



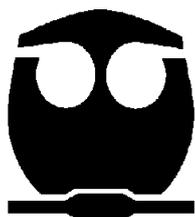
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“TRATAMIENTO DE CONVERSIÓN QUÍMICA CON
ÁCIDO TÁNICO EN CONDICIONES DE POLARIZACIÓN”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
P R E S E N T A
JAVIER MARTÍNEZ JIMÉNEZ



MÉXICO, D.F.

2009

Facultad de Química "UNAM"



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	Dr. Juan Genesca Llongueras
Vocal	Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Secretario	IQM. Marco Antonio Talavera Rosales
1er. Suplente	M. en I. José Hernández Espinoza
2do. Suplente	M. en I. Sergio López León

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión, Edificio "D", Facultad de Química, UNAM

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Asesor del tema

Javier Martínez Jiménez
Sustentante

Agradecimientos:

A mi madre Lucina y a mi padre Luciano quienes me infundieron la ética y el rigor que guían mi transitar por la vida.

A mis hermanos Leticia, Ramiro, Luciano, Lucero, Jacob y Emmanuel por confiar en mi.

A mi asesor de Tesis: Dr. Francisco Javier Rodríguez por su asesoramiento científico y estímulo para seguir creciendo intelectualmente.

A Edgar Onofre por su predisposición permanente e incondicional en aclarar mis dudas y por sus substanciales sugerencias durante la redacción de la Tesis, por su amistad.

Al apoyo otorgado por el proyecto DGAPA PAPIIT 115603 “Tratamientos de conversión química alternativos libres de cromo hexavalente” para la realización de este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros de la carrera.

Índice

Resumen	i
1. Marco Teórico	1
1.1. Problemática	1
1.1.1. Introducción	1
1.1.2. Interacción metal- iones en disolución	4
1.2. Formas y distribución de ataques de corrosión	5
1.3. Tratamientos de conversión química	13
1.3.1. Recubrimientos y tratamientos de conversión química como procesos de protección anticorrosiva	14
1.3.2. Tratamientos de conversión química previo al pintado	15
1.4. Ácido Tánico	18
1.4.1. Química de los quelatos	21
1.4.2. Mecanismos de formación de complejos de hierro	22
1.4.3. Electroquímica del quelato ferrotánico	24
1.4.4. Estudios previos realizado con el ácido tánico	25
1.5. Técnicas electroquímicas	26
1.5.1. Resistencia a la polarización	26
1.5.2. Curvas de polarización	28
1.5.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica	29
1.6. Elementos eléctricos	30
1.6.1. Resistencia	30
1.6.2. Capacitancia	31
1.6.3. Inductancia	31
1.7. El uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para fenómenos de corrosión	33
1.7.1. Teoría básica	33
1.7.2. Impedancia	36
1.7.3. Representación de datos	37
2. Desarrollo Experimental	41
2.1. Preparación de las muestras	41

2.1.1. Obtención de las muestras -----	41
2.1.2. Preparación de las placas -----	41
2.2. Electrolitos -----	42
2.2.1. Preparación de la solución -----	42
2.2.2. Medición del pH -----	42
2.3. Técnica de Rp -----	42
2.4. Curvas de Polarización -----	43
2.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica-----	44
2.6. Placas tratadas sometidas a diferentes condiciones de corrosión ----	46
2.6.1. Condiciones de Corrosión -----	47
2.7. Evaluación de adherencia -----	48
2.8. Microscopia electrónica de barrido -----	48
2.9. Difracción de Rayos X -----	49
3. Resultado y Análisis -----	51
3.1. Medición de pH -----	51
3.2. Potencial de corrosión -----	51
3.3. Resistencia a la polarización -----	52
3.3.1. Resultados (tablas y gráficos) de la Rp -----	52
3.4. Curvas de Polarización -----	55
3.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica -----	60
3.6. Resultados obtenidos visualmente de las placas sometidas a diferentes condiciones corrosivas -----	69
3.6.1. Atmósfera rural-----	70
3.6.2. Inmersión -----	70
3.6.3. Alta Humedad Relativa -----	71
3.7. Ensayo de Adherencia -----	71
3.8. Fotografías por MEB -----	73
4. Conclusiones -----	81
5. Bibliografía -----	83

Resumen

Pese a los grandes esfuerzos de investigadores e instituciones por encontrar nuevos métodos que eviten el proceso natural de degradación en estructuras metálicas, no se ha logrado controlar eficazmente. Como resultado de ello las compañías siguen presentando serios problemas, en los complejos industriales a causa del deterioro severo en inmuebles. En la mayoría de los casos el problema radica en un equivocado empleo de las técnicas de protección a la corrosión y la responsabilidad recae directamente sobre el ingeniero encargado de ello, pero también se encuentra con el poco interés que presentan algunas empresas en utilizar alguna técnica de protección ya que implica una fuerte inversión.

La corrosión provoca daños severos en estructuras vitales y de interés en edificaciones, plantas de procesos en general y sistemas de transporte. En consecuencia el hombre se ha visto obligado a estudiar nuevas formas de protección más eficaces, cuyo propósito es evitar la interacción de los elementos principales de una celda electroquímica.

El presente trabajo forma parte de una serie de investigaciones desarrolladas en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, para evaluar nuevos reactivos y sustancias en la formación de una barrera que evite la interacción de la superficie desnuda del metal con su entorno agresivo. Si bien con esto se podría obtener buenos resultados lo recomendable sería combinar varias formas de protección para minimizar los efectos causados por la corrosión.

La protección contra la corrosión de las estructuras metálicas expuestas a la intemperie mediante sistemas de pintura, en ocasiones no es el método más apropiado debido, a la imposibilidad de una limpieza previa del sustrato metálico. La utilización de los convertidores de óxido puede ser una alternativa a este problema.

Este trabajo se enfoca hacia los convertidores de óxido específicamente al desempeño que presenta el ácido tánico sobre la superficie del acero, como

el tratamiento de conversión química previo a la pintura; los convertidores de óxido presentan un método alternativo para la protección ya que forman una barrera protectora logrando reducir la presencia de reacciones químicas o electroquímicas, consiguiendo incrementar la vida útil del acero, lo que implica una disminución en el proceso de degradación, que en el caso crucial podrían salvar vidas humanas. Este método de protección tiene la cualidad de no requerir una limpieza previa en la superficie metálica en donde será aplicada, ya que presenta un mejor resultado cuando se aplican directamente a la estructura con óxidos existentes. Para el acero, en específico convierte diferentes óxidos que forma el hierro en un compuesto organometálico inerte, de esta manera logra pasivar la estructura metálica, evitando que ciertos compuestos químicos sigan dañando al metal.

Las pinturas deberían aislar el material del medio agresivo, sin embargo, como es bien conocido, son en su conjunto una cadena de monómeros, compuestos orgánicos que microscópicamente no son tan impermeables como se espera, por lo cual es recomendable preparar a la estructura con un tratamiento de conversión obteniendo en conjunto mejores resultados.

El objetivo de este trabajo es evaluar el desempeño del ácido tánico como convertidor de óxido aplicado sobre el sustrato del acero AISI 1018 oxidado. Para ello, se ha llevado a cabo un estudio del ácido tánico a diferentes concentraciones y diferentes condiciones de polarización, para determinar cuales son los parámetros óptimos, para la aplicación de una pintura posterior con resultados satisfactorios en el desempeño final del sistema recubrimiento-sustrato.

Capítulo 1

1 Marco Teórico

En la actualidad la cantidad de energía necesaria para aislar el metal de interés de los minerales o composites de minerales es mucho mayor que antes. Lo cual obliga a emplear procesos más complejos; una vez que este metal es aislado y la postre utilizado en una aplicación de interés, comienza de inmediato a tener lugar ya sea reacciones electroquímicas o químicas regresándola de nuevo a su estado natural, la cual corresponde al estado de menor energía ^[21], puesto que los cambios de energía libre para la formación de la mayoría de los óxidos metálicos, es menor en comparación con las reacciones de separación de estos metales y por lo tanto tienden a la formación de óxidos ^[22]. Para evitar que esto ocurra es necesario que sean intervenidos apoyándose en técnicas electroquímicas para evaluarlos y de esta manera determinar las condiciones o variables a modificar.

1.1 Problemática

1.1.1 Introducción

La corrosión es un fenómeno de transporte, específicamente el de transferencia de carga, y es definida como el flujo de electrones e iones de una fase a otra colindante constituyendo un fenómeno electródico, esto quiere decir, transformaciones de materiales con la cooperación fundamental, activa o pasiva, de un campo eléctrico macroscópico, entendiéndose por macroscópico como un campo eléctrico con 2 dimensiones espaciales. Es decir a escala mayor al atómico, para un mayor entendimiento y uso práctico de este termino se puede decir que se trata del deterioro que sufre el metal ya que la parte en donde se presenta dicho fenómeno pierde sus propiedades ^[15,26], y esto es ocasionado por la reacción electroquímica o química por su interacción con el medio. Para que esto tenga lugar se tiene que cumplir con una característica importante, tal que el circuito eléctrico de la celda electroquímica se encuentre completamente cerrada.

En algunos casos para evitar la degradación del metal, es recomendable utilizar una técnica muy común denominada protección catódica, que

básicamente consiste en invertir el flujo de electrones, para minimizar o interrumpir las reacciones químicas que causan la disolución del metal, el propósito es interrumpir la interacción de los elementos que conforman la pila electroquímica ^[14]. Sin embargo, esto no siempre es fácil por lo accidentado e inaccesible de complejos industriales o el problema que implica manejar el elemento que asumiría el papel del electrolito, por lo que es necesario apoyarse de otras técnicas de protección muy efectivas, tales como los recubrimientos anticorrosivos además de un tratamiento químico previo a estos, para conseguir mejores resultados, el objetivo es básicamente evitar que el electrolito esté en contacto con el metal.

La corrosión se puede dar cuando metales reaccionan con elementos no metálicos en el medio ambiente al cual están sometidos. De esta manera se forman compuestos que son conocidos como productos de corrosión, la naturaleza de estos influyen mucho en el curso de la reacción, ya que bien pueden ser una capa pasivante o simplemente residuos fácilmente desprendibles, por lo cual en muchas ocasiones aceleran el proceso de degradación.

El ejemplo más familiar y por ende el más estudiado son los compuestos formados como óxidos de hierro, tales como; Hematita (Fe_2O_3), Wüstita (FeO), la razón es el amplio uso de este metal, sin embargo, también se presentan en los demás metales y aleaciones ferrosas y no ferrosas. Los estudios para este fenómeno se vuelven más importantes debido al incremento en la demanda del mismo de acuerdo al avance en la tecnología, simultáneamente los procesos de extracción de metales llegan a un grado cada vez más complejo, por lo que el proceso de reversión es más fácil de ocurrir y el deterioro de estructuras se presentaba cada vez con mas frecuencia ^[12].

La corrosión es un fenómeno en el cual el metal se degrada debido a un proceso electroquímico, que por lo general se manifiesta cuando se encuentra sumergido en un electrolito, que en muchas ocasiones se trata de una solución acuosa. Sin embargo también se presenta en contacto con gases originados por reacciones químicas, por ejemplo los obtenidos en sistemas de desfogues

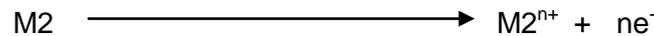
en plantas petroquímicas y que no se les da un tratamiento adecuado en el trayecto desde las válvulas de seguridad hasta el área de quemadores.

Como se menciona previamente, para que la corrosión tenga lugar es necesario que los elementos de la celda electroquímica; ánodo, cátodo, conductor eléctrico y electrolito interactúen entre sí ^[15]. Cada elemento tiene una función específica dentro de la celda. A continuación se explica el papel que desempeñan:

Cátodo, es la parte del sistema en donde se lleva a cabo la reacción de reducción ganando electrones para dar paso al siguiente fenómeno catódico.



- Ánodo, es el sitio donde se lleva a cabo la reacción de oxidación y por lo tanto pierde electrones para dar paso al siguiente fenómeno anódico:



- Un conductor eléctrico, es el enlace entre el ánodo y el cátodo y su función es transportar los electrones en la misma dirección siempre y cuando se trate de una celda galvánica o en dirección opuesta si se trata de una pila.
- Y por último el electrolito, en el se encuentra inmerso el cátodo y el ánodo, sirve para favorecer el transporte de iones en ocasiones cuando el electrolito se encuentra separado, es necesario un puente salino para que apoye esta labor.

Se forma la corriente electrónica a través de la superficie límite de las fases en el proceso anódico, el proveedor de electrones, M2, los cede a un potencial galvánico más negativo, y dichos electrones son captados en el proceso catódico por un aceptor de electrones, M1, con un potencial más positivo ^[15].

1.1.2 Interacción metal e iones en disolución

Consideremos un metal puro puesto en contacto con una solución acuosa de sales del mismo metal, como resultando se originan iones en disolución, un esquema de lo dicho se puede apreciar en la figura 1.1. Esta disolución se rige en función de las características termodinámicas del sistema y depende de la entalpía libre de disolución. De esta manera se establece un equilibrio electroquímico entre el metal y sus iones y la interfase entre ellas genera una diferencia de potencial, por lo tanto origina una redistribución de cargas en la misma que da lugar a la doble capa electroquímica^[15].

Los procesos de intercambio de carga, cuya transferencia tiene lugar en dos fases; la primera correspondiente al metal y la segunda al conductor iónico. A esto se le denomina proceso de electrodo y agrupa el conjunto de cambios que acompaña a dicha transferencia.

Los procesos de electrodos son muy variados y complejos, comprenden desde depósito de metales, desprendimiento de gases, disolución de metales, transformaciones de sólidos, intercambio electrónico hasta reacciones acompañadas de intercambio protónico^[12].

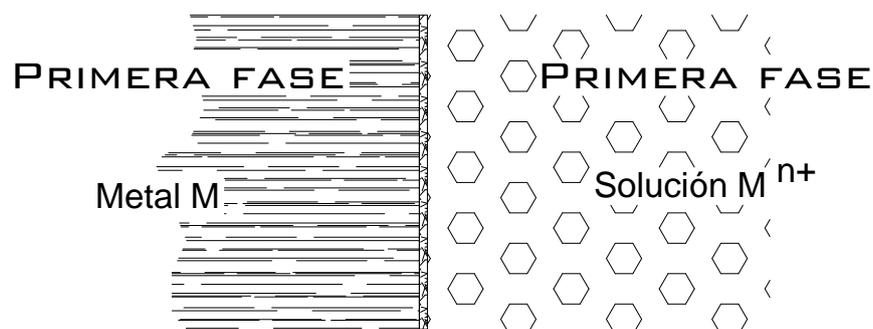


Fig. 1.1; interfase metal disolución

En la interfase entre el metal-disolución existe una interacción directa entre la especie electroactiva y el electrón, favoreciendo al proceso de transferencia de carga y la reacción que se presenta, no es una reacción química simplemente, sino un proceso electródico y las propiedades de la interfase, dependen de la naturaleza del metal y de la constitución de la

disolución. Las especies que están junto a la fase metálica están sujetas a fuerzas eléctricas, a interacciones químicas y a la ordenación de la propia interfase, por tanto la distribución de cargas en la interfase no es uniforme, de tal forma que se generan diferencias de potenciales entre el interior del metal y el seno de la disolución ^[15]. Estas diferencias de potencial influyen en los fenómenos que se producen en la interfase. Para un estudio más detallado se recomienda al lector consultar la bibliografía ^[15,16].

1.2 Formas y distribución de ataques de corrosión

Desde el punto de vista del servicio prolongado de una pieza o estructura se origina la frase: “índice de corrosión” o cantidad de metal eliminado en la unidad de tiempo, tiene un significado limitado con una descripción general. El índice de corrosión tiene que relacionarse con la distribución o la intensidad del ataque, por ejemplo: si la corrosión se reduce en una superficie pequeña se le denomina índice medio pequeño, sin embargo esto puede causar mucho más daño que en una superficie uniformemente distribuida ^[20,21]. Por tal razón es necesario clasificarla en las variadas formas que se presenta la corrosión y de esta manera poder combatir y lograr una desaceleración del proceso de degradación, según su distribución de ataque y efecto de los factores; internos y externos que determinan la rapidez y distribución de la misma.

Algunas formas de corrosión que se presentan con más frecuencia se enlistan a continuación sin considerar su importancia relativa:

- ✦ Corrosión uniforme o generalizada.
- ✦ Corrosión localizada
- ✦ Corrosión Intergranular
- ✦ Corrosión por tensión
- ✦ Corrosión por fatiga
- ✦ Corrosión por Erosión
- ✦ Corrosión por Cavitación
- ✦ Fragilización por hidrógeno
- ✦ Filiforme
- ✦ Microbiológica

Corrosión uniforme o generalizada

La degradación uniforme de una estructura metálica por la acción electroquímica, de la cual se obtienen productos solubles, se refiere a que cada átomo en la superficie descubierta de un metal tiene la misma probabilidad de interactuar con un átomo proveniente del medio corrosivo. Los sistemas que se acercan mas a lo dicho anteriormente son; la acción de los ácidos sobre algunos metales y de los álcalis fuertes sobre los metales anfóteros como el aluminio, el zinc y el plomo. Este tipo de corrosión es uniforme con respecto al tiempo ^[20].

Corrosión Localizada



Figura 1.2. Corrosión localizada en una placa de acero

En este tipo de corrosión se precipita productos de corrosión insolubles que forman películas en la superficie del metal. Sin embargo, estas películas no son uniformemente perfectas, además impide la interacción con el medio y que la degradación sea uniforme; las direcciones cristalográficas del metal no son iguales en su reactividad y el medio no es uniforme en su concentración, como resultado la corrosión se presenta en pequeñas zonas en forma de picaduras que penetran el metal en vez de extenderse. Este tipo de corrosión depende del tiempo.

La picadura es característico de los metales y aleaciones pasivadas y de estructuras que no se encuentran completamente inhibidos. Para el primer caso, la desaparición local de la pasividad a consecuencia de la falta de homogeneidad produce una pila “activa-pasiva” de una diferencia de potencial grande (0.5-0.7 V para el acero inoxidable en presencia de iones cloruro). La superficie extensa del cátodo de un metal pasivo es fácilmente despolarizada y la rapidez de corrosión en el ánodo pequeño (picadura) es elevada. El mismo efecto produce un inhibidor anódico insuficiente.

Este tipo de ataque ocurre más fácilmente en soluciones de cloruro que contienen un despolarizante, como oxígeno o sales oxidantes. Por desgracia, las condiciones oxidantes necesarias para el mantenimiento de la pasividad conducen a la picadura acelerada en presencia de iones Cl^- . La picadura de las aleaciones con base hierro predominan en torno de un pH 7 ^[8,20], las concentraciones ácidas elevadas producen una corrosión más uniforme, y las concentraciones altas de hidroxilo tienden a la inhibición o al ataque uniforme sobre el acero y el aluminio ^[8].

Este tipo de corrosión es independiente de la estructura cristalográfica y granular del metal.

Corrosión Intergranular

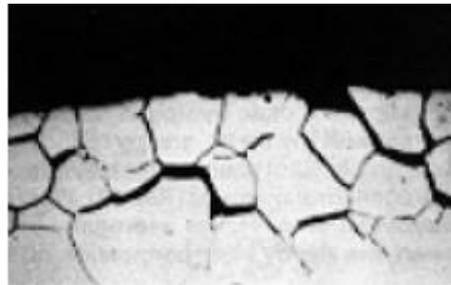


Figura 1.3. Corrosión Intergranular vista a microscopio óptico a 10X

El ataque Intergranular y transgranular, también formas localizadas de corrosión, se distinguen de la picadura por el hecho de que dependen directamente de la estructura metálica y de las condiciones que prevalecen en los límites de grano y en los planos de deslizamiento. Este tipo de ataque se produce a escala microscópica siguiendo la trayectoria de los límites de grano, debilitando la cohesión entre granos, y es ocasionado a causa de las diferencias locales de concentración de componentes de aleación en los límites de grano ^[21], a consecuencia de tratamientos térmicos y de la precipitación subsiguiente. Por lo cual se deduce que cualquier aleación que se endurezca con el transcurso del tiempo o una aleación en la cual la precipitación preferencial produzca una disminución local de la pasividad en los límites de grano la condición adicional necesaria es la presencia de un electrolito apropiado para completar la pila local.

Corrosión por tensión

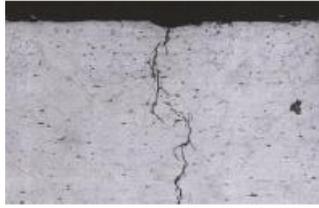


Figura 1.4. Conducción por tensión en una línea de conducción de hidrocarburo.

Las grietas que se originan bajo este fenómeno se distinguen, de la corrosión Intergranular por el hecho de que las tensiones internas, residuales y aplicadas son parte integral del mecanismo, y se produce en presencia de tensiones internas. Los principales factores que intervienen en la acción combinada de las tensiones y la corrosión son:

- La magnitud y dirección de la tensión
- El medio
- La estructura y composición de la aleación

Para que se lleve a cabo este tipo de corrosión es necesario un cierto nivel de tensión, la magnitud de esta tensión es variada, oscilando en una magnitud de 50 % del límite de fluencia. Puede ser una tensión aplicada exteriormente o bien una tensión residual resultante del trabajado en frío, del enfriamiento heterogéneo o de los cambios de volumen asociados con la modificación de la estructura interna. La condición relacionada con el medio es específica para cada material ^[20].

Corrosión por fatiga

La corrosión por fatiga, es también un caso de la acción simultánea del medio y las tensiones, pero se distingue por el carácter cíclico de las tensiones, se caracteriza por la fractura transcristalina en todos los metales, salvo el plomo, y esta asociado a bandas de deslizamiento que se forman durante los esfuerzos cíclicos del trabajado en frío.

La formación de una picadura redondeada de corrosión o de una grieta transcristalina, está posiblemente asociada a un mecanismo de deslizamiento,

que se origina entre planos de deslizamiento, por la desorganización estructural o por precipitación local caudal por las tensiones ^[2,20].

Corrosión por Erosión



Figura 1.5. Corrosión por erosión en una brida mal ensamblada

La corrosión por erosión se le designa a la forma de corrosión que se produce por la acción de un medio móvil. Es una combinación de corrosión y desgaste mecánico, que varía entre una acción corrosiva y el daño mecánico semejante a la fatiga. En cualquier caso particular intervienen ambos aspectos y no es posible separar uno del otro.

En las condiciones de velocidad y forma en las que no predomine el movimiento de una corriente. Se forman en el líquido cavidades de baja presión que se colapsan en zonas de presión más alta. Cuando se produce el colapso de esas cavidades en contacto con una superficie, el efecto es el de un martilleo que puede dar como resultado el trabajo en frío de la superficie ^[20].

Corrosión por Cavitación



Figura 1.6. Corrosión por cavitación en succión de bombas de recirculación en una planta de ácido tereftálico.

Esta clasificación de corrosión frecuentemente se encuentra en componentes de bombas y hélices, y también en estructuras hidráulicas estáticas y son ocasionados por cambio de presión del fluido en estado líquido circundante. Lo que provoca una implosión de burbujas en la superficie de la pieza metálica, ya que su presión desciende por debajo del valor mínimo admisible. Es decir la presión de vapor del fluido, produciendo la formación de burbujas de vapor que son transportadas dentro del líquido de una zona de baja presión a una de alta, lo que en consecuencia genera una compresión brusca de la burbuja hasta colapsarla impactando severamente en el componente metálico. En este punto se genera esfuerzos de tensión muy intensos, ya que es repetitivo, los efectos del fenómeno deterioran el recubrimiento y la protección del metal generándose la corrosión de forma localizada ayudado por una fatiga de la estructura.

Fragilización por hidrogeno

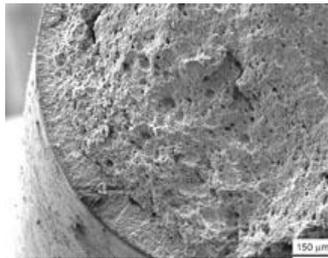


Figura 1.7.: Aspecto de fracturas típicas de materiales afectados por hidrogeno

Los aceros que trabajan en medios que promuevan el ingreso de hidrogeno, sufren a menudo de dos tipos de fenómenos: Estos son la fragilización inducida por hidrogeno (FIH) y la fragilización por hidrogeno; el primero se genera cuando el hidrogeno formado en la superficie del metal, penetra y precipita en el interior. Principalmente en las interfaces entre matriz e inclusiones, iniciando una fisura que se propaga en aceros de baja resistencia mecánica, y el segundo provoca una alteración en las propiedades mecánicas en combinación con la presencia de tensiones en materiales susceptibles.

Crevice

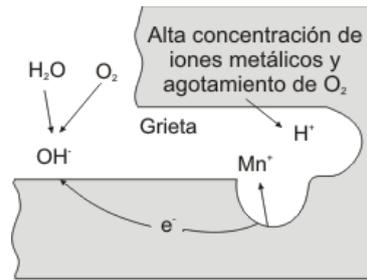


Figura 1.8. Mecanismo de reacción de corrosión por crevice

Este tipo de corrosión es una manifestación más de la corrosión localizada y generalmente se presenta en las cavidades o huecos, que se forman entre el contacto de una pieza metálica y una no metálica. Aunque en ocasiones puede originarse al estar en contacto con otro metal igual o distinto al primero, en el espacio hueco que se forma entre estas 2 piezas, se deposita la solución formando una celda de concentración. La cual es la causante de la degradación de la pieza, a este fenómeno también se le conoce como ánodo estancada, ya que si no es removida esa solución nunca podrá salir de la fisura.

Filiforme



Figura 1.9. Corrosión por filiforme en la línea tangencial de una trampa de condensados.

La corrosión filiforme también se conoce como “wormtrack corrosion”, se presenta principalmente debajo de recubrimientos orgánicos, pero también en inorgánicos o metálicos y depende principalmente de la humedad relativa y de la temperatura a la cual esta expuesta, su apariencia es en forma de filamentos de distribución aleatoria, frecuentemente se encuentra en aleaciones de

aluminio. Este tipo de corrosión localizada avanza a través de la interfase metálica y del recubrimiento por lo que reduce drásticamente la cantidad de oxígeno, creando de esta manera una zona anódica debido a la celda de concentración en la parte donde avanza la corrosión denominada cabeza, para el acero en específico esta parte es fácil de identificarla ya que presenta una coloración azul-verdosa indicando la presencia de iones ferrosos, el resto del filamento se le denomina cola.

El mecanismo de este proceso de corrosión es la difusión del oxígeno desde la cola hasta la zona activa, que es la cabeza.

Corrosión Microbiológica



Figura 1.10. Corrosión microbiológica por la presencia y actividad de microorganismos en una brida.

Los microorganismos que participan en este proceso, habitan en sistemas naturales de condiciones ambientales muy diversas sobreviviendo con niveles de nutrición muy bajos. Por tanto los casos de corrosión son muy variados; salvo en aquellos casos en que las características físico - químicas del medio son incompatibles con la vida (altas temperaturas, bajo pH, concentración salina inhibitoria, etc.). Es factible encontrar casos de corrosión microbiana en ambientes tan diferentes como suelos, agua dulce, sistemas de enfriamiento, tanques de almacenaje de combustible, estructuras de piedra...

Los microorganismos producen sustancias corrosivas, originadas por su crecimiento o metabolismo, que transforman un medio originalmente inerte en agresivo, generando celdas de aereación diferencial por efecto de un consumo heterogéneo del O_2 en zonas localizadas ^[20].

Consumiendo sustancias inhibidoras de la corrosión y facilitando de esa forma la acción de iones agresivos presentes en el medio o producidos por el metabolismo microbiano; como es el caso de la corrosión microbiológica de aleaciones de aluminio en sistemas agua / combustibles.

1.3 Tratamientos de Conversión Química

Los procesos de conversión química son frecuentemente aplicados a metales con el propósito de incrementar su resistencia a la corrosión y al mismo tiempo buscando satisfacer los requerimientos necesarios de adherencia para una aplicación posterior de algún tipo de recubrimiento. El proceso de conversión química en ocasiones es el resultado de 2 reacciones químicas, las cuales suelen ser; la disolución de los óxidos del metal base y la formación de nuevos compuestos inorgánicos, con mejor resistencia a la corrosión que actúan como barrera entre la superficie del metal y el medio agresivo.

Los tratamientos de conversión química que utilizan compuestos a base de cromo son los más comunes, con ellos se obtienen buenos resultados, aunque la mayoría de ellos son bastante tóxicos, por ejemplo: el cromo hexavalente es carcinógeno, de ahí surge la necesidad de encontrar nuevos reactivos y procesos para poder emplearlos sin preocupación ^[18].

Muchos de los procesos de conversión química requieren de técnicas de limpieza superficial. Otras requieren limpiezas con abrasivos para una remoción de óxidos con eficacia, el propósito es crear una superficie suficientemente rugosa para la aplicación de una pintura anticorrosiva. Estas técnicas no siempre se pueden aplicar con facilidad debido a la localización, geometría o dificultad para realizar sobre estructuras y equipos a proteger. Una alternativa a estas dificultades es emplear convertidores de óxidos, el cual tiene como principio básico reaccionar con los óxidos presentes en la superficie del metal, evitando de esta manera la etapa de eliminación. Los compuestos que presentan estas ventajas son obtenidos a base de ácido tánico y fosfórico, ambos productos tienen una baja toxicidad además el ácido tánico se obtiene de fuentes renovables; sin embargo, su eficiencia es controversial y dependen en gran manera del tipo de tanino que se emplee. La concentración del mismo,

la presencia de otros productos, el pH, el tiempo de reacción del convertidor con el óxido presente, el método de aplicación, el grado de corrosión y contaminación de la estructura a proteger ^[9].

1.3.1 Recubrimientos y tratamientos de conversión química como procesos de protección de corrosión

Existen algunos métodos muy importantes que se han empleado para proteger y evitar el deterioro de los metales, tales como protección catódica, inhibidores, etc. Sin embargo, el presente trabajo solo nos enfocaremos en tratamientos de conversión química.

El recubrimiento puede ser de origen orgánico o inorgánico que se aplica sobre la superficie de un material metálico, con la finalidad de protegerla, este recubrimiento se compone básicamente por dos fases denominadas; pigmento y vehículo. Por tanto el recubrimiento es una dispersión relativamente estable de un pigmento finamente dividido en una solución de una resina, la parte líquida del recubrimiento se le conoce como vehículo esta integrada por una porción no volátil y thinner, el pigmento de manera general es un polvo fino, natural o sintético, orgánico e inorgánico; en ocasiones, es el responsable de proporcionar las propiedades al recubrimiento tales como: dureza, durabilidad y resistencia a la corrosión ^[8,19].

El grado de atracción entre un recubrimiento y un sustrato entre dos capas de pintura que se mantienen juntas por fuerzas químicas o mecánicas, o ambas se denominan adherencia, también se le conoce como fuerza confiable de un recubrimiento.

Considerando lo anterior, nos vemos obligados en la necesidad de buscar nuevos métodos de protección. En el caso de los recubrimientos el deterioro ocasionado por la corrosión se manifiesta como, enmohecimiento atmosférico, en solubilización química, oxidación, cristalización o reacciones galvánicas conjuntas. Estos son algunos de los procesos por lo cual la naturaleza actúa para regresar a los metales a su estado inicial. Los recubrimientos fueron empleados por primera vez a finales de los años 30.

Pasivación

Investigadores como Keir, Faraday y Schönbein ^[21,22] les llamo la atención el hecho de que el hierro, después de tratarlo con ácido nítrico concentrado, alteraba sus propiedades, dejaba de reaccionar con el mismo ácido a concentración algo menor, sin embargo, atacaba violentamente al hierro sin tratamiento. Schönbein propuso que el hierro alterado se le denominara “pasivo” y este adjetivo luego adaptarse generalmente ^[6].

1.3.2 Tratamiento de conversión química previo al pintado

La pintura, aplicada directamente a una superficie metálica sin un previo tratamiento, suele arrojar malos resultados, ya que con el paso del tiempo acaba por desprenderse y por lo tanto no ofrece protección contra la corrosión, estando ambos inconvenientes relacionados entre sí. Es claro que si la pintura se desprende por falta de adherencia entonces se inicia la corrosión y, a la inversa, unos productos de corrosión voluminosas bajo la capa de pintura, originan pequeños hemisferios que causan el agrietamiento, el álcali que se acumula como producto catódico de cualquier ataque trivial puede avanzar entre el metal y la capa de pintura, soltándola o ablandándola por reacción ya sea con el vehículo o con el pigmento. Para ambos inconvenientes es benéfico un tratamiento previo, que forme una superficie de protección y adherencia y que al mismo tiempo inhiba a la corrosión incipiente. Algunos métodos desarrollados son los siguientes ^[19]:

Fosfatado de acero y Zinc

Los primeros líquidos fosfatantes, eran ácido fosfórico saturado de fosfato de hierro. Lo mismo que el carbonato cálcico se convierte en bicarbonato al disolverlo en ácido carbónico, el fosfato ferroso en ácido fosfórico se convierte en fosfato ácido ferroso y cuando este líquido actúa sobre el hierro. Es probable que el producto anódico sea fosfato ferroso en tanto el aumento del pH en el catódico originaría la deposición de fosfato ferroso también; dada la continuidad cristalina entre el producto anódico y el catódico sería de esperar un recubrimiento protector. Sin embargo, en la práctica esto no resulta muy satisfactorio, esto es probablemente a que la oxidación del

fosfato ferroso a férrico a causa del aire con la consiguiente reducción a hierro metálico en los días húmedos, ocasiona a que se produzcan cambios de volumen que son perjudiciales^[8].

Cuando no es probable el paso de un estado de oxidación a otro, es mejor emplear una disolución de fosfato de zinc o de manganeso en ácido fosfórico. Ya que entre ellos existe una buena correspondencia cristalográfica entre el fosfato de hierro formado anódicamente y el fosfato de zinc o de manganeso formado catódicamente, de la que resulta una buena adherencia. Conviene un mayor estudio de las relaciones cristalográficas junto con las reacciones electroquímicas, aunque Holden^[9] ha descrito la capa de fosfatos insolubles cristalinos como: “integrante del metal básico y fuertemente adherido a él”. Se le apuesto una mayor atención a la aceleración del proceso que en cualquier otra variable. Mientras la reacción catódica sea desprendimiento de hidrógeno reducción de oxígeno. La formación de la capa de fosfato es probable que sea lenta. Para acelerar la reacción catódica se han ensayado muchas sustancias que se reducen con facilidad. En otrora se emplearon sales de cobre. En cambio, la presencia de este no es muy conveniente, en la actualidad se utilizan como aceleradores agentes oxidantes, tales como: nitratos, cloratos y compuestos orgánicos como la nitroguanidina. Hoy en día se puede obtener una buena adherencia mediante un baño de tan solo unos minutos, en vez de horas. Las pruebas llevadas a cabo por Woolwich demostraron que un baño corto en manganeso, se obtienen los mismos resultados tanto como el que proporcionaría un baño de largo tiempo, además de que un baño de fosfato de zinc no es conveniente que sea corto^[2].

La fosfatación se usa mucho para el acero, sobre todo para automóviles, bicicletas y piezas de neveras, así como para pernos, tuercas y arandelas.

Tratamiento del Zinc y el hierro galvanizado

La pintura aplicada a un hierro galvanizado nuevo no se adhiere bien, esto se debe a que en la superficie posee grasa o los ataques del zinc por el ácido fórmico o cualquiera otra producida durante el secado de una pintura al aceite. Un método para superar este inconveniente se basa en la fosfatación, otro proceso conocido es el Cronak que consiste en una inmersión de unos 10

a 15 segundos en una disolución de dicromato sódico con una dosis perfectamente definida de ácido sulfúrico, que produce una película de cromo trivalente y hexavalente, que probablemente hace lo mismo de barrera mecánica que de reservorio de iones CrO_4^{2-} inhibidores^[4].

Tratamiento previo del Aluminio

La superficie de las aleaciones de aluminio se suelen anodizarse antes de pintarlas ya sea en un baño de ácido crómico (utilizadas por primera vez por Bengough y Stuart) o de ácido sulfúrico, que frecuentemente contiene glicol y glicerina. También existen procesos con ácido oxálico y se emplea de la misma manera en corriente alterna que directa. En general las capas de anodizado debe acabarse en agua o bromato hirviendo. Bradshaw y Clarke^[22] dicen que el acabado con agua hirviendo cambia las tensiones de tracción a compresión, con lo que aumenta el efecto obturador^[8].

La aplicación de una fem externa no es cómoda. En cambio, los procesos que forman una capa protectora por simple inmersión son populares, en estos, el líquido tiene que proporcionar la reacción catódica y casi todos los baños contienen cromatos, pasando el cromo a las capas producidas. El proceso MBV de origen alemán, consiste en la inmersión en una disolución caliente que contiene carbonato y cromato sódico, actualmente se usan baños de ácidos crómico y fosfórico y a veces fluoruro como acelerador. Estos procesos se emplean en la industria aeronáutica y en la fabricación de motores.

Otro método favorable para obtener una buena adherencia sobre el aluminio es dar una imprimación anticorrosiva, que también resulta útil para el acero y otros metales. Los imprimadores que contribuye una clase grande de preparación. Algunos se suministran ya listos para aplicarlos y otros vienen separados en sus dos componentes, que se mezclan cuando van a emplearse. Los estudios realizados en Washington sugieren que la supresión de la corrosión es principalmente por el fosfato de zinc tetrahidratado que precipita en las zonas activas en potencia^[22].

Tratamiento previo del magnesio

El magnesio puede desprender hidrógeno del agua salada y el hidróxido de magnesio que se forma en agua pura no sea completamente insoluble, unido a que, al ser alcalino puede desprender algunas capas de pinturas, haciendo que sea conveniente el tratamiento previo de las aleaciones de este metal. En laminado se emplea un baño con dicromato sódico y ácido nítrico. Cuando las tolerancias dimensionales son estrictas, es adecuado el baño de media hora RAE (una disolución hirviendo de dicromatos potásico y amoniaco con sulfato amónico y amoniaco) cuyos constituyentes se ajustan para dar un pH apropiado a la aleación. Un baño hirviendo de sulfatos de manganeso y de magnesio junto con dicromato, forma una película a los 3 a 10 minutos.

En el presente trabajo nos enfocamos en el desempeño que presenta el ácido tánico como materia prima para tratamientos de conversión química y como mencionamos anteriormente este funciona como convertidor de óxidos.

1.4 Ácido Tánico

El ácido tánico esta compuesto por glucosa y ácidos fenólicos (compuestos aromáticos). Los taninos suelen acumularse en las raíces, cortezas de plantas y frutos, se les atribuye una acción antioxidante (anti-radicales libres), en contacto con sales de hierro forman compuestos de color oscuro verdoso.

El ácido tánico fue distinguido como un compuesto individual por Deyeux y Seguin en 1793 y 1795 respectivamente, este compuesto junto con el ácido fosfórico actúan como buenos convertidores de óxidos.

La denominación ácido tánico designa los taninos pirogálicos en estado puro y solubles en el agua. Este compuesto presenta una pureza superior al 80% y esta constituido por glucósidos del ácido gálico o poligálico y el arreglo estructural con la que se encuentran con mayor frecuencia es la del “tetradigaliol-galiol-glucosa”^[9].

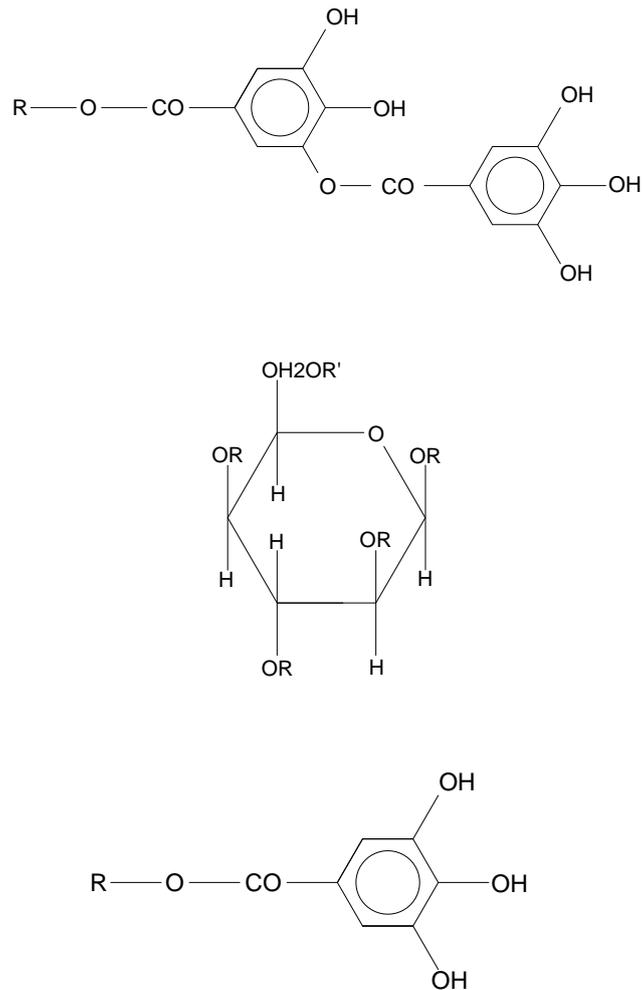
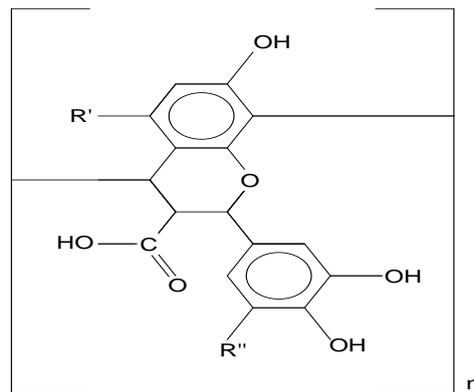


Figura 1.11. Estructura mas frecuente del ácido tánico "tetradigaliol-galiol-glucosa"

Los convertidores de óxidos, son básicamente compuestos a base de agua que tienen la cualidad de reaccionar directamente con óxidos y de esta manera generan como producto un compuesto organometálico inerte en la superficie de los metales, y actúan como una capa pasivante formando una barrera entre el medio agresivo y el metal, evitando que el oxígeno pueda difundir. Los convertidores de óxidos comerciales incorporan algún tipo de compuesto polihidroxiado, como por ejemplo algún tanino.



Donde R'=OH o H; R''=OH o H; n=4-12

Figura 1.12. Arreglo estructural típico de compuestos polihidroxiados usados en convertidores de óxidos.

El color azul oscuro típico que presenta todas las superficies tratadas por conversión química con ácido tánico, es atribuida a la formación de un complejo entre la parte polifenólica de la resina tánica y los óxidos e hidróxidos de hierro. Entre los complejos más predominantes se encuentra el complejo formado por fierro-tanatos^[9].

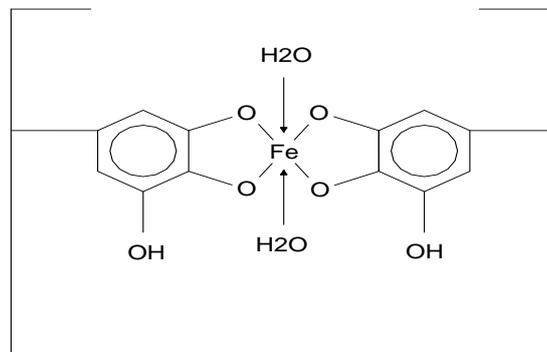


Figura 1.13. Complejo hierro-tanato

En ocasiones también es factible la formación de fierro-tanato como resultado de la naturaleza reductora del tanino. Se ha encontrado que la estabilización de la capa oxidada por medio de soluciones tanino es debido a la formación del óxido de magnetita con el transcurso del tiempo, vía reducción del complejo fierro-tanato. Sin embargo, la naturaleza y extensión exacta de la reacción y de las especies reactivas involucradas es incierta.

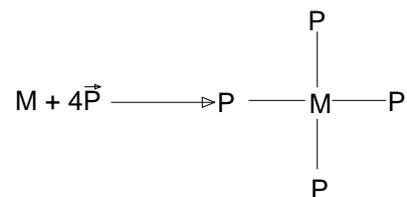
Los complejos fierro-tanato formados a partir de la herrumbre, han sido caracterizados por análisis de difracción de rayos X como estructuras amorfas.

La película ferro-tanato resultante se ha propuesto que existe como una red muy cerrada de eslabones con muchos cruces de iones férricos y moléculas de taninos. La información comercial cita la insolubilidad en agua de estas películas y por lo tanto su resistencia a la corrosión esta indicada por el tipo de tanino usado.

1.4.1 Química de los Quelatos

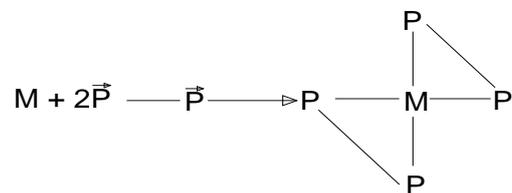
Cuando un ion metálico se combina con un compuesto que cede electrones, se asiste a la formación de un complejo o compuesto de coordinación.

Se considera la reacción entre el ion M y el compuesto cedente de electrones monofuncional P se produce la formación de un complejo del tipo.



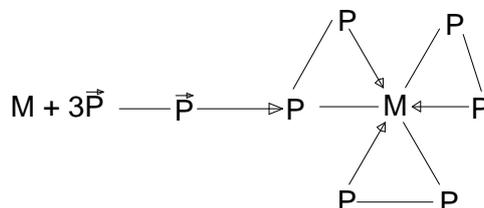
La ligadura entre el agente complejante puede ser covalentes o iónicas, esto depende de la naturaleza de los átomos que intervienen en la reacción.

Si el metal se pone en contacto con sustancias que tienen 2 o varios cedentes de electrones, se asiste a la formación de un quelato.



En este caso, las ligaduras son del mismo tipo que en caso anterior, pero se asiste a la formación de uno o varios núcleos.

Para el caso de ion de valencia III y número de coordinación 6, la reacción de quelación con un compuesto bifuncional se esquematiza como sigue.



Donde el metal está ligado al agente quelante por las ligaduras covalentes o iónicas por un lado y semipolares por otro. Es el fenómeno más común que ocurre para el hierro^[8,9].

1.4.2 Mecanismos de formación de complejos de hierro

Los compuestos fenolitos son capaces de formar con el hierro complejos del tipo quelato donde la aparición de ligaduras covalentes y semipolares aseguran un enlace del átomo metálico. El ácido salicílico, por ejemplo, reacciona con el hierro para producir el complejo organoférrico correspondiente. Los grupos hidroxilo y carboxílico forman parte en la reacción, pero están limitados a un solo grupo quelato compuesto de un átomo de hierro rodeado por tres moléculas de ácido salicílico. Además la insolubilidad de este compuesto en el agua inutiliza el ácido salicílico como estabilizador de herrumbre. La catequina, por ejemplo no contiene más que dos grupos hidroxilos conjugados susceptibles de producir una reacción con el hierro^[9].

Estos productos dan por consiguiente quelatos férricos yuxtapuestos sin ligaduras entre ellos^[9].

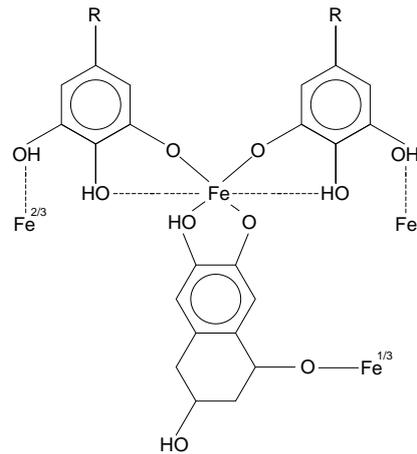


Figura 1.14. Quelato Ferro-Tánico

En cambio, el ácido tánico especial contenido en el estabilizador de herrumbre es polifuncional y se admite que son necesarias tres moléculas para quelatar un átomo de hierro. Una molécula puede reaccionar con varios átomos, de tal manera que se produce una autentica red. Después de algunos minutos de contacto entre la superficie del metal y la solución del ácido tánico, se produce una coloración azul negra, y se genera un quelato más estable, insoluble y firmemente adherido a la superficie.

La reacción del ácido tánico sobre la herrumbre y el hierro exige un pH ácido, el estabilizador de herrumbre es ácido, pero la acidez residual de la capa ferro-tánica es relativamente débil. La formación del ferrotánico requiere de la presencia de óxido. Sin embargo, el oxígeno del aire es suficiente para desempeñar este papel.

Si el ácido tánico se aplica sobre un metal no oxidado, el complejo (Fe^{++} - ácido tánico) se forma en primer lugar (antes que el óxido); y el oxígeno transforma este complejo en quelato férrico.

Los procesos anódicos exigen para su continuidad una despolarización catódica, lo que implica un consumo de los electrones liberados. Los óxidos de hierro que recubren los cátodos son reducidos al estado de hierro metálico que deviene en ánodo, la reacción de quelación puede así propagarse y la totalidad de la superficie metálica se recubre de laca ferrotánica de color azul negro. La aplicación del estabilizador de herrumbres sobre superficies corroídas provoca una quelación de los óxidos de hierro trivalente, en los óxidos e hidróxidos

ferrosos producen un complejo intermedio, como en el caso del metal no oxidado. Este híbrido se oxida en seguida para formar el quelato ferrotánico. Todos los átomos de hierro, originalmente di o trivalentes, son de esta manera ligados solidamente entre si por intermedio del compuesto polifenólico ^[9].

1.4.3 Electroquímica del quelato ferrotánico

Estudio previos realizados por Franiau^[8], acerca del comportamiento electrolítico del quelato ferrotánico, se basa en curvas potencio-cinética, en donde se hace variar el potencial del electrodo que se trata de estudiar y se mide la repuesta en corriente de la herrumbre.

Después de haber trazado las curvas de polarización, se compara las intensidades de los sustratos y se obtiene los siguientes resultados;

- Herrumbre sin tratar 0.90 mA/cm^2
- Herrumbre estabilizada 0.14 mA/cm^2

Se comprobó que el quelato de hierro es mucho menos conductor que la herrumbre no estabilizada; estas medidas permiten establecer la eficacia anticorrosiva del estabilizador de herrumbre.

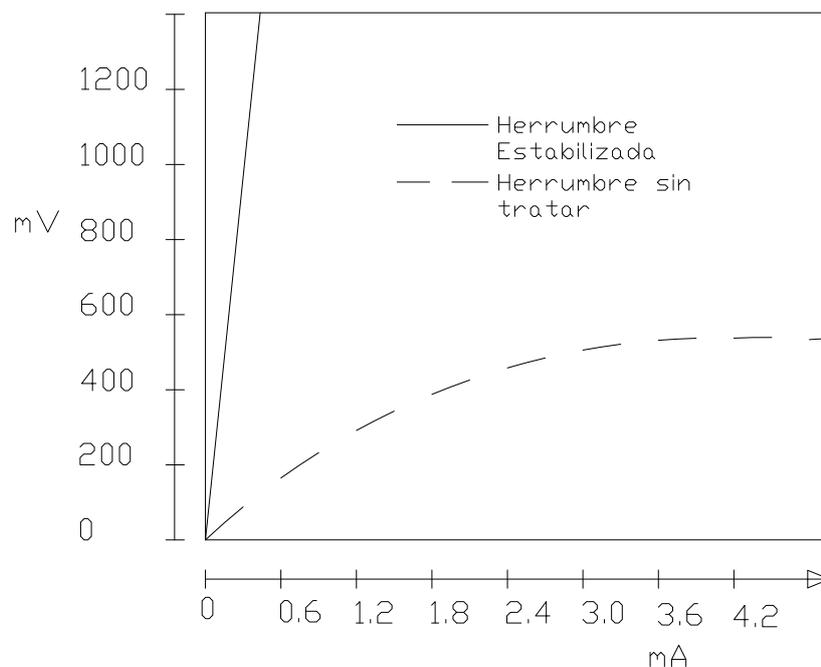


Figura 1.15. Curva de densidad de corriente-Potencial para una superficie tratada de 2 cm^2

1.4.4 Estudios previos realizados con el ácido tánico

La mayor parte de los convertidores químicos que se mencionaron anteriormente están basados en ácidos fosfórico, tánico y gálico. Sin embargo, los resultados obtenidos con estos productos comerciales han sido controversiales.

Los pre-tratamientos realizados a base de ácido tánico sobre superficies herrumbradas, no bloquea en forma efectiva la actividad corrosiva, esta premisa se basa en los bajos valores de impedancia obtenidos a bajas frecuencias sobre el óxido no tratado y el tratado. Actualmente se está aplicando la técnica de impedancia electroquímica para entender la actividad corrosiva en la interfase metal-óxido en relación con la aplicación de tratamientos protectores sobre el acero oxidado. Nuevos factores se estudian como posibles efectos del oxígeno disuelto en la solución salina, es decir en el ambiente en el que se encuentra el acero, el espesor de la capa de óxido, y la exposición al electrolito del acero oxidado pretratado o sin tratar.

Experimentos realizados por Feliu^[10] se basaron en el uso de la técnica de impedancia electroquímica para estudiar la interfase metal-óxido en relación con la aplicación de tratamientos protectores al acero oxidado. Los pretratamientos examinados fueron soluciones de ácido gálico y tánico en diferentes concentraciones. Los diagramas de impedancia de las muestras tratadas con estas soluciones fueron tan solo ligeramente diferentes a las obtenidas de las muestras no tratadas.

El tratamiento del acero oxidado, con estos ácidos parece no tener ningún efecto significativo sobre los diagramas de impedancia. Los diagramas son más bien similares a los diagramas de acero oxidado no tratado y este comportamiento es el mismo sin importar que concentraciones de ácido se use. Probablemente, solo una pequeña fracción del espesor de la capa de óxido es afectada por una señal de corriente alterna y ésta sería la más cercana al metal.

La presencia o ausencia del oxígeno disuelto en el medio salino, no altera la respuesta del acero oxidado, al menos de las señales aplicadas con

corriente alterna. Consecuentemente cualquier efecto de la reducción del oxígeno debe ser enmascarado por la reducción del óxido, el cual es importante para el proceso catódico.

Métodos previos

La cascarilla de óxido presente en el material a proteger hay que retirarla primero por decapado y granallado y limpiar luego la superficie con un disolvente orgánico, con vapor desengrasante o con un lavado alcalino caliente. La composición del baño para la fosfatación varía según como la capa vaya a ser una base para la pintura o simplemente vaya a estar cubierta de aceite.

1.5 Técnicas electroquímicas

Para evaluar la velocidad de corrosión se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas, tales como la polarización potenciodinámica y potencioestática.

El comportamiento de los diferentes metales y aleaciones, fueron descritos a partir de la teoría de potencial mixto propuesto, primeramente por Wagner y Traud^[10] a finales de los años 30, la cual describe que la reacción neta de corrosión es el resultado de 2 o mas reacciones electroquímicas parciales, pero que son de principios independientes entre sí.

Antes de continuar daremos una breve explicación para introducir al lector y darle una idea de la teoría que se empleo para llevar a cabo el trabajo de estudio del comportamiento del convertidor de óxido.

1.5.1 Resistencia a la Polarización

En los años cincuenta varios autores habían encontrado una relación entre la pendiente $\Delta E/\Delta I$ de una curva de polarización con la velocidad de corrosión. Esta pendiente fue definida por Bonhoeffer y Jena como resistencia de polarización, posteriormente Stern y Geary demostraron que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente de aplicación en potenciales bajo, es decir, de bajo campo y de esta manera se definió como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión y valida en reacciones

sencillas gobernadas, por un fenómeno de transporte el cual es el de transferencia de carga. El término resistencia de polarización fue primeramente usado a principios de los cincuenta, como una relación que representa el cambio en la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión el cual se expresa de la siguiente manera.

$$R_p = \frac{d\phi}{dl \tau} \quad \text{Ec. 1.1}$$

La corriente de corrosión, i_{corr} , está relacionada con la R_p a través de la ecuación propuesta por Stern y Geary

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Ec. 1.2}$$

donde B

$$B = \frac{b_a b_c}{A(b_a + b_c)} \quad \text{Ec. 1.3}$$

donde A = 2.303

Esta ecuación relaciona la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) con la resistencia que opone el material a la polarización. Esta técnica electroquímica de bajo campo es ampliamente utilizada para tener una idea previa del comportamiento, del material sumergido en un electrolito, sin embargo, el valor de la resistencia que se obtiene es un dato que globaliza la resistencia del sistema, sin discriminarla. Esta técnica tiene como ventajas; de ser barata, rápida y además nos proporciona una muy buena aproximación para sistemas que se encuentran controladas por transporte de masa o control difusional. Aunque, los valores obtenidos no son válidos para ser evaluada en circuitos que opongan poca resistencia, es decir, inmersos en electrolitos altamente conductores.

Esta técnica de polarización lineal que se utiliza para determinar la resistencia de polarización, se realizan con un barrido lento de potencial alrededor del potencial de corrosión y midiendo la respuesta en corriente. La

razón principal por la que se realiza el barrido en amplitudes bajas es para no alterar la superficie y de esta manera obtener un dato medible muy confiable

1.5.2 Curvas de polarización

Esta técnica es llevada a cabo mediante una evaluación de corrosión controlada por la transferencia de carga, el cual nos permite determinar la densidad de corriente, i_{corr} , a partir de una representación gráfica en donde la densidad de corriente se grafica en escala logarítmica. Como mencionamos previamente que las reacciones anódica y catódica ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de las reacciones individuales, por lo tanto estas interacciones que ocurren en la superficie del metal, pueden ser descritas a partir de la teoría de potencial mixto, relacionando la densidad de corriente y el potencial.

Para poder determinar la densidad de corriente, se realiza una extrapolación en la curva de polarización mediante las rectas de Tafel anódica y catódica como se muestra en la figura 1.15, las cuales están descritas por la ecuación de Tafel.

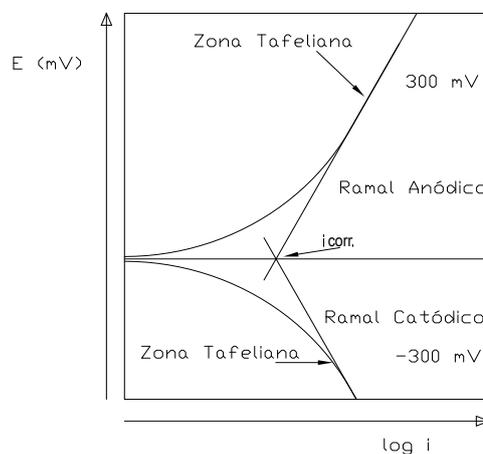


Figura 1.16. Representación gráfica de una curva de polarización.

$$\eta = b \ln\left(\frac{i}{i_{corr}}\right)$$

Ec. 1.4

$$\eta = b (\ln(i) + \ln(i_{corr}))$$

Ec. 1.5a

$$\eta = b (\ln(i) - \ln(i_{corr}))$$

Ec. 1.5b

siendo b la pendiente de Tafel.

Como se ve claramente la ecuación anterior corresponde al modelo general de una recta $y = mx+a$, Las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c , se determina de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica η vs. $\log i$. las pendientes se expresan en mV/década. Esta ecuación es una aproximación de alto campo de la ecuación general de Butler-Volmer para una reacción controlada por el proceso de transferencia de carga

Cuando estas reacciones toman lugar la barrera de energía que debe vencerse en el fenómeno de transferencia de carga es afectada por el campo eléctrico.

1.5.3 Espectroscopia de impedancia Electroquímica

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica es ampliamente utilizada para el estudio del fenómeno de corrosión en superficies metálicas, esta técnica mide la resistencia que opone el sistema al paso de la corriente, sin embargo, a diferencia con la técnica de resistencia a la polarización tiene la virtud de poder discriminar el conjunto de resistencia y elementos que la componen haciendo una analogía con un circuito eléctrico, esto se logra mediante una aplicación de una señal de potencial a diferentes frecuencias y midiendo la respuesta en corriente. Por lo que el equipo que es empleado procesa la información de potencial-tiempo y corriente-tiempo dando como resultado una serie de valores de impedancia a diferentes frecuencias a la cual se le conoce como “espectro de impedancia”.

Como mencionamos anteriormente la impedancia mide la resistencia eléctrica en circuitos que emplea corriente alterna, para circuitos de corriente directa la relación entre el potencial y la corriente obedecen la ley de ohm y para circuitos de corriente alterna la relación es la siguiente

$$V = Z I$$

Ec. 1.6

en donde Z es la impedancia del circuito,

Para poder realizar un estudio preciso de sistemas electroquímicos como mencionamos anteriormente se hace la analogía con circuitos eléctricos, ya que cada elemento en un circuito eléctrico opone cierta resistencia al paso de la corriente tales como un resistor, inductor, capacitor, etc., de la misma forma en una celda electroquímica la interfase del metal-solución, la solución misma, la doble capa electroquímica tiene un comportamiento similar y se le asocia un elemento eléctrico, analizando los datos obtenidos por EIS y mediante un ajuste de estos valores experimentales a un circuito eléctrico equivalente se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información tanto de velocidad de corrosión como de mecanismos de corrosión.

1.6 Elementos Eléctricos

1.6.1 Resistencia

Es la propiedad que tiene un conductor al paso del flujo de electrones, y la cantidad de electrones que pasa libremente determina la oposición al paso de la corriente, microscópicamente podemos notar que el arreglo atómico, tienen asociada una cierta distribución de densidad electrónica. De esta forma los niveles de energía excitados o estados excitados de algunos materiales ceden fácilmente sus electrones por lo que ofrecen poca oposición al paso de la corriente, por lo tanto la resistencia se define como el elemento que se intercala en un circuito para dificultar el paso de la corriente.

A lo que concierne en procesos electroquímicos encontramos que al aplicar un potencial, casi siempre obtenemos como resultado un valor en corriente, el cual es directamente proporcional al potencial, a pesar de que todos los metales obedecen la ley de Ohm, los semiconductores y la interfase metal-solución no lo hacen, ya que en este caso la resistencia esta en función de la corriente.

Para sistemas que obedecen a la ley de Ohm en donde el dominio es el tiempo o la frecuencia. Para el primer caso en donde el dominio es el tiempo, el voltaje y el amperaje son valores instantáneos del potencial y la corriente y para el segundo caso en donde el dominio es la frecuencia el potencial y la

corriente son funciones complejas de la frecuencia y ambos tienen amplitud y fase pero la corriente sigue teniendo un valor constante real ^[24].

La resistencia de un conductor se da en unidades de Ω .

1.6.2 Capacitancia

La ley de Ohm es válida para elementos que son o pueden ser considerados puramente resistivos, pero, para un capacitor que tiene la capacidad de almacenar energía al igual que un inductor, esto lo logra reteniendo cargas eléctricas, en este caso electrones, para evitar que el flujo de la corriente sea constante. La construcción típica de un capacitor consiste de dos placas paralelas separadas por un aislante. De esta forma las cargas son almacenadas por medio de una atracción electrostática entre las placas cuando la diferencia de potencial es variado. Para circuitos de corriente alterna (CA), el voltaje está oscilando continuamente de tal forma que el efecto de capacitancia es continuo en ellos. La capacitancia de un circuito depende de su arreglo y de los dispositivos eléctricos que intervienen en él ^[21].

La acción de la capacidad de un circuito consiste en almacenar cargas y en incrementarlas si el voltaje aumenta, o en descargarla si el voltaje cae. Todo circuito tiene cierta capacitancia, dependiendo de su valor de la capacidad del circuito para almacenar carga.

La unidad de la capacitancia es el Faradio (F). La relación entre el potencial y la corriente en función del tiempo está dada por la siguiente expresión ^[16];

$$I = C \left(\frac{d}{dt} V(t) \right) \tag{Ec. 1.7}$$

donde I es la corriente, C es la capacitancia del circuito y V es el potencial.

1.6.3 Inductancia

La inductancia se presenta debido a la presencia de un inductor, estos dispositivos se resisten al cambio en corriente. Como la naturaleza de los electrones al fluir giran en su propio eje generan un campo magnético por el cual se comportan como pequeños imanes. He ahí que un campo eléctrico

siempre tiene asociada un campo magnético ortogonal al primero, y las líneas de fuerza de este campo siempre rodean al conductor que transporte la corriente, de tal forma que un flujo grande de corriente produce muchas líneas de fuerza mientras que un flujo pequeño solo produce unas cuantas. Por lo tanto el campo magnético depende de la cantidad de líneas de fuerza ocasionados por el flujo de la corriente, entonces se presentan contracciones y expansiones dependiendo de la variación de la intensidad de corriente el cual provoca una FEM autoinducida cuyo efecto se conoce como inductancia.

Este fenómeno es muy importante y apreciable en circuitos de corriente alterna ya que para circuitos de corriente continua solo es afectado al abrir o cerrar el circuito, solo en esos momentos modifica su valor la intensidad de corriente.

La inductancia se da en unidades de Henry (H) y la relación entre el potencial y la corriente esta dada de la siguiente manera^[16],

$$V = L \left(\frac{d}{dt} I \right) \quad \text{Ec. 1.8}$$

donde L es la inductancia del dispositivo considerado, esta expresión es valida para la cual están en función del tiempo.

La relación para la cual depende la frecuencia es más fácil de manejar;

$$V = \frac{I}{i \omega C} \quad \text{Ec. 1.9}$$

$$V = i \omega L I \quad \text{Ec. 1.10}$$

en este caso i es la raíz cuadrada de -1 (con un desfase de 90° entre la corriente y el voltaje) y ω es la frecuencia equivalente a;

$$\omega = 2 \pi f$$

la f esta dada en ciclos por segundo o Hertz.

1.7 El uso de la Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para fenómenos de Corrosión

1.7.1 Teoría Básica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, basado en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta en corriente a diferentes frecuencias. El equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencia-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondiente a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denominan “espectroscopia de impedancia”. A diferencia con la técnica de resistencia a la polarización, esta técnica electroquímica puede discriminar cada componente involucradas en el sistema.

Al aplicar una señal de corriente alterna el potencial se comporta de manera sinusoidal, la cual la podemos describir como sigue;

$$V(t) = V_o \sin(\omega t)$$

Ec. 1.11

y representado gráficamente en la figura 1.17.

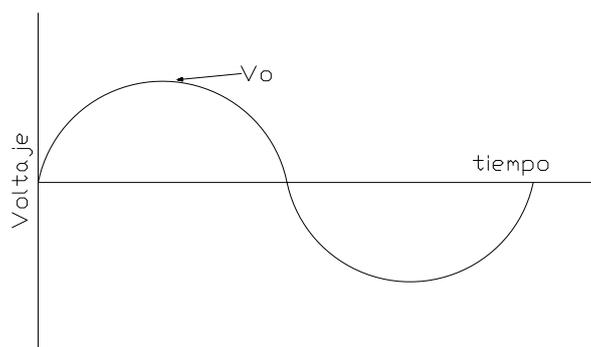


Figura 1.17. Señal de voltaje sinusoidal

en donde V_0 es el voltaje máximo. La rapidez de cambio del voltaje sinusoidal se obtiene derivando la ecuación 1.11 con respecto al tiempo, ya que como mencionamos anteriormente la corriente es un flujo de electrones en función

del tiempo. Al aplicar un potencial sobre un circuito electroquímico la corriente neta incluyendo la corriente faradaica se obtiene como se indica en la ec. 1.12. La corriente faradaica nos referimos a la que genera un elemento capacitivo por lo que involucra reacciones redox como mencionamos previamente esta no depende de la señal aplicada sino la del cambio mismo, y despreciamos el resto de los elementos del circuito por propósitos de simplificación para una rápida explicación del fenómeno.

$$I_t = \frac{V_o \sin(\omega t)}{R_p} + V_o \omega C_{dl} \cos(\omega t)$$

Ec. 1.12

la expresión anterior describe el comportamiento del circuito más simple, obviamente para una señal de corriente alterna. En esta ecuación se nota claramente que el primer término la corriente tiene un ángulo de fases $\Phi=0$, puramente resistivo y el segundo término tiene un ángulo de fase de 90° de esta manera la corriente está adelantada con respecto al voltaje como se muestra en la figura 1.18.

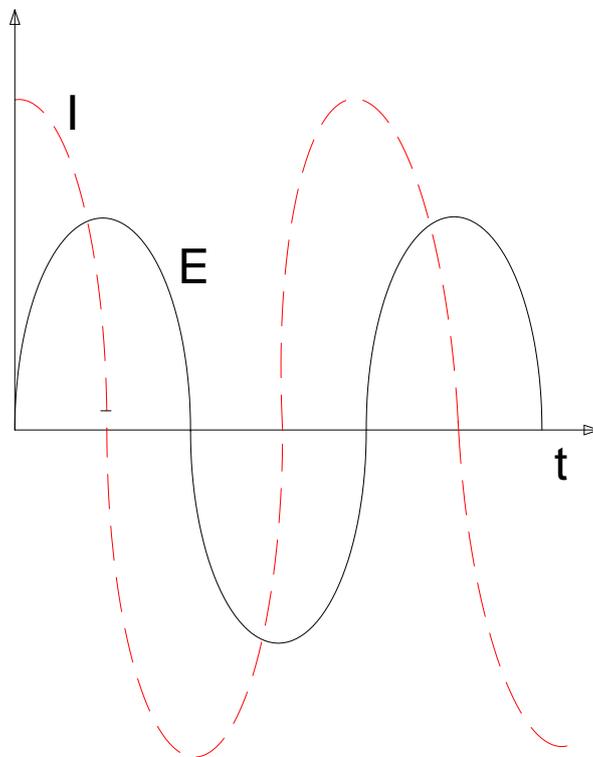


Figura 1.18. Representación en valores de la corriente y el potencial

De la ecuación 1.12 y la figura 1.18 podemos ver que la respuesta de la corriente para el primer término de la derecha de dicha ecuación es el resultado de un elemento puramente resistivo y el segundo término corresponde a la respuesta de la corriente para la parte capacitiva. Al graficarse en un plano ambos términos divididos por la señal de voltaje aplicada, podemos representar a la primera parte del lado derecho de la ecuación 1.12 proporcional a $1/R_p$ y la respuesta de la corriente proporcional a $i\omega C_{dl}$ en donde i indica el desfase entre el voltaje de entrada y la corriente resultante, cuando esta se realiza a diferentes frecuencias la grafica tiene la misma forma que la gráfica de Nyquist de la admitancia.

Cuando se mide la magnitud de la corriente se hace de forma globalizada y no separada como se explicó anteriormente, por lo cual la ecuación 1.12 se puede representar de la siguiente manera^[24]:

$$I_t = I_o \sin(\omega t) \cos(\phi) + I_o \cos(\omega t) \sin(\phi) \quad \text{Ec. 1.13}$$

por propiedades trigonométricas de ángulos

$$I_t = I_o \sin(\omega t + \phi) \quad \text{Ec. 1.14}$$

El modulo de la admitancia se representa como $|Y|$ y Φ es el ángulo de fase y se expresa de la siguiente manera;

$$\frac{I_o}{V_o} = \sqrt{\frac{1}{R_p^2} + \omega^2 C_{dl}^2} \quad \text{Ec. 1.15}$$

$$\tan(\phi) = \omega R_p C_{dl} \quad \text{Ec. 1.16}$$

Para procesos electroquímicos la admitancia es muy importante ya que lo que se mide es la respuesta de la corriente a partir de la señal de potencial que se le aplica además la admitancia depende directamente de la frecuencia. Aunque convencionalmente se conozca que lo que se esta midiendo es la impedancia, formalmente lo que se esta midiendo es la admitancia. De esta manera para evaluación de corrosión no necesitamos la respuesta tiempo-

corriente ya que podemos utilizar la impedancia o admitancia como elementos individuales [5].

1.7.2 Impedancia

Al manejar la impedancia como elemento individual, se representa como vector por lo cual tiene modulo $|Z|$ y ángulo de fase Φ y se maneja como coordenadas polares en el diagrama conocido como de Diagrama de Argand, como se muestra en la figura 1.19.

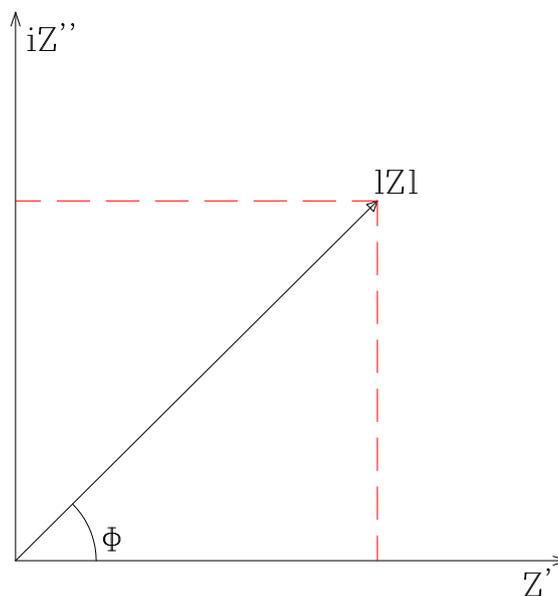


Figura 1.19. Representación del vector de impedancia en el diagrama de Argand.

donde

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad \text{Ec. 1.17}$$

$$\tan \Phi = Z''/Z' \quad \text{Ec. 1.18}$$

La reactancia de una resistencia, condensador o de un inductor se representa utilizando el número complejo $i = \sqrt{-1}$. La parte imaginaria es responsable de producir un ángulo de fase entre el voltaje y la corriente. Si el elemento que provoca la reactancia es un capacitor el Φ tiene signo negativo, el valor positivo lo adquiere cuando se tiene un inductor.

Para realizar el estudio de procesos electroquímicos se realiza un barrido de frecuencias que va desde altas a bajas frecuencia esto es debido a que, a altas frecuencias se presenta un cambio de polaridad tan rápido, que los

procesos lentos no alcanzan a ocurrir y a bajas frecuencias se permite que los procesos lentos ocurran tales como la adsorción, antes que cambie la polaridad.

La técnica de impedancia como mencionamos previamente se logra al aplicar una señal sinusoidal de voltaje, para obtener una respuesta sinusoidal de corriente a diferentes frecuencias, tal como describe la ecuación 1.6, con la ventaja de distinguir todas las resistencias implicadas en el circuito, La resistencia del electrolito se distingue a altas y medias frecuencias y a bajas frecuencias muestra la resistencia a la transferencia de carga.

1.7.3 Representación de datos

Los datos medidos son presentados normalmente de las dos maneras siguientes;

- Modulo de Impedancia $|Z|$ y ángulo de fase Φ como lo relaciona la ec. 1.17 y 1.18 respectivamente.
- Y la parte real como Z' y la parte imaginaria como Z'' de la impedancia.

Estas dos formas son la base de los dos métodos más comunes de representar los datos de los diagramas de Bode y Nyquist.

Diagrama de Nyquist

Algunas veces conocidos como diagrama de plano complejo, este es un diagrama de la parte imaginaria de la impedancia Z'' contra la parte real Z' . Es conveniente graficar $-Z''$ contra Z' ya que la mayoría de las respuestas de los metales de corrosión tiene una Z'' negativa. La analogía con los circuitos eléctricos se representan mediante circuitos equivalentes de Randles, por ejemplo consideremos un circuito resistivo capacitivo en paralelo conectado en serie con la resistencia de la solución el cual obtenemos el diagrama de Nyquist como se muestra en la figura 1.20 el cual se describe con el circuito equivalente de Randles de la figura 1.19. En la figura 1.20 cada punto en el diagrama corresponde a la impedancia (admitancia) a una frecuencia.

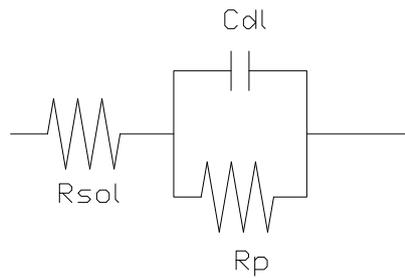


Figura 1.20. Circuito eléctrico equivalente de Randles

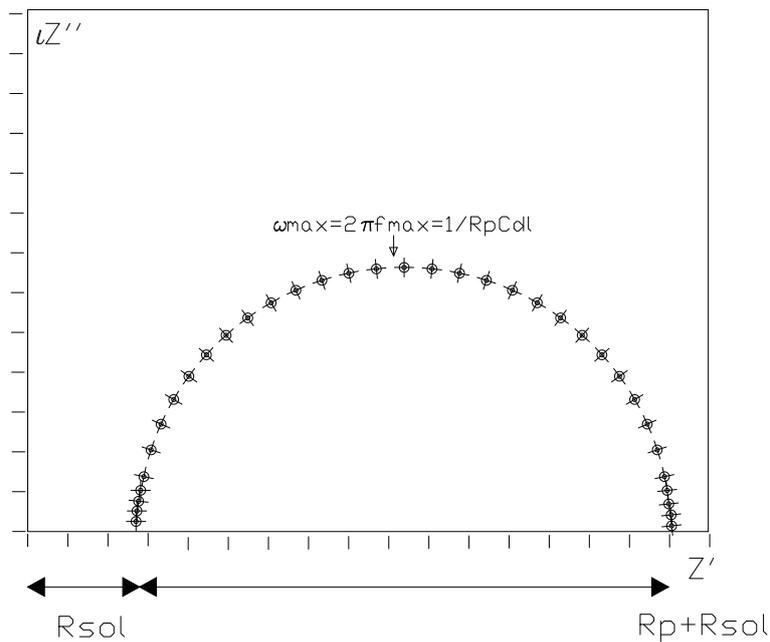


Figura 1.21. Respuesta correspondiente a la impedancia en el diagrama de Nyquist.

El diagrama de la figura 1.21 muestra que a frecuencias altas, la respuesta de impedancia intercepta el eje de la impedancia real y el valor que se lee corresponde a la resistencia del electrolito (R_{sol}). El medio círculo intercepta de nuevo este eje a frecuencias bajas y ahí es posible leer el valor a la resistencia, a la transferencia de carga (R_p). Cuando los círculos no interceptan los ejes se recurre a la extrapolación, para determinar los valores de las componentes implicadas en el circuito. La respuesta de impedancia para ciertos circuitos en donde el semicírculo se obtiene por debajo del eje real el análisis se realiza de manera similar de la capacitancia para obtener el valor de la inductancia.

Diagrama de Bode

Existen muchos diagramas que incluyen parámetros de impedancia contra frecuencia y muchas variantes como sea posible. Los más comunes de estos, es graficar el $\text{Log } |Z|$ y el ángulo de fase contra logaritmo de la frecuencia como en la figura 1.22. Estas graficas incluyen toda la información obtenida en el ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica, ya que las frecuencias se identifican claramente, a diferencia de los diagramas de Nyquist. Otra alternativa para graficar los diagramas de bode es log de Z' y log de Z'' contra la frecuencia como se muestra en la figura 1.23, estas graficas tienen la ventaja de mostrar más claramente los valores de capacitancia.

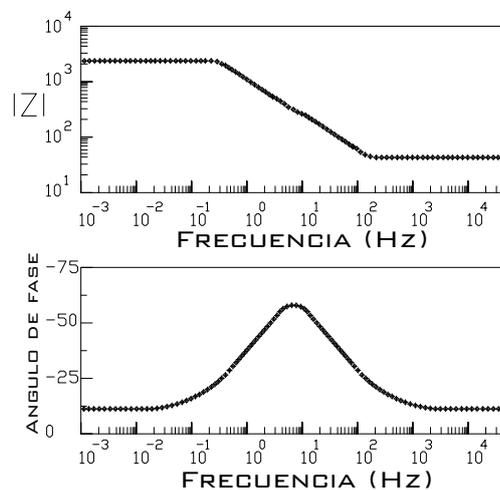


Figura 1.22; Ejemplo de diagrama de bode para $\text{log } |Z|$ y ángulo de fase contra log de la frecuencia.

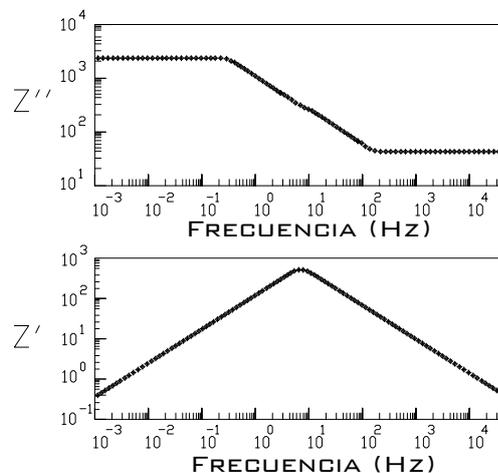


Figura 1.23; Otra forma alternativa de representar los datos en el diagrama de bode

En los diagramas de bode más comúnmente utilizado, la presencia de resistencia provoca mesetas horizontales y la presencia de capacitores da lugar a pendientes negativas mientras que las pendientes positivas es causada por la presencia de inductores, el diagrama a de la figura 1.22 corresponde al circuito eléctrico equivalente de Randles de la figura 1.20.

Impedancia de Warbug

En la práctica pocas veces ocurre un fenómeno de corrosión que este controlado simplemente por activación. Es decir por transferencia de carga, ya que también interviene la difusión. Para considerar estas contribuciones hubo que definir un nuevo elemento para los circuitos electroquímicos llamado impedancia de Warbug (W) que se incluye en serie con la R_p en el circuito eléctrico equivalente de Randles. Este elemento describe la impedancia de los procesos difusionales y de concentración.

Capítulo 2

2 Desarrollo Experimental

En este capítulo se aborda; el material, equipo, técnicas y la metodología seguida para determinar el comportamiento y desempeño del ácido tánico en condiciones de polarización, así como su funcionamiento mediante el tratamiento a diferentes condiciones de corrosión

2.1 Preparación de las muestras

2.1.1 Obtención de las muestras

Se utilizaron placas de acero AISI 1018 para todo el trabajo; primeramente se cortaron 60 placas de igual magnitud en las 4 aristas, el cual fueron de 2 cm., si bien las placas se podrían utilizar más de una vez, es recomendable tener el suficiente número para evitar cualquier contratiempo.

La elección de la aleación a utilizar es en gran parte debido a que es el material ampliamente utilizado en diferentes evaluaciones electroquímicas en la facultad de Química de la UNAM y además de tener un punto de referencia en trabajos previos y trabajos que posteriormente se realizarán.

2.1.2 Preparación de las placas

Las placas se lijaron utilizando lija comercial de carburo de silicio, progresivamente comenzando con la lija de grado 240 hasta finalizar con grado 600. Con el objetivo de tener una homogenización en la preparación de las placas, durante el lijado se utilizó agua con una corriente fluida en forma descendente para evitar que se queden diminutas partículas de la lija que puedan ocasionar defectos en la placa, inmediatamente después de terminar con la etapa de lijado se enjuagan con agua destilada y se secan con acetona luego se cubren con algodón de tal forma que quedaran completamente cubierta y se deja reposar en un desecador hasta que estas seas utilizadas.

2.2 Electrolitos

Los electrolitos fueron evaluados mediante resistencia a la polarización, se apoyó en esta técnica electroquímica de bajo campo para determinar que concentración de ácido tánico se iba a utilizar en los ensayos posteriores.

2.2.1 Preparación de la solución

La Rp se evalúa por triplicado, para 3 concentraciones distintas de ácido tánico, basado en diferentes porcentajes en peso, para este estudio se seleccionan arbitrariamente las siguientes; 1% en peso, 3% en peso y 5% en peso.

Solo se prepara la cantidad necesaria para ser utilizada inmediatamente y evitar emplear soluciones con algún tiempo de almacenamiento. Para minimizar errores se utilizó una balanza digital Oertling NA169 para pesar el ácido tánico y luego aforarlo en un matraz de 100 mL, ya que el ácido tánico se disuelve lentamente es recomendable adicionarlo en pocas cantidades y agitarlo continuamente y luego adicionar otra pequeña cantidad hasta que éste quede completamente disuelto.

2.2.2 Medición de pH

Se midió el pH con un pHmetro para las 3 soluciones de distintas concentraciones, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.1. El propósito de medir el pH fue para observar si tenía una influencia en la protección del convertidor de óxido.

2.3 Técnica de Rp

Equipo

Se empleó el Potenciostato-Galvanostato marca Electrónica Vimar modelo PG-2EV. Antes de correr la prueba es necesario calibrar el equipo, para ello se utiliza una resistencia de valor conocido (10Ω)

Procedimiento

Para llevar a cabo esta técnica se sigue el procedimiento conforme a la norma ASTM G 59-91 el cual se describe a continuación;

- Se conecta la celda electroquímica adecuadamente con la placa de acero AISI 1018 como electrodo de trabajo.
- Para registrar el potencial de corrosión se aguarda a que el dato proporcionado por el potencióstato no variara más de 0.1 mV, es decir hasta estabilizarse completamente.
- En este caso se aplicó un potencial catódico de 20 mV con respecto al potencial de corrosión y se registra la corriente.
- Se espera un minuto aproximadamente, luego se aplica un barrido potenciodinámico de 10 mV/min anódicamente hasta alcanzar un potencial de 20 mV en sentido más positivo con respecto al potencial de corrosión.
- Esto se realiza por triplicado para las tres diferentes concentraciones y luego se graficaron los valores.

Los resultados arrojados por esta técnica se reportan en la tabla 3.2, y fueron empleados para hacer una primera preselección.

2.4 Curvas de Polarización

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente; para evaluar el tratamiento de conversión se realizó un barrido potenciodinámico.

Equipo

Para el presente trabajo se utilizó el siguiente equipo GillAC de ACM Instruments, de la misma forma que en el equipo utilizado anteriormente, éste se calibró con una celda Dummy.

Procedimiento

Esta técnica electroquímica se realizó bajo la norma internacional ASTM G5-94 “Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements”, y de la misma forma que la anterior se realiza por triplicado para las 3 concentraciones diferentes con el propósito de compararlos con los resultados que se obtuvieron por la técnica de Rp

- Antes de empezar con las corridas se verificó que la celda estuviera conectada adecuadamente.
- Los electrodos de trabajo y auxiliar fueron conforme a la norma ASTM G5-94.
- Se utilizaron soluciones de distintas concentraciones; 1% en peso, 3% en peso y 5% en peso de ácido tánico.
- Se determina el potencial de corrosión.
- Se procedió a realizar un barrido potenciodinámico polarizando catódicamente -300 mV con respecto a E_{corr} hasta llegar a los 300 mV anódicos, con una velocidad de barrido de 0.6 V/h.

Se grafica los resultados y se procede a comparar con los obtenidos con la Rp y de esta forma se determina la concentración a emplear en el resto de las evaluaciones electroquímicas.

2.5 Espectroscopia de Impedancia electroquímica

Para poder determinar la resistencia del tratamiento de conversión química se procedió a realizar la técnica de EIS.

Antes de evaluar el tratamiento de conversión química del acero AISI 1018 en ácido tánico por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Se optó por emplear la solución de concentración de 3 % en peso, pese a que el potencial es un poco mayor en comparación con la solución de 1 %, sin embargo, esta solución presenta un menor tiempo de estabilización.

PREPARACION DE LAS PLACAS PARA EIS

- Se eligen 18 placas previamente preparadas como fueron mencionadas anteriormente, asegurándose de identificarlas adecuadamente.
- Se sumergen en la solución de ácido tánico de 3 % en peso, una por una durante el tiempo establecido, para llevar a cabo el tratamiento de conversión química, tomando el tiempo de estabilización mostrado en la tabla 3.2.
- Posteriormente a 15 de las placas se les aplica un sobrepotencial en sentido anódico con respecto al potencial de corrosión iniciando con 200 mV para las primeras tres placas, 400 mV para las siguientes tres placas, 600 mV para las siguientes tres placas, 800 mV para las siguientes tres placas y finalmente 1000 mV para las últimas tres placas.

Una vez aplicado el tratamiento de conversión química se procede a evaluarla por la técnica de EIS.

Equipo

Se empleó el equipo de barrido potencioestático-galvanostático modelo PG-2EV de electrónica VIMAR para aplicar el sobrepotencial y un equipo de barrido potenciodinámico GILL AC de la compañía ACM Instruments para efectuar la técnica EIS, para ambos caso se utilizó electrodo de referencia de calomel saturado y contra-electrodo de grafito para medir y cerrar el circuito respectivamente de la celda electroquímica.

Procedimiento

Esta técnica electroquímica se empleó para estudiar el desempeño del tratamiento, para ello se utilizaron las siguientes soluciones; Na_2SO_4 a 0.5 M y NaCl al 3% en peso, ya que estas soluciones son muy agresivas y son los medios corrosivos más comunes a las que se enfrentaran ya en un uso practico. De esta manera determina el mecanismo de corrosión que se presenta en el tratamiento y de igual forma se conoce la resistencia que oponen los diferentes compuestos que se forman a diferentes sobrepotenciales.

- Se revisó que la celda electroquímica esté conectada adecuadamente.

- Los electrodos de trabajo y auxiliar fueron conforme a la norma ASTM G5-94.
- La solución utilizada es de 3% en peso de ácido tánico para convertir los óxidos presentes en la placa de acero ANSI 1018.
- Se utiliza la solución de Na_2SO_4 a 0.5 M para llevar a cabo el estudio de impedancia electroquímica.
- Se espera por lo menos un minuto antes de empezar la prueba, esto con el fin de que el valor de potencial de equilibrio se estabilice.
- Esto se repite para todas las placas tratadas con diferente sobrepotenciales empezando con 0 mV hasta la placa tratada a 1V con incrementos de 200 mV
- Lo anterior se realiza por triplicado.
- Luego se emplea la solución de NaCl al 3% en peso, la razón es la concentración que presenta el agua de mar además de tomar en cuenta que es el medio más común a la cual son sometidas infinidad de estructuras metálicas.

Los valores obtenidos de la técnica se traslada al software llamado Zview2 ya que de esta forma es más fácil manipularlos.

2.6 Placas tratadas sometidas a diferentes condiciones de corrosión

Preparación de las Placas

Antes de someter las placas tratadas por conversión química a un medio de corrosión se realizo lo siguiente:

- Se cortan 18 placas de acero AISI 1018 con una medida de 5X5 cm.
- Se realiza el tratamiento de conversión química con ácido tánico al 3%.
- El tiempo empleado para el tratamiento fue de 5 minutos y fue el mismo para el total de las placas, este valor fue seleccionado de la tabla 3.2

Una vez llevado a cabo el tratamiento, las placas fueron pintadas con un barniz de poliuretano de la serie 11000 empleando un catalizador 250 y un solvente 17000 de Polyform®, siguiendo las recomendaciones del fabricante para obtener finalmente un espesor de película húmeda de un intervalo de 40-

50 μm tomando en cuenta que la resina contiene un 44% de sólidos; para la aplicación de la pintura se empleó el aplicador de pintura BYK-Gardener. Después se espera 24 horas, para conseguir que la pintura se seque completamente, a continuación se procedió a medir espesores.

Entonces se seleccionaron 9 placas, en base a una inspección visual del tratamiento y principalmente en el espesor de película obtenida finalmente, de estas 9 placas, se emplearon 3 placas para cada medio agresivo, a cada placa se le hizo una división imaginaria y se le realizó un defecto en uno de los lados, en forma de cruz con una longitud de 1.5 cm. por cada línea, esto con el objetivo de acelerar el proceso de corrosión y compararlo con la parte no dañada.

2.6.1 Condiciones de Corrosión

Las condiciones de corrosión que se utilizaron fueron las siguientes; Atmosférico, Inmersión y Alta Humedad Relativa, que a continuación se explica:

Atmósfera rural

Para someter las placas tratadas a esta condición corrosiva se seleccionó el inmueble de la Facultad de Química, concretamente las instalaciones del edificio E, exactamente en las siguientes coordenadas 19° 19' 22.34 " al norte y 99° 10' 39.24" al oeste y una elevación de 2286 m sobre el nivel del mar apoyándose de un GPS marca GARMIN ZUMO 550 esto se ubica al sur de la Ciudad de México, el periodo en que se realizó la evaluación fue durante los meses de junio a septiembre de 2005, ya que es el periodo de tiempo durante el año cuando se presenta una mayor precipitación pluvial.

Inmersión

En este medio corrosivo se preparó una solución de NaCl al 3% en peso, con el propósito de simular las condiciones del ambiente marino, utilizando un recipiente lo suficientemente grande para cubrir las placas de la solución y mantenerlas ahí hasta que éstas presenten un daño considerable.

Alta Humedad Relativa

Para este caso las placas fueron puestas en un desecador a una humedad relativa del 90% y las condiciones fueron logradas siguiendo el Estandar ASTM E 104-85 (1996) "Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions".

2.7 Evaluación de Adherencia

Finalmente, la última evaluación que se realizó a las placas es la de adherencia, con el fin de determinar la cantidad de fuerza necesaria para desprender el tratamiento, aplicándola en dirección ortogonal a la superficie en cuestión, utilizando el equipo estandar de Pull-Off, y apoyándose de las *dolly*'s en donde se le aplica el adhesivo y posteriormente se pone en contacto con la superficie tratada. Después de 24 hrs. se retira la *dolly*, entonces se mide la cantidad de fuerza empleada para desprenderla, esta evaluación se sigue bajo los lineamientos del estandar ASTM D 4541-95 "Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers"

Las placas utilizadas fueron tratadas con ácido tánico al 3%, con los siguientes sobrepotenciales, *0 mV, 200 mV, 400 mV, 600 mV, 800 mV y 1000 mV*

2.8 Microscopia electrónica de barrido

Para obtener información morfológica de los materiales y composición química en la superficie del tratamiento en estudio se realiza un análisis elemental por rayos X de las placas tratadas, para ello se empleo un microscopio electrónico de barrido, MEB. A continuación se presenta la metodología seguida.

Equipo

Se usó un microscopio electrónico de presión variable marca JEOL, modelo JSM 5900 LV con detector de rayos X marca Oxford, analizando los rayos X característicos generados cuando los especímenes son irradiados por un haz de electrones. Se pudieron identificar los elementos que constituían cada espécimen (análisis cualitativo).

El MEB cuenta con un espectrómetro de energía dispersa de rayos X. Con este equipo, los rayos X son detectados por un detector semiconductor de Si (Li) colocado en el extremo del detector. La altura de los pulsos generados por la iluminación de rayos X es proporcional a la energía incidente de los rayos X. Calibrando un analizador multicanal usando un espécimen estándar, los rayos X característicos de un espécimen desconocido pueden ser medidos para la identificación de los elementos.

Preparación de la muestra

Se prepararon las placas de acero tratadas a diferente sobrepotencial, iniciando de 0 mV hasta 1 V en sentido anódico con incrementos de 200 mV en placas de una dimensión de 2X2 cm. Posteriormente se colocaron en un portamuestra la cual se llevó a una cámara de vacío, donde se generó un vacío de 25 Pascales.

Técnica y Fotografía

El voltaje de trabajo es de 20 kV y una presión de 25 Pa. En el programa computacional se selecciono una velocidad de barrido lenta para la toma de fotografía y la imagen se digitalizó.

2.9 Difracción de rayos-X

Con esta técnica fue posible elucidar o identificar cualitativamente los compuestos cristalinos (no amorfos) presentes en la superficie de las placas. Esta técnica se aplicó para caracterizar los compuestos formados por el ácido tánico durante el tratamiento de conversión química, enseguida describimos la metodología empleada.

Equipo

Se empleó un difractómetro de polvos marca SIEMENS D-5000, con radiación de Cu, con un monocromador de grafito y velocidad de barrido de 2 *%/min*. El programa empleado es el DÍFRAC AT, con una base de datos PDF-2 utilizando los principios establecidos por la JCPDS.

Preparación de la muestra

Al igual que las muestras para el MEB, las placas tratadas se montaron en el cilindro de difracción. Cada muestra se analizó por un periodo de tiempo de 40 min. Se desmontó y se procedió a su interpretación a computadora por medio del procesador Diffract At. Este programa de cómputo produjo para cada muestra un conjunto de posibles compuestos cristalinos. Estos se seleccionaron con base en las intensidades de los picos en los ángulos coincidentes y en la composición química de la muestra, según los procedimientos estándares.

Capítulo 3

3 Resultado y Análisis

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a las evaluaciones electroquímicas como, resistencia a la polarización (R_p), potencial de corrosión (E_{corr}), Curvas de Polarización, EIS (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica por sus siglas en Inglés), y evaluación de la corrosión en diferentes medios agresivos (*Atmósfera rural, Inmersión y Alta Humedad Relativa 90%*) así como su análisis y discusión.

3.1 Medición del pH

Se realizó por triplicado la medición del pH, para los diferentes porcentajes en peso de la solución de ácido tánico, se muestra en la siguiente tabla No. 3.1, solo se muestra el promedio de estos valores.

Concentración en % en peso	1%	3%	5%
pH	3.98	3.73	3.54

Tabla 3.1: Valores de pH de la solución de ácido tánico.

3.2 Potencial de Corrosión

Utilizando el equipo Potenciostato-Galvanostato PG-2EV, se determinó el tiempo de estabilización del potencial de corrosión, E_{corr} , para las diferentes soluciones empleadas en este trabajo, las cuales se muestran en la tabla No. 3.2.

Ácido tánico	1% en peso		3% en peso		5% en peso	
	E_{corr} , mV VS ECS	t, s	E_{corr} , mV VS ECS	t, s	E_{corr} , mV VS ECS	t, s
Placa 1	-0.608	270	-0.537	240	-0.522	420
Placa 2	-0.611	420	-0.537	360	-0.525	360
Placa 3	-0.607	360	-0.529	270	-0.527	360
Placa 4	-0.602	390	-0.532	240	-0.525	330
Placa 5	-0.598	660	-0.544	370	-0.522	240

Tabla 3.2: Potenciales de corrosión y tiempo de estabilización de placas de acero tratadas en soluciones de ácido tánico a diferentes porcentajes en peso.

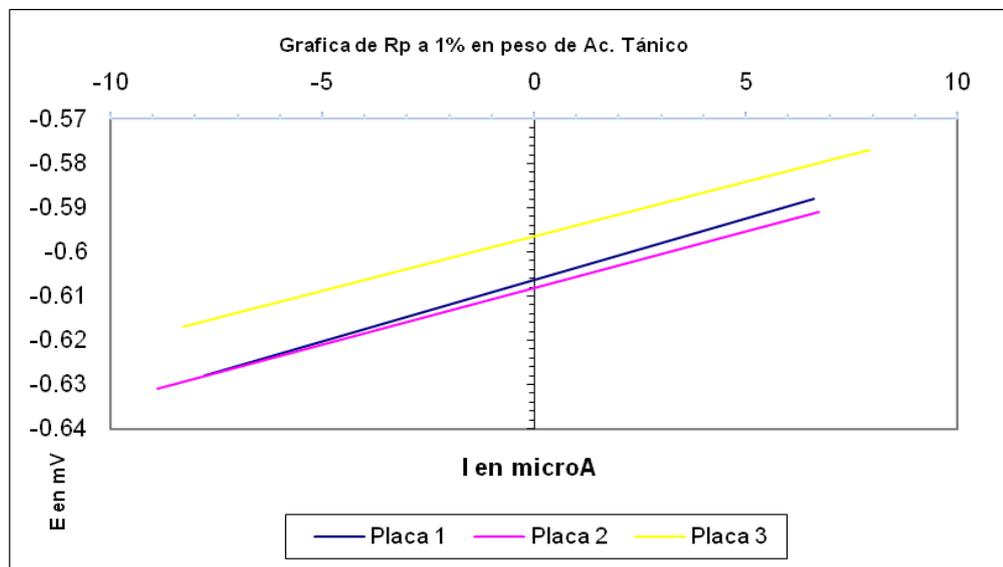
En la tabla anterior se puede apreciar que para efectuar el tratamiento de conversión química, la solución óptima para emplear es la que contiene un 1 % en peso de ácido tánico, ya que el valor de potencial de corrosión que presenta el sistema de la placa de acero AISI 1018 sumergido en la solución de

ácido tánico es más activo en comparación con las otras soluciones con distintas concentraciones, sin embargo, el tiempo para alcanzar el equilibrio es más rápido en la solución con concentración de 3 % en peso.

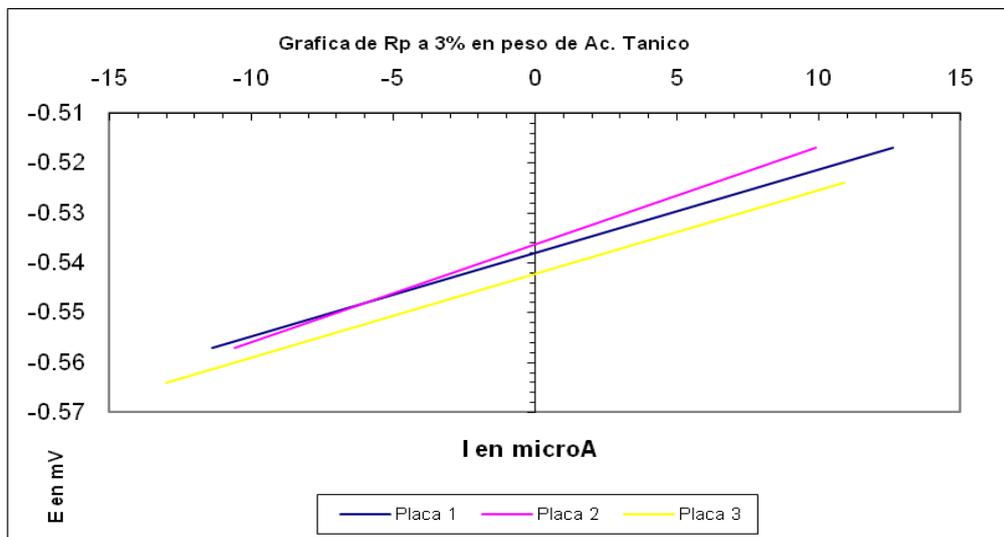
3.3 Resistencia a la Polarización

Esta técnica electroquímica como previamente se explicó fue empleada para seleccionar la concentración con la que se iba a trabajar el resto del proyecto de esta tesis, por su fácil ejecución y por los datos confiables que arroja.

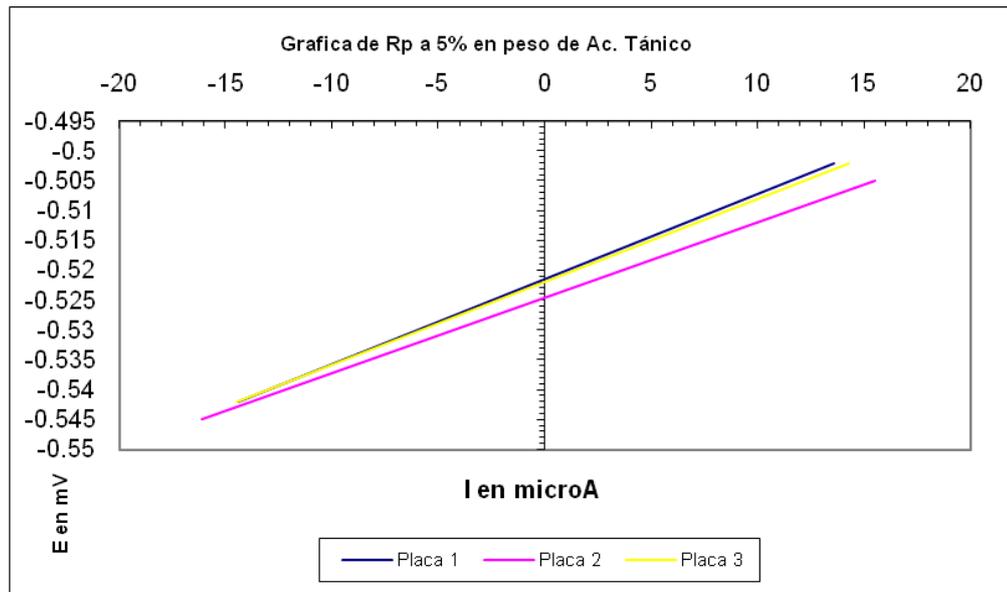
3.3.1 Resultados (tablas y gráficos) de la Rp



Grafica 3.1: curvas de Resistencia a la polarización por triplicado para solución de ácido tánico a 1 % en peso



Grafica 3.2: curvas de Resistencia a la polarización por triplicado para solución de ácido tánico a 3 % en peso



Grafica 3.3: curvas de Resistencia a la polarización por triplicado para solución de ácido tánico a 5 % en peso

No. De Prueba	Rp $\Omega \cdot \text{cm}^2, 1 \% \omega$	Rp $\Omega \cdot \text{cm}^2, 3 \% \omega$	Rp $\Omega \cdot \text{cm}^2, 5 \% \omega$
1	84,195.804	44,945.697	37,275.626
2	79,553.915	52,384.696	33,215.788
3	73,687.662	45,958.362	36,242.102

Tabla 3.3: Valores de resistencia a la polarización de placas de acero sumergidas en soluciones de ácido tánico a diferentes porcentajes en peso.

En la tabla anterior (tabla No. 3.3), se muestra el valor de la resistencia a la polarización de las placas de acero AISI 1018 en un medio electroquímico a distintos porcentajes de ácido tánico. Como se puede apreciar la resistencia se incrementa a menor porcentaje de ácido tánico. Esta evaluación electroquímica se hizo por triplicado para cada número de prueba y concentración del convertidor de óxido y con una separación de 8 días entre cada prueba, utilizando el mismo equipo esto con el fin de evitar errores en los valores obtenidos. Ya que pese a controlar completamente todas las variables que pudiesen modificar el resultado final siempre es conveniente hacerlo con un cierto tiempo de separación y de esta manera se evita el posible error que se pudiese presentar e inmediatamente se corrige en la siguiente evaluación.

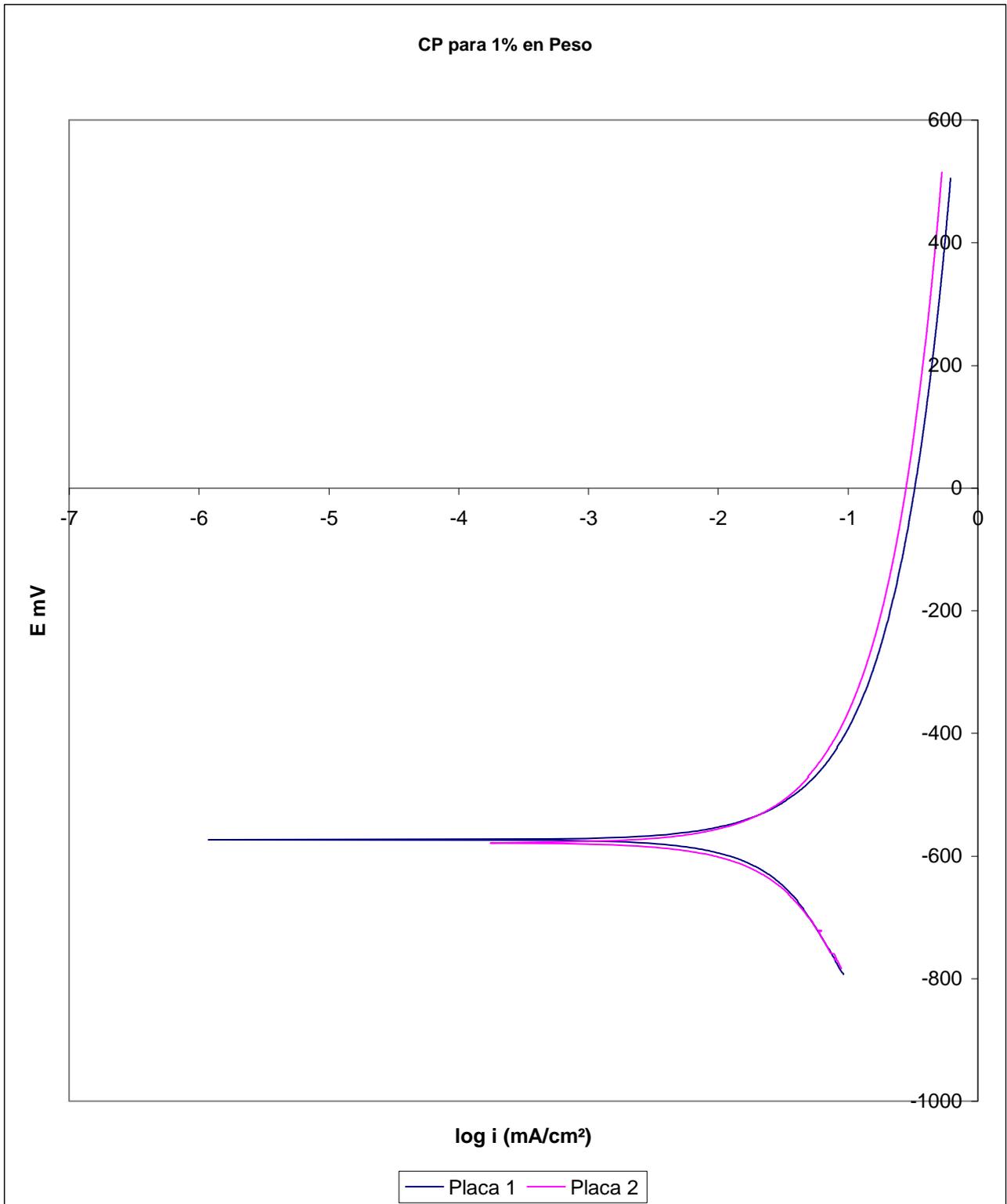
En la tabla solo se muestra el promedio de los valores obtenidos por triplicado, de igual manera, el tratamiento efectuado con la solución de 1% en

peso opone una mayor resistencia a la polarización, y ésta disminuye conforme se aumenta la concentración del ácido tánico.

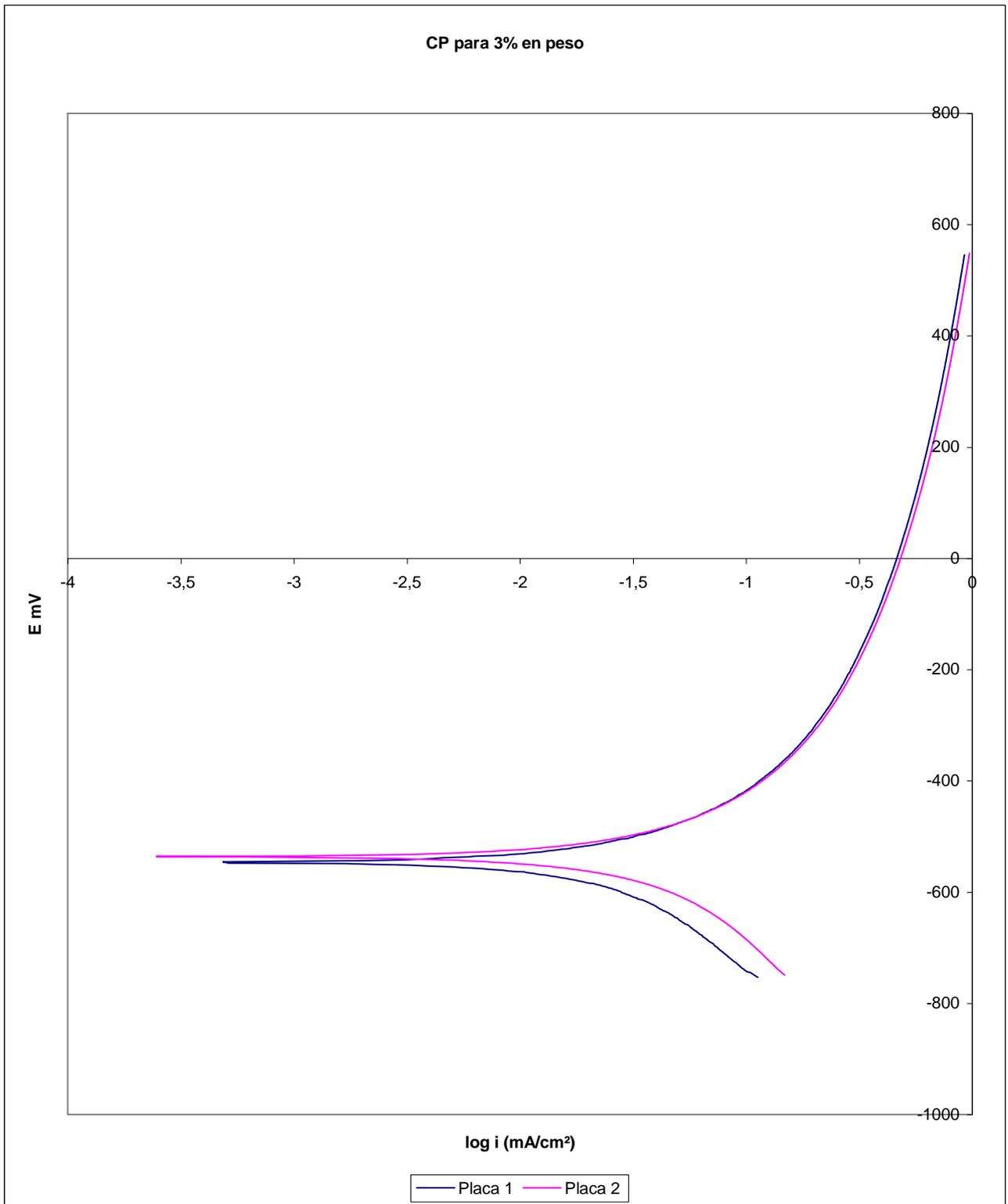
La razón del presente trabajo, es evaluar el tratamiento en condiciones de polarización, por lo tanto de acuerdo a los resultados obtenidos, se opta por trabajar únicamente con la solución de ácido tánico al 3% en peso debido a que el potencial de corrosión es más noble que la solución de 5%, pero es menos noble que la solución a 1% en peso, sin embargo tiene la ventaja de que ésta presenta un menor tiempo para estabilizar el tiempo del potencial de corrosión.

3.4 Curvas de polarización

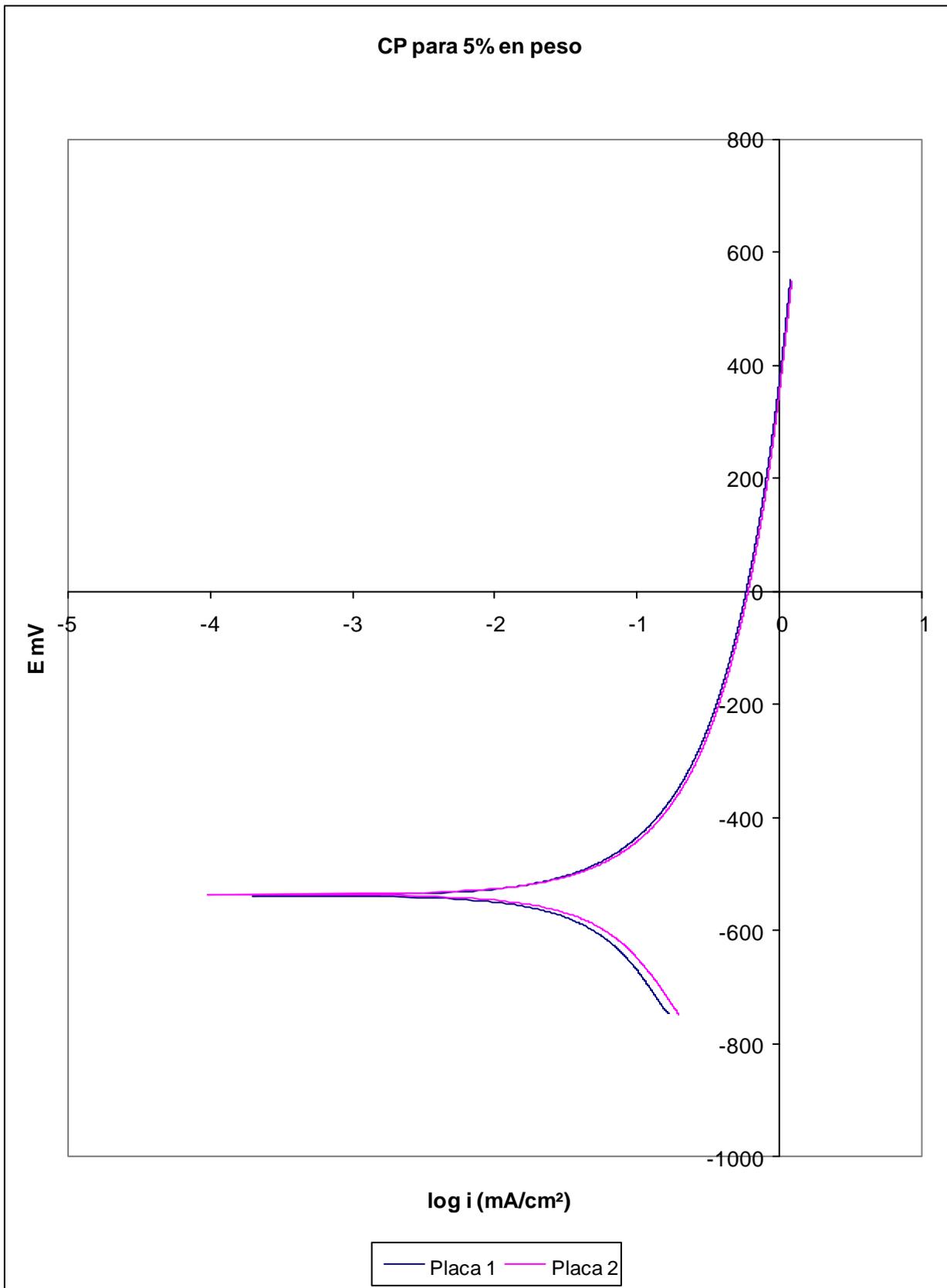
A continuación se muestra los resultados obtenidas por curvas de polarización.



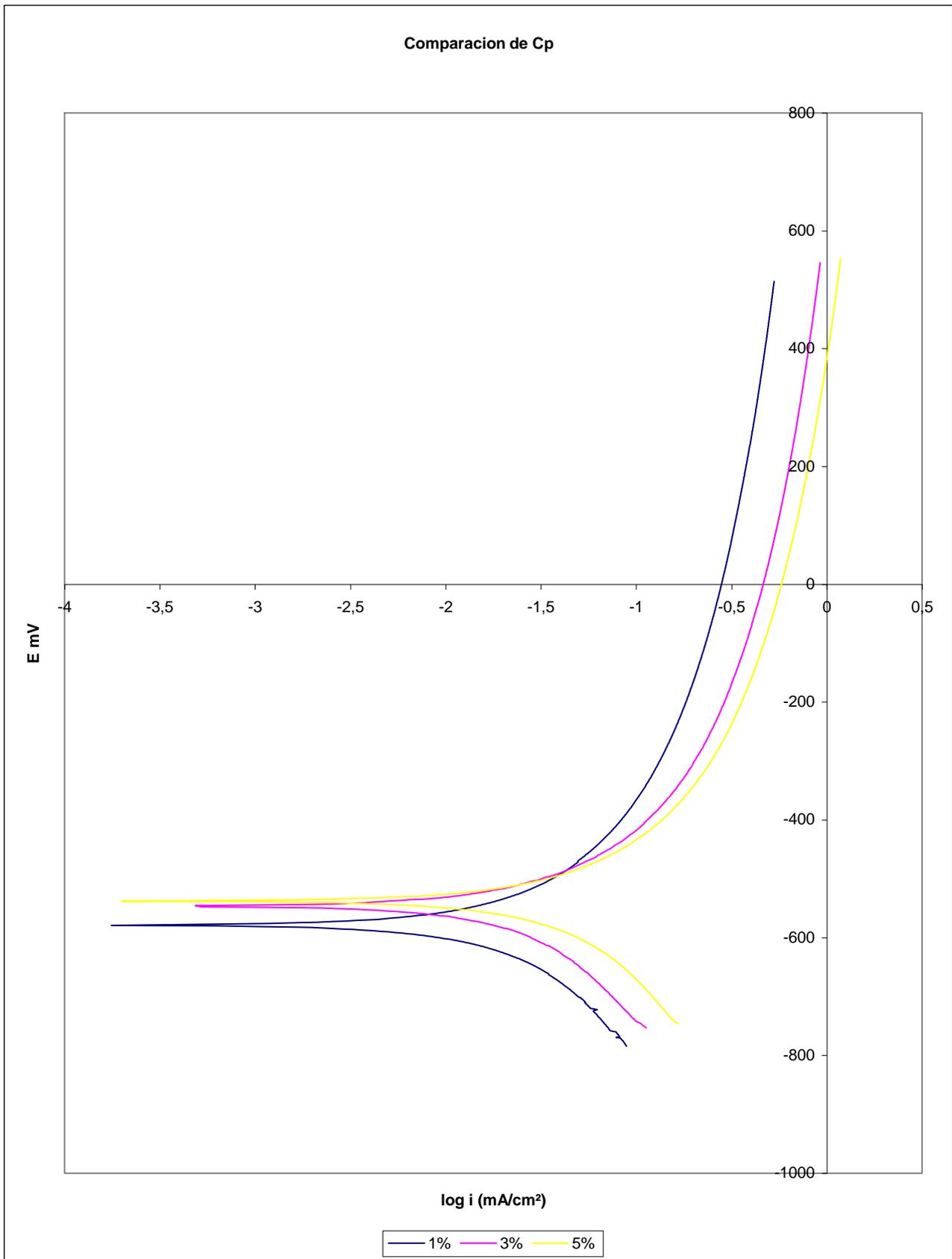
Gráfica 3.4: Resultado de Curva de Polarización para 1% en peso de ácido Tánico, con dos diferentes placas



Gráfica 3.5: Resultado de Curva de Polarización para 3% en peso de ácido Tánico, con dos diferentes placas



Gráfica 3.6: Resultado de Curva de Polarización para 5% en peso de ácido Tánico, con dos diferentes placas



Gráfica 3.7: Comparativo de las Curvas de Polarización para las diferentes concentraciones 1%, 3% y 5% en peso de ácido Tánico.

Curvas de polarización	1% en Peso		3% en peso		5% en peso	
	E_{corr} mV	I_{corr} mA/cm ²	E_{corr} mV	I_{corr} mA/cm ²	E_{corr} mV	I_{corr} mA/cm ²
Placa 1	-584.9	0.01255	-553.0	0.02167	-546.0	0.02790
Placa 2	-593.6	0.01466	-550.3	0.02314	-548.8	0.02876

Tabla 3.4: Valores proporcionados por el equipo Gill AC ACM Instruments durante la corrida de las curvas de polarización

Para la técnica de curvas de polarización, se puede apreciar en la gráfica 3.4 correspondiente a la solución de 1 % en peso, gráfica 3.5 a la solución de 3% en peso y la gráfica 3.6 la solución 5 % en peso, que son bastante reproducibles. En la gráfica 3.7 se compara las tres distintas concentraciones, y se aprecia que el potencial más negativo se obtiene al menor porcentaje en peso, pero como se menciono anteriormente se estabiliza más rápido en 3% en peso. Este criterio sería importante trasladarlo a nivel práctico, la variable tiempo es un factor muy importante para tratamiento de conversión química y en general para cualquier otra técnica de protección ya que reduce bastante el costo en horas hombres.

Después de efectuar la técnica de Rp y curvas de polarización las placas en contacto con la solución de ácido tánico presentan un color azul oscuro el cual es típico del complejo ferro-tanato. También se aprecia que la capa obtenida es bastante delgada en comparación con cualquier recubrimiento a base de polímero pero muy consistente y homogénea en toda la superficie de la placa. Y cabe mencionar que una vez que el tratamiento queda completamente seca se observa presencia de un polvito bastante fino aunque en muy poca cantidad de color oscuro. Las soluciones utilizadas también presentan un color que tiende a ser oscuro, esto posiblemente es ocasionado por el desprendimiento del complejo ferro-tanato como resultado de la naturaleza reductora del tanino, pero también podría ser debido a la formación de magnetita ocasionada por la reducción del complejo ferro-tanato.

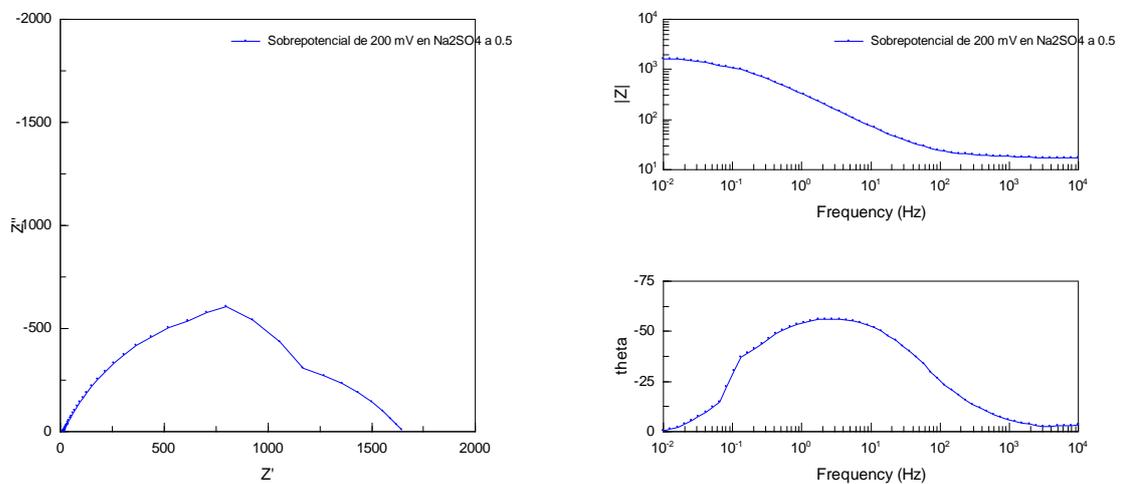
El aspecto de la gráfica nos indica que durante el tratamiento no sufre cambio alguno la película protectora que se forma al permanecer en contacto el acero, con la solución de ácido tánico ya que la línea trazada en la gráfica no presenta algún pico o variación que modifique la misma desde el inicio hasta el final de la evaluación. El comportamiento es similar para las tres diferentes concentraciones de ácido tánico, como se puede apreciar en la gráfica 3.7 el

trazo es constante durante toda la prueba, es decir, no presenta ninguna zona de transición activo-pasivo, no se deteriora por lo tanto la película formada por el compuesto organometálico, el cual permanece inerte como se esperaba y no hay presencia de picadura u otro daño a la capa protectora.

3.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

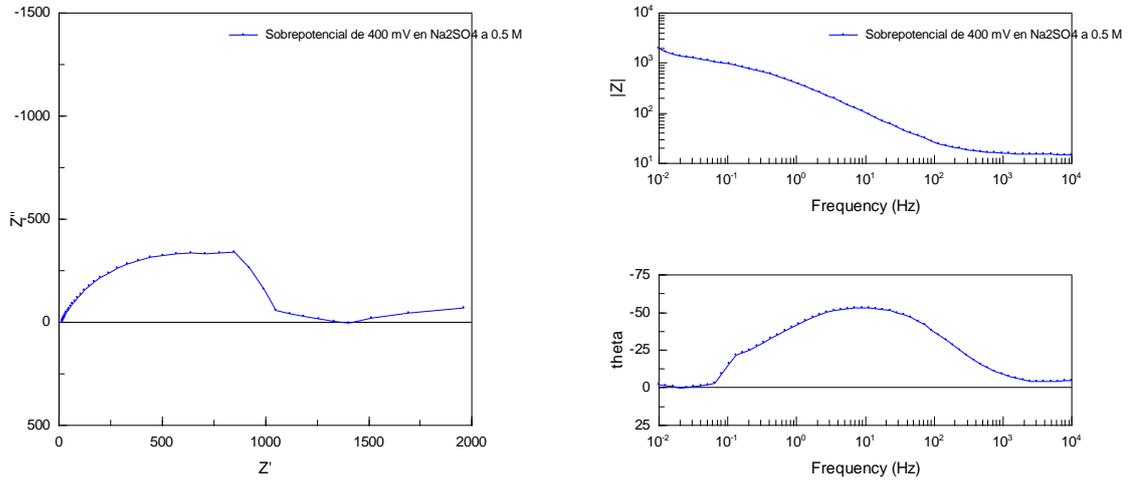
Esta técnica como previamente se explicó fue empleada para deducir el comportamiento de la interfase del metal tratado y expuesta en un medio agresivo para obtener una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar en el sistema.

Sobrepotencial de 200 mV en Na₂SO₄ a 0.5 M



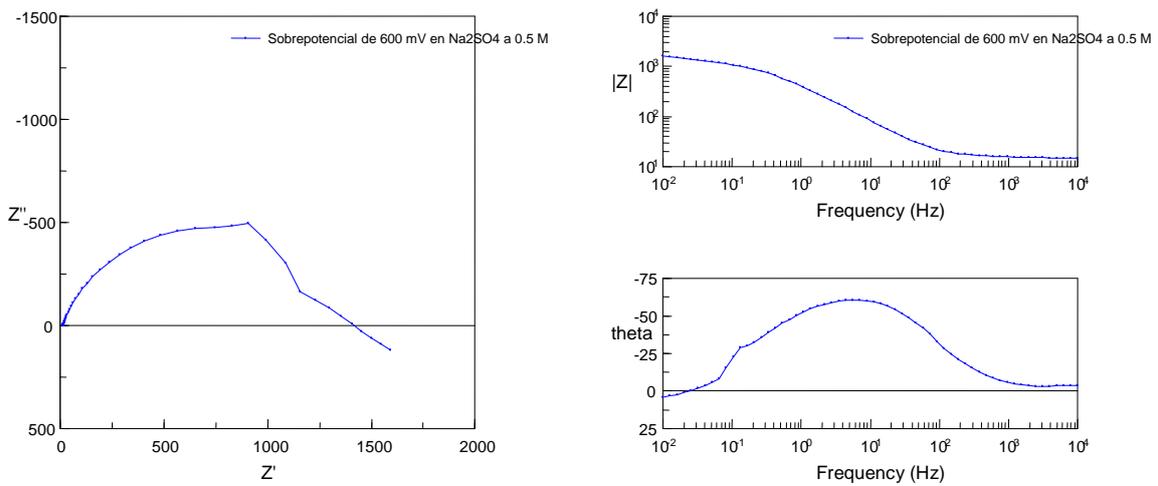
Gráfica 3.8: Espectro de impedancia en una solución Na₂SO₄ al 0.5 M para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 200 mV.

Sobrepotencial de 400 mV en Na₂SO₄ a 0.5 M



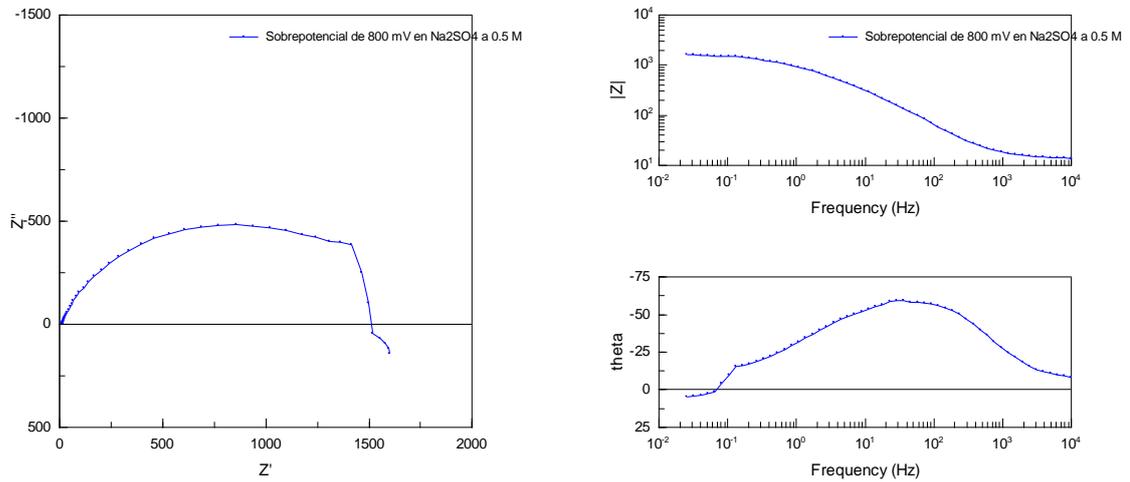
Gráfica 3.9: Espectro de impedancia en una solución Na₂SO₄ al 0.5 M para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 400 mV.

Sobrepotencial de 600 mV en Na₂SO₄ a 0.5 M



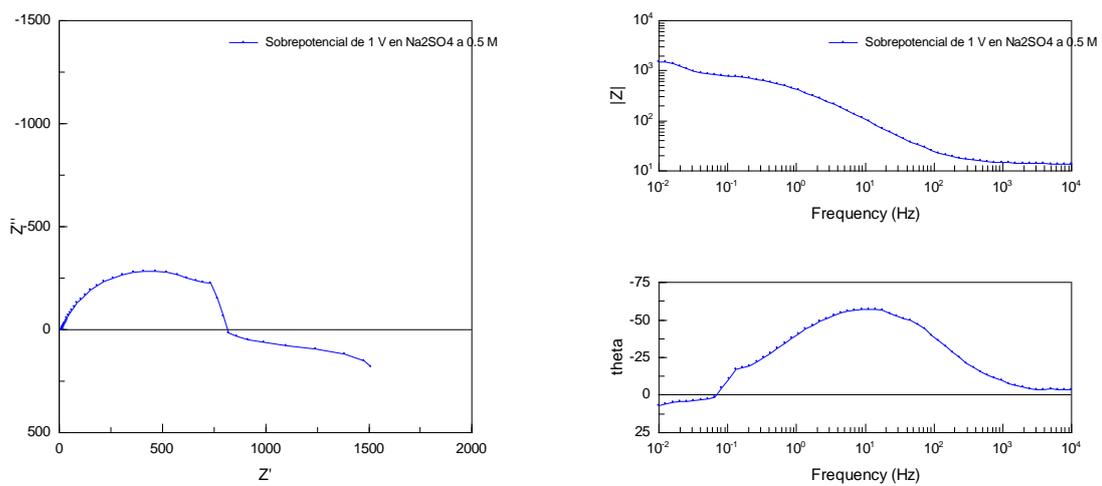
Gráfica 3.10: Espectro de impedancia en una solución Na₂SO₄ al 0.5 M para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 600 mV.

Sobrepotencial de 800 mV en Na₂SO₄ a 0.5 M



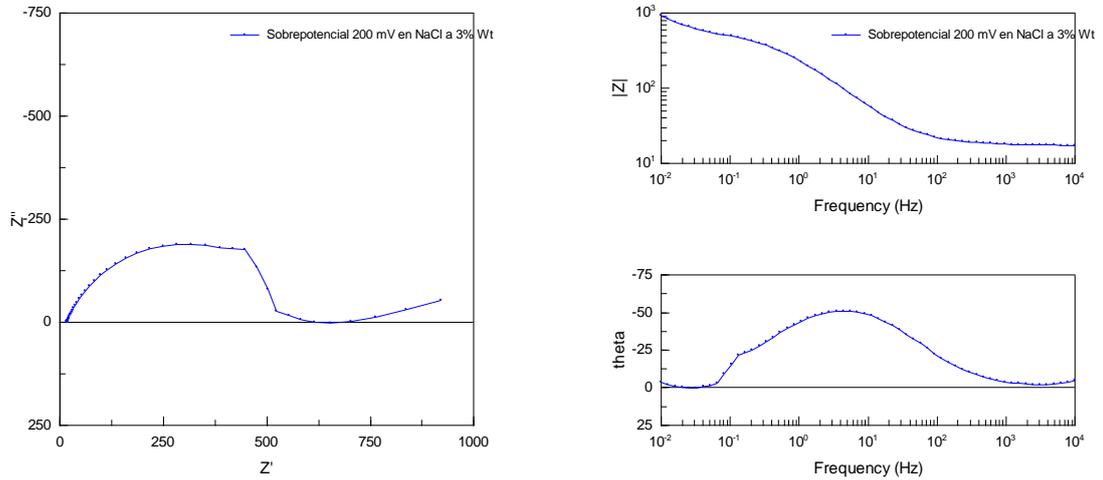
Gráfica 3.11: Espectro de impedancia en una solución Na₂SO₄ al 0.5 M para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 800 mV.

Sobrepotencial de 1 V en Na₂SO₄ a 0.5 M



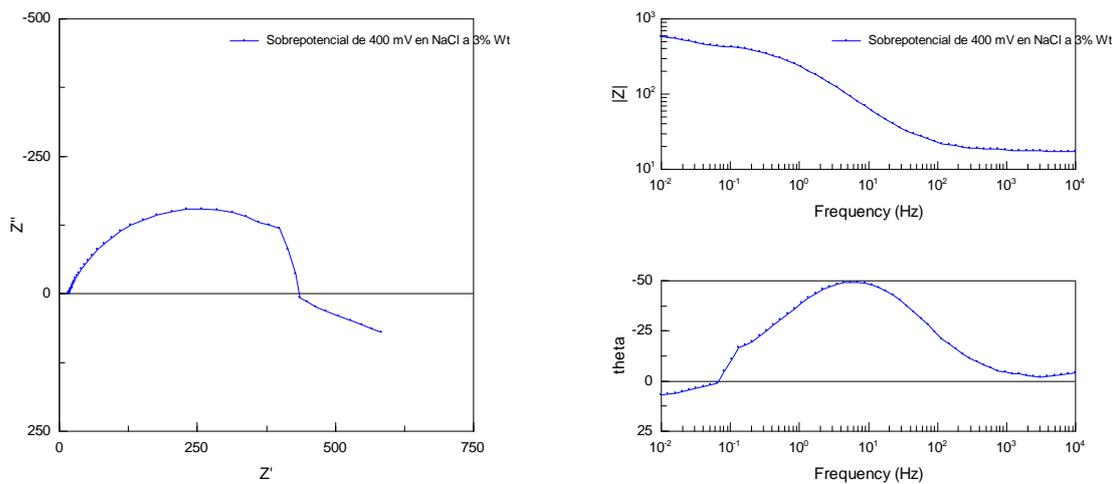
Gráfica 3.12: Espectro de impedancia en una solución Na₂SO₄ al 0.5 M para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 1 V.

Sobrepotencial de 200 mV en NaCl a 3% Wt



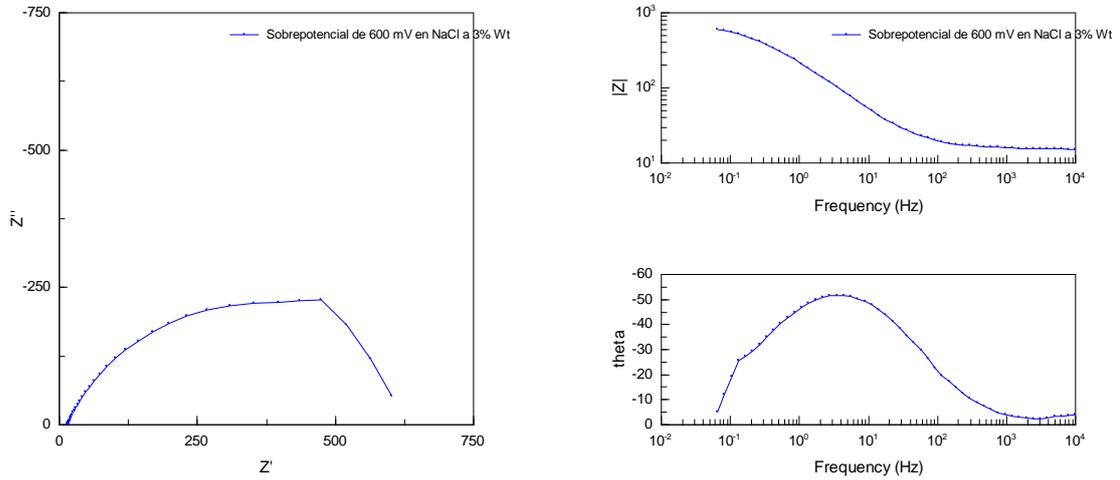
Gráfica 3.13: Espectro de impedancia en una solución NaCl al 3% Wt para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 200 mV.

Sobrepotencial de 400 mV en NaCl a 3% Wt



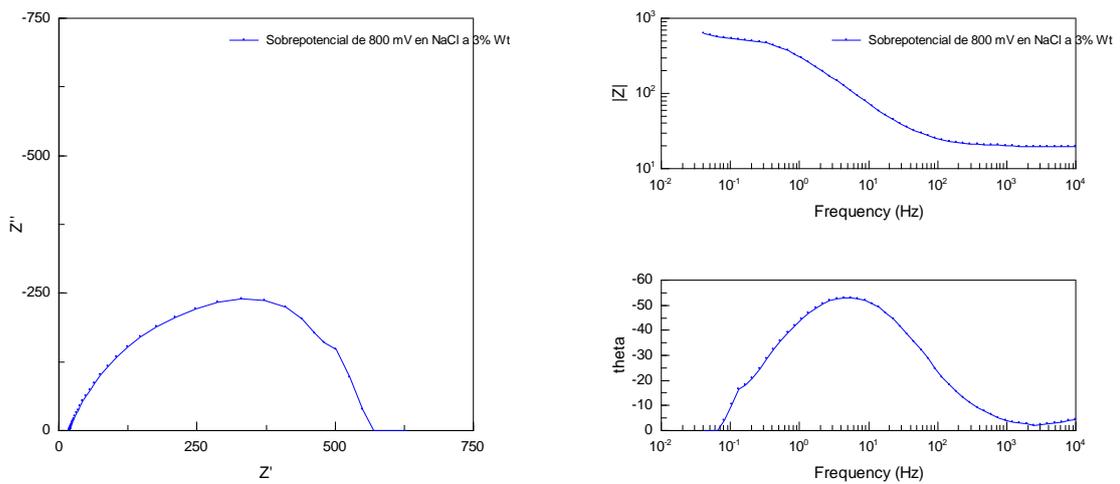
Gráfica 3.14: Espectro de impedancia en una solución NaCl al 3% Wt para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 400 mV.

Sobrepotencial de 600 mV en NaCl a 3% Wt



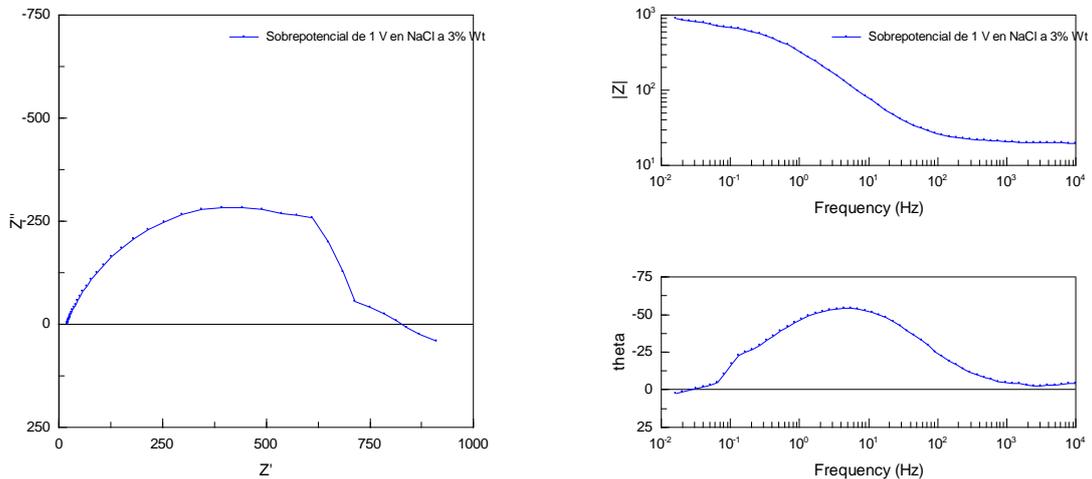
Gráfica 3.15: Espectro de impedancia en una solución NaCl al 3% Wt para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 600 mV.

Sobrepotencial de 800 mV en NaCl a 3% Wt



Gráfica 3.16: Espectro de impedancia en una solución NaCl al 3% Wt para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 800 mV.

Sobrepotencial de 1 V en NaCl a 3% Wt



Gráfica 3.17: Espectro de impedancia en una solución NaCl al 3% Wt para el acero AISI 1018 tratado con un sobrepotencial de 1 V.

Al igual que las técnicas anteriores, en el estudio por espectroscopia de impedancia electroquímica los resultados obtenidos son similares para las mismas condiciones, es decir con diferentes placas y mismo potencial de polarización. Por lo tanto las evaluaciones realizadas son bastante reproducibles. Cabe mencionar que en la gráfica de Nyquist para cada una de las condiciones no muestran un semicírculo bien definido, como se aprecia en todos los trazos conseguidos, esta irregularidad en el gráfica es atribuible a una falla en el equipo de medición y sucede a bajas frecuencias en 10^{-1} Hz como se observa en las gráficas de Bode, aún en este error del equipo es constante.

Cuando se incrementa el potencial de polarización en el tratamiento el valor de la resistencia obtenido por espectroscopia de impedancia electroquímica disminuye. Estas evaluaciones se realizaron en soluciones de Na_2SO_4 a 0.5M y los resultados se muestran en las gráficas del número 3.8 al 3.12, y las evaluadas en NaCl al 3% en peso se muestran en las gráficas del número 3.13 al número 3.17.

También se puede apreciar por la forma del semicírculo que la R_p incrementa a bajas frecuencias, pero va disminuyendo conforme aumenta el sobrepotencial aplicado para cada tratamiento, esto se ve claramente ya que en las gráficas del plano complejo el valor de la parte real se incrementa cuando disminuye la frecuencia, tal como se aprecia en las gráficas 3.8 y 3.9 las cuales tienen un tratamiento en condiciones de polarización de 200 mV y 400 mV respectivamente. Además para las placas tratadas, a un sobrepotencial mayor la R_p desciende ya que en las gráficas 3.11 y 3.12 se muestra que a bajas frecuencias el valor de la parte real, el incremento que presenta es un poco menor en comparación con las otras. Por tanto presentan una menor resistencia. Este comportamiento puede ser ocasionado por la desorción del complejo presente en la superficie como es descrito en el trabajo realizado por Franiau ^[8,9], pero también puede ser causa de un crecimiento de la película.

Las reacciones de electrodo no son un simple proceso sencillo de transferencia de carga, ya que se puede detectar en la gráfica 3.8, podría presentar cuando menos 2 semicircunferencias, pero también puede ser resultado del error del equipo de medición. A simple vista no hay presencia de un proceso de difusión, ya que en ninguna de las gráficas presenta una pendiente de 45° característico al fenómeno conocido como impedancia de Warburg. Para un mejor entendimiento es necesario un estudio más detallado el cual está fuera del alcance de este trabajo.

En frecuencias altas se observa un semicírculo muy pequeño, en comparación con el principal que describe el comportamiento de transferencia de carga, Este semicírculo pequeño describe la impedancia del electrodo de referencia de calomel saturado, como se aprecia en la figura 3.18, como una interferencia.

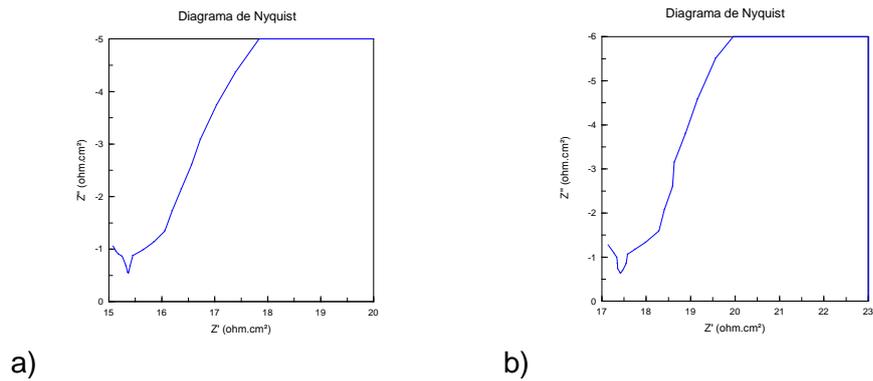


Figura 3.18: Representación de la impedancia del electrodo de referencia calomel saturado en el plano complejo; a) sobrepotencial de 600 mV en NaCl, b) sobrepotencial de 400 mV en NaCl.

En la gráfica 3.15, correspondiente a la placa tratada con un sobrepotencial de 600 mV anódicamente y evaluada en NaCl, el semicírculo no alcanza a completarse a bajas frecuencias esto es debido a que el tratamiento presenta una superficie porosa. Esto confirma que al incrementar el sobrepotencial el tratamiento se debilita y opone menos resistencia al paso de la corriente, por lo cual la película tiende a desprenderse.

Algunas evaluaciones de espectroscopia de impedancia electroquímica realizadas en tratamientos, hechas a base de ácido tánico y fosfórico, muestran un comportamiento característico de desorción, como los reportan L. M. Ocampo y colaboradores [9], tal y como se aprecia en la figura 3.19, en donde a bajas frecuencia tiende a decrecer el valor de Z' , por lo que la rapidez de corrosión aumenta. Cabe mencionar que esto suele suceder en tratamientos con sobrepotenciales alejados del equilibrio.

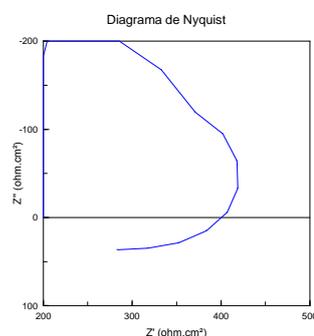


Figura 3.19: Comportamiento de la gráfica de Nyquist para la placa tratada con un sobrepotencial de 600 mV evaluada en NaCl al 3%.

Los valores de resistencia del tratamiento mostrado en el plano complejo, permanecen prácticamente del mismo orden para las placas

tratadas, con un sobrepotencial de 200 y 400 mV en sentido anódico, como se muestran en las gráficas 3.8 y 3.9, las cuales fueron evaluadas en Na_2SO_4 a 0.5M y el valor es de aproximadamente $2200 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Esto se infiere extrapolando el semicírculo en la representación de Nyquist con un arco imaginario completando de esta manera el semicírculo. Para las placas tratadas con un sobrepotencial mayor, el valor de la resistencia disminuye aproximadamente $350 \Omega\cdot\text{cm}^2$, quedando en un valor de $1750 \Omega\cdot\text{cm}^2$ aproximadamente, para el tratamiento realizado con un sobrepotencial de 600 mV, y ligeramente por debajo de éste valor le sigue el tratamiento realizado con un potencial de polarización de 800 mV, y finalmente el tratamiento efectuado con un 1 V de sobrepotencial se obtiene un valor de $1100 \Omega\cdot\text{cm}^2$, esto es debido a que el proceso de conversión química con ácido tánico realizados fuera del equilibrio se obtiene una preparación deficiente de la superficie y por lo tanto es inconveniente

Se aprecia que la resistencia disminuye, esto pudo ser ocasionado por la presencia de otros fenómenos en la superficie del electrodo, además del responsable de la transferencia de carga, tales como fenómenos de adsorción del ferro-tanato [8,9], formado directamente por la naturaleza reductiva del tanino en la superficie de la placa, comportándose de esta forma como un complejo de transición, ya que sabemos que la adsorción afecta al tratamiento ya que forma un recubrimiento parcial del metal, modificando de esta manera la superficie disponible para la transferencia de carga, y modificando la diferencia de potencial en la interfase. El comportamiento de los productos formados a sobretensiones alejados del equilibrio presentan una desorción de la superficie, también puede ser causada por la presencia de otras fases que en este caso el más factible, podría ser la formación de burbujas al desplazar el sobrepotencial anódicamente. Estas burbujas pueden ser creadas entre el espacio formado por compuestos originados por el tratamiento, tampoco se descarta que sean originadas por el fenómeno de desorción del complejo organometálico a altos sobrepotenciales.

A mayores sobretensiones los compuestos inertes presentan una tendencia a quedar adsorbidos en la superficie en la interfase metal-disolución. Esto debido al aumento del campo eléctrico en ocasiones las moléculas

neutras (en este caso particular tenemos un compuesto organometálico inerte) suelen ser desorbidas y reemplazadas por otros iones. Por lo cual para el presente trabajo, los productos de reacción no son lo suficientemente estables, y además fácilmente son desprendibles, obteniendo como resultado una resistencia del tratamiento un poco menor que las conseguidas con sobrepotenciales menores.

Como se menciona en la sección teórica, la estabilización de la superficie oxidada se logra al mantenerse sumergida en una solución tanina, después de un cierto tiempo, lo que lleva a la formación de magnetita en la superficie vía reducción del complejo organometálico. El ácido orgánico empleado sigue el patrón de comportamiento de oxidación anódica de grupos orgánicos, lo cual indica que a partir de un potencial con valor aproximadamente de 150 mV anódicos con respecto al electrodo de referencia de KCl, inicia la oxidación de compuestos organometálicos, este es el producto de reacción con óxidos presentes en la superficie que son fácilmente desprendibles como posteriormente se observa en las microfotografías obtenidas a través del microscopio electrónico de barrido.

3.6 Resultados obtenidos visualmente de las placas sometidas a medios corrosivos

Una vez tratadas las placas de acero y pintadas se eligieron las siguientes placas con el espesor de película seca que se muestra en la tabla 3.5.

	Atmosférica	Inmersión	HR 90%
Placa 1	23.47 μm	22.33 μm	38.12 μm
Placa 2	14.47 μm	43.25 μm	33.43 μm
Placa 3	32.87 μm	29.98 μm	29.50 μm

Tabla 3.5: Promedio de espesores de película de las placas con tratamiento utilizando ácido tánico.

Los espesores obtenidos no fueron lo que se esperaba esto a causa de una mala aplicación, considerando que el objetivo es evaluar cualitativamente la eficiencia del tratamiento de conversión química se optó por utilizar las placas con esos espesores de pintura. Los valores presentados en la tabla 3.5

son conseguidos del promedio obtenido de 35 puntos distribuidos equidistantemente en toda la superficie tratada y pintada.

3.6.1 Atmósfera rural

Después de 30 días en constante monitoreo, la tendencia fue la misma, comienzan a aparecer óxidos en las incisiones realizadas a las placas tratadas, específicamente en los extremos y en las esquinas cuyo espesor se encontraba por debajo del promedio, el tratamiento se torna de un color un poco oscuro y conforme avanza el tiempo se teñía más, a causa de estar en contacto con la luz solar.

45 días después de colocarlas, la placa número 2 presenta un gran avance de corrosión, en las incisiones e inicia la penetración entre la pintura y el material, comienzan a formarse puntos negros en la superficie tratada, sobre la placa número 1 empieza a notarse formación de óxido en la parte donde el tratamiento parece menos efectivo, ya que el color de la superficie es el mismo del acero sin tratamiento. Placa número 3 solo es afectada en la parte donde se encuentra el defecto.

120 días después las placas fueron afectadas severamente en la parte de la incisión, y en la periferia de las mismas, en algunos casos como la placa número 1 y 2 en las zonas donde el espesor de película es muy delgado y el tratamiento no es bueno. El resto de la superficie permanece intacta solo con un color más oscuro que al inicio de la prueba.

El tiempo de prueba había concluido, no obstante las placas permanecieron sometidas a este medio corrosivo 200 días más, el resultado obtenido fue que la pintura no se desprendió, la parte afectada es por que al efectuar el defecto el acero quedo al descubierto ante el medio agresivo y por eso se formaron óxidos, el color que se tornó es a causa de la naturaleza del tanino al estar en contacto con la luz solar.

3.6.2 Inmersión

En este medio corrosivo el primer cambio notable se presentó a los 9 días después del inicio de la evaluación, con presencia de óxidos en los

defectos al igual que en la parte periférica de las placas número 1 y 3, pero la placa 2 permanece prácticamente igual que al inicio de la prueba.

Día 11 el grado de ataque es mayor, se empieza a desprender óxidos y se van a la superficie de la solución, la placa número 2 presenta ataque en la parte lateral de la misma

Día 20 el ataque sigue progresivamente, en este día se comienzan a ver puntos oscuros en la superficie tratada de la placa número 1, en la placa 3 el avance de la corrosión es mucho menor en comparación con las otras 2 placas, sigue habiendo un desprendimiento en las demás, principalmente en la parte del defecto y en las aristas de las placas.

Día 28 la pintura de la placa falla, se encuentra presencia de corrosión localizada en las zonas con un pobre recubrimiento, es decir, el espesor de la película es muy delgada, con presencia de bastante óxido en la superficie, placa 3 sigue deteriorándose en la zona del defecto, placa 2 no presenta desprendimiento de óxido aun, sin embargo la prueba se opta por terminar.

3.6.3 Alta Humedad Relativa

Después de 15 días de inicio de la evaluación no existía presencia de corrosión alguna, salvo el drástico cambio presentado en el dispositivo de soporte de las placas que en este caso se utilizo madera.

A los 30 días comienza a notarse presencia de herrumbre en la placa número 3 justo en la parte del defecto, la placa número 2 se notan manchas de color café en la superficie en donde el tratamiento es mas claro que el resto, la placa número 1, no presenta variación. A los 60 las 3 placas presentan corrosión en la zona del defecto y en la periferia de las placas.

3.7 Ensayo de Adherencia

Posteriormente al tratamiento, se continuo con la aplicación de la pintura, cuando esta se encontraba completamente seca se midió el espesor conseguido, de la misma forma se realizo por triplicado para cada sobrepotencial, y posteriormente se midió los espesores en 15 puntos diferentes, se muestra el promedio de las mismas en la tabla 3.6.

	Sobrepotencial aplicado a las placas					
	0 mV	200 mV	400 mV	600 mV	800 mV	1000 mV
Esp. Prom. en μm	41.80	58.14	29.60	56.31	49.69	53.42

Tabla 3.6: Promedio de espesores de película de las placas con tratamiento para evaluación de adherencia.

Después se continuó con la prueba de adhesión, luego de aplicar el adhesivo a la *dolly* y colocarla en los puntos seleccionados sobre la superficie del material tratado se dejó reposar durante 72 horas antes de desprenderlas y de esta manera completar la prueba de Pull-Off. La prueba se realizó, al menos en 3 puntos distintos por cada tratamiento con diferente sobrepotencial, ya que en algunos fue necesario realizar en un mayor número de puntos, el promedio de estos resultados se muestran en la tabla 3.7.

	Fuerza de tensión aplicado a las placas con diferente sobrepotencial en lb/in^2					
	0 mV	200 mV	400 mV	600 mV	800 mV	1000 mV
Fza. de tensión	653.22	637.03	394.44	353.96	311.11	311.22

Tabla 3.7: Valores de adherencia del tratamiento.

En la tabla anterior indica como la fuerza de adhesión se va debilitando al incrementar el sobrepotencial para el proceso de conversión química. Estos resultados junto con la resistencia obtenida en las evaluaciones hechas por espectroscopia de impedancia electroquímica confirman lo analizado anteriormente, la presencia de ciertos fenómenos en las reacciones del electrodo, al variar el potencial de equilibrio.

3.8 Fotografías obtenidas por MEB

A continuación se muestran las fotografías obtenidas por microscopio electrónico de barrido, las cuales fueron obtenidas de placas tratadas a diferentes sobrepotenciales.

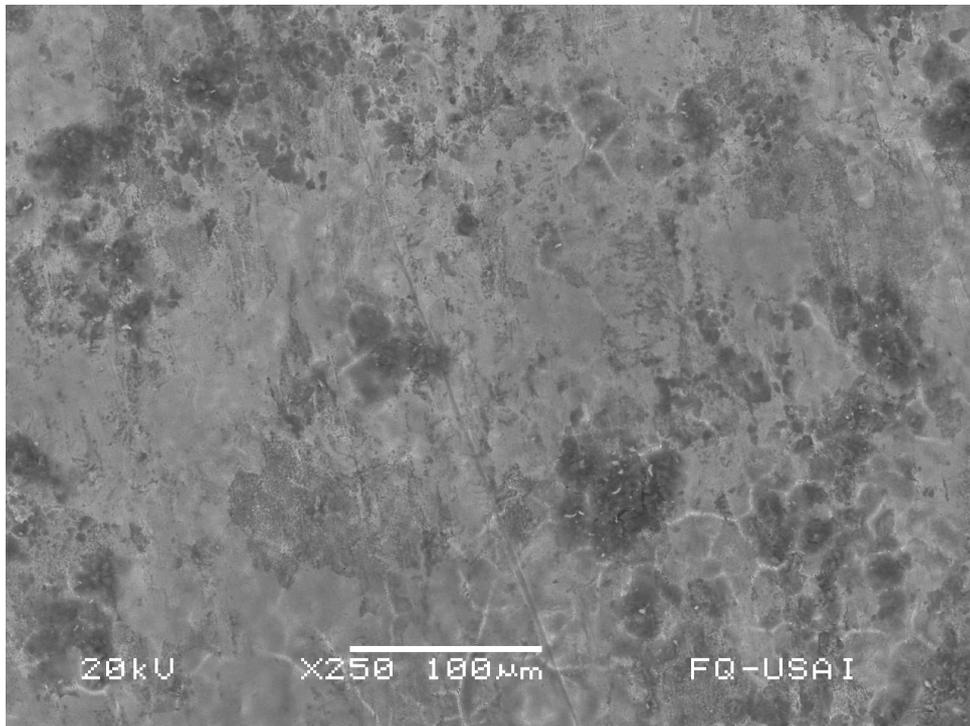


Figura 4.1: Microfotografía del tratamiento sin polarizar,

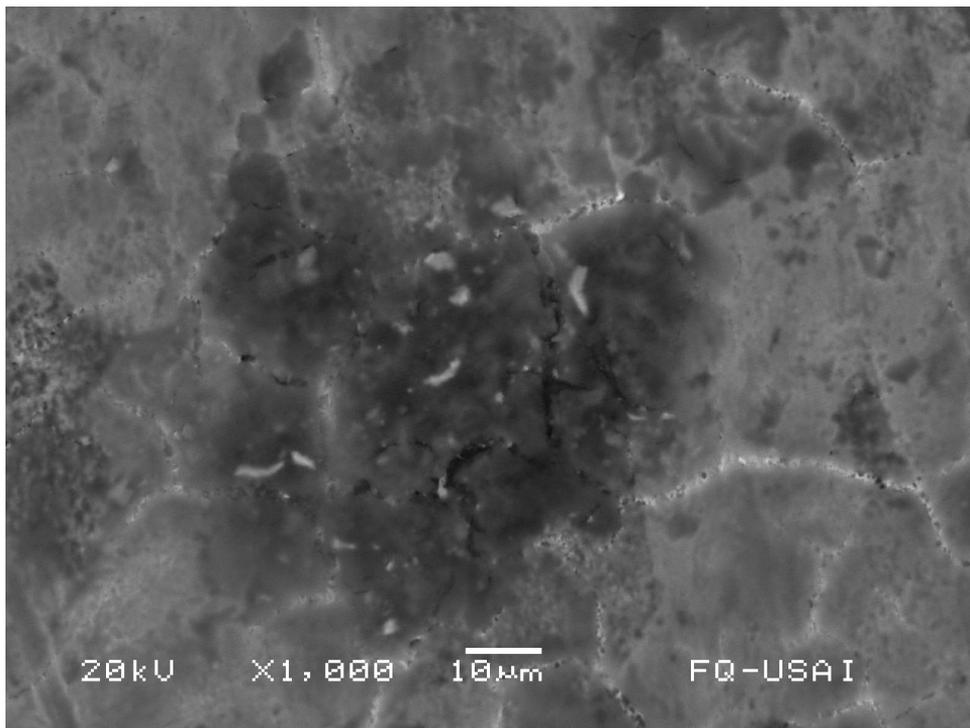


Figura 4.2: Microfotografía del tratamiento sin polarizar,

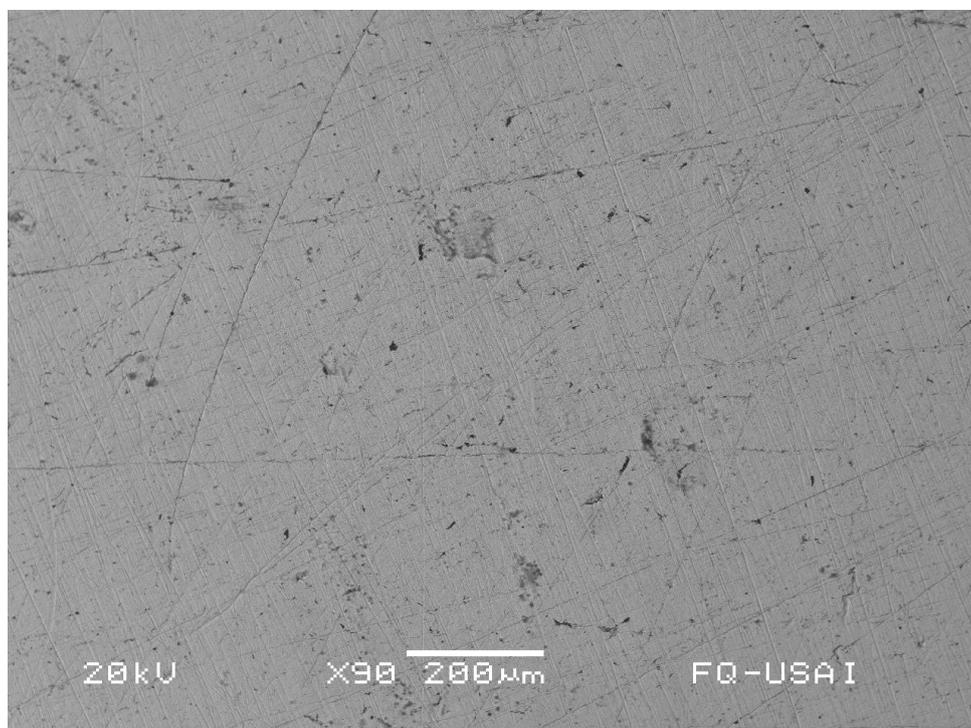


Figura 4.3: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 200 mV.

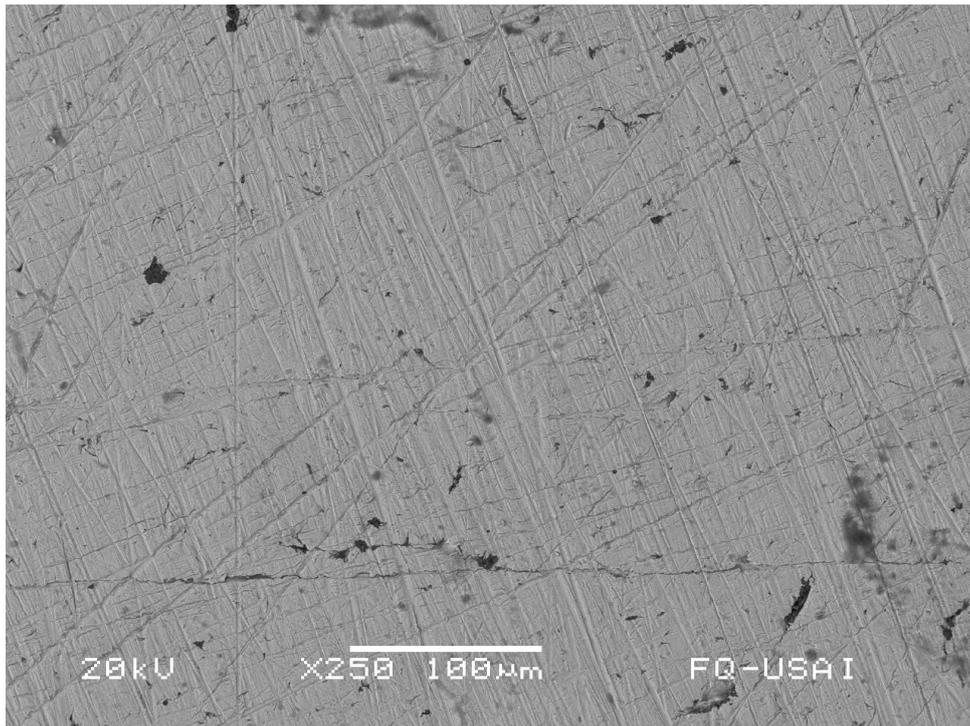


Figura 4.4: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 200 mV.

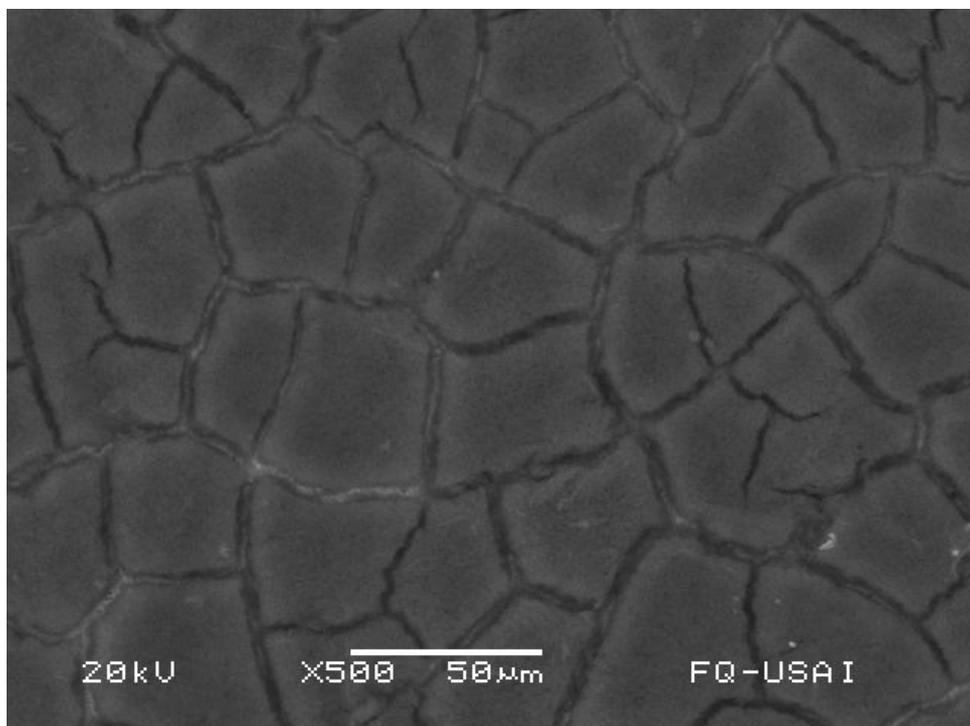


Figura 4.5: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 400 mV.

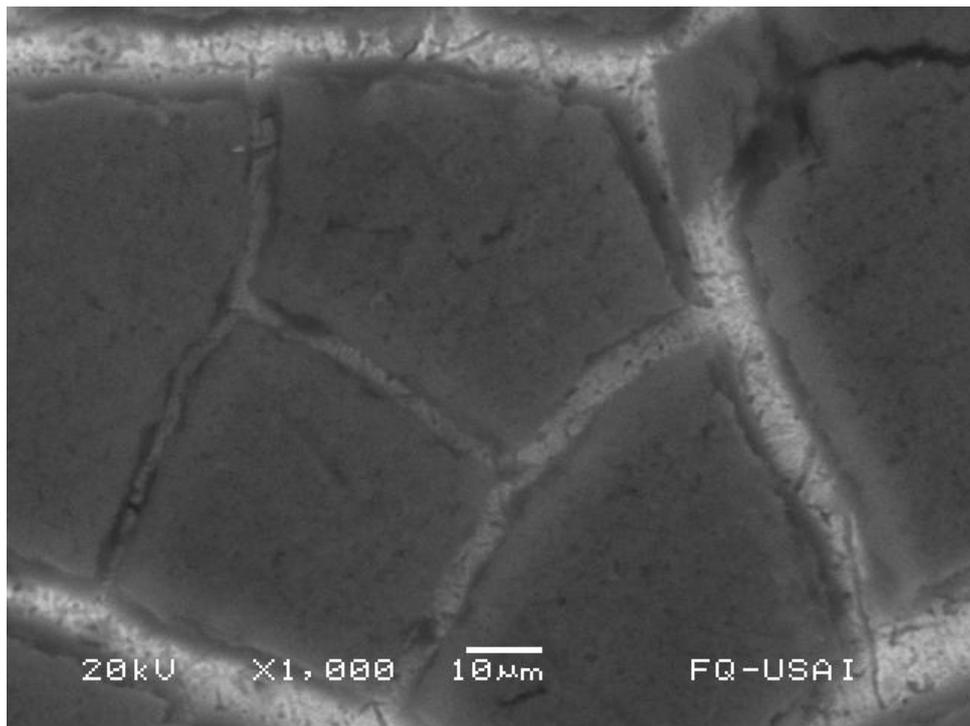


Figura 4.6: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 400 mV.

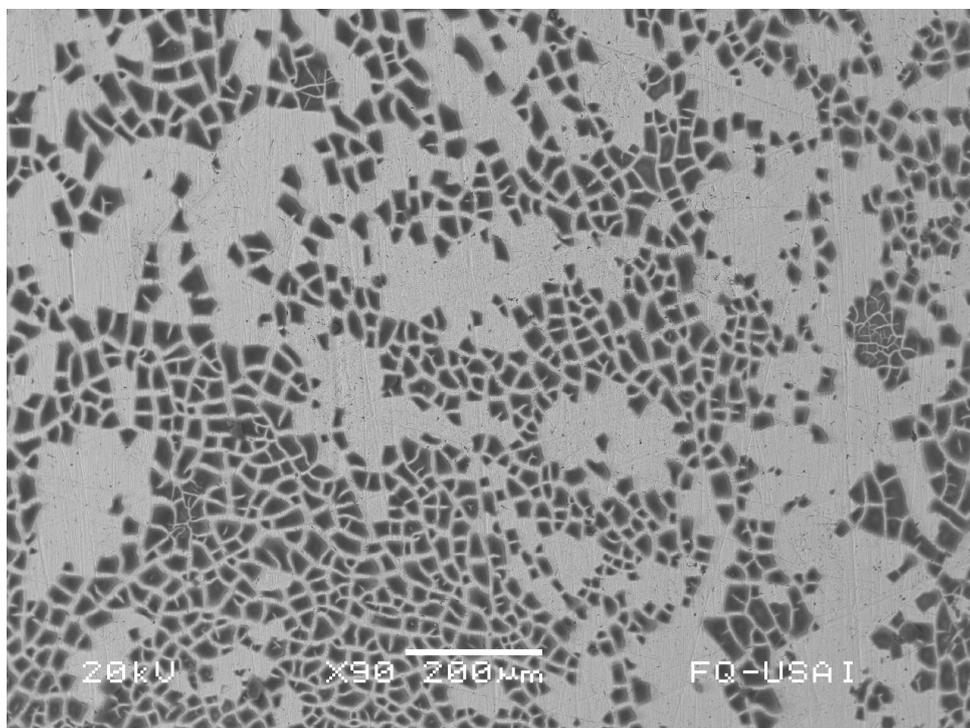


Figura 4.7: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 600 mV.

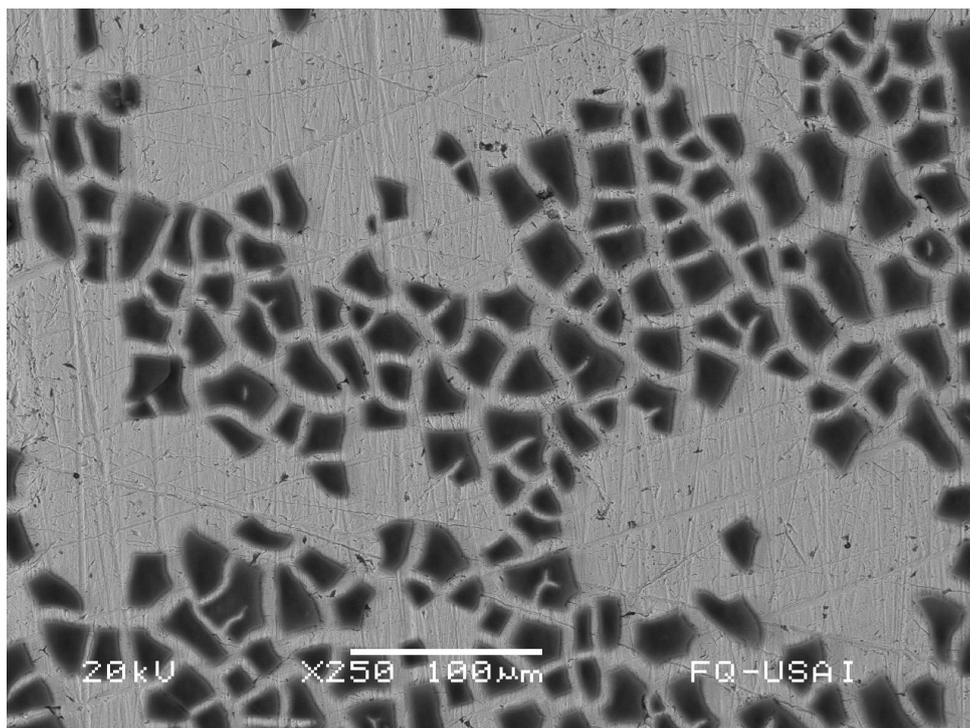


Figura 4.8: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 600 mV.

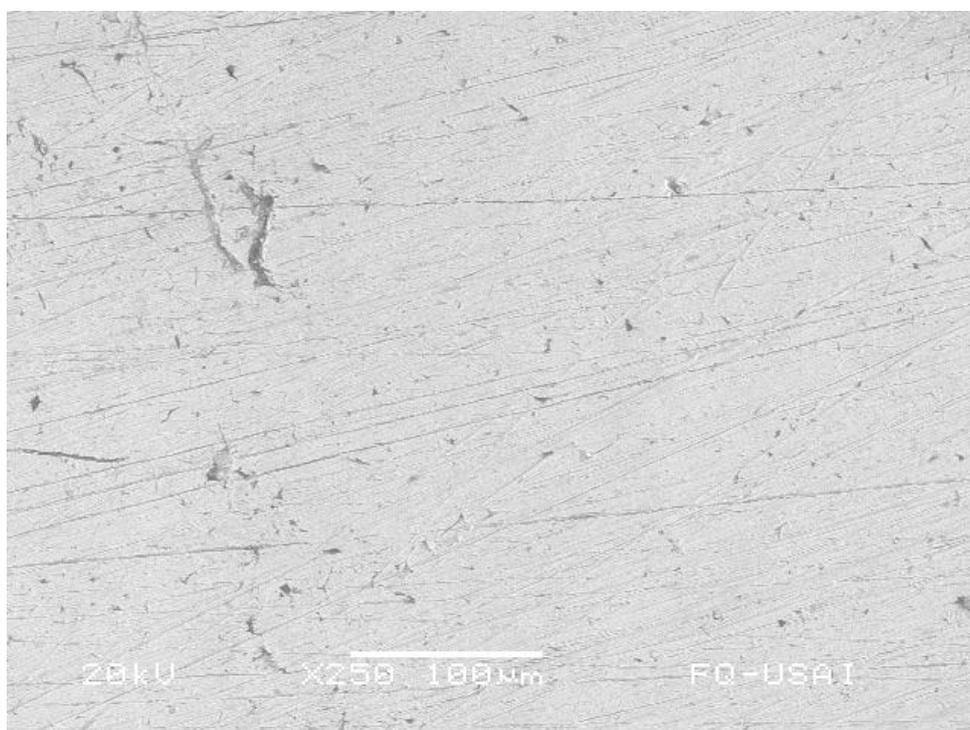


Figura 4.9: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 800 mV.

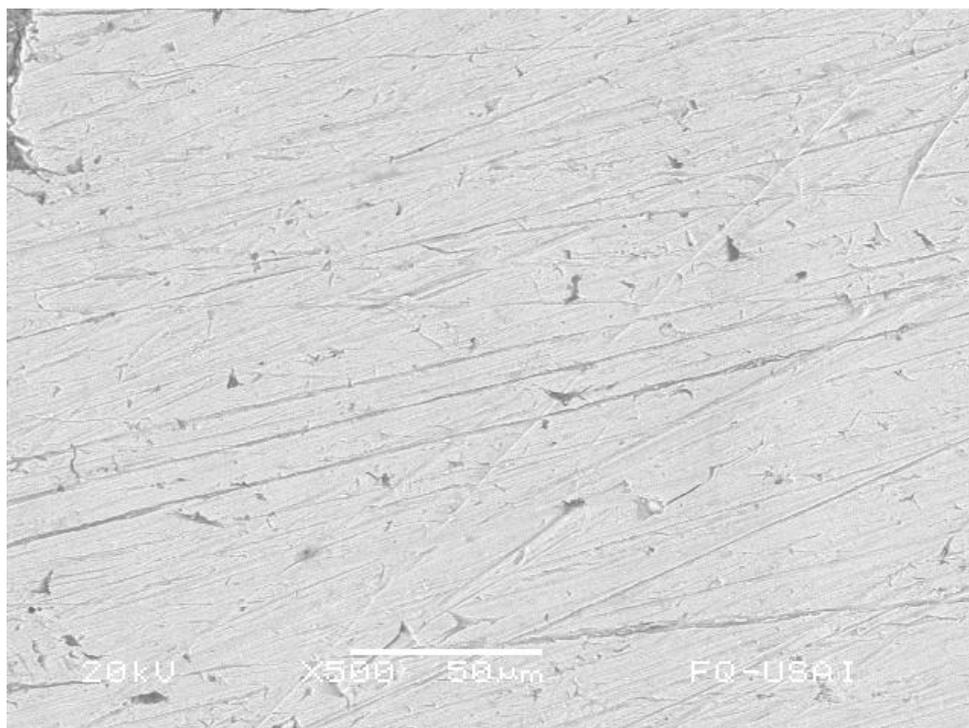


Figura 4.10: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 800 mV.

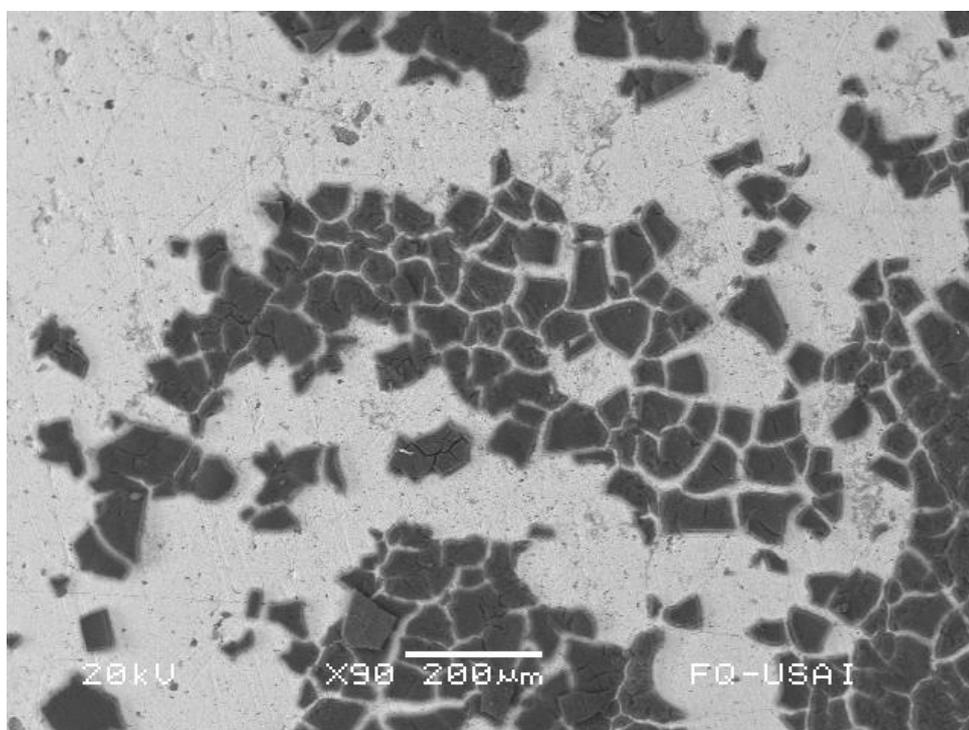


Figura 4.11: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 1000 mV.

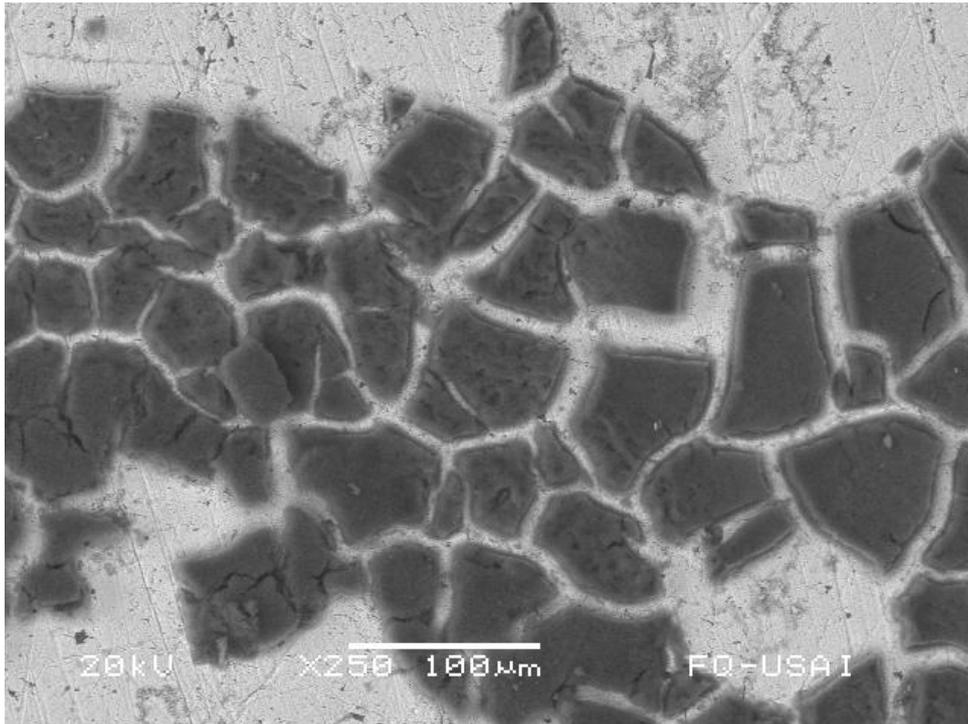


Figura 4.12: Microfotografía del tratamiento con sobrepotencial de 1000 mV.

El procedimiento de limpieza de las placas posterior al tratamiento fue igual para todas, es decir, para las diferentes condiciones de polarización, una vez removida de la celda, la placa fue enjuagada para después retirar los óxidos que no se adherieron en la superficie. Como se observa en las microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido, al incrementar el sobrepotencial en sentido anódico la apariencia del tratamiento parece menos efectivo, ya que se fractura con mayor facilidad al incrementar el sobrepotencial. En las microfotografías de las placas con un tratamiento de sobrepotencial de 200 mV, se observa poco desprendimiento del tratamiento, para las placas con un sobrepotencial de 400 mV el desprendimiento es mayor. Y visualmente la adherencia disminuye al incrementar el sobrepotencial del tratamiento. Pero no se descarta la posibilidad de que esto podría ser ocasionado por óxidos que aun permanecen en la superficie después del proceso de remoción de los mismos. De la misma forma la resistencia de la barrera formada por los óxidos tienden a disminuir paulatinamente en un orden de aproximadamente 300Ω por cada incremento de 200 mV en el tratamiento, este dato es obtenido para las placas tratadas con una solución de ácido tánico al 3% en peso, y evaluadas en Na_2SO_4 a 0.5 M, tal y como se muestra en las graficas obtenidas por espectroscopia de impedancia electroquímica.

De esta manera podemos apreciar visualmente que los compuestos formados en la superficie de las placas tratadas, son fácilmente desprendibles ocasionando de esta forma una resistencia menor, desplazando el potencial de equilibrio, todo ello es confirmado con el análisis anterior, pero de acuerdo a los resultados obtenidos por curvas de polarización no se aprecia un cambio drástico en la tendencia de la curva en la gráfica que pueda dar indicios de presencia de otros fenómenos en el proceso del electrodo, además del responsable de la transferencia de carga. Por lo tanto analizando las gráficas obtenidas por espectroscopia de impedancia electroquímica nos percatamos de la presencia de absorción y desorción del compuesto organometálico, originadas en tratamientos con un cierto valor de sobrepotencial, generalmente presentes en un sobrepotencial mayor a los 600 mV.

El tratamiento se fractura fácilmente al tensionar la placa, por lo cual no es recomendable aplicar antes de que el material vaya a ser sometido a un proceso de conformado mecánico, o en ensamble de equipo de almacenamiento, que por lo regular es muy común en tanques ubicados en centros de embarque o almacenamiento, este tratamiento debe ser aplicado justo antes de operar los equipos.

Capítulo 4

4 Conclusiones

- 1) El grado de protección que se logra a partir de la barrera formada por el convertidor de óxido depende en gran medida del grado de deterioro en que se encuentre la placa de acero. Por ello se recomienda que antes de efectuar el proceso de conversión química se realice una limpieza previa sin llegar a la exageración. De tal forma que a simple vista se observe la superficie de la placa herrumbada, ya que es necesario una cierta cantidad de óxido.
- 2) El ácido tánico como el ácido fosfórico son productos comerciales que se emplean como convertidores de óxido; se recomienda utilizar el ácido tánico como convertidor ya que no es muy tóxico de acuerdo a la literatura en comparación a los hechos a base de Cr hexavalente, además proviene de una fuente de recursos renovables.
- 3) Después del tratamiento de conversión química es necesario monitorear convenientemente el potencial de corrosión, ya que de éste depende la eficiencia y estabilidad del tratamiento, por lo tanto es recomendable combinarlo con otro proceso de protección anticorrosiva para obtener mejores resultados.
- 4) La concentración del ácido tánico es un factor importante en el desempeño final del tratamiento, como se demuestra en los valores obtenidos por Rp.
- 5) Los resultados obtenidos de adherencia son de un orden de magnitud del doble en comparación con los conseguidos a base de cerio como se ha reportado en la literatura.
- 6) Al incrementar el potencial de polarización el sustrato del tratamiento es más frágil y fácilmente desprendible, por lo tanto realizar el tratamiento en condiciones de polarización tiene un efecto negativo.

Capítulo 5

5 Bibliografía

1. **J. Genesca, J. Ávila**, Más allá de la herrumbre I, Colección la ciencia desde México, Edit. Fondo de Cultura Económica, 1ra Edición, 1986. México.
2. Corrosion basics. An Introduction, Nacional Association of Corrosion Engineers (NACE), 1984, EUA.
3. **D. A. Jones**, Principles and Prevention of Corrosion, Second Edition, Prentice Hall, 1996, EUA.
4. **F. J. Rodríguez**, “Evaluación del Proceso de Corrosión en Acero Galvanizado Pintado”, Tesis para obtener el grado de maestría, 1990, Facultad de Química, UNAM
5. **R. Cottis, S. Turgoose**,; Electrochemical Impedance and Noise, Serie Corrosion Testing Made Easy, Syrett B. C., Editor, NACE, International USA, 1999.
6. **F. A. Champion**, Ensayos de corrosión, Urmo S. A., España, 1996
7. **R. B. Leggat, S. R. Taylor, W. Shang, and R. G. Buchert**, Corrosion performance of field-applied chromate conversion coatings, Corrosion, Vol. 58, No. 3, pp. 354-358, 2002.
8. **F. Franiau**, “Aplicación Industrial de los polifenoles naturales para el tratamiento de superficies oxidadas”, Química e Industria, 16(1) 45-70 (1970)
9. **L.M. Ocampo, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, S. I. Cordoba-de-Torresi, F. L. Fragata**, Performance of –rust coverter based in phosphoric and tannic acids. Corrosion Science, Vol. 46, Jun 2004, pp. 1515-1525.

-
-
10. **S. Feliu, J. C. Galvan**, "An electrochemical impedance study of behaviour of some pretreatments applied to rusted steel surfaces" Corrosion Science, ISSN 0010-938X, CODEN CRRSAA.
 11. **ASM Handbook**, Volumen 9 "Metallography and microstructures" ASM International the Materials Information Society.
 12. **H. Y. Shon, M. Wadsworth**, Rate Process of Extractive Metallurgy, Plenum Press, EUA, 2008.
 13. **A. Ghosh, H. Shanker**, Principles of Extractive Metallurgy, New Age International, 1991.
 14. **NRF-026-PEMEX-2001**, "Protección con Recubrimientos Anticorrosivos para Tuberías Enterradas o Sumergidas".
 15. **J. M. Costa**, Fundamentos de Electrónica, Alhambra, Madrid, 1981.
 16. **J. Bockris, A. Reddy**, Modern Electrochemistry, Springer, 1973.
 17. **P.2.0353.01**, Sistemas de Protección Catódica, Pemex Exploración y Producción.
 18. **ASM Handbook**, Volumen 13B, "Corrosion: Materials", AMS International the Materials Information Society, ed. 10, Michigan, EUA, 2005.
 19. **D. Stoye, W. Freitag**, Paints, Coatings and Solvents, Wiley-VCH, EUA, 1998.
 20. **J. A. Ortega**, Corrosión Industrial, Marcombo, España, 1990.
 21. **J. R. Davis**, Corrosion: Understanding the basics, ASM International, EUA, 2000.
 22. **P. A. Schweitzer**, Corrosion and Corrosion Protection Handbook, CRC press, Ohio, EUA, 1989.
 23. **A. M. Kuznetsov**, Charge Transfer in Chemical Reaction Kinetics, Presses Polytechniques, Francia, 1997.

- 24. J. Riskin**, *Electrocorrosion and Protection of Metals: General Approach with particular consideration to electrochemical plants*, Elsevier, EUA, 2008.
- 25. R. W. Revie, H. H. Uhlig**, *Corrosion and Corrosion Control, an Introduction to Corrosion Science and Engineering*, Wiley-Interscience, EUA, 2008.
- 26. X. G. Zhang**, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Springer, Alemania, 1996.