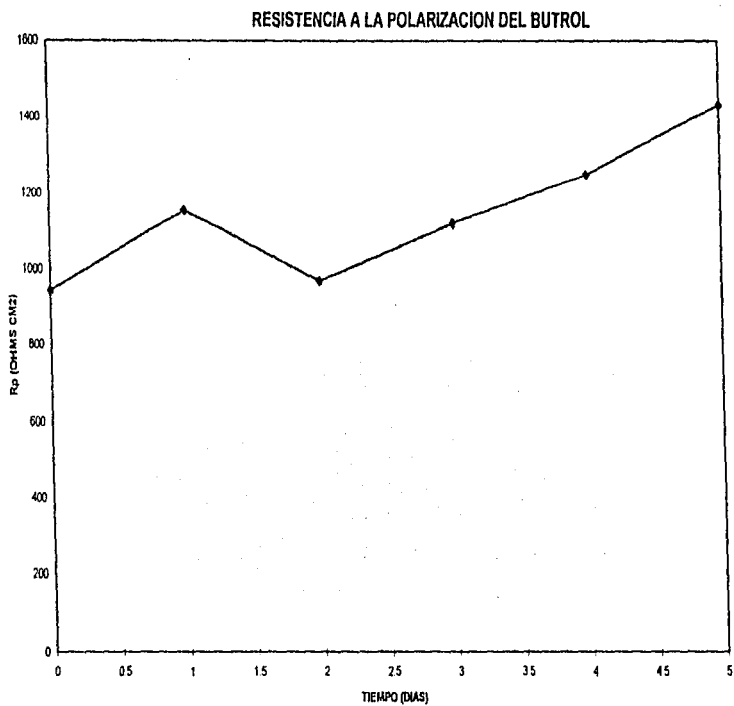


Gráfica 16

RESISTENCIA A LA POLARIZACION DEL SHIELDEX

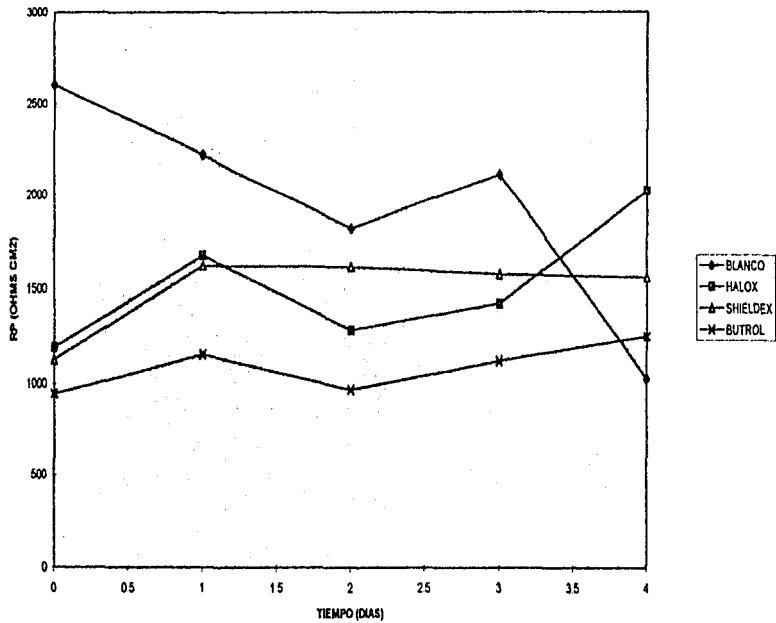


Gráfica 17



Gráfica 18

RESISTENCIA A LA POLARIZACION PARA LA SOLUCION TESTIGO Y CADA UNO DE LOS PIGMENTOS ANTICORROSIVOS EMPLEADOS



#### 4.4 MARCO GENERAL DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Después de observar el comportamiento que siguieron los pigmentos anticorrosivos empleados en las tres técnicas para determinar la velocidad de corrosión del acero inmerso en una solución salina al 5% en peso de cloruros, es posible enumerar individualmente por cada prueba el mejor desempeño obtenido y así tener una base concreta para llegar a seleccionar, de acuerdo a las características mostradas en el capítulo anterior para cada especie, el mejor pigmento inhibidor.

De la prueba de "pérdida de peso" se llegó a las siguientes conclusiones: El acero inmerso en la solución testigo fue la especie que sufrió más el ataque corrosivo seguido por el BUTROL-23 que funcionó prácticamente igual que la solución testigo.

El acero inmerso en SHIELDDEX™ obtuvo muy buenos resultados al inicio de la prueba solo que el problema fundamental aquí fue que nunca alcanzó un valor de estabilidad en la velocidad de corrosión, mientras que el HALOX<sup>®</sup> que funcionó prácticamente igual que el SHIELDDEX™ al inicio de la experimentación (prácticamente hasta el día 21), presentó después de esta fecha un valor constante de la velocidad de corrosión que muestra que al pasar del tiempo la corrosión permanecerá alrededor de este valor, por lo que se selecciona al HALOX<sup>®</sup> como el mejor en esta prueba.

Será más fácil observar en una tabla comparativa el orden elegido en función del comportamiento presentado por cada pigmento inhibidor.

<b>PÉRDIDA DE PESO</b>
1. HALOX <sup>®</sup>
2. SHIELDEX
3. BUTROL-23

En la prueba de extrapolación de Tafel no fue tan sencilla la elección, ya que dos de los tres pigmentos utilizados no siguieron un comportamiento Tafeliano y por ende no se recomienda el cálculo de las pendientes de Tafel y de la velocidad de corrosión: sin embargo se efectuaron dichos cálculos para desarrollar una tabla que sirva para enumerar el mejor comportamiento inhibidor, con la reserva del comportamiento no Tafeliano que mostraron tanto el HALOX<sup>®</sup> como el SHIELDEX<sup>TM</sup>.

<b>EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL</b>
1. BUTROL-23
2. HALOX <sup>®</sup>
3. SHIELDEX <sup>TM</sup>

Es importante mencionar que el método utilizado para encontrar un parámetro más de evaluación en la velocidad de corrosión como lo fue el del potencial de corrosión en función del tiempo no es lo suficientemente contundente para evaluar la acción protectora de un pigmento inhibidor, de cualquier forma se enumeran a continuación de manera jerárquica cada uno de los tres pigmentos utilizados.

<b>POTENCIAL DE CORROSIÓN</b>
1. HALOX <sup>®</sup>
2. SHIELDEX <sup>TM</sup>
3. BUTROL-23

En la última prueba experimental (resistencia a la polarización) son tanto el SHIELDEX™ como el HALOX<sup>®</sup> los que presentan el mejor comportamiento, ambos demuestran desarrollar valores de Rp cada vez mayores (que implica la disminución en la velocidad de corrosión) del acero en la solución salina, sin embargo se considera que el HALOX<sup>®</sup> se mueve en rango más estable de Rp y por esto se considera mas efectivo en esta prueba.

RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN
1. HALOX <sup>®</sup>
2. SHIELDEX™
3. BUTROL-23

Resulta por demás ilustrativo el hecho de que sin lugar a dudas el HALOX<sup>®</sup> resultó ser el pigmento inhibidor que obtuvo los mejores resultados en tres de las cuatro pruebas aquí evaluadas y definitivamente es la propuesta más adecuada de entre estos tres pigmentos, que puede presentar este trabajo en lo referente a funcionar como el mejor pigmento anticorrosivo para el acero al carbón (1018) en una solución salina al 5% en peso de cloruros.

Otra observación importante que dejó este trabajo fue el hecho de observar que estos tres pigmentos tienen un comportamiento sobre todo anódico, observado en la prueba de "Extrapolación de Tafel", ya que la actividad mas importante la presentan justamente en esta zona, en la cual se lleva a cabo la disolución del metal.

五  
第  
二  
章  
第  
五  
節

# *CAPITULO V*

## *CONCLUSIONES*

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

De los resultados experimentales se pueden concluir tres aspectos importantes del comportamiento que desarrolló el acero al carbón inmerso en una solución salina (5% en peso de cloruros) con los tres pigmentos anticorrosivos empleados.

1. El desempeño tan eficiente que presentó el HALOX en tres de las cuatro pruebas realizadas, en donde superó de manera contundente a los otros dos pigmentos utilizados (BUTROL-23 y SHIELDEX), por lo que sin lugar a dudas se recomienda ampliamente como el pigmento anticorrosivo que desarrolla el mejor comportamiento inhibitor en solución acuosa.

2. Las pruebas electroquímicas desarrolladas en este trabajo, utilizadas para evaluar la velocidad de corrosión, (método de extrapolación de Tafel y la resistencia a la polarización), obtuvieron muy buenos resultados en solución acuosa, por lo que se recomienda ampliamente su uso en este tipo de experimentos.

3. Los tres pigmentos evaluados presentaron comportamiento anódico, observado en la prueba de extrapolación de Tafel, ya que la actividad más importante la presentan justamente en esta zona en la cual se lleva a cabo la disolución del metal.



## BIBLIOGRAFÍA

- 1) Lopez Zavala Luis Humberto "**COMPARACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN DE TIPO FILMICO**". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM-1995
- 2) Gómez Viveros Pedro "**COMPORTAMIENTO DEL  $Zn_3(PO_4)_2$  COMO SUSTITUTO DEL  $PbCrO_4$  COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN PINTURAS**". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNAM-1992
- 3) Gorostiza Esteva E.M. "**APLICACIÓN DEL MÉTODO DE TAFEL AL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN METÁLICA EN AGUA POTABLE**". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM-1994
- 4) González Abraham Yolanda "**ESTUDIO DE UN RECUBRIMIENTO PRIMARIO VINIL EPÓXICO Y ACABADO VINÍLICO DE ALTOS SÓLIDOS EN UNA TUBERÍA PARA EL TRANSPORTE DE AGUA POTABLE UTILIZANDO EL MÉTODO DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM-1995
- 5) Muñoz Aviña A.L. "**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DEL ZINCO EN AGUA POTABLE**". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM-1995
- 6) Fontana, M.G. "**CORROSION ENGINEERING**". McGraw-Hill. EUA, 1974
- 7) Champion, F.A. "**ENSAYOS DE CORROSIÓN**". URMO S.A. de ediciones. Bilbao. España. 1975
- 8) Burns, R.M. "**PROTECTIVE COATINGS FOR METALS**". Reinhold Publishing Corporation. EUA, 1967
- 9) Genesca, J., Ávila, J. "**MÁS ALLA DE LA HERRUMBRE**". Fondo de cultura económica. Primera reimpresión. México D.F., 1995
- 10) ASM Handbook "**CORROSION**" V.13, ASM International. EUA, 1987
- 11) Ulick, R., Evans "**AN INTRODUCTION TO METALLIC CORROSION**". Edward Arnold. Gran Bretaña, 1981
- 12) Bockris, John O'M., Reddy Amulya K.N. "**ELECTROQUÍMICA MODERNA**". V.2. Reverté, S.A. España, 1980
- 13) Norma ASTM B117-9T "**TENTATIVE METHOD OF SALT SPRAY (FOG) TESTING**". Última revisión 1981

- 14) Ashworth, V. **"CORROSION, INDUSTRIAL PROBLEMS, TREATMENT AND CONTROL TECHNIQUES"** Pergamon Press, Gran Bretaña, 1984
- 15) Scully J. C., **"THE FUNDAMENTALS OF CORROSION"**, Pergamon Press Gran Bretaña, 1966
- 16) Fontana Mars G., Staehle Roger W., **"ADVANCED IN CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY"** V G Plenum Press EUA, 1976
- 17) Lewis Richard J., **"HAZARDOUS CHEMICALS"**, Third edition Van Nostrand Reinhold EUA, 1993
- 18) Vong Meas Y., López W., Rodríguez P., Ávila J., Genescá J., **"TRES MÉTODOS PARA EVALUAR UNA VELOCIDAD DE CORROSIÓN"**, Ingeniería Hidráulica en México/ Enero-Abril de 1991
- 19) EG y G Princeton Applied Research, **"MEDIDAS BÁSICAS DE CORROSIÓN"**, Applied Instruments Group