

UNIVERSITAT JAUME I

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA I CIÈNCIES EXPERIMENTALS

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

DESARROLLO DE PIGMENTOS ANTICORROSIVOS MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Autor

Braulio Beltrán Pitarch

Director

Julio José Suay Antón

Codirectora

Montserrat Puig Brugal

Índice

1. Introducción	3
1.1. Introducción a la corrosión	4
1.2. La corrosión atmosférica.....	11
1.2.1. Termodinámica de la corrosión electroquímica	11
1.2.2. Cinética de la corrosión electroquímica.....	15
1.3. Formas de detener o reducir la corrosión.....	22
1.3.1. Protección anódica.....	22
1.3.2. Protección catódica.....	24
1.3.3. Recubrimientos	26
1.3.4. Inhibidores de la corrosión	29
1.4. Proceso “coil coating”	31
1.5. Degradación de los sistemas de recubrimiento.....	32
1.5.1. Ampollamiento.....	33
1.5.2. Delaminación	33
1.5.3. Proceso acoplado de degradación de un recubrimiento	34
1.6. Evaluación de la corrosión y de los recubrimientos.....	35
2. Resumen	38
2.1. Antecedentes	39
2.2. Objeto.....	39
2.3. Alcance	40
2.4. Plan de trabajo	40
3. Materiales y métodos	42
3.1. Pigmentos empleados.....	43
3.2. Caracterización en extracto	43
3.2.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	43
3.2.1.1. Marco teórico.....	43
3.2.1.2. Procedimiento experimental.....	47
3.2.2. Polarización potenciodinámica	49
3.2.2.1. Marco teórico	49
3.2.2.2. Procedimiento experimental.....	50
3.2.3. Estudio morfológico por SEM y microanálisis por EDS	50
3.2.3.1. Marco teórico	50
3.2.3.2. Procedimiento experimental.....	52
3.3. Caracterización en pintura	53
3.3.1. Cámara de niebla salina neutra.....	53

3.3.1.1. Marco teórico	53
3.3.1.2. Procedimiento experimental.....	54
3.3.2. Técnica electroquímica cíclica acelerada	58
3.3.2.1. Marco teórico	58
3.3.2.2. Procedimiento experimental.....	60
4. Resultados.....	62
4.1. Caracterización en extracto	63
4.1.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	63
4.1.2. Polarización potenciodinámica	65
4.1.3. Estudio morfológico por SEM y microanálisis por EDS	69
4.2. Caracterización en pintura	71
4.2.1. Preparación de las muestras	71
4.2.2. Cámara de niebla salina neutra.....	72
4.2.3. Técnica electroquímica cíclica acelerada	75
5. Conclusiones	81
6. Bibliografía.....	83
6.1. Libros y artículos	84
6.1. Normas	85
6.3. Páginas web.....	86

1. Introducción

1.1. Introducción a la corrosión

En los últimos años el cambio producido en el modelo de sociedad ha exigido mejores condiciones que han implicado un impresionante desarrollo industrial. Cada día se desarrollan nuevos procesos y nuevos productos pero también nuevas necesidades que requieren nuevas soluciones.

Para llevar a cabo cualquier proyecto industrial es necesario tener instalaciones eficientes con éxitos productivos y económicos que, por tal motivo, requieren de grandes inversiones de capital. Es por ello que está justificado tanto proteger las instalaciones contra incendios, explosiones, terremotos y llevar a cabo un mantenimiento que incluya la protección anticorrosiva para que los productos no se degraden y tengan una mayor vida útil.

Existen multitud de textos que tratan de forma extensa el fenómeno de la corrosión¹, el objetivo de dichos textos es que el estudiante de ingeniería, o el profesional interesado en el tema, pueda adquirir en poco tiempo unos conocimientos básicos acerca de este fenómeno. En este apartado de introducción a la corrosión se presentarán los conceptos mínimos necesarios para poder entender la importancia del fenómeno.

El término corrosión suele referirse normalmente al ataque de los metales, aunque otros materiales no metálicos, como las cerámicas y los polímeros, también pueden ser deteriorados por ataques químicos directos, pero en estos casos suele utilizarse el término degradación. En este documento solo se va a tratar el término en referencia a metales.

La corrosión es un fenómeno natural que afecta a los metales debido a su reacción química o electroquímica con el medio que los rodea. En cualquier lugar se puede observar la gradual destrucción de los materiales de construcción empleados en la fabricación de maquinaria, tanques, equipos y tuberías.

Este fenómeno representa un problema tanto de seguridad como económico. Anualmente el 25% de la producción mundial de acero es destruida por la corrosión y se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3% y el 5% del producto interior bruto de los países industrializados. Es preciso destacar que se trata de una estimación sobre los costes directos, de manera que la inclusión de los indirectos, que son más difíciles de evaluar, elevaría considerablemente esta cifra. A continuación se presentan los tipos más frecuentes de gastos atribuidos a la corrosión:

- Costes de mantenimiento.
- Costes de reposición (material, transporte y mano de obra).
- Costes por averías imprevistas.
- Costes por daños accidentales.
- Interrupciones en la producción.
- Pérdidas de producto.
- Pérdidas de rendimiento.
- Contaminación de los productos.
- Sobredimensionado.

La corrosión se puede clasificar conforme a criterios muy variados: por la morfología del ataque, por el medio que lo produce, por sales fundidas, por las condiciones físicas que lo motivan, etc.,

¹ Félix C. Gómez de León Hijes, "Manual básico de corrosión para ingenieros", 2004.

de entre todas ellas, sin duda, la más importante es según el mecanismo. Cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno u otro de los dos mecanismos, corrosión electroquímica o corrosión directa. Esta última se da fundamentalmente cuando el material metálico opera a alta temperatura y por tanto no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica. Este mecanismo es característico de materiales metálicos expuestos a gases y vapores, por eso también se conoce con el nombre de corrosión en gases. No obstante, este documento va a tratar de la corrosión electroquímica, que consiste en la degradación de los metales en presencia de un medio conductor de iones.

Otra forma de clasificar la corrosión, es según la forma en que se manifiesta, es decir, según la apariencia del material corroído.² La importancia de este tipo de clasificación reside en la ventaja que supone poder diferenciar el tipo de un simple vistazo para conocer los riesgos. Los más importantes son:

Corrosión uniforme

La corrosión uniforme o generalizada es el tipo de corrosión que afecta por igual a toda la superficie, es la más común y la que genera mayores pérdidas de material. No obstante, al ser de tipo superficial es la más fácil de controlar y la que menos accidentes provoca. Cuando la corrosión se presenta de esta forma, existe una relación directa entre la pérdida del material, la reducción del espesor y la magnitud del fenómeno. En la ilustración 1 se muestra un esquema representativo de este fenómeno y un ejemplo del aspecto que presenta este fenómeno en el mundo real:



Ilustración 1. Esquema de la zona de ataque y ejemplo de corrosión uniforme.

Para que se produzca la corrosión uniforme, el medio corrosivo debe tener el mismo acceso a todas las partes de la superficie del metal. El mejor ejemplo es la corrosión atmosférica que es objeto de estudio en numerosas ocasiones debido a su enorme multitud de aplicaciones. Otro ejemplo es la corrosión en agua de mar, si se sumerge un trozo de acero en el agua de mar la velocidad de corrosión será de 0,13 mm/año. Los metales que posean una velocidad de corrosión inferior a este valor pueden usarse en elementos en los que las dimensiones son críticas.³

Mantener las piezas bien recubiertas, es decir, pintarlas antes de que el recubrimiento se estropee, puede evitar en gran medida este tipo de corrosión. Un ejemplo claro de esto es el mantenimiento que se hace a la torre Eiffel, que se pinta una vez cada siete años a pesar de que el presupuesto para ello asciende a día de hoy a cuatro millones de euros.

Corrosión por esfuerzos

La corrosión por esfuerzos o bajo tensión es un tipo de corrosión que afecta al material por grietas que se van propagando de la superficie hasta el interior del metal. Se debe al efecto

² Enrique Ortero Huerta, "Corrosión y degradación de materiales".

³ <http://www.fortinox.com/corrosion-aspecto.html>

combinado de tensiones internas en el material y a ataques localizados por agrietamiento. La geometría de la pieza puede provocar el aumento de este tipo de corrosión. En la ilustración 2 se puede ver el esquema y la apariencia de este tipo de corrosión:

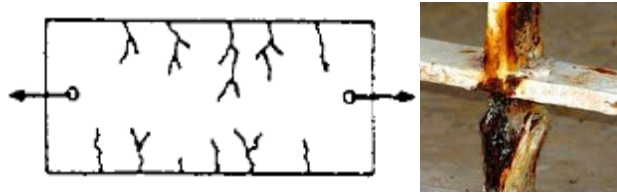


Ilustración 2. Esquema de la zona de ataque y ejemplo de corrosión por esfuerzos.

Esta forma de corrosión se debe a la formación de pilas locales como consecuencia de las deformaciones elásticas y plásticas producidas por tensiones, externas o residuales (generalmente por conformado en frío o tratamiento térmico), en el seno del material. Las deformaciones de la estructura granular provocan la anisotropía del material, haciendo que unas zonas tiendan a comportarse anódicamente respecto a otras. En otras ocasiones, las deformaciones provocan la acumulación de impurezas en los bordes de grano de la deformación o la aparición de dislocaciones.

Por otra parte, la deformación plástica provoca el agrietamiento del material. Las grietas aparecidas favorecen, a su vez, el proceso corrosivo, lo que causa su rápida propagación por la sección del material.

Si el esfuerzo mecánico es repetitivo de forma periódica este tipo de corrosión se conoce como corrosión bajo fatiga. Teóricamente, un material sometido a tensiones alternantes no fallará mientras no se someta a tensiones superiores a la tensión crítica. No obstante, la realidad demuestra que en un medio corrosivo y aún muy por debajo de la nombrada tensión crítica, el metal acaba fallando después de un cierto número de ciclos. El mecanismo de fallo comienza por la aparición de grietas en la superficie del material y se produce por la intervención de procesos corrosivos.

Además, hay que tener en cuenta que las deformaciones en las piezas pueden provocar el deterioro de algunos tipos de recubrimientos anticorrosivos que si protegerían el metal en caso de no haberse deformado.

Corrosión galvánica

La corrosión galvánica se caracteriza por su elevado poder destructivo, es el resultado del contacto entre dos metales con potencial de electrodo diferente en presencia de un electrolito que puede ser la humedad del ambiente. En la ilustración 3 se presenta un esquema que presenta el mecanismo de este fenómeno y un ejemplo:

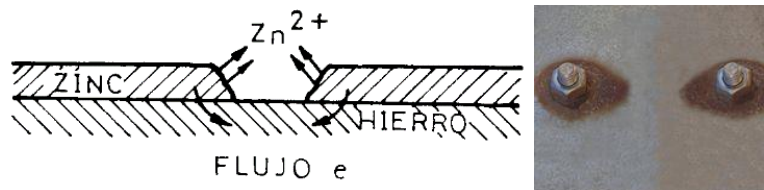


Ilustración 3. Esquema de la zona de ataque y ejemplo de corrosión galvánica.

Para evitar este tipo de corrosión o disminuirla considerablemente es recomendable usar materiales del mismo tipo en conexiones. En la figura anterior se muestra como los tornillos

usados para unir las piezas han formado una celda electroquímica al encontrarse en contacto con la plancha que debían soportar en presencia de humedad.

Corrosión por picaduras

La corrosión por picadura es una forma de ataque localizado que produce hoyos o agujeros en un metal sin sobrepasar, normalmente, unos dos milímetros de superficie. Este proceso se debe a la combinación de un ánodo pequeño y un cátodo grande cosa que conlleva a una densidad de corrosión muy elevada. Es muy destructiva (suele avanzar con bastante rapidez) para las estructuras ya que puede producir perforación del metal y es muy difícil de detectar ya que los productos de la corrosión pueden tapar los pequeños agujeros. El daño producido por la picadura es difícil de evaluar, ya que, los agujeros varían de tamaño y en número lo que puede provocar fallos inesperados del metal.

Este fenómeno suele darse en metales pasivables, ya que suele iniciarse como consecuencia de una rotura local de la película pasiva. A diferencia de otros tipos de corrosión como es el caso de corrosión uniforme, este tipo de corrosión conlleva una pérdida de material pequeña debido a lo reducido de la superficie afectada pero los inconvenientes que puede causar son, en numerosas ocasiones, de mayor importancia. Más adelante también se muestra como otros tipos de corrosión (erosión, cavitación y fricción), presentan factores que favorecen este tipo de fenómeno que en cierto modo comparte similitudes.

La picadura requiere de un tiempo para su inicio (o para producirse una rotura de la capa pasivante ya mencionada) pero una vez iniciada crece a gran velocidad. Suelen aparecer principalmente en las partes situadas más cerca del sueldo en las estructuras y creciendo en la dirección de la gravedad. En la ilustración 4 se puede ver en la parte izquierda un esquema de la forma típica y alcance de este tipo de corrosión, mientras que en la parte derecha se puede observar un ejemplo de la apariencia real:

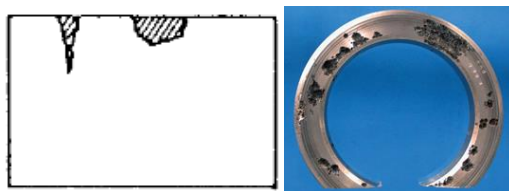


Ilustración 4. Esquema de la zona de ataque y ejemplo de corrosión por picaduras.

La corrosión por picadura empieza en inclusiones, heterogeneidades estructurales y heterogeneidades en la composición sobre la superficie del metal, aunque también puede empezar en zonas en las que la concentración de iones y oxígeno difieran.

Determinados materiales, curiosamente casi siempre aleaciones caracterizadas por su elevada resistencia a la corrosión, presentan a menudo ataque por picadura a pesar de que su superficie no presenta aparentemente ningún tipo de heterogeneidad, ni tampoco se detecta heterogeneidad en el medio que las rodea.

El riesgo de que esto ocurra es mayor en soluciones a pH cercano a la neutralidad y en condiciones electroquímicas que sitúan al material en la zona de estabilidad de películas pasivas de acuerdo con el diagrama de Pourbaix.

Hay que añadir que la formación de una picadura trae consigo la formación de una pila de aireación diferencial, donde el fondo de la picadura tiende a comportarse aún más anódicamente mientras que en la superficie, al haber mayor oxigenación, se tiende a comportar

más catódicamente. Es decir, en una célula de aireación diferencial el electrodo en contacto con una presión de oxígeno más baja tiende a ser ánodo y el que está en contacto con la más alta tiende a ser cátodo.⁴

Profundizando más, si el proceso se produce en un medio salino, por ejemplo en una solución de cloruro de sodio, en la parte inferior de la picadura se produce la degradación del metal, mientras que en la parte superficial del metal se eleva el pH. Esto se debe a que la superficie se comporta como cátodo y en ella, el agua y la mayor presencia de oxígeno, junto con los electrones procedentes de la reacción anódica, dan lugar al ya mencionado aumento del pH y la posibilidad de formar capas protectoras.

El progreso de la picadura se explica por la presencia de cloruros que pasan por migración al interior de la cavidad, donde se pueden formar cloruros de metal. Por el contrario, algunos de los iones metálicos forman hidróxidos e iones hidrógeno. En general, los iones que se desprenden del metal base, reaccionan con el agua de modo que se quedan átomos de hidrógeno en el interior de la cavidad. Estos iones hacen que el pH disminuya lo que en muchas ocasiones sitúan al metal fuera de una etapa de pasivación en el diagrama de Pourbaix. Como consecuencia de ello, aunque las condiciones electroquímicas en la superficie del metal permitan la regeneración de la película pasiva, en el interior de la cavidad, iniciada por rotura local de película pasiva por el anión agresivo, no es posible la reposición de la citada capa pasiva y por tanto, el proceso de corrosión una vez iniciado prosigue hacia el interior. No debemos olvidar que la presencia de iones diferentes al agresivo en el electrolito, pueden favorecer o inhibir el proceso. En el siguiente esquema, ilustración 5, se muestran las reacciones que tienen lugar en este proceso corrosivo:

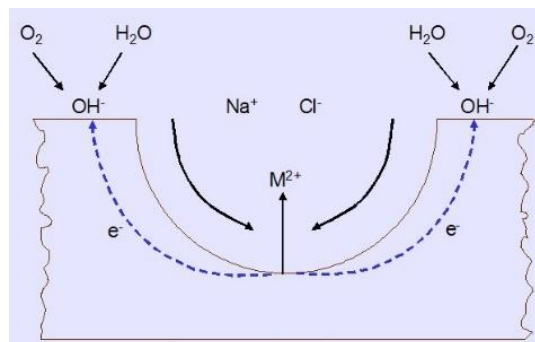


Ilustración 5. Esquema representativo de las reacciones que tienen lugar en una picadura.⁵

Por último, solo mencionar que un pH ácido dificulta la formación de capas protectoras y la picadura mantiene su actividad. Este es uno de los motivos por los que se hacen ensayos en cámara de niebla salina acética, en ella el pH, de acuerdo con la norma se mantiene constante entre 3,1 y 3,3.

Corrosión intergranular

Se habla de corrosión intergranular cuando el ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Debido a la corrosión intergranular, el material pierde significativamente sus características mecánicas ya que el material pierde la coherencia entre los granos.⁶ En la

⁴ <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8233/1/CorrTema6.pdf>

⁵ http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_4_3.html

⁶ Luís Javier González García "Susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros inoxidables dúplex pulvimetalúrgicos."

ilustración 6 se puede observar como los cristales aparecen casi individualizados al haber sido destruido el límite por el ataque:

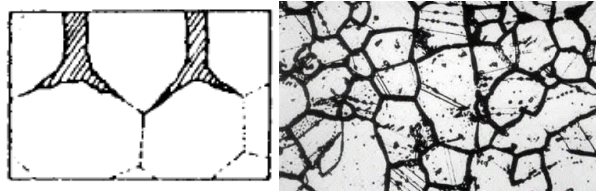


Ilustración 6. Esquema de la zona de ataque y ejemplo de corrosión intergranular.

Este fenómeno aparece en diversas aleaciones con gran interés en la industria, de entre ellos destaca el acero inoxidable cuando aparece sensibilizado. La sensibilización en un acero inoxidable austenítico aparece cuando se somete a temperaturas entre 500 °C y 900 °C, en ese momento los átomos de carbono precipitan primero formando carburos con el cromo y dejando las capas superficiales de los granos pobres en ese metal. Una vez ha ocurrido este fenómeno, los granos siguen teniendo la misma composición aunque están recubiertos por una capa fina pobre en cromo y otra más fina todavía de carburo de cromo.

La corrosión empezará en las zonas próximas a los carburos que es el lugar con una menor concentración de cromo. Esta corrosión empezará a tener un valor significativo cuando la cantidad en cromo sea inferior al 12%.

Corrosión por hendiduras

La corrosión por hendiduras o rendijas es un tipo de corrosión electroquímica localizada que ocurre en aquellos espacios que se forman al unir dos materiales o en los lugares en que se estanque algún tipo de líquido o solución.⁷

En el caso de aleaciones pasivables como los aceros inoxidables, por ejemplo, hay una mayor tendencia a sufrir corrosión en hendidura que en el caso de las aleaciones que tienen un comportamiento más activo. En el caso de que el medio sea especialmente agresivo y se den las condiciones de no estabilidad de la capa pasiva, la corrosión generalizada se impondrá a la localizada al no existir capa pasiva. En la hendidura, se llega a consumir el oxígeno, mientras que las zonas aireadas de la superficie tienen acceso inmediato al oxígeno, convirtiéndose pues en zonas catódicas. A continuación se muestra, en la ilustración 7, un esquema de este tipo de corrosión:



Ilustración 7. Esquema de la zona de ataque y ejemplo de corrosión por hendiduras.

Un claro ejemplo de este tipo de corrosión (que se observa en la figura de arriba a la derecha) es la corrosión en elementos de unión entre tuberías por las que circula un fluido. Ocurre debido a que las uniones que se cierran mediante tornillos no quedan completamente estancas lo que permite que el fluido se quede entre los elementos. La importancia de este tipo de corrosión proviene de la enorme cantidad de elementos que se encuentran sometidos a este tipo de

⁷ http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_4_4.html

fenómeno, ya que, es frecuente bajo juntas, remaches, pernos y tornillos, entre válvulas y sus asientos, bajo depósitos porosos, etc. Los elementos con gran rugosidad constituyen zonas peligrosas por su capacidad para retener el electrólito.

Corrosión por erosión

Este tipo de fenómeno actúa en los casos en que la velocidad del fluido corrosivo y la superficie que se corroe tienen una velocidad relativa suficientemente elevada. Otros tipos de corrosión que tienen una gran semejanza en cuanto a sus principios físicos a este proceso son:

- Corrosión por cavitación.
- Corrosión por fricción.

La cavitación se produce por la formación de burbujas de vapor debido a bajas presiones estáticas y a velocidades del fluido considerables. Los elementos más susceptibles a este fenómeno son las bombas, por eso cuando se diseña una red de abastecimiento se tiene especial atención y se dimensiona una altura máxima respecto al nivel del agua.⁸

Tanto en un proceso de fricción como en un proceso de cavitación, no es el efecto erosivo del fluido el origen de la corrosión, pero el movimiento del fluido favorece, notablemente, el ataque corrosivo por las siguientes razones:

- Se renueva el electrolito.
- Impide la pasivación.
- El desgaste en zonas localizadas favorece la aparición de pequeñas pilas que se encargan de hacer los agujeros y surcos todavía más profundos.

En la ilustración 8 se muestra cómo afecta el movimiento del fluido a la superficie, creando un flujo turbulento que hará aumentar todavía más el movimiento relativo entre fluido y superficie en el mismo lugar que empiece el proceso:

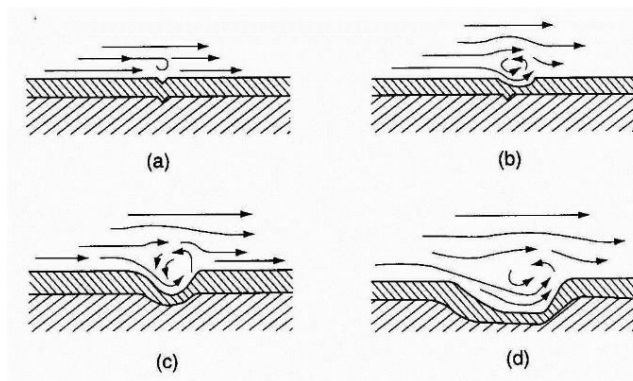


Ilustración 8. Esquema explicativo del aumento de la erosión por el movimiento del fluido.

Como se detalla a continuación, el fenómeno de corrosión por fricción, tiene que ver con la actuación de líquidos o gases agresivos que se desplazan a alta velocidad sobre la superficie de un material metálico, generando una turbulencia.

Cuando dos superficies aparecen en contacto, aunque aparentemente éste se produce en la totalidad de la intercara bastaría con una observación más detallada para apreciar que el

⁸ Terry Henshaw "Performance Curves and NPSH Tests".

contacto sólo tiene lugar entre determinados puntos o regiones que constituyen un determinado porcentaje del total de la intercara de contacto.

Cuando tiene lugar el desplazamiento relativo de ambas superficies se produce el levantamiento de partículas de productos oxidados provenientes de capas protectoras existentes en las regiones de contacto entre ambas superficies. En estas capas, se desprende la capa protectora, lo que favorece los mecanismos electroquímicos de la corrosión por despolarización de las reacciones anódica y catódica generándose de nuevo productos de corrosión que a continuación vuelven a ser desprendidos por la fricción.

En la ilustración 9 se puede observar, a la izquierda, la distribución de presiones en todo el rodete de una bomba helicoidal centrífuga (en los lugares donde la presión es mínima, se producirá la corrosión), a la derecha, un corte en un rodete que nos permite ver los efectos de la corrosión en el mismo:

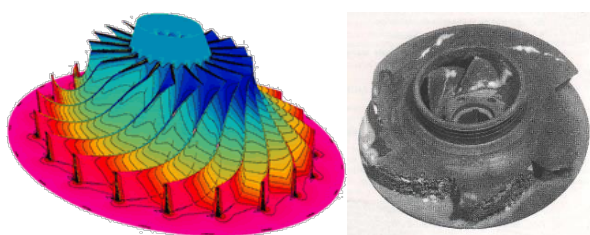


Ilustración 9. Distribución de presiones y ejemplo de corrosión por cavitación.

1.2. La corrosión atmosférica

Es muy frecuente que las estructuras metálicas estén sometidas a la acción de ambientes agresivos naturales, es decir, a la acción del aire, del agua o del suelo. De entre todos los medios naturales, la atmósfera es, a causa de la enorme cantidad de estructuras metálicas expuestas a ella, la máxima responsable de las pérdidas por corrosión.

El grado de humedad que se encuentre en el ambiente que rodea las piezas metálicas determina si la corrosión que tendrá lugar será seca o húmeda.

La corrosión seca transcurre según un mecanismo semejante al que gobierna la corrosión a temperaturas elevadas, a temperatura ambiente no representa un factor de importancia y sus efectos pueden ser despreciados.⁹

Por el contrario, la corrosión húmeda si conlleva a una degradación significativa del metal. Para que ocurran fenómenos de corrosión húmeda en el ambiente se requiere de delgadas capas de electrolito sobre la superficie metálica. Una prueba concluyente de que el mecanismo de corrosión se debe a fenómenos electroquímicos es la existencia de una humedad relativa crítica, por debajo de la cual, no se produce un ataque significativo por parte de la atmósfera en los metales sometidos a ella.

1.2.1. Termodinámica de la corrosión electroquímica

Como se ha mencionado, la causa más frecuente de destrucción de metales y de aleaciones de metales es la corrosión atmosférica.¹⁰ Este tipo de corrosión sigue los principios electroquímicos

⁹ José A. González Fernández "Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión."

¹⁰ Liboria Mariaca Rodríguez, Joan Geneseá Llongueras, Jorge Uruchurtu Chavarin, Luis Salvador Hernández, "Corrosividad Atmosférica."

y cumple con los principios fundamentales de una pila o batería. En la ilustración 10 se muestra un esquema de este fenómeno.

Para que exista este tipo de corrosión es necesario un material que ceda electrones en contacto con otro que los acepta unidos mediante un medio conductor de iones (en el caso de la corrosión atmosférica, el agua que se encuentra en el ambiente).

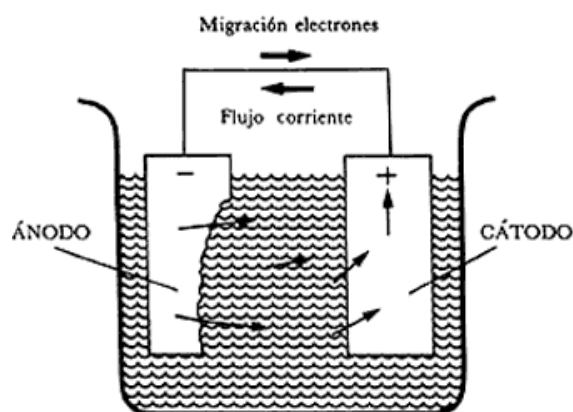
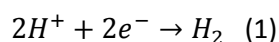


Ilustración 10. Esquema de una pila galvánica.¹¹

El material que cede electrones es el metal que se va a corroer y se conoce como ánodo, el material que los acepta se reduce y se conoce como cátodo mientras que el medio conductor de iones es conocido como electrolito. Aunque es frecuente hablar de dos metales diferentes, en muchas ocasiones es el mismo metal en el que algunas zonas actúan como cátodo y otras como ánodo, como se verá más adelante.

Cortocircuitando el ánodo y el cátodo aparece un flujo de electrones que sale del ánodo a medida que éste se degrada. Estos electrones viajan hasta el cátodo en donde se produce una deposición de metal.

Para poder medir los potenciales de electrodo se ha tomado una reacción en una celda arbitraria que se ha tomado como referencia. La reacción de referencia (que define el potencial 0) es la reacción de reducción del ion hidrógeno, ecuación 1:



Como no es posible construir un electrodo de gas hidrógeno, el potencial de electrodo de hidrógeno estándar (SHE) se mide con el uso de un electrodo inerte (como platino) sumergido en una solución saturada de hidrógeno gas a 1 atmósfera y a una temperatura de 25°C.

En las condiciones anteriormente descritas cada metal muestra unos valores de potencial diferentes que sirven para saber que metal se va a comportar como ánodo y cual como cátodo en caso de contacto electroquímico. Estos valores se encuentran tabulados, no obstante, han sido obtenidos en unas condiciones específicas y no son aplicables a un medio corrosivo concreto. Además, no aportan información acerca de la velocidad a la que se producirá la corrosión.

Como se ha especificado, en caso de contacto electroquímico de dos metales, el metal con mayor potencial respecto del SHE es el que se comportará como cátodo y se dice que éste es más noble, en cambio, el metal con un potencial de electrodo menor se comportará como ánodo

¹¹ http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec_7.html

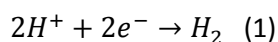
y se dice que éste es menos noble. A continuación, en la tabla 1, se muestran algunos de los potenciales de electrodo:

Elemento	Reacción de electrodos	Potencial de reducción E°
Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045
K	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,870
Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,370
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,660
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,740
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,440
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
H ₂	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,337
I ₂	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,535
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,789
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,080
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,360
Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,500
F ₂	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,870

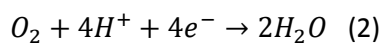
Tabla 1. Potenciales de electrodo.

La reacción anódica (oxidación) representa la corrosión de la fase metálica, es decir, un metal en estado sólido se convierte en un metal disuelto (en fase acuosa) más un número de electrones. En cambio, las reacciones catódicas (reducción) no siempre se corresponden con deposición de metal como en una pila y dependen del medio en que se encuentre, de entre las más comunes, destacan las siguientes:

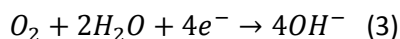
- Reducción del ion hidrógeno:



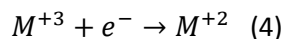
- Reducción del oxígeno disuelto en medio ácido:



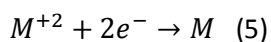
- Reducción del oxígeno disuelto en medio básico:



- Reducción del ion metálico:



- Deposición de metal:



La ilustración 11¹² muestra las reacciones que tienen lugar en un trozo de hierro o acero expuesto al ambiente. En él, se forman zonas anódicas y zonas catódicas en toda la superficie

¹² <http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/anticorrosivos.php>

formando pequeñas celdas electroquímicas. Se puede observar que no es necesario tener dos metales diferentes, sino que el mismo metal puede tener zonas que se comportan de forma electroquímica diferente.

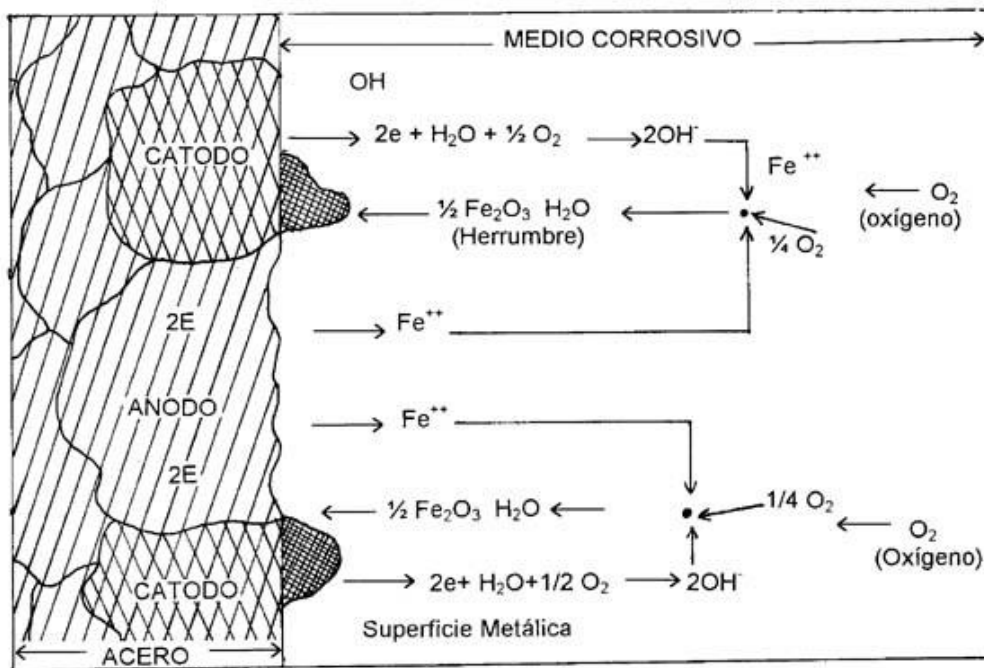


Ilustración 11. Esquema representativo de las diferentes reacciones que tienen lugar en un trozo de acero.

Las diferencias en la estructura cristalina, escoria o diferencias de composición en una misma superficie produce la formación de las zonas anódicas y catódicas.

Para el caso del hierro, en las zonas anódicas es donde el metal se va degradando y en las zonas catódicas se forma herrumbre, un óxido de color naranja rojizo que puede ser observado prácticamente en cualquier estructura que se encuentre en contacto con la atmósfera. En una pieza de hierro o acero sin protección la herrumbre aparece a los pocos minutos de estar expuesto al medio ambiente, por ejemplo, tras el lavado de un coche, los discos del freno adquieren una tonalidad rojiza a los pocos segundos.

El potencial que caracteriza la reacción de oxidación anódica de un metal depende de la concentración de iones en la disolución. Los iones del metal pueden reaccionar con especies presentes en la disolución para formar compuestos insolubles, tales como hidróxidos, óxidos, sulfuros, u otros tipos de compuestos, como por ejemplo iones complejos. Cuando en estas reacciones iónicas intervienen directa o indirectamente los iones del agua, el potencial depende del pH de la disolución.

Es posible hallar las condiciones termodinámicas de equilibrio del sistema en función del potencial y del pH, ya que, el potencial está directamente relacionado con la energía libre de la reacción (o energía libre de Gibbs). Las ecuaciones que especifican estas condiciones de equilibrio termodinámicas se representan de forma gráfica en un diagrama potencial-pH, que también es conocido como diagrama de Pourbaix.

Cada diagrama de Pourbaix representa la estabilidad de los metales y de sus compuestos oxigenados para unas condiciones de temperatura determinadas. Hay que destacar que los diagramas de Pourbaix resultan útiles porque permiten conocer de forma rápida si un material

metálico en contacto con un medio agresivo determinado está en condiciones de inmunidad, corrosión o pasivación (formación de capas protectoras), aunque no aportan información acerca de la cinética de la corrosión.

A continuación se muestra, en la ilustración 12, el diagrama de Pourbaix del hierro para una temperatura de 25°C:

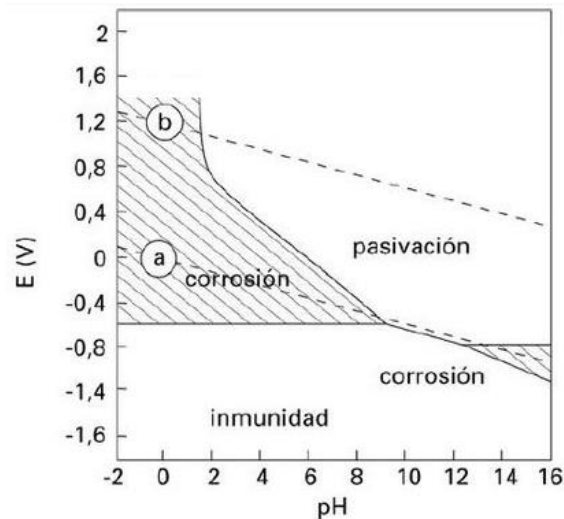
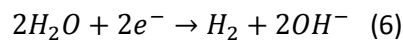


Ilustración 12. Diagrama de Pourbaix para el hierro a 25°C.

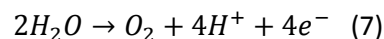
En el diagrama aparecen dos líneas de trazos señaladas como (a) y (b), que definen las condiciones de oxidación y reducción del agua.

Por debajo de la línea (a) se producirá la reducción del agua con formación de H_2 :



Esto es potencialmente peligroso, debido a que parte de los átomos de hidrógeno pueden ser absorbidos antes de originar la molécula de hidrógeno. Estos átomos se segregan en zonas donde existan mayores defectos cristalinos como vacantes o dislocaciones y allí, puede formarse el gas hidrógeno. La formación del gas hidrógeno hace aumentar la presión interna del metal lo que conlleva a una fragilización.

En cambio, por encima de la línea (b) se oxidará el agua y se formará oxígeno:



Estas condiciones son difíciles de encontrar, es decir, difícilmente un material metálico se situará en contacto con medios tan oxidantes como para que trabaje a un potencial de corrosión que le sitúe por encima de la línea (b).

1.2.2. Cinética de la corrosión electroquímica

Una vez conocido el mecanismo de la corrosión electroquímica, los aspectos termodinámicos fundamentales y los diferentes factores que justifican la existencia de regiones con distinto potencial sobre la superficie metálica, es preciso conocer la velocidad con la que se llevará a cabo el proceso.

En un proceso de corrosión, los electrones se liberan en las reacciones anódicas y se consumen en las reacciones catódicas, por eso, la corrosión puede expresarse en términos de una corriente

electroquímica. La cantidad de metal corroído se puede relacionar con la corriente de corrosión mediante la ley de Faraday¹³:

$$W = \frac{I \times t \times M}{n \times F}$$

Donde:

I es la intensidad de corriente expresada en amperios.

t el tiempo que la corriente ha fluido en segundos.

n el número de electrones por átomo producido en el proceso.

F la constante de Faraday (96500 culombios/mol).

M el peso molecular del metal en gramos.

W la masa del metal corroído en gramos.

Hay que tener presente que la cantidad de metal corroído será mayor cuanto mayor sea la superficie en contacto con el medio. Es decir, no es lo mismo tener una velocidad de corrosión de 1 gramo al día en una superficie de 1 cm² que en una superficie de 1 m². Así, es frecuente encontrar la velocidad dividida entre la superficie, lo que se conoce como intensidad de corrosión por unidad de superficie. Para dar una idea, una corriente o intensidad de corrosión de 8 μA/cm² en el acero, equivale a 20 mg/dm² día.¹⁴

La ecuación anterior (ley de Faraday) muestra cómo se puede calcular la cantidad de metal corroído conociendo la intensidad de corrosión. De este modo, bastará con calcular la intensidad de corrosión. Para conocer esta intensidad, se debe estudiar tanto las reacciones anódicas como las reacciones catódicas que tendrán lugar. Cada reacción se puede estudiar individualmente, por medio de métodos electroquímicos, aplicando un potencial eléctrico y midiendo la corriente resultante o aplicando un flujo de corriente y midiendo el potencial de electrodo. De este modo se obtienen las curvas de polarización o curvas corriente-potencial y pueden mostrar la intensidad de corriente o el logaritmo de la intensidad de corriente, en la ilustración 13 se muestra un ejemplo:

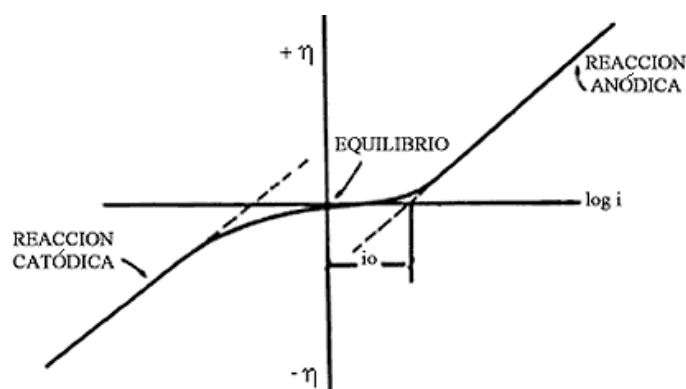


Ilustración 13. Ejemplo de curva de polarización.

También es frecuente encontrar tanto la reacción anódica como la reacción catódica en un mismo cuadrante, es decir, poniendo la intensidad de corriente en valor absoluto. En este último

¹³ Luis Bilurbina Alter, Francisco Liesa Mestres, José Ignacio Iribarren Laco, "Corrosión y Protección."

¹⁴ https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/josem/static/CORROSION.pdf

caso, los gráficos son conocidos como diagramas de Evans, como se puede ver en la siguiente ilustración (ilustración 14):

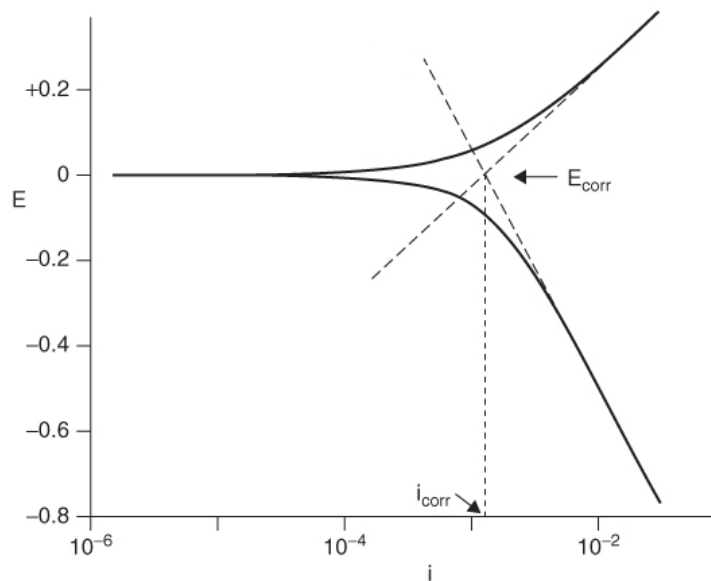


Ilustración 14. Ejemplo diagrama de Evans y rectas de Tafel para calcular la intensidad de corrosión.

En estos gráficos se puede apreciar como cuando un metal se encuentra en el potencial de corrosión no existe corriente neta medible. Esto no significa que no ocurre el fenómeno de corrosión sino que en el metal existen zonas que se comportan de forma anódica y zonas que se comportan de forma catódica y la corriente circula por el interior del metal haciendo que no sea detectable.

Para poder calcular la corriente de corrosión del metal cuando se encuentra en equilibrio es necesario hacer las curvas de polarización. De forma experimental, lo más común para hacer las curvas es haciendo un barrido de potencial al metal y registrar los valores de intensidad que se detectan. Estos gráficos (diagramas de Evans) al estar en escala logarítmica, tendrán tramos rectos en la zona controlada por fenómenos de polarización de activación, lo que son conocidos como rectas de Tafel.

Estas curvas no se ajustan a los procesos reales de corrosión ya que han sido obtenidas sacando al sistema del equilibrio. No obstante, se puede demostrar que los procesos reales de electrodo se ajustarían a un trazado como el mostrado en trazo discontinuo en la figura anterior.

El diagrama anterior permite obtener, además, de forma gráfica el valor de la densidad de corriente de corrosión y, por tanto, la velocidad de corrosión. Es decir, es posible determinar la intensidad de corrosión sin más que observar el punto de corte de las tangentes a las curvas de polarización en la zona de activación (ver ilustración 14). Este método para sacar la intensidad de corrosión se conoce con el nombre de método de las rectas de Tafel¹⁵ y suele ser el más empleado a pesar de no ser el único.

La curva de polarización viene determinada por varios factores relacionados con cambios de concentración de las sustancias electroactivas en las proximidades del ánodo y del cátodo del metal que se corroe (polarización de concentración o difusión) con la energía de activación requerida para que tenga lugar el intercambio electrónico (polarización de activación) y con

¹⁵ Este procedimiento se encuentra explicado en el apartado 3.1.2. Polarización potenciodinámica.

factores que modifiquen la caída óhmica en el circuito electroquímico (polarización de resistencia).

Polarización de concentración o difusión

La polarización de concentración o difusión representa la variación en el potencial de un electrodo como consecuencia de los cambios de concentración en la proximidad de su superficie. Esta variación disminuye con una fuerte agitación o mediante cualquier otra medida que vuelva a restablecer las concentraciones.

En la siguiente ilustración, ilustración 15, se puede observar un esquema de la distribución de los iones cuando aparece este tipo de fenómeno:

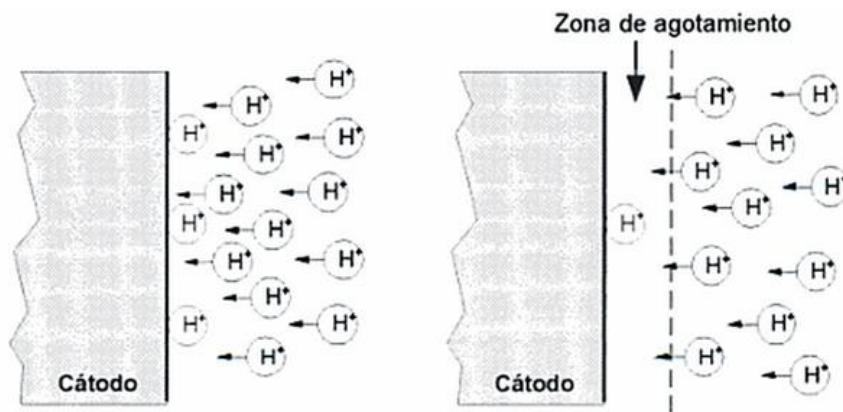


Ilustración 15. Esquema representativo del agotamiento de iones hidrógeno por la reacción catódica.

En la imagen anterior se muestra la existencia de una zona en la que la concentración de cationes de hidrógeno es menor, a esta zona también se le suele llamar zona de agotamiento, y aparece cuando el consumo de iones en el electrodo es inferior a la aparición de estos en sus proximidades. A mayor densidad de corriente, mayor número de iones reaccionarán y, por tanto, menor concentración en esta región.

El movimiento de los iones hacia o desde el electrodo se puede producir por medio de uno o varios de los siguientes mecanismos¹⁶:

- Difusión: es causada por los gradientes de concentración y ocurre desde los puntos de mayor a los de menor concentración y su velocidad es proporcional al gradiente de la concentración.
- Migración: debida a la interacción eléctrica de la carga de los iones y la de los electrodos, este mecanismo provocará que los aniones se muevan hacia el ánodo y los cationes se muevan hacia el cátodo.
- Convección: es el movimiento del soluto debido al movimiento de la solución. Solo tiene efecto en los lugares en donde el gradiente es distinto de cero, de lo contrario, el movimiento de la solución no producirá cambios de las concentraciones.

En un electrolito que se encuentre en estado estacionario, la capa de difusión tiene un espesor del orden de medio milímetro y el transporte de carga en esta zona se realiza a través de los mecanismos de difusión y de migración (los dos, lentos). Cuando la intensidad neta que atraviesa el electrodo es nula, las concentraciones son idénticas y no se produce ningún sobrevoltaje. Por

¹⁶ H. Scott Fogler “Elementos de ingeniería de las reacciones químicas”

el contrario, a mayor intensidad de corriente en el electrodo, menor concentración de iones en su superficie y mayor resulta la polarización de concentración.

Existe un valor de densidad de corriente, llamado densidad de corriente límite, que es el valor de la corriente para la cual el número de iones en la capa de difusión tiende a volverse cero. En la ilustración 16 se muestra como la intensidad no podrá sobrepasar un valor límite. Este valor aumentaría si el electrolito se removiese.

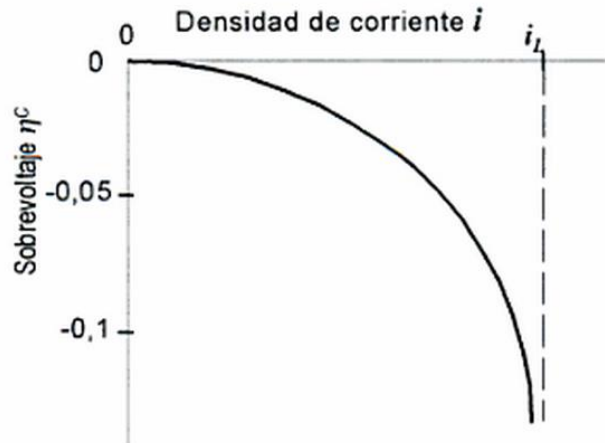


Ilustración 16. Esquema de la forma que toma un proceso controlado por difusión.¹⁷

Debido a la disolución anódica del metal, en las proximidades del ánodo, se alcanza una concentración de cationes mayor que en el electrolito, que será aún mayor cuanto mayor sea la densidad de corriente. Esta diferencia de concentración hará aumentar el potencial anódico y, consecuentemente, se opondrá a la reacción de oxidación.

Por otro lado, en el cátodo, la precipitación de los cationes metálicos provocará una disminución de la concentración de los mismos. Esa disminución será mayor cuando mayor sea la densidad de corriente y será prácticamente nula cuando se llegue a la densidad de corriente límite. En este caso, el potencial catódico disminuirá.

En ambos casos (zona anódica y zona catódica), los espesores de la capa de difusión aumentan y la concentración en las proximidades del electrodo disminuirán al hacerlo sus respectivas densidades de corriente.

Polarización de activación

La polarización de activación se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una velocidad determinada y aparece como consecuencia de la barrera de energía que debe salvar el electrón en el intercambio a través de la intercara electrodo/electrolito.

Según los principios básicos de la química, la velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de átomos, iones o moléculas que exceden de un determinado valor energético, este valor se conoce como energía de activación.

En el caso de una reacción de corrosión (un tipo de reacción electroquímica), el potencial del electrodo influye en la energía de activación de modo que cambia de valor con el

¹⁷ Félix C. Gómez de León Hijes, "Manual básico de corrosión para ingenieros", 2004.

desplazamiento del potencial. Así, al polarizarse el electrodo, o dicho de otro modo, al cambiar su potencial, puede variar la velocidad de reacción y, por tanto, la densidad de corriente. La ilustración 17 muestra como son las ramas de polarización cuando el mecanismo que rige el comportamiento es la polarización por activación:

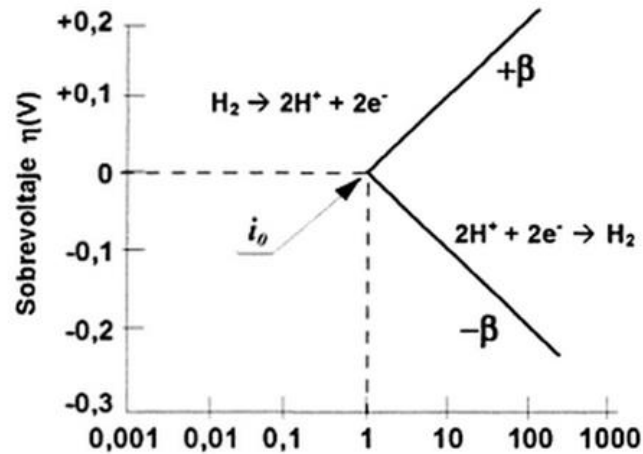


Ilustración 17. Esquema representativo de un proceso gobernado por la activación.¹⁸

La región de activación, o de Tafel, en las curvas de polarización presenta tramos rectos en una representación semilogarítmica (representando el logaritmo de la intensidad), siempre y cuando solo se den los mecanismos de polarización de activación.

En el caso de la reacción anódica, un aumento en el potencial desplaza el equilibrio de la reacción en el sentido de la oxidación (el sistema se modifica para igualar el potencial impuesto), dicho de otra forma, en el equilibrio aumenta la forma oxidada y disminuye la reducida. Esto provoca una reducción del valor de la energía de activación y un aumento de la densidad de corriente. Este es el motivo por el que en la curva anódica un aumento del potencial provoca un aumento de la densidad de corriente y, por tanto, la curva de polarización perteneciente a esta rama tiene una pendiente positiva.

En el caso de la reacción catódica, una disminución del potencial desplaza el equilibrio de la reacción en el sentido de la forma reducida, por la razón contraria a lo expuesto anteriormente, lo que conlleva a una disminución de la energía de activación y, por tanto, un aumento de la densidad de corriente. De este modo, en las reacciones catódicas, reducciones del potencial provocan aumentos de la intensidad y, de forma contraria al caso de la reacción anódica, estas ramas tienen pendiente negativa.

Polarización de resistencia

Este tipo de polarización se origina como consecuencia de una caída óhmica de cualquier tipo cerca del electrodo. Es muy común que se deba a la formación de películas o precipitados sobre el electrodo que se opongan al paso de la corriente. En algunos casos extremos de formación de películas dieléctricas de óxido, esta componente puede elevarse a cientos de voltios.¹⁹ También la capa del electrolito en las proximidades del electrodo puede presentar una elevada resistencia al flujo de corriente. Los fenómenos de polarización óhmica se incrementan linealmente con la

¹⁸ Félix C. Gómez de León Hijes, "Manual básico de corrosión para ingenieros", 2004.

¹⁹ Ignacio Martín Gómez "Estudio de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras de compactos de aluminio fabricados mediante pulvimetalurgia."

intensidad. La forma que toma este mecanismo de polarización es la que se muestra a continuación (ilustración 18):

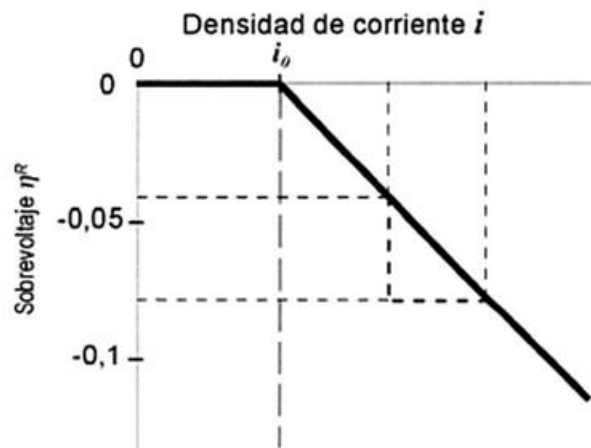


Ilustración 18. Esquema representativo del efecto de la polarización por resistencia.

Hay que resaltar que los mecanismos de polarización de activación siempre se dan, no obstante, puede que los mecanismos de polarización de resistencia o de polarización de concentración no aparezcan.

Una vez conocidos los tipos de mecanismos que producirán los fenómenos de polarización, se puede llegar a la conclusión que las ramas de polarización se controlarán por la polarización de activación (pendientes de Tafel) mientras no se llegue a una intensidad de corrosión lo suficientemente alta como para que las reacciones sean limitadas por la falta de iones en las cercanías de los electrodos. En la ilustración 19 se muestran los dos casos:

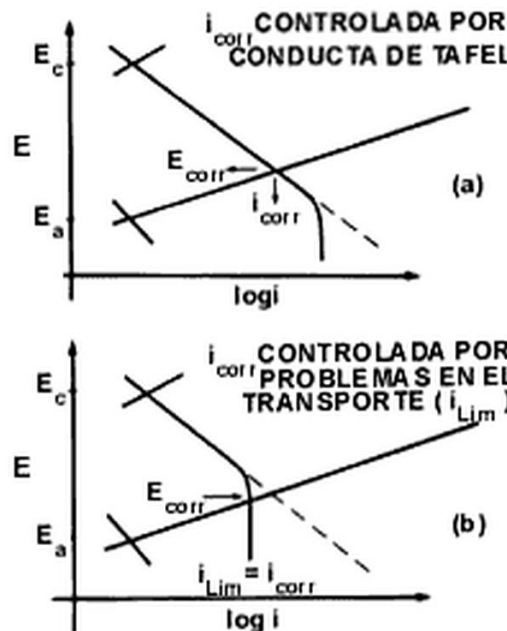


Ilustración 19. Esquema representativo de la corrosión controlado por Tafel y controlado por difusión.

El esquema anterior también muestra que si dos metales se encuentran sumergidos en electrolito y uno se encuentra en estado estacionario y el otro es removido, se podría observar

en el último un potencial superior y una intensidad de corrosión también superior. Es decir, si la intensidad de corrosión se encuentra limitada por la concentración, remover el electrolito provoca que las concentraciones cercanas a los electrodos aumenten, que se produce un aumento del número de reacciones, que aumente la intensidad de corrosión y que el metal se degrade a mayor velocidad.

1.3. Formas de detener o reducir la corrosión

Para poder luchar eficazmente contra la corrosión bastaría con impedir la existencia de uno de los cuatro elementos que componen la celda electroquímica (ánodo, cátodo, conductor metálico y electrolito).

Todas las formas de detener o reducir la corrosión se pueden clasificar dentro de cuatro grandes grupos de protección que se abordan a continuación:

1.3.1. Protección anódica

La protección anódica consiste en la polarización de la pieza metálica a proteger hasta un potencial fijo más positivo que el de equilibrio metal/disolución. Sería de esperar que, bajo estas condiciones, la velocidad de corrosión se incrementase notablemente. No obstante, en ciertos casos, se observa que esa velocidad es inferior llegando incluso en algunos casos a ser prácticamente cero.

Este fenómeno se debe a la aparición de una capa superficial de óxidos del mismo metal que lo protegen frente al medio agresivo en el que se encuentra. Esta capa de óxidos debe poseer ciertas características físicas y químicas para que protejan al metal de forma efectiva, es por ello que no todos los metales se pueden proteger de este modo.

Para saber si un metal puede ser protegido mediante este método, se usan las curvas de polarización del metal. Es decir, para que pueda ser protegido mediante este método, el sistema debe presentar una región pasiva claramente distinguible. Este fenómeno tiene lugar en el cromo, hierro, níquel, titanio y muchas de sus aleaciones.²⁰

Un ejemplo de este fenómeno lo encontramos en los aceros inoxidable, estos resisten a la corrosión en una gran variedad de ambientes como consecuencia de la pasivación. Estos, contienen como mínimo un 11% de cromo, que, como elemento aleante, forma una disolución sólida con el hierro, y minimiza la formación de herrumbre. En atmósferas oxidantes forman una película superficial protectora. Otro ejemplo de este tipo de protección es el aluminio, este elemento también es altamente resistente a la corrosión en la mayoría de los ambientes porque también se pasiva. En caso de que se estropee la película normalmente se rehace muy rápidamente, sin embargo, si cambian las características del medio, se puede transformar de pasivo a activo e incrementarse sustancialmente la corriente de corrosión.

Cuando se protege el metal de este modo, el potencial debe desplazarse a valores positivos hasta la zona de pasivación. No obstante, no se debe pasar a la zona transpasiva ya que la capa de óxido dejaría de ser impermeable, firme y adherente y la corriente, en ese caso, volvería a aumentar.

En la siguiente ilustración (ilustración 20) se ve como la intensidad de corrosión en la zona pasiva es muy inferior a la intensidad de corrosión que presenta el metal a potencial abierto. También

²⁰ William D. Callister *“Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.”* Volumen 2.

se puede ver como la intensidad aumenta de forma muy rápida una vez se alcanza un potencial suficientemente elevado como para llegar a la zona de transpasivación, a este potencial se le suele llamar potencial de transpasivación.

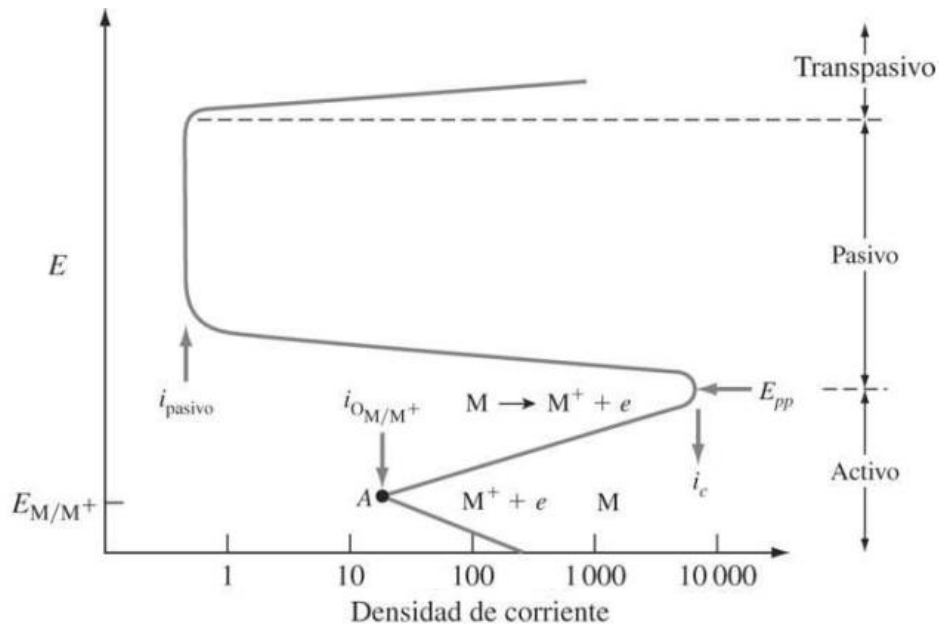


Ilustración 20. Esquema representativo de las diferentes etapas de pasivación de un metal.²¹

Una vez se llega a la conclusión de que la pasivación de un metal va a hacer que se corroa a menor velocidad, hay que conocer cómo se puede conseguir esa pasivación. Para ello, se puede actuar de dos formas diferentes:

Aumento de la capacidad de pasivación

Añadir al metal que se desea proteger elementos aleantes que aumenten la capacidad de pasivación. Cuando se añade metales que tienen una tendencia superior a formar una capa pasiva, se consigue que la aleación aumente su tendencia a la pasivación de forma proporcional a la cantidad añadida. Un ejemplo de elementos que actúan de este modo son el silicio o el cromo añadidos al hierro²².

Hay que tener en cuenta que no todos los elementos actúan de la misma forma en todos los medios, es decir, puede que un elemento consiga crear una capa pasiva en unas condiciones determinadas y en otras ser completamente indiferente su uso.

Además, hay que tener mucho cuidado con la adición de elementos aleantes que favorezcan la reacción anódica cuando no se consigue la pasivación, ya que, esto ocasionaría un aumento de la velocidad de corrosión que podría llegar a ser incluso 100000 veces superior en caso de romper una película pasiva por cambios en el medio oxidante.²³

Aumento del área catódica

Si en una aleación existen partículas de elementos catódicos, estas provocan el aumento de la velocidad de la reacción catódica. Al aumentar la intensidad de corrosión en las zonas catódicas,

²¹ <http://blog.utp.edu.co/metalografia/9-principios-de-corrosion/>

²² Félix C. Gómez de León Hijes, "Manual básico de corrosión para ingenieros", 2004.

²³ William D. Callister "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales." Volumen 2.

también aumenta la intensidad de corrosión de las zonas anódicas, lo que provoca la pasivación de estas últimas y, por tanto, una disminución de la degradación. Suelen emplearse como elementos aleantes el Pt, Ag, Pd, Au, Ir, y Cu²⁴.

1.3.2. Protección catódica

La protección catódica consiste en forzar al metal a ser un cátodo, para ello se puede acoplar un metal que se corroa con mayor facilidad o suministrar la corriente necesaria. A continuación se detallan cada una de estas alternativas:

Mediante ánodos de sacrificio:

Para proteger un metal mediante este método se debe poner en contacto con otro metal menos noble, es decir, que tenga un potencial más negativo. Consecuentemente, el metal que actúa como ánodo (el que se ha puesto de sacrificio) se va degradando y pierde electrones en favor del metal que se desea proteger (que en este caso actúa como cátodo). En la ilustración 21 se puede ver un esquema simplificado del flujo de electrones e iones:

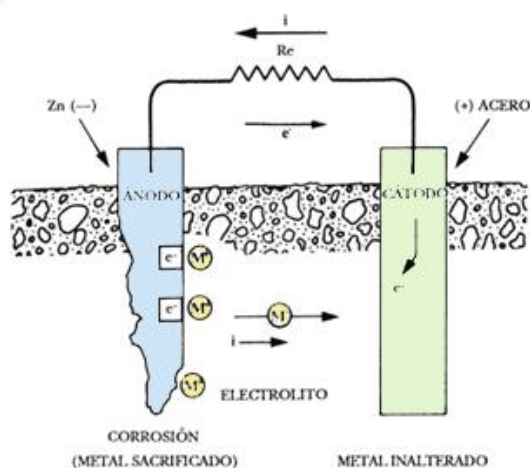


Ilustración 21. Protección catódica mediante ánodos de sacrificio.

Para que la protección mediante este método se pueda llevar a la práctica es necesario que los metales que actúan como ánodo de sacrificio cumplan diversas propiedades. La propiedad más importante de todas ellas es el potencial de electrodo, ya que, éste debe ser lo suficientemente negativo como para polarizar catódicamente toda la estructura que se desea proteger. No obstante, éste no puede ser excesivamente negativo porque esto conduciría a un exceso de gasto de corriente, provocando la destrucción del ánodo de protección en menor tiempo y la desprotección de la estructura.

Además, estos ánodos de sacrificio deben presentar una moderada tendencia a la polarización, tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno y no formar películas pasivantes sobre su superficie, ya que, esto provocaría que su capacidad de suministrar corriente disminuyese produciendo la no polarización catódica de la totalidad de la estructura a proteger. La utilización del aluminio como ánodo de sacrificio se ve condicionada a su tendencia a la formación de una capa de óxido de aluminio en su superficie que lo hace muy resistente a la corrosión a pesar de ser el material idóneo por sus características electroquímicas. Este es uno de los motivos que han conducido a la realización de numerosas investigaciones cuyo

²⁴ Félix C. Gómez de León Hijes, "Manual básico de corrosión para ingenieros", 2004.

principal objetivo ha sido la búsqueda de elementos de aleación que limiten la pasivación anódica del mismo.

En estructuras en las que el peso es un factor crítico también se tendrá en cuenta el rendimiento eléctrico del metal, es decir la cantidad de corriente que es capaz de suministrar por unidad de peso, de este modo, para conseguir la misma cantidad de corriente contaremos con que el peso de los ánodos de sacrificio será menor.

Para que el ánodo pueda ser aprovechado prácticamente en su totalidad, es necesario que se corra de forma uniforme. De lo contrario, pueden saltar trozos grandes del ánodo aumentando su velocidad de destrucción de forma considerable.

Desde un punto de vista del coste de mantenimiento, el metal debe tener un precio razonable, ser de fácil adquisición y poderse fabricar de diferentes formas y tamaños. Y desde un punto de vista del medio ambiente, éste no debe ser tóxico.

Todas las exigencias vistas hacen que en la actualidad solamente se empleen el zinc, el magnesio y el aluminio junto con sus respectivas aleaciones. Cada uno de ellos se usa para unas aplicaciones diferentes y de entre los tres, se puede destacar el zinc por ser el que posee un mayor uso (galvanizado).

Mediante suministro de corriente:

La protección mediante suministro de corriente consiste en unir eléctricamente la estructura que se desea proteger con el polo negativo de una fuente de alimentación externa de corriente continua y el polo positivo de la fuente con un electrodo auxiliar que cierra el circuito. Esos electrodos auxiliares comúnmente son fabricados de hierro aunque pueden ser de diferentes materiales como aleaciones de ferrosilicio, grafito, titanio platinado, etc.

En la ilustración 22 se muestra un esquema simplificado del montaje que se realiza para proteger una estructura catódicamente mediante el suministro de la corriente, en ella se muestra como el polo negativo de la fuente de corriente se conecta a la estructura mientras que el polo positivo se conecta a los ánodos:

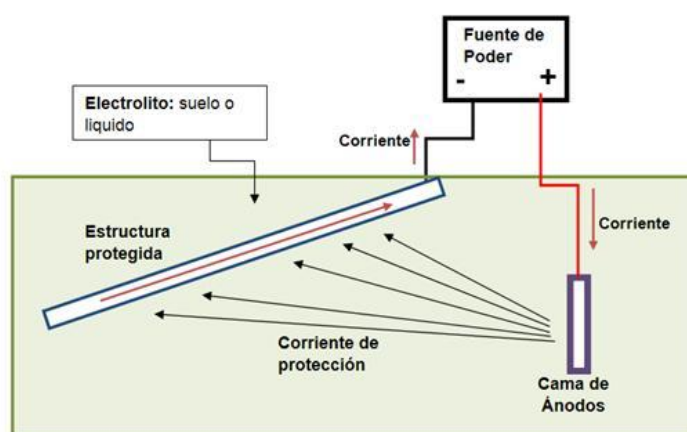


Ilustración 22. Protección catódica mediante suministro de corriente.

Este tipo de protección suele usarse, por encima de la protección mediante ánodos de sacrificio, en aplicaciones en que estén involucradas elevadas corrientes. Esto suele suceder en diversos sistemas que se encuentren sumergidos en agua marina. Lo más común en ánodos de sacrificio es que el ánodo se consuma para obtener los electrones necesarios, como así sucede en el caso

de ánodos de chatarra de hierro o ánodos de acero al carbono. No obstante, en algunas ocasiones, los sistemas de corriente impresa utilizan ánodos que no se disuelven con facilidad en iones metálicos, sino que mantienen una reacción alternativa. Así se consigue que los ánodos no se disuelvan tan rápido y que tengan una mayor vida útil. Una de estas reacciones puede ser la unión de dos iones de cloruro, de esta reacción se desprenden dos electrones de forma que cierran el circuito sin la necesidad de degradación del ánodo.

De lo expuesto anteriormente se deduce que los ánodos se consumirán a mayor o a menor velocidad dependiendo del material con el que estén hechos. Por ejemplo, el acero al carbono se consume muy rápido mientras que el titanio platinado se consume a un ritmo muy lento.

A la hora de elegir el electrodo no solo se ha de tener en cuenta la velocidad a la que se degrada, también son aspectos de elevada importancia la resistencia a la erosión, la resistencia mecánica, la facilidad a la que puedan ser instalados, el tiempo necesario para su sustitución, su disponibilidad en el mercado y el precio. En la actualidad, para la mayor parte de las aplicaciones son preferibles los ánodos inertes pese a su mayor coste, ya que, al no degradarse con el tiempo, no es necesario su reposición.

Para aplicaciones móviles, en muchos casos, también es necesario tener en cuenta el tamaño y el peso de los ánodos.

En cuanto a las fuentes de corriente, cabe destacar que debe ser de corriente continua y que deben permanecer en funcionamiento pese al pase del tiempo. En muchas ocasiones se pide que el sistema de corriente sea capaz de funcionar de forma continua durante 10 años.

La mayor de las ventajas de este método es la posibilidad de proteger una gran superficie con un solo ánodo y que la protección es completamente efectiva aunque la estructura a proteger no esté recubierta. Por el contrario, este tipo de protección está sujeto a la rotura de la fuente de corriente, requiere de una inspección periódica de mantenimiento, tiene un elevado coste de implantación y debe proyectarse con cuidado para no causar problemas de corrientes parásitas que puedan provocar la corrosión de estructuras en sus proximidades.

1.3.3. Recubrimientos

En la actualidad, en la mayoría de las aplicaciones se usan pinturas como recubrimiento para la protección de metales. Las pinturas, son una buena alternativa desde un punto de vista técnico, económico, medioambiental y estético.

Es muy común en el mundo de la industria que después de realizar los procesos de fabricación o montaje de cualquier pieza, se les aplique pintura, simplemente por cuestiones estéticas o de marketing. Si, además, estas pinturas ofrecen una elevada protección contra la corrosión, se obtendrán productos con una mayor esperanza de vida prácticamente sin elevar los costes de producción.

Las pinturas están compuestas de dos componentes fundamentales que son el vehículo y los pigmentos:

Vehículo:

El vehículo está compuesto por la resina y por el disolvente.

La resina, también llamada ligante o aglutinante, es un polímero de bajo peso molecular que determina las propiedades básicas del recubrimiento. Las resinas al secarse forman una película

sólida, cumplen una función de efecto barrera y sirven también para aglomerar los pigmentos de las pinturas.²⁵

Por su parte, el disolvente, también llamado diluyente, son líquidos o mezclas de líquidos volátiles que disuelven la resina completamente, lo que permite que la pintura pueda aplicarse sobre el metal.

Pigmentos:

Los pigmentos son sustancias que confieren las propiedades estéticas (como el color y opacidad) como las propiedades anticorrosivas. Una pintura puede contener un solo pigmento o una mezcla de ellos. Los pigmentos pueden proteger al sistema de dos formas diferentes. Una de ellas es por efecto barrera, en la cual los pigmentos simplemente impiden o dificultan el paso de las diferentes especies a través del recubrimiento. El otro modo de protección es por efecto inhibidor, ya que los pigmentos evitan o reducen las reacciones de corrosión. En la mayoría de los casos, la adición de pigmentos a los recubrimientos mejora las propiedades anticorrosivas, siempre que no se supere una concentración crítica. Si se supera ese umbral, las propiedades anticorrosivas empeorarán. Aunque la adición de pigmentos mejora de forma notable las propiedades de los recubrimientos, actualmente no se ha conseguido evitar que las diferentes especies alcancen la interfase atravesando el recubrimiento. Es por ello que se puede afirmar que todos los recubrimientos son en mayor o menor grado, porosos.

Para la protección de metales, no se suele emplear una única capa de pintura sino un conjunto de ellas en la que cada una desempeña unas funciones diferentes. Estas capas de pinturas, que son conocidas como sistema de recubrimiento o sistema de pintura, en la protección del acero es habitual encontrar una primera capa llamada capa de imprimación, una capa intermedia y una capa final, ilustración 23:

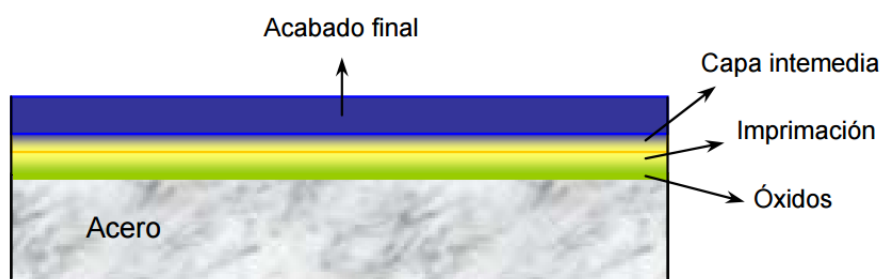


Ilustración 23. Esquema representativo de las partes constituyentes de un sistema de pintura.²⁶

A continuación se presentan las capas y las funciones de cada una de las capas que debería presentar un buen recubrimiento:

Capa de imprimación:

La capa de imprimación es la que se aplica sobre el sustrato desnudo y es de vital importancia para la pintura que se adhiera correctamente, éste es un factor crítico para evitar los procesos

²⁵ Máster en Tecnología de Pinturas por Formación Continuada Les Heures (Universitat de Barcelona. Fundació Bosch i Gimpera) para el curso académico 1998-1999.

²⁶ Santiago J. García Espallargas "Formulación de imprimaciones epoxi en polvo de curado a bajas temperaturas basadas en triflatos de lantánido. Desarrollo de una técnica electroquímica para la evaluación acelerada de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos: aplicación a recubrimientos en polvo y cataforéticos".

de corrosión.²⁷ Se considera que los mejores recubrimientos contra la corrosión son aquellos que presentan una mayor adherencia al sustrato. Cumpliendo lo anterior, para que el sistema de pintura sea bueno, esta capa debe cumplir:

- Prevención o retraso de la corrosión inicial.
- Formación de una capa muy adherente al sustrato sobre la cual se adhieran fuertemente posteriores capas de pintura.
- Creación de un sistema que selle las superficies activas para evitar ataques químicos de las posteriores capas de pintura.

Capa intermedia:

La capa intermedia es la capa que se encuentra entre la capa de imprimación y la capa de acabado final. Esta capa será mejor cuanto más cumpla las siguientes propiedades:

- Actúa de unión entre la imprimación y el acabado final.
- Proporciona características próximas al acabado final.
- No ataque químicamente a las demás capas.

Capa final:

La capa final o capa de acabado, es la capa que se encuentra más alejada del sustrato, esta capa debe cumplir con las especificaciones estéticas deseadas y ser lo más resistente posible a los ataques externos. Es decir, debe poseer una elevada resistencia al rayado, al ataque químico, a las condiciones atmosféricas y a la radiación ultravioleta.

Las tres capas detalladas anteriormente deben tener buenas propiedades en conjunto, por ejemplo, no se puede poner una capa que dañe químicamente a la anterior. Además, las tres tienen una elevada importancia, así, si la primera capa no se adhiere correctamente al sustrato metálico, aunque las demás sean muy adherentes entre ellas, el recubrimiento no poseerá una elevada resistencia a la tracción.

Para la correcta protección contra la corrosión, los sistemas de pintura trabajan por alguno o varios de los mecanismos que se presentan a continuación²⁸:

- Efecto barrera para los iones, dando lugar a una doble capa de difusión extendida.
- Adherencia al sustrato.
- Bloqueo de caminos iónicos entre ánodos locales y cátodos a lo largo de la interfase metal/imprimación.
- Vehículo de pigmentos activos e inhibidores que son liberados.

Para cualquier recubrimiento, las propiedades de barrera al transporte de agua, oxígeno e iones son muy importantes, puesto que su presencia podría activar los procesos de corrosión, hacer perder adherencia al recubrimiento o formación de ampollas.²⁹ Desafortunadamente, todos los recubrimientos son de alguna forma permeables a los tres (agua, oxígeno e iones).

El espesor es el parámetro que tiene una mayor relación con el efecto barrera. Para que el recubrimiento sea aislante (o se considere aislante en función de la vida útil del producto a

²⁷ A.C. Rouw, "Progress in Organic Coatings", 34 (1998) 181.

²⁸ María José Gimeno Pérez, "Wollastonita como soporte de pigmentos anticorrosivos para la mejora de las capacidades de protección de recubrimientos", 2012.

²⁹ F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, P.L. Bonora, "Electrochimica Acta", 44 (1999) 25.

proteger), el espesor debe superar cierto valor (espesor límite), el cual vendrá definido por el tipo de pintura, el estado de la superficie, a las condiciones ambientales a las que estará expuesto, etc.

Para que el valor del espesor límite sea más pequeño, es decir, para que no se necesite tanto espesor para conseguir las mismas propiedades anticorrosivas se añaden pigmentos a las pinturas.

Estos pigmentos pueden realizar funciones tanto de barrera como de inhibidores de la corrosión y, en general, será mayor la protección cuanto mayor sea la concentración de estos pigmentos, siempre que no se supere cierto valor límite, a partir del cual, empeoran las propiedades del recubrimiento.

1.3.4. Inhibidores de la corrosión

Un inhibidor de la corrosión es cualquier sustancia que se añade y, o reacciona con el medio corrosivo para que disminuya o se elimine su agresividad frente al metal. Su funcionamiento suele derivarse de la formación de películas sobre la superficie del metal o entregando sus electrones al medio.

La ilustración 24 muestra una barra de hierro sumergida en agua de mar, a la izquierda sin ningún pigmento y a la derecha con un pigmento inhibidor de la corrosión:



Ilustración 24. Efecto de un inhibidor de la corrosión.³⁰

Los inhibidores de la corrosión, por lo general, se clasifican en función de la reacción electroquímica que bloquean. Así, se puede encontrar inhibidores anódicos, inhibidores catódicos o inhibidores mixtos.

Los inhibidores anódicos disminuyen la velocidad de la reacción anódica, los inhibidores catódicos disminuyen la velocidad de la reacción catódica y los inhibidores mixtos actúan sobre ambas reacciones.

Observando la variación del potencial de equilibrio del metal a proteger mediante el inhibidor, se puede observar la acción de dicho inhibidor. Dicho de otro modo, se puede saber sobre que reacción actúa el inhibidor.

Tal como muestra la ilustración 25, un inhibidor anódico causará que el potencial se mueva hacia valores más positivos, mientras que un inhibidor catódico desplazará el potencial de corrosión

³⁰ <http://spanish.alibaba.com/product-gs/corrosion-inhibitor-for-oil-lines-oil-field-equipment-oil-field-products-110639177.html>

hacia valores más negativos. Consecuentemente, el valor de la intensidad de corrosión disminuirá.

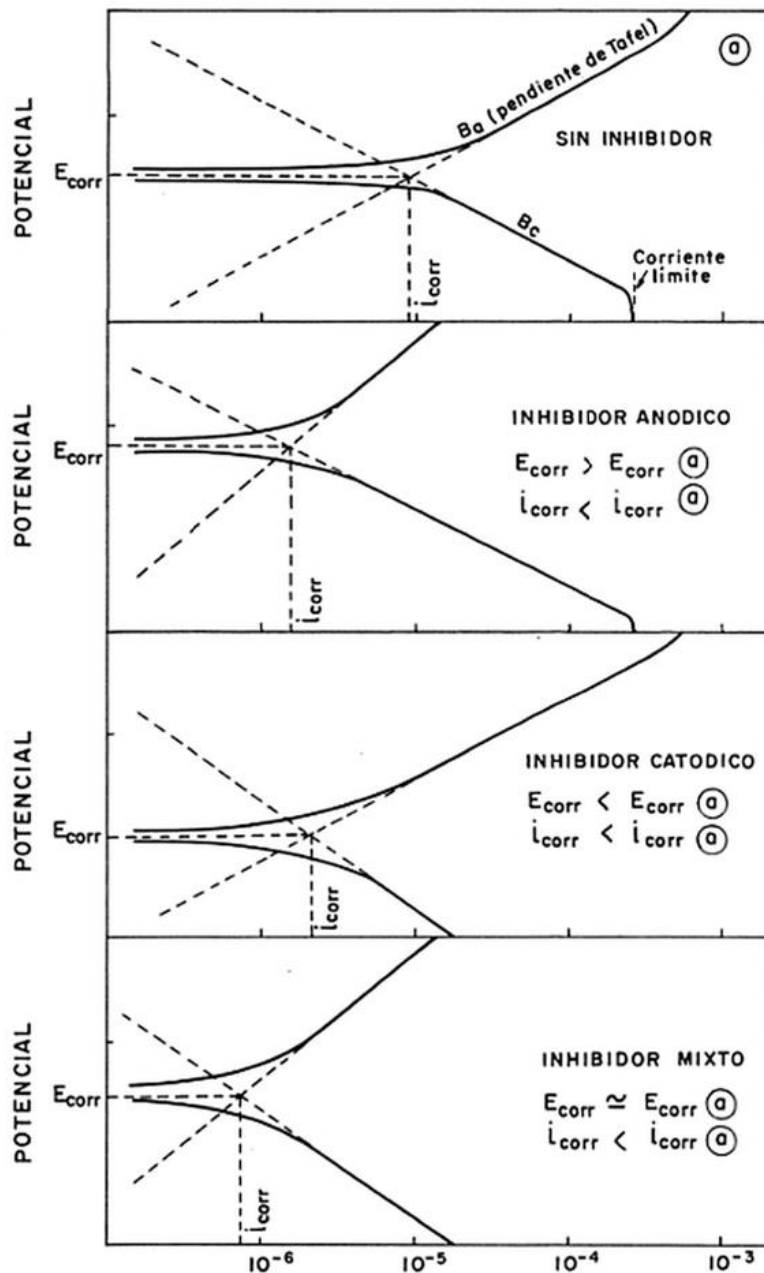


Ilustración 25. Desplazamiento de las curvas de polarización por los efectos de los diferentes inhibidores.

En la composición de los inhibidores anódicos se pueden incluir especies oxidantes (cromatos, nitritos...) o especies no oxidantes que contengan oxígeno (fosfatos, tungstatos, molibdatos, silicatos, benzoatos).

En el caso de las especies oxidantes, estos compuestos se reducen con facilidad y son capaces de oxidar la superficie del metal a proteger para formar una película pasiva de óxido. En el caso de los inhibidores no oxidantes con contenido de oxígeno, el mecanismo de acción involucra del mismo modo la formación de una película insoluble. Así, algunos inhibidores reaccionan con el oxígeno a nivel interfacial para formar películas insolubles o bien, forman películas insolubles con los hidróxidos que se generan como consecuencia de la reducción electroquímica del

oxígeno. Este tipo de inhibidores se utilizan generalmente en concentraciones mucho más altas que los agentes oxidantes, debido a que una de sus funciones es regular el pH y mantenerlo alcalino.

El mayor problema de los inhibidores anódicos reside en el hecho de que sus concentraciones deben ser bien controladas en toda la superficie a proteger, ya que, una cantidad insuficiente en la disolución puede provocar corrosión localizada.

Los inhibidores catódicos incluyen a todo aquel compuesto que pueda interferir con la reacción de reducción del proceso de corrosión. Generalmente, este tipo de inhibidores, actúan evitando la reducción del oxígeno mediante la formación de una película superficial que impide el flujo de oxígeno o del producto respectivo de reducción. En este sentido, los cationes de algunos elementos (magnesio, calcio, zinc...) son inhibidores catódicos que pueden formar hidróxidos insolubles con los iones hidróxido producidos cuando ocurre la reducción de oxígeno.

La precipitación de las sales insolubles forma, de este modo, una película sobre la superficie del metal que dificulta la reducción de oxígeno y reduce considerablemente la velocidad de corrosión.

En el caso de los inhibidores mixtos, es decir, los inhibidores que actúan tanto sobre la reacción anódica como sobre la reacción catódica, puede no apreciarse un cambio en el potencial de corrosión, ya que, el efecto que se produce sobre una reacción puede ser enmascarado por el efecto de la otra. No obstante, sí que se aprecia una disminución de la corriente neta de corrosión y, consecuentemente, un descenso de la velocidad de corrosión. Estos inhibidores, al actuar sobre ambas reacciones, producen rápidamente un descenso de la corrosión generalizada. Sin embargo, se debe tener precaución con las concentraciones, ya que, del mismo modo que sucede en los inhibidores anódicos, se puede producir corrosión localizada por picaduras.

1.4. Proceso “coil coating”

La búsqueda y caracterización de nuevas composiciones de pigmentos realizada en este proyecto tiene como objetivo final la incorporación de ellos en pinturas aplicadas en proceso “coil coating”, por eso, en este apartado se resumen sus características básicas.

La idea de un proceso “coil coating” es incorporar en la misma línea los procesos de pretratamiento y de pintado, produciendo unas bobinas de forma continua que ya presenten el aspecto final de acabado.

Esta línea se alimenta mediante bobinas de metal (acero o aluminio) que son soldadas a la anterior de modo que el proceso toma forma continua. Esta primera parte del proceso, en la que se desenrollan las bobinas, suele aparecer duplicada para tener un mayor tiempo para cambiar las bobinas. En cualquier caso, una vez desenrolladas, las bobinas entran en un acumulador que tiene la misma función, es decir, suministrar lámina de metal en el momento en que se cambie una bobina. Estas láminas pasan por las etapas necesarias de limpieza, desengrase y secado hasta encontrarse completamente preparadas para sus posteriores operaciones de aplicación de pretratamiento o de pintura.

A la salida de esta etapa de preparación de las planchas, se encuentran las líneas de pretratamiento y de pintura con sus correspondientes hornos de curado. Estas planchas pueden

ser pintadas tantas veces como sea necesario, basta con poner diversas máquinas en serie de modo que la lámina entre en una al salir de la anterior.

Las máquinas de pintado consisten en un rodillo que se sumerge en la pintura al que se le quita la pintura sobrante mediante una cuchilla o mediante otro rodillo. Este marca la cantidad de pintura que hay que aplicar y la extrae mientras que otro es el encargado de quitárselo y aplicarlo sobre la lámina que va pasando de forma continua. Mediante esta forma de aplicación de la pintura se pueden conseguir tolerancias inferiores a una micra, por lo que este proceso se puede considerar de alta calidad.

A medida que las láminas van saliendo de la última etapa de curado, se enrollan en una bobina y se cortan mediante una cizalla en tener el rollo del tamaño deseado. El final de estos rollos que contienen toneladas de metal ya recubierto definitivamente suele ser en otra empresa en la que se fabricarán los productos finales. En muchos casos estas pinturas se suelen fabricar de modo que acepten un elevado valor de deformación sin romperse ni agrietarse, ya que, de lo contrario se dejaría al descubierto el metal base y no serviría de nada el proceso hecho. Este proceso se encuentra esquematizado en la siguiente ilustración, ilustración 26:

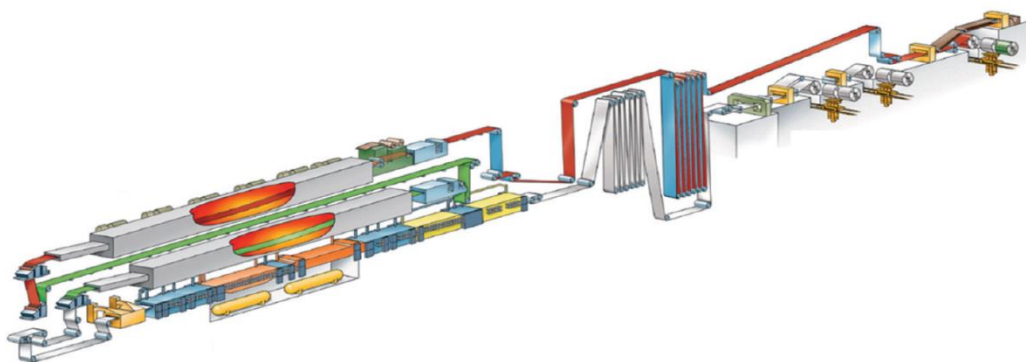


Ilustración 26. Esquema de un proceso "coil coating" típico.³¹

Para finalizar, solo mencionar que además de los beneficios debido a los estrechos valores de tolerancias que se consiguen mediante el proceso, la velocidad a la que se lleva a cabo el proceso y la automatización del mismo (enormes ventajas de cara a la productividad), también se trata de un proceso respetuoso con el medio ambiente debido a la baja cantidad de residuos volátiles que se generan en comparación con otros tipos de pintados.

1.5. Degradación de los sistemas de recubrimiento

De forma combinada y paralela a los fenómenos de corrosión que suceden en la superficie del metal, en un sistema recubrimiento-metal expuesto a un medio agresivo, aparecen los fenómenos de ampollamiento y delaminación que disminuyen en gran medida la protección que ofrece el recubrimiento.

Estos dos procesos (ampollamiento y delaminación) suelen actuar acoplados uno con el otro, por eso, en el apartado 1.5.3. se explicará la actuación de los dos de manera conjunta. No

³¹ http://www.european-coatings.com/var/StorageVincentz/VN-Link/674_Leseprobe.pdf

obstante, a continuación se detallan las características y la forma de actuación de ambos por separado:

1.5.1. Ampollamiento

En general, para que se produzca la formación de ampollamiento, en el sistema se dan las siguientes etapas³²:

- El film embebe agua de la solución, conteniendo ésta sales disueltas.
- En un momento dado, una cantidad suficiente de agua con iones cloro pasa a través del recubrimiento hasta alcanzar la interfase y activa los emplazamientos de corrosión primaria.
- Conforme la corrosión sucede en las zonas anódicas bajo el film, se crean iones hidroxilo en zonas catódicas del sustrato.
- El ambiente alcalino en las zonas catódicas debilita o destruye la adherencia del film al producir sustancias osmóticamente activas en la interfase con el metal.
- La presencia de estas sustancias en la interfase favorece al paso endosmótico de agua a través del film.

Existen tres tipos de ampollamiento:

Ampollamiento osmótico:

El ampollamiento osmótico sucede como consecuencia de un sustrato contaminado con sales solubles que favorecen la entrada de agua por la diferencia de concentración, es decir, va entrando agua debido al efecto osmótico.

Ampollamiento anódico:

El ampollamiento anódico debido al aumento de las especies producidas por la reacción anódica en la interfase, estos procesos se dan a pH del medio muy bajo.

Ampollamiento catódico:

El ampollamiento catódico es el que se da fruto de la alcalinidad de los productos que se encuentran en la interfase debido a las reacciones catódicas que tienen lugar en algunas zonas del metal.

1.5.2. Delaminación³³

La delaminación catódica es un proceso que se origina debido a la alcalinidad en la interfase (como el ampollamiento catódico) producida por la actividad catódica bajo el recubrimiento. El mecanismo por el cual se produce la delaminación es objeto de debate junto con el proceso que posibilita a las diferentes especies involucradas en el fenómeno corrosivo alcanzar la interfase. Para explicar el proceso de delaminación se han propuesto numerosas teorías. Teorías que van desde la disolución del óxido de la interfase³⁴, hasta el ataque químico del medio básico al

³² D. Greenfield, J. D. Scantlebury, "JCSE", 3 paper 5 (2000).

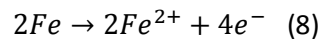
³³ Santiago J. García Espallargas "Formulación de imprimaciones epoxi en polvo de curado a bajas temperaturas basadas en triflatos de lantánido. Desarrollo de una técnica electroquímica para la evaluación acelerada de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos: aplicación a recubrimientos en polvo y cataforéticos".

³⁴ R. A. Dickie, "Chemical studies of the organic coating/steel interface after exposure to aggressive environments", Critical issues in reducing the corrosion of steels, (1985) 379.

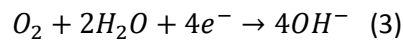
recubrimiento provocando el fallo cohesivo³⁵. Según Koehler, la delaminación tiene lugar entre la capa de óxido superficial (formada por exposición al aire previo recubrimiento) y el recubrimiento, y es un fenómeno que afecta a todo el sistema. Koehler postuló, que solo se puede producir la delaminación cuando se encuentran cationes metálicos alcalinos (como el catión sodio) en el medio capaces de actuar como contraiones de los recién formados hidroxilos en las zonas catódicas, y una película de agua bajo el recubrimiento.

1.5.3. Proceso acoplado de degradación de un recubrimiento

A partir de lo detallado anteriormente, se puede describir el proceso global de corrosión de un sistema de pintura. En estos sistemas, la corrosión empieza en un defecto del film (poros o grietas) que posibilitan una reacción anódica de tipo:



A fin de mantener la electroneutralidad del sistema, se produce la reacción catódica en zonas cercanas a la anódica, siendo normalmente, a $pH > 7$ la reacción de reducción del oxígeno:



Inicialmente las dos reacciones tienen lugar de forma adyacente, pero conforme avanza la corrosión, la zona catódica se desplaza por debajo del recubrimiento a zonas más alejadas, de forma que los procesos de corrosión se complican. En esta situación, se producen productos de corrosión en la zona dañada del recubrimiento (zona anódica), y delaminación catódica alrededor de la zona anódica y, a su vez, por conducción de electrones, se produce ampollamiento catódico en otros lugares más alejados. En la ilustración 27 se muestran las reacciones que tienen lugar en los fenómenos de ampollamiento y delaminación como proceso acoplado:

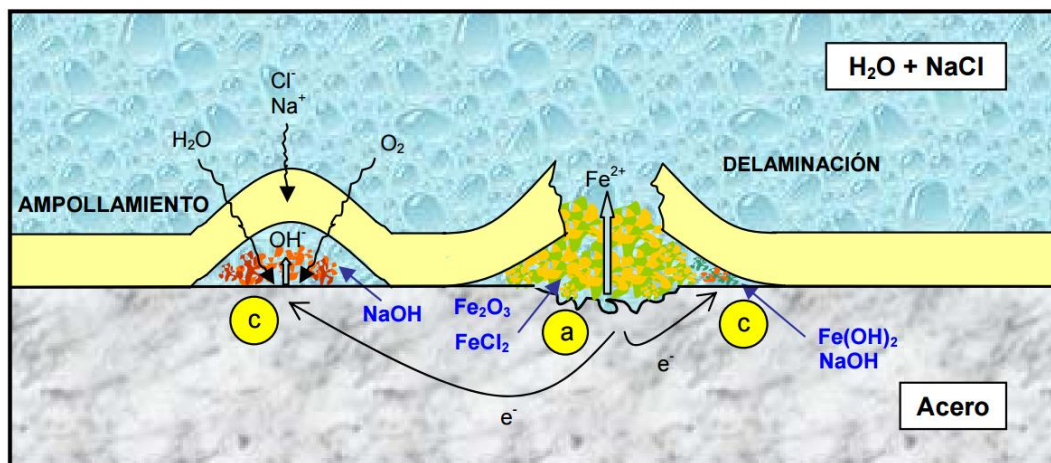


Ilustración 27. Esquema representativo de las reacciones de degradación de un recubrimiento.³⁶

Los iones Fe²⁺ formados en la zona anódica reaccionan con iones OH⁻ y O₂ que alcanzan la interfase formando así los productos de corrosión. En las zonas catódicas se siguen produciendo

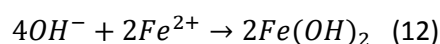
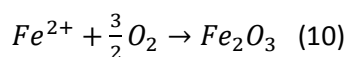
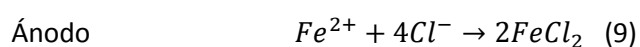
³⁵ E.L. Koehler, "Corrosion-NACE", 33 (6) (1977) 209.

³⁶ Santiago J. García Espallargas "Formulación de imprimaciones epoxi en polvo de curado a bajas temperaturas basadas en triflatos de lantánido. Desarrollo de una técnica electroquímica para la evaluación acelerada de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos: aplicación a recubrimientos en polvo y cataforéticos".

iones OH^- que reaccionarán con los iones de hierro formando así más productos de corrosión y delaminación catódica.

Por otro lado, en zonas del recubrimiento alejadas al defecto se dan más reacciones catódicas que producen iones hidroxilo, que al reaccionar con iones sodio (procedentes del electrolito) provocarán un aumento de la presión osmótica y del pH bajo el film, lo que favorecerá la entrada de más especies de la disolución (agua y sales) a través del recubrimiento, formando así el ampollamiento.

En ella se puede observar como los iones hidroxilo producidos de forma catódica se presentan tanto en el ampollamiento como en los puntos de delaminación. La naturaleza alcalina de la solución resultante en estos sitios se considera el factor principal en el fallo del recubrimiento debido a la alcalinización del recubrimiento, disolución de la capa de óxido en la interfase y alteración de la resistencia iónica del film. Ante la presencia de electrolito y cloruro sódico en el cátodo y en el ánodo se producen reacciones de formación de producto de corrosión:



1.6. Evaluación de la corrosión y de los recubrimientos

La forma más precisa de determinar la resistencia a la corrosión de un metal es sometiéndolo al ambiente de trabajo en el cual va a trabajar y, tras un tiempo determinado, se evalúa la cantidad de metal corroído que se generó. Desafortunadamente, este tipo de prueba en muchas ocasiones no se puede llevar a cabo, ya que, el tiempo de realización de la prueba es muy elevado. Es por ello que existen desde hace décadas diferentes técnicas que aceleran el proceso de degradación en ambientes artificiales.



Ilustración 28. Ensayo de exposición atmosférica.

En la industria, el tipo de ensayo más aceptado en la actualidad es el ensayo en cámara de niebla salina (NSS). En este ensayo las probetas de metal recubierto se introducen en una cámara en

medio normalmente más agresivo que el atmosférico para acelerar la degradación y obtener resultados con menor tiempo. Los parámetros que se controlan para aumentar la agresividad del medio son la humedad, la salinidad, la temperatura y el pH.

A pesar de ser uno de los ensayos más empleados, es también uno de los más cuestionados, ya que, en las aplicaciones reales, las condiciones ambientales no se mantienen constantes en el tiempo como ocurre en la cámara de NSS. Por ejemplo, en este tipo de ensayos, la humedad no varía a pesar de que en la mayoría de las aplicaciones reales las estructuras metálicas recubiertas con pintura se encuentran continuamente bajo ciclos de mojado y secado. Por otro lado, las probetas durante el ensayo en NSS no se encuentran sometidas a los rayos ultravioleta del sol y aunque se encontrasen, no lo harían durante el mismo periodo de tiempo. Finalmente, los tiempos de exposición en la cámara para poder evaluar de forma correcta y fiable las propiedades de ciertas pinturas siguen siendo elevadas. Es el caso, por ejemplo, de las pinturas que se usan en el sector aeronáutico o en el eólico (que, actualmente, también se encuentran en ambientes marinos) donde se requieren de hasta 8 meses de exposición para poder ofrecer una garantía de unos 20 años.

En los últimos años, los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), se han popularizado en el campo científico para la evaluación de metales recubiertos. Además, algunas industrias del sector han empezado a interesarse debido a que disminuyen el tiempo de evaluación y a que en algunos tipos de sistemas se ha demostrado una correlación entre estos ensayos y los ensayos tradicionales en la cámara de niebla salina.

Los ensayos electroquímicos y, especialmente, los ensayos ACET son una herramienta clave en el desarrollo de nuevos pigmentos anticorrosivos o recubrimientos para la protección de los metales. Es muy importante en las fases iniciales de desarrollo de la composición de un producto, la obtención de resultados en un tiempo lo más corto posible, ya que agiliza las etapas de diseño y ajuste de formulaciones y, por tanto, la obtención de un prototipo.

Además, los ensayos electroquímicos también permiten evaluar de forma separada los pigmentos sin estar en la composición de una pintura, lo que permite extraer información más exacta de los mecanismos de inhibición de los pigmentos dado que se pone en contacto directo el metal y el pigmento.

No obstante, estos ensayos también pueden durar diversas semanas o incluso meses para obtener resultados fiables por lo que ha sido necesario desarrollar nuevas técnicas basadas en EIS pero con diferentes modificaciones. Algunas de estas técnicas son AC/DC/AC, REAP (Rapid Electrochemical Assessment of Paints)³⁷ o ACET.

La técnica ACET (técnica electroquímica cíclica acelerada) fue desarrollada por el departamento de materiales de la universidad Jaume I de Castellón. Esta técnica utiliza como base la técnica EIS (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica) y se desarrolló con la intención de poder evaluar la protección anticorrosiva de una pintura.

A diferencia de los ensayos EIS, en que se pone el electrolito en contacto con el metal base y se evalúa su evolución con el tiempo, la técnica ACET incluye etapas que fuerzan el paso del electrolito a través del recubrimiento para acelerar su degradación. Esta técnica consigue resultados en 24 horas, permitiendo obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de los

³⁷ José Luis Ramírez Reyes, José María Malo Tamayo, Jorge Uruchurtu Chavarín *“Aplicación de un método electroquímico rápido para evaluar sistemas de recubrimiento con pigmento inhibidor”*.

procesos de corrosión que tienen lugar y del modo en el que el recubrimiento protege al sustrato. Adicionalmente, es capaz de evaluar la permeabilidad del recubrimiento y su adherencia al sustrato.

Aunque estos nuevos métodos de ensayos proporcionan resultados complementarios a la NSS y en un tiempo más corto, implican la formación de personal técnico para llevarlos a cabo e interpretar los resultados extraídos.

Las técnicas presentadas en este punto serán desarrolladas en el punto de materiales y métodos, ya que, han sido utilizadas para evaluar los pigmentos que se han estudiado durante el desarrollo de este proyecto.

2. Resumen

2.1. Antecedentes

Desde hace décadas, la industria de las pinturas anticorrosivas ha tenido que adaptarse a los nuevos requerimientos de protección ambiental, lo que ha llevado a la búsqueda continua de alternativas innovadoras e igualmente eficientes a ciertos pigmentos tóxicos como los basados en cromatos.

El cromo hexavalente puede entrar en el organismo humano por tres vías diferentes: inhalación, ingestión y por absorción a través de la piel.

El problema surge cuando la concentración de cromo es elevada, como puede ser en el caso de una fábrica en la que se manipule y no se tomen las medidas de seguridad adecuadas. Los problemas que pueden aparecer en los humanos tras una exposición al cromo son³⁸:

- Úlceras de piel.
- Reacciones asmáticas.
- Perforación del tabique nasal.
- Cáncer de pulmón.
- Efectos mutagénicos.

Debido a los problemas que ocasiona el cromo en la salud de los trabajadores que lo manipulan y en el medio ambiente que lo rodea, en las industrias que trabajan con él se han disminuido los límites legales de vertido e incrementado las medidas de seguridad en su manipulación, lo que ha provocado un aumento del interés en descubrir nuevos elementos que lo puedan sustituir. Una de las aplicaciones que ha sido afectada por estas medidas ha sido la producción de pinturas anticorrosivas que, tradicionalmente, han estado basadas en el uso de cromatos como pigmentos anticorrosivos.

Gracias a sus propiedades, la familia de pigmentos basados en fosfato de zinc se consideró durante mucho tiempo como una de las mejores alternativas, sin embargo el uso de pinturas que incorporan este pigmento hoy en día está igualmente limitado para ciertas aplicaciones, como en los recubrimientos empleados para proteger estructuras *offshore* (una alta concentración de este metal pesado en agua se considera como tóxica para los organismos marinos cuando supera cierto nivel³⁹).

Además, el zinc y el cromo son miembros del conocido como grupo de metales pesados que no son eliminados por los peces. La cantidad de metal que se deposita en los peces es ingerida por sus depredadores de modo que este cada vez se acumula una cantidad mayor de este elemento, este fenómeno se conoce con el nombre de bioacumulación. Éste representa una amenaza para el ser humano, ya que puede beber agua o consumir pescados (especialmente grandes depredadores marinos) que contengan una concentración de contaminantes suficientemente elevada como para ser dañina.

2.2. Objeto

Este proyecto de investigación tiene como objetivo fundamental contribuir en el desarrollo y caracterización de nuevos pigmentos anticorrosivos industriales que no posean en su

³⁸ F.G. Rico Méndez, R. López Castañares, E. Jaimes Figueroa “*Daños a la salud por contaminación atmosférica*”.

³⁹ J.M. Neff, “*Bioaccumulation in Marine Organisms*”, Elsevier 2002.

composición ni cromo ni zinc, ya que, en la actualidad, estos elementos se encuentran regulados para ciertas aplicaciones.

Para que el pigmento o combinación de pigmentos se considere como posibles prototipos para una futura comercialización, deberá ser aceptable desde el punto de vista del medio ambiente y poseer como mínimo las mismas propiedades anticorrosivas que los pigmentos existentes en el mercado.

2.3. Alcance

El proyecto se centra en la corrosión y en la protección de los metales frente a este fenómeno mediante el uso de pinturas que lleven pigmentos incorporados en su composición.

También se presentan las formas más comunes de evaluación de las propiedades anticorrosivas de los pigmentos y de las pinturas debido a la necesidad de conocer su forma de actuación, para así poder formular nuevos pigmentos y optimizar su formulación con el fin de mejorar sus propiedades. Teniendo en mente y enfocando el proyecto desde un punto de vista respetuoso con el medio ambiente, es decir, formulando los nuevos pigmentos de forma que no sean tóxicos.

Este proyecto se enmarca dentro de una ayuda CDTI (Centro para el Desarrollo Tecnológico Industrial) destinada a financiar proyectos de I+D+i de una empresa líder en el sector de los pigmentos anticorrosivos para mejorar las propiedades de las pinturas frente a la corrosión. Además, para la realización de este proyecto se necesita materiales, equipos y recursos humanos que han sido facilitados tanto por la empresa como por la Universitat Jaume I.

2.4. Plan de trabajo

Tradicionalmente en la industria del sector, la caracterización de los pigmentos se realiza cuando estos se encuentran incorporados en las formulaciones de pintura mediante evaluación por ensayo de niebla salina principalmente. En el presente proyecto, se innova en la metodología de evaluación de los pigmentos ampliándola mediante su caracterización tanto en extracto como en pintura mediante técnicas electroquímicas.

La realización de este proceso de evaluación de esta última forma posee dos ventajas fundamentales e importantes respecto de la evaluación que se hacía tradicionalmente, estas ventajas son:

- Un menor tiempo para saber si un pigmento ha dado buenos resultados o no. Con una única evaluación con ensayos en cámaras de niebla salina, si un pigmento había mejorado o no las propiedades de la pintura a la que se había añadido solo se podía conocer tras largos periodos de tiempo que podían llegar a ser incluso varios meses.
- Una menor inversión económica. Con la realización de los ensayos en extracto se puede obtener información suficiente como para descartar o decidir modificar la formulación de un pigmento sin necesidad de incorporarlo, en algunos casos, en la pintura ni realizar los ensayos en cámara de niebla salina con el consiguiente ahorro de dinero.

Por otro lado, se complementan los resultados obtenidos entre las distintas técnicas de evaluación y los distintos modos en los que se caracteriza el pigmento facilitando de este modo la toma de decisiones, a la vez que se corroboran los resultados obtenidos en la cámara de niebla salina. Cabe señalar, que a pesar de que el uso de esta técnica está ampliamente aceptado por

parte de las empresas del sector ha sido objeto de controversia dado que no siempre ha presentado una correlación entre las condiciones reales y la predicción.

A continuación se presenta el plan de trabajo correspondiente al desarrollo y evaluación de propiedades de nuevos pigmentos siguiendo la metodología tradicional:

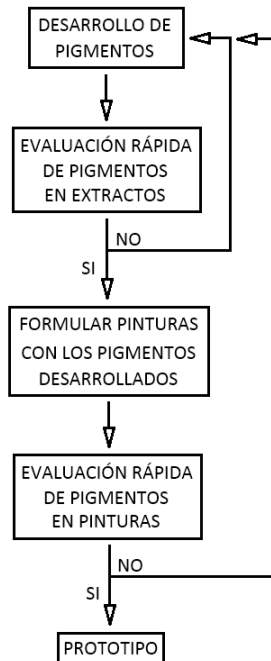


Ilustración 29. Esquema general del desarrollo de nuevos pigmentos.

No obstante, como se ha dicho anteriormente, en el caso de este proyecto, la evaluación tanto de los pigmentos como de las pinturas que los contienen se realizará mediante diversas técnicas que evalúan propiedades anticorrosivas, lo que permitirá complementar los resultados obtenidos, compararlos según las diferentes técnicas empleadas y así estudiar posibles correlaciones con las técnicas que tradicionalmente se emplean en la fase de desarrollo de producto como la niebla salina.

En este caso los ensayos que se realizarán se muestran en el siguiente diagrama:

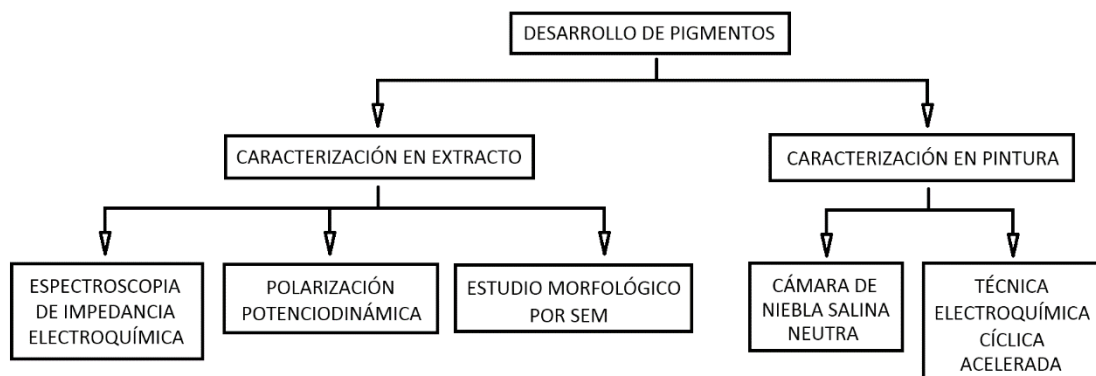


Ilustración 30. Esquema resumen de los ensayos realizados en este proyecto.

3. Materiales y métodos

3.1. Pigmentos empleados

Los pigmentos evaluados en este proyecto han sido desarrollados y elaborados por la empresa Nubiola⁴⁰. Por causas de confidencialidad con esta empresa, no se puede revelar la composición exacta de los pigmentos empleados por lo que, a partir de este momento, serán nombrados con los siguientes distintivos:

Distintivo	Composición general
UJI 002	Basado en cromatos
UJI 004	Basado en fosfatos
UJI 007	Intercambio iónico de sílice

Tabla 2. Pigmentos evaluados.

3.2. Caracterización en extracto

3.2.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica

3.2.1.1. Marco teórico

La técnica EIS (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica) es la técnica electroquímica con mayor aceptación dentro del campo científico para la evaluación de las propiedades anticorrosivas de pigmentos y recubrimientos.⁴¹ Ha demostrado que es de gran utilidad a la hora de estudiar sistemas complejos y analizar velocidades y mecanismos de corrosión.

A pesar de ello, no se ha estandarizado todavía su uso en el entorno industrial debido, principalmente, a la complejidad de su práctica y a la interpretación de sus datos, siendo el ensayo acelerado de exposición a niebla salina la regla de oro para este sector. Esta técnica no permite caracterizar la durabilidad de un recubrimiento de forma directa, aunque se ha demostrado que existe una correlación entre sus resultados y los que se obtienen de realizar un ensayo en la cámara de niebla salina.⁴²

Esta técnica permite diferenciar los procesos físicos y químicos que se producen en el fenómeno de degradación de los metales desnudos o recubiertos. Uno de los mayores atractivos de la técnica EIS es la posibilidad de distinguir entre diversos procesos que tienen lugar, de forma simultánea y/o consecutiva, en un sistema⁴³.

Esta técnica permite conocer diferentes propiedades de los materiales, no obstante, para la realización de este proyecto, tiene un mayor interés los parámetros que se pueden obtener acerca de la corrosión de un metal. En dicho caso, deben hacerse diferentes medidas EIS cada cierto tiempo o una vez realizado un ataque para caracterizar la evolución de las propiedades anticorrosivas de las capas del recubrimiento y de las capas de óxidos que se forman.

Las medidas EIS para la caracterización en extracto se realizan cada cierto tiempo sin favorecer los procesos de corrosión, en cambio, los EIS que incorpora la técnica ACET se realizan después de una polarización catódica del metal recubierto. En este último caso, la técnica se utiliza para obtener información acerca de la adherencia de la pintura al metal, las propiedades barrera del

⁴⁰ <http://www.nubiola.com/index.asp>

⁴¹ Franky Esteban Bedoya Lora, Jorge Andrés Calderón Gutiérrez, "Análisis de los parámetros determinados por espectroscopia de impedancia electroquímica para la evaluación del desempeño de pinturas."

⁴² Miriam Hernández Escolano, "Desarrollo de técnicas electroquímicas para la evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos. Correlación de resultados."

⁴³ U. Rammelt, G. Reinhard, "Progress in Organic Coatings", 24 (1994) 309.

recubrimiento, la presencia de defectos o la formación de óxidos debajo de la capa de pintura. Esta es la información clave que se emplea para poder predecir de forma rápida la resistencia a la corrosión de los sistemas evaluados durante su servicio.

La obtención de las medidas se hace por medio de la aplicación de una señal sinusoidal de potencial de baja amplitud, generalmente unos 10 mV, y la obtención de la respuesta en corriente (en algunas ocasiones se puede aplicar una señal de corriente y medir el potencial) a diferentes frecuencias. Esta amplitud no debe sobrepasar un valor de 20 mV para asegurar que el sistema se encuentre en régimen lineal y no se haya desplazado fuera del equilibrio electroquímico.

En un circuito de corriente alterna, la señal de aplicación de un potencial y su respuesta obtenida en intensidad tomarán una forma como la que se muestra a continuación:



Ilustración 31. Esquema de la forma que toma el potencial y su respuesta en intensidad.

Como se puede observar, si varía la frecuencia también variará la intensidad de respuesta, tanto en términos de amplitud como en términos de ángulo de desfase respecto de la señal del potencial aplicado.

La impedancia se define como la relación entre el voltaje y la intensidad, de este modo, también será un número complejo. Este valor depende de la frecuencia de modo que al realizar un barrido a distintas frecuencias se obtienen los denominados espectros de impedancia, que son gráficos que representan la variación de ese número complejo al aplicar la señal a diferentes frecuencias. Éstos se suelen representar de dos formas diferentes como se muestra a continuación:

Diagrama de Bode

En los diagramas de Bode se representa el módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia:

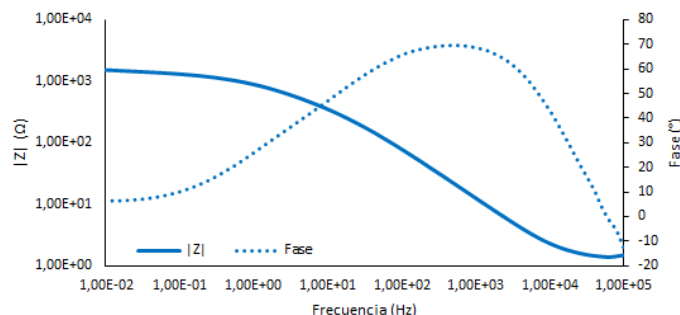


Ilustración 32. Ejemplo de diagrama de Bode.

Diagrama de Nyquist

En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria del valor de la impedancia frente a la parte real del valor de la impedancia a las diferentes frecuencias. De este modo, cada punto

de la gráfica corresponde a una frecuencia diferente que aumentan en la dirección de la flecha que se observa en el gráfico:

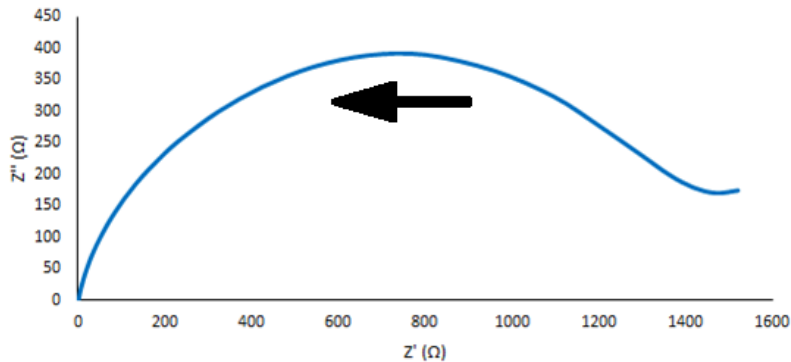


Ilustración 33. Ejemplo de diagrama de Nyquist.

Cada proceso genera una respuesta que se relaciona con una frecuencia característica que, a su vez, esta se relaciona con una constante de tiempo. De este modo, procesos rápidos, tienen una frecuencia característica elevada y una constante de tiempo baja. Por el contrario, procesos lentos, tienen una frecuencia característica baja y una constante de tiempo elevada.

En los sistemas recubrimiento/metal, las distintas respuestas sirven para diferenciar los procesos físicos que están ocurriendo. Los procesos con constantes de tiempo bajas, se relacionan con las propiedades dieléctricas de los recubrimientos, mientras que los procesos con constantes de tiempo elevadas, se relacionan con procesos en la interfase, que pueden ser, por ejemplo, reacciones de corrosión.

Una vez obtenidos los espectros de impedancia, se modelizan mediante circuitos eléctricos, compuestos por elementos como resistencias, condensadores e inductancias. La elección de los circuitos se hace de forma que se alcance el mejor ajuste correspondiéndose cada parámetro a un fenómeno físico o químico en el sistema objeto de estudio. Estos circuitos, llamados circuitos eléctricos equivalentes, habitualmente toman para el caso de metales recubiertos con formulaciones orgánicas la forma del siguiente esquema:

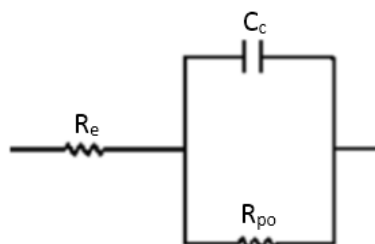


Ilustración 34. Esquema del circuito equivalente que modeliza una única constante de tiempo.

Donde:

- R_e es la resistencia del electrolito, es decir, la resistencia que presenta el electrolito al paso de la corriente. Su valor es relativamente pequeño y despreciable en comparación con el resto de parámetros del circuito, siempre que se utilice el método de los tres electrodos para el estudio de recubrimientos.
- R_{po} es la resistencia debida a la porosidad y al deterioro del recubrimiento, a mayor porosidad del recubrimiento mayor cantidad de electrolito consigue entrar, de modo

que, este valor disminuirá. Cuando el recubrimiento se deteriora, se produce el mismo efecto que si aumentase su porosidad. También hay que tener presente que el valor de la resistencia puede aumentar en caso de que los productos de la corrosión obstruyan parte de los poros del recubrimiento.

- C_c es la capacitancia del recubrimiento, este valor se puede usar para calcular la constante dieléctrica de un recubrimiento:

$$C_R = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d}$$

siendo A el área de exposición del recubrimiento al electrolito, d el espesor del recubrimiento y ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío.

Es frecuente que el valor de la capacitancia aumente en los primeros instantes de exposición, debido a la entrada de electrolito en el recubrimiento (la constante dieléctrica del agua suele ser superior a la del recubrimiento). A partir de cierto momento la capacitancia del recubrimiento se mantendrá constante, debido a la saturación del recubrimiento.

Los parámetros de resistencia a la transferencia de carga o a la polarización (R_p) y capacitancia de la doble capa (C_{dl}) solo aparecen en caso de que el electrolito entre en contacto con el sustrato. La doble capa se forma a causa del potencial y la carga que se establece en la interfase entre el metal y el agua. En ese momento, los iones y las moléculas de agua polar son atraídos hacia la interfase, formándose una primera fila de moléculas de agua y una segunda fila donde se sitúan los cationes. Este es el motivo por el que aparece un fenómeno que puede ser representado como un condensador. El siguiente esquema muestra el circuito equivalente que modeliza las dos constantes de tiempo que aparecen a partir del momento en que el electrolito entra en contacto con el sustrato:

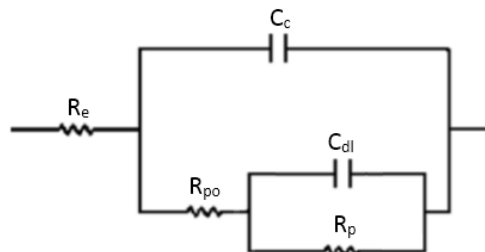


Ilustración 35. Esquema del circuito equivalente que modeliza dos constantes de tiempo.

Donde:

- R_p es la resistencia a la polarización y este valor no siempre se obtiene de los ajustes de los espectros de impedancia, depende de si el electrolito ha alcanzado o no la interfase metal/recubrimiento. Una vez éste se encuentra en la interfase metal/recubrimiento, el valor de R_p disminuye como consecuencia de la delaminación del recubrimiento.
- C_{dl} es la capacitancia de la doble capa y es un valor que muestra, como el parámetro anterior, el área del sustrato que se ha delaminado. Este valor puede aumentar o disminuir con el tiempo en función de dos mecanismos con respuestas opuestas que pueden ocurrir. Cuando el recubrimiento pierde su adherencia al sustrato, entra agua en la interfase y, por tanto, el valor de C_{dl} aumenta. Sin embargo, en algunos casos donde sí se forman productos de corrosión estables y poco porosos, estos pueden disminuir el área de dicho condensador y, por tanto, disminuir su valor. Por todo ello, no siempre se puede determinar con exactitud la delaminación de recubrimiento en

función de la evolución de este parámetro, sin embargo tanto un aumento como un descenso son el resultado del desarrollo de procesos de corrosión en la superficie del sustrato.

Los parámetros C_{ox} y R_{ox} son referentes a los óxidos formados, por eso, puede que no siempre aparezcan en los ajustes del espectro y que los circuitos sean modelados con dos constantes solamente. En caso de aparecer, aparecerá una tercera constante en el circuito equivalente que suele tomar una forma como la siguiente:

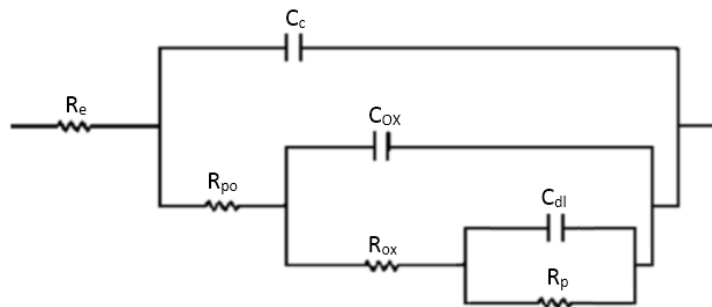


Ilustración 36. Esquema del circuito equivalente que modeliza tres constantes de tiempo.

Donde:

- R_{ox} es la resistencia del óxido, es decir, es la resistencia que ofrece el óxido al paso de la corriente, este valor aumentará cuando aumente la cantidad de óxido.
- C_{ox} es la capacitancia asociada a la capa de óxido formada y su evolución no tiene una importancia significativa debido a que su aparición ya indica que el recubrimiento ha fallado.

En sistemas reales, los datos que se obtienen mediante los ensayos EIS, cuando se representan en un diagrama de Nyquist pueden mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y se suele asociar a fenómenos como la rugosidad superficial, la porosidad superficial, diseño de una celda no adecuado o reacciones que suceden en varios pasos.

Para poder ajustar los espectros a un circuito eléctrico equivalente se emplean los llamados elementos de fase constante. Un elemento de fase constante en realidad es una expresión matemática que permite representar varios elementos eléctricos a la vez.

En este caso, la impedancia dada por un condensador de fase constante empleado normalmente en los circuitos equivalentes viene representada por la siguiente expresión:

$$Z_{CFC} = Z_0(j\omega)^{-n}$$

Cabe señalar, que la selección del circuito equivalente adecuado para cada sistema, así como la interpretación de los resultados, no siempre son sencillas. Requieren un profundo conocimiento del sistema que se está evaluando que facilite la selección del modelo y permita extraer e interpretar la información de los resultados obtenidos.

3.2.1.2. Procedimiento experimental

Para realizar un ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es necesario disponer, como mínimo, de un módulo de medida, un potencióstato y un ordenador. Cada uno

de ellos debe poseer unas características técnicas básicas que se explican de forma resumida a continuación:

Módulo de medida

El módulo de medida está compuesto por una jaula de Faraday, en el interior de la cual se ponen las celdas electroquímicas. Cada una de las celdas electroquímicas contiene tres electrodos que son los siguientes:

- Electrodo de referencia, se utiliza un electrodo de Ag/AgCl saturado de KCl 3M.
- Contraelectrodo, construido de un material inerte, como en este caso platino, que facilita la distribución de la corriente de forma homogénea.
- Electrodo de trabajo, que se conecta en una esquina de la probeta en la que previamente se ha quitado el recubrimiento, de modo que se conecta al sustrato desnudo.

El electrodo de referencia y el contraelectrodo se encuentran sumergidos en el electrolito, mientras que el electrodo de trabajo se encuentra solamente en contacto con el metal base. El electrolito es agua con 3,5% en peso de NaCl.

Potenciostato

El potenciostato está conectado tanto al módulo de medida como al ordenador (que es el que posee el software de tratamiento e interpretación de resultados). El potenciostato debe tener como mínimo la capacidad de poder realizar ensayos en corriente alterna a diferentes frecuencias.

Durante la realización de estos ensayos, se empleó una señal de potencial sinusoidal de amplitud 10 mV y haciendo un barrido de frecuencias desde los 100 kHz a los 10 mHz.

Ordenador

Es el que posee el software de obtención y almacenamiento de los datos obtenidos durante el ensayo, además está equipado con otro programa (Zview) que permite el tratamiento de los resultados. Está programado de tal forma que una vez dado el esquema del circuito equivalente, el itera hasta encontrar los parámetros que mejor se ajustan.

Además de los tres aparatos presentados, también será necesario el siguiente material:

- Isopropanol para la limpieza de las planchas.
- Cinta para delimitar la zona.
- Electrolito (agua con un contenido de 3,5% en peso de NaCl).
- Tubo y pegamento para aguantar el electrolito.

Los materiales descritos en este apartado son los requeridos para la realización de cualquier tipo de ensayo electroquímico, no solo para realizar un ensayo EIS.

En primer lugar se preparará el electrolito que en este caso va a estar saturado del pigmento que se evalúa. Para ello se realizan los siguientes pasos:

- Verter en un vaso agua destilada y una cantidad de pigmento excesiva para conseguir que la solución se encuentre saturada.
- Agitar durante una hora.
- Filtrar la solución.

- Pesar la cantidad de solución que se haya obtenido, calcular la cantidad de NaCl que hay que añadir para conseguir un 3,5% en peso y añadirla.

Para preparar la celda electroquímica:

- Limpieza de la probeta a ensayar mediante acetona.
- Pegado de la cinta sobre la probeta (ésta ya contiene el agujero que delimita la zona de ensayo).
- Pegado del tubo sobre la plancha.
- Una vez secado el tubo se pone el electrolito saturado de pigmento que se ha preparado con anterioridad.

Una vez está todo preparado, se monta el montaje que se muestra en la siguiente imagen y se pone en marcha el ensayo.

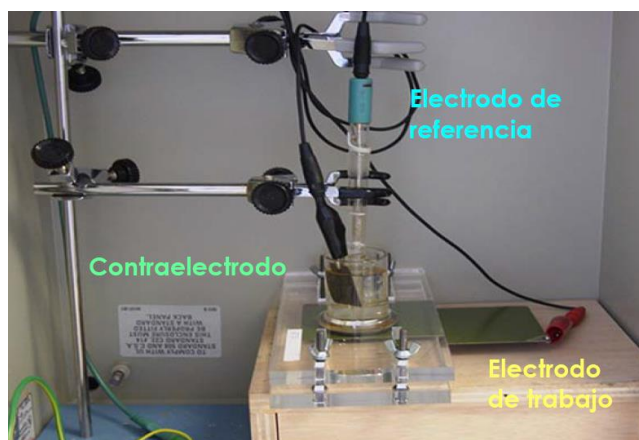


Ilustración 37. Montaje de la celda electroquímica.⁴⁴

Estos ensayos (en este proyecto) se realizarán a las 0 horas, a las 24 horas y a las 48 horas. Estas horas son las que se esperará a realizar el ensayo tras la puesta en contacto de la solución con la plancha a ensayar.

Estos ensayos también se realizarán sobre una solución sin pigmento, es decir, sobre una solución de agua con un 3,5% de cloruro sódico. De este modo, por comparación, se evaluarán los efectos de cada pigmento.

3.2.2. Polarización potenciodinámica

3.2.2.1. Marco teórico

La finalidad de este tipo de ensayos es conocer las intensidades y potenciales de corrosión de los extractos para determinar la velocidad de corrosión y conocer la capacidad pasivante de los pigmentos sobre un sustrato metálico.

El ensayo consiste en registrar los valores de intensidad haciendo un barrido de potenciales, así, se obtienen unos gráficos llamados diagramas de Evans.⁴⁵

De los gráficos de Evans, se han obtenido las intensidades de corrosión de las probetas en su potencial de equilibrio mediante el método de las rectas de Tafel. Este procedimiento, como se

⁴⁴ María Teresa Rodríguez Blasco "Formulación y evaluación de imprimaciones epoxis anticorrosivas, curables a temperatura ambiente."

⁴⁵ Ver apartado 1.2.2. Cinética de la corrosión electroquímica.

ha explicado anteriormente, consiste en hacer dos rectas tangentes al inicio de cada una de las regiones de Tafel (ilustración 14) y obtener las coordenadas del punto de intersección de ambas rectas.

3.2.2.2. Procedimiento experimental

Los materiales para realizar este tipo de ensayo son los mismos que se emplean para la realización de un ensayo EIS⁴⁶ a diferencia del potencióstato y del software que debe poseer el ordenador.

Al igual que en un ensayo EIS, el potencióstato está conectado tanto al módulo de medida como al ordenador, la única diferencia reside en que en este caso, el potencióstato debe tener como mínimo la capacidad de poder realizar ensayos en corriente continua.

El software, por su parte, es capaz de sacar las rectas de Tafel a partir de dos puntos introducidos por el usuario. Una vez saca las rectas, calcula el punto de intersección de ambas y te muestra el valor de la intensidad. Esta es la forma en la que se han calculado tanto los potenciales de corrosión como las intensidades de corrosión para todos los pigmentos evaluados en este proyecto, ver ilustración 14.

También los electrolitos empleados (el que contiene el pigmento disuelto y el que no) y la celda electroquímica se preparan del mismo modo que en un ensayo EIS.⁴⁷

Para la obtención de la curva, en primer lugar, el potencióstato determina el potencial de circuito abierto. A partir de ese valor, hace un barrido desde un potencial inferior a un potencial superior anotando los valores de la corriente. Tal como está programado en el software, ese barrido se ha hecho desde 0,3 V por debajo hasta 0,3 V por encima del ya nombrado potencial de circuito abierto.

Estos ensayos tienen un carácter destructivo por lo que una vez se haya realizado un ensayo sobre ella, no se podrán utilizar. En la realización de este proyecto se van a hacer tres ensayos por pigmento: a las 0 horas, a las 24 horas y a las 48 horas. Además se realizarán tres ensayos más sobre el “blanco” (es otra forma de llamar al electrolito sin el pigmento). De este modo se realizará la comparación de dos formas diferentes, en el mismo pigmento a los diferentes tiempos y entre los diferentes pigmentos a los mismos tiempos.

Por un lado, la finalidad de realizar el ensayo a diferentes tiempos es para ver la velocidad de reacción del pigmento. Aunque lo más común, salvo en casos en que el pigmento ayude a la formación de un óxido no estable, es que cuando en un ensayo se dan mejores resultados que el blanco a las 24 horas también se den mejores a las 48 horas.

Por otro lado, la finalidad de hacer el ensayo con el blanco, es para poder determinar por comparación el efecto de los pigmentos, especialmente, para ver si el pigmento ayuda a la formación de una capa pasiva en el metal.

3.2.3. **Estudio morfológico por SEM y microanálisis por EDS**

3.2.3.1. Marco teórico

Este estudio consiste en la observación de las planchas en el microscopio electrónico de barrido tras una exposición al electrolito o extracto de pigmento de 24 horas para observar la

⁴⁶ Ver apartado 3.1.1.2. Procedimiento experimental.

⁴⁷ Ver apartado 3.1.1.2. Procedimiento experimental.

microestructura del óxido formado, la cantidad del mismo y obtener un microanálisis de su composición por rayos X.

Microscopio electrónico de barrido

Un microscopio electrónico de barrido (también conocido como microscopio de exploración electrónica), comparado con un microscopio óptico tiene la ventaja de poseer un mayor poder de resolución gracias a emplear un haz de electrones en lugar de un haz de fotones, esta resolución puede llegar a ser de mil veces superior (ver ilustración 38).

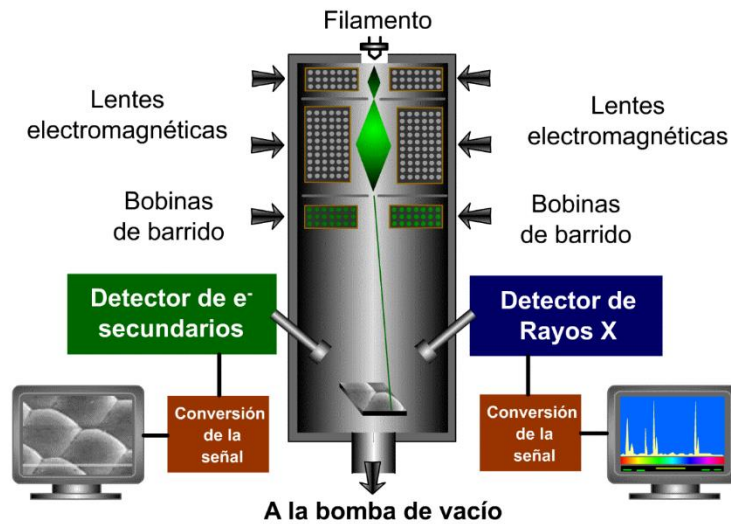


Ilustración 38. Esquema representativo de las partes de un microscopio electrónico de barrido.

Este tipo de microscopio es el mejor método que existe en la actualidad para el estudio de la morfología de las superficies. El principio de funcionamiento de este microscopio consiste en hacer pasar un haz de electrones por los diferentes puntos de la superficie de la muestra mediante el uso de unas bobinas llamadas bobinas de barrido.

Un microscopio electrónico de barrido está constituido principalmente por las partes que se describen a continuación:

- Un filamento que suele ser de tungsteno para actuar como emisor de los electrones.
- Lentes electromagnéticas encargadas de concentrar el haz de electrones, es decir, de reducir el diámetro del haz.
- Las bobinas de barrido que hacen recorrer el haz de electrones por toda la pieza.
- Uno o varios sistemas de detección que recogen el resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra.
- Una bomba de vacío.

La respuesta obtenida se recoge en tres tipos de detectores diferentes. El detector de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología de la superficie de la muestra, el detector de electrones retrodispersados una imagen cualitativa de las zonas con diferente número atómico medio y la señal de rayos X espectros e imágenes sobre una aproximación de la composición de los elementos químicos de la muestra.

Los electrones secundarios son los electrones que saltan de las orbitas más alejadas del núcleo de un átomo cuando el haz pasa cerca de él. Estos electrones poseen muy poca energía cinética, menos de 50 eV, por eso solo pueden detectarse los que salen de las proximidades de la

superficie de la muestra. Es por este motivo que esta señal sea especialmente adecuada para el estudio de la topografía de la muestra (ilustración 39).

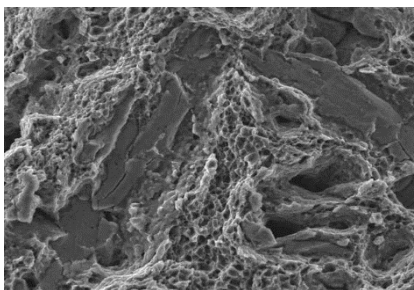


Ilustración 39. Instantánea realizada con electrones secundarios.

Los electrones retrodispersados, a diferencia de los electrones secundarios, salen de la muestra con mayor energía cinética (superior a los 50 eV). Este tipo de electrones proceden del choque del haz entrante en los núcleos de los átomos. Así, si el número atómico de del átomo que recibe el haz es grande, la probabilidad de que choque el electrón también lo es y la imagen saldrá más clara y brillante. Esto permitirá obtener imágenes con un contraste diferente según la composición de la muestra (la ilustración 40 muestra lo mismo que la ilustración 39 pero con electrones retrodispersados en vez de secundarios).

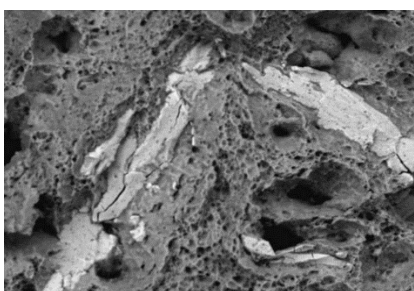


Ilustración 40. Instantánea realizada con electrones retrodispersados.

La señal de rayos X es obtenida cuando el haz de electrones impacta en un átomo y consigue arrancar un electrón de las capas más próximas al núcleo. Este hueco se rellena mediante los electrones más alejados y se desprende energía electromagnética en el proceso. Representando la cantidad de veces que se detecta un tipo de radiación determinado en función de la energía electromagnética, se obtienen los denominados espectros de rayos X. Estos espectros sirven para hacerse una idea de la composición química de la muestra (ilustración 41).

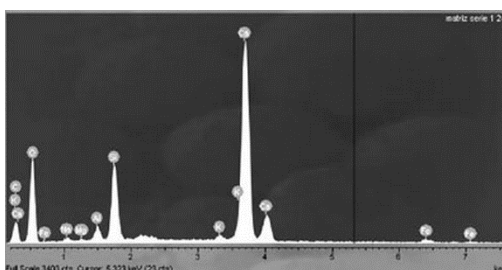


Ilustración 41. Análisis mediante rayos X.

3.2.3.2. Procedimiento experimental

Para esta observación se ha llevado las planchas al microscopio electrónico de barrido que se encuentra en el Servicio Central de Instrumentación Científica de la Universitat Jaume I y se han

realizado las instantáneas correspondientes para intentar ver lo máximo posible sobre los óxidos formados en las probetas que previamente han sido sometidas a la exposición de extracto de pigmento.

3.3. Caracterización en pintura

3.3.1. Cámara de niebla salina neutra

3.3.1.1. Marco teórico

El objetivo del test es evaluar la protección anticorrosiva que ofrecen los recubrimientos, para ello, este ensayo acelera el proceso de degradación modificando las propiedades del medio en el que se encuentran las probetas ensayadas.

Las condiciones que se mantienen en el interior de la cámara son más agresivas en comparación con las que se obtienen de la exposición atmosférica y las variables que se controlan son las que se muestran en la siguiente tabla (tabla 3):

Variable	Valor
Temperatura en el interior	35±2 °C
Velocidad media de recuperación de la solución para un área horizontal de 80 cm²	1,5±0,5 ml/h
Concentración de cloruro sódico en solución	50±5 g/l
pH en solución	6,5-7,2

Tabla 3. Condiciones en el interior de la cámara de niebla salina.

Este tipo de ensayo presenta la ventaja fundamental del menor tiempo de ensayo que la exposición atmosférica, aunque puede llegar a ser de años. En la siguiente imagen se muestra un ejemplo de cámara de niebla salina llena de probetas:

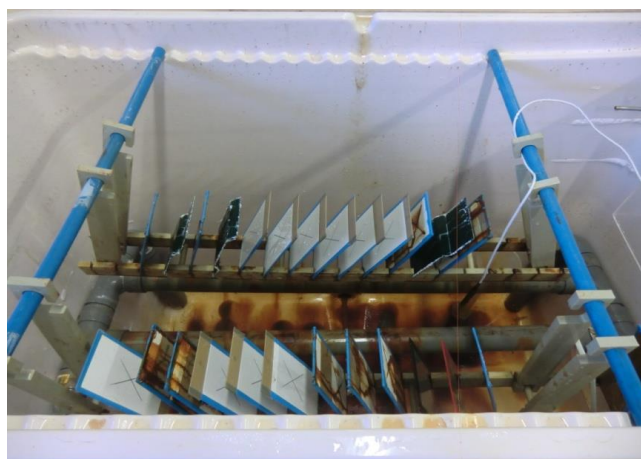


Ilustración 42. Cámara de niebla salina neutra.⁴⁸

Además, para acelerar aún más esa degradación, previo a la introducción de las probetas en la cámara se les realiza una incisión (generalmente, en forma de cruz aunque también suelen emplearse cortes horizontales o verticales) con la intención de que el oxígeno y el electrolito tengan acceso al metal base.

A pesar de ser uno de los métodos más utilizados y aceptados hasta el momento por las empresas y haberse demostrado que este tipo de ensayo, en la mayoría de los casos, consigue

⁴⁸ Cámara de niebla salina ubicada en Medco S.L.

correlacionarse con la durabilidad de una pieza en otros medios, existe controversia en cuanto a la invariancia de las variables en el interior de la cámara.

La siguiente imagen muestra dos probetas tras salir de la cámara de niebla salina, como se puede observar, los recubrimientos se han comportado de forma diferente:

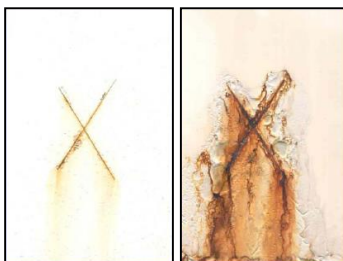


Ilustración 43. A la izquierda, un recubrimiento poco afectado, a la derecha un recubrimiento muy afectado.

La evaluación del recubrimiento se hace mediante las normas de evaluación existentes y el tiempo que transcurre entre la puesta de las probetas en el interior de la cámara y el momento en que empieza la corrosión ofrece una medida de la protección que ofrece el recubrimiento comparándolo con otras muestras.

3.3.1.2. Procedimiento experimental

La norma de ensayo en cámara de niebla salina seguida para la realización de este proyecto es la ASTM B-117⁴⁹. Esta norma contiene de forma detallada las condiciones que debe mantener la cámara durante la realización del ensayo.

Estos ensayos se pueden realizar de diferentes formas cumpliendo con la norma (diferentes formas de limpieza, diferentes modos de incisiones sobre las probetas, diferentes tipos de evaluación...), por eso en este apartado se explicará el procedimiento empleado durante la realización de este proyecto:

- En primer lugar se lavan las planchas con agua y jabón.
- Se encintan por la parte de atrás y los bordes de modo que se cubran 2 cm en cada borde por la parte delantera (donde se realiza el ensayo).
- Se realiza una incisión.
- Se colocan las muestras en el interior de la cámara con una inclinación de $20\pm 5^\circ$ respecto de la vertical.

El ensayo de cámara de niebla salina ha sido realizado por Nubiola y consideran que 401 horas es el tiempo óptimo para ver diferencias significativas entre las distintas probetas. Una vez terminado el ensayo, es decir, una vez hayan transcurrido las 401 horas desde la puesta de las probetas en el interior de la cámara, se procederá a la limpieza y a la evaluación de las mismas mediante los siguientes cuatro parámetros:

- Adherencia "cross cut".⁵⁰
- Adherencia en la incisión o cruz.⁵¹

⁴⁹ ASTM B-117 - 11 "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus."

⁵⁰ ASTM D-3359 "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test."

⁵¹ ASTM D 1654-92 (Reapproved 2000) "Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment."

- Oxidación en la incisión o cruz.⁵²
- Oxidación en la probeta.⁵³

A continuación se explica la forma de evaluar estos cuatro parámetros de forma detallada para poder entender los resultados obtenidos:

Evaluación de la adherencia “cross cut”

Este tipo de ensayo se lleva a cabo para realizar medidas cualitativas de adherencia de un recubrimiento al sustrato. Para ello, se realizan una serie de incisiones en la pintura mediante una herramienta de corte específica para ello (ver ilustración 44).

En numerosas ocasiones este tipo de ensayos se clasifican como ensayo pasa/no pasa de forma cualitativa, no obstante, según la norma ASTM B-3359, calculando el porcentaje de área desprendido, fijándose en la descripción y comparado con los patrones se le puede asignar una de las 6 categorías.

Con la ayuda de la herramienta de corte, que es una cuchilla con 6 hojas, se practican 6 cortes sobre el recubrimiento con una presión y un ritmo uniforme. Perpendicularmente a este corte, se realiza otra pasada con la herramienta de modo que se realizan otros 6 cortes formando una cuadrícula con 25 cuadrados. Los cortes deben realizarse en una superficie plana para no deformar la probeta y hacerse de una sola pasada llegando al sustrato.



Ilustración 44. Herramienta de corte enrejado.

Hay que tener en cuenta que tanto los primeros cortes como los segundos deben sobrepasar el ancho de los 6 cortes perpendiculares a ellos, quedando la muestra como se muestra en la siguiente ilustración, ilustración 45:

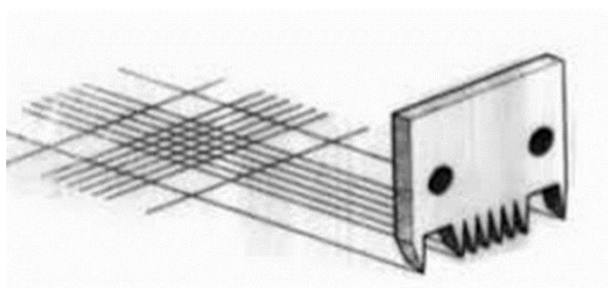


Ilustración 45. Esquema de la correcta utilización de la herramienta de corte.

Una vez realizados los cortes con la cuchilla, se pega una cinta adhesiva (específica para este tipo de ensayos) sobre el enrejado que se ha formado, se asegura que esté bien adherida y se

⁵² ASTM D 1654-92 (Reapproved 2000) “Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment.”

⁵³ ASTM D610-01 “Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces.”

tira de ella de modo uniforme. En ese momento ya se puede evaluar la cantidad de superficie afectada para poder clasificar la pintura.

En la siguiente tabla se pueden ver las 6 categorías diferentes que contempla la norma a la hora de evaluar la probeta:

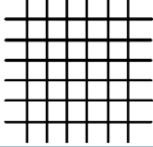
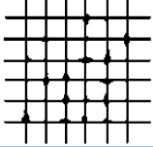
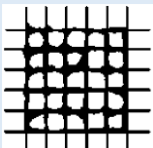

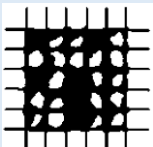
Categoría	Descripción	Aspecto de la superficie de la zona cuadrículada	Clasificación
5B	Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos, ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido. El área de enrejado afectada es del 0%.		10
4B	Se observan ligeros desprendimientos del recubrimiento en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada no es superior al 5%.		9,8
3B	Se observan desprendimientos del recubrimiento en los bordes y/o en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada es mayor del 5% pero no mayor del 15%.		7,6
2B	El recubrimiento se ha desprendido parcial o totalmente en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o se ha desprendido parcial o totalmente en distintas partes de los cuadrados. El área de enrejado afectada es mayor del 15% pero no mayor del 35%.		5,4
1B	El recubrimiento se ha desprendido en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. El área de enrejado afectada es mayor del 35% pero no mayor del 65%.		3,2
0B	Se observa un grado de desprendimiento superior al de la categoría 4.	-	1,0

Tabla 4. Categorías para clasificar los ensayos de adherencia "cross cut".⁵⁴

El grado de desprendimiento del recubrimiento se calcula mediante la comparación de la muestra con los patrones de la tabla anterior.

Evaluación de la adherencia en la incisión

Este ensayo permite determinar la pérdida de adherencia de un recubrimiento, consiste en la evaluación de la superficie que se ha desprendido del sustrato después de 24 horas de acondicionamiento y tras la eliminación del recubrimiento mediante una cinta adhesiva

⁵⁴ Extracto de la norma ASTM D-3359 "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test."

normalizada. En la siguiente tabla se muestra la clasificación de la adherencia en la cruz en función del porcentaje de área afectada:

Clasificación	% Área afectada
10	0%
9	0% - 1%
8	2% - 3%
7	4% - 6%
6	7% - 10%
5	11% - 20%
4	21% - 30%
3	31% - 40%
2	41% - 55%
1	56% - 75%
0	> 75%

Tabla 5. Clasificación de la adherencia en la cruz en función del área afectada.⁵⁵

Evaluación de la oxidación en la incisión

Este ensayo permite cuantificar el grado de corrosión a partir de una incisión. Este ensayo se realizará después de la realización del ensayo de adherencia en la incisión, ya que, este ensayo requiere eliminar el recubrimiento en dicha parte de la muestra. Para ello, se empleará un decapante de pinturas.

Una vez retirado el recubrimiento en dicha zona, se medirá la anchura máxima de la zona corroída y se calificará mediante el uso de la siguiente tabla:

Clasificación	Anchura máxima en mm
10	0 mm
9	0 mm - 0,5 mm
8	0,5 mm - 1,0 mm
7	1,0 mm - 2,0 mm
6	2,0 mm - 3,0 mm
5	3,0 mm - 5,0 mm
4	5,0 mm - 7,0 mm
3	7,0 mm - 10,0 mm
2	10,0 mm - 13,0 mm
1	13,0 mm - 16,0 mm
0	> 16,0 mm

Tabla 6. Clasificación de la oxidación en la incisión.⁵⁶

Evaluación de la oxidación en la probeta

Este parámetro evalúa la cantidad de superficie oxidada en la plancha. Para poder observar el óxido se debe quitar la pintura de la mitad de la lámina mediante el uso de un decapante, de este modo, se podrá estimar un porcentaje. En la siguiente tabla se muestra la clasificación de la oxidación en la muestra según el porcentaje de área afectada:

⁵⁵ Extracto de la norma ASTM D 1654-92 (Reapproved 2000) "Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment."

⁵⁶ Extracto de la norma ASTM D 1654-92 (Reapproved 2000) "Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment."

Clasificación	% Área afectada
10	0%
9	0,01% - 0,03%
8	0,03% - 0,1%
7	0,1% - 0,3%
6	0,3% - 1%
5	1% - 3%
4	3% - 10%
3	10% - 16%
2	16% - 33%
1	33% - 50%
0	> 50%

Tabla 7. Clasificación de la oxidación en la probeta.⁵⁷

3.3.2. Técnica electroquímica cíclica acelerada

3.3.2.1. Marco teórico

La Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada ACET (desarrollada por el Área de Materiales del Departamento de Sistemas Industriales y Diseño de la Universitat Jaume I de Castellón) se trata de una técnica que permite caracterizar las propiedades protectoras y anticorrosivas de los recubrimientos.

La técnica ACET combina medidas en corriente continua en las polarizaciones catódicas del metal para conseguir que los iones entren a través del recubrimiento y medidas en corriente alterna en las medidas EIS para obtener la evolución de las propiedades del recubrimiento y, así, poder caracterizarlo.

Esta técnica tiene una duración de tan solo 24 horas y proporciona información cualitativa y cuantitativa acerca de los procesos de corrosión que tienen lugar y del modo en el que el recubrimiento protege al sustrato. Adicionalmente, es capaz de evaluar la permeabilidad del recubrimiento y la adherencia que este presenta con el sustrato.

En la siguiente ilustración (ilustración 46), se puede observar un módulo específico para realizar ensayos electroquímicos que permite tener montadas a la vez 4 celdas electroquímicas:

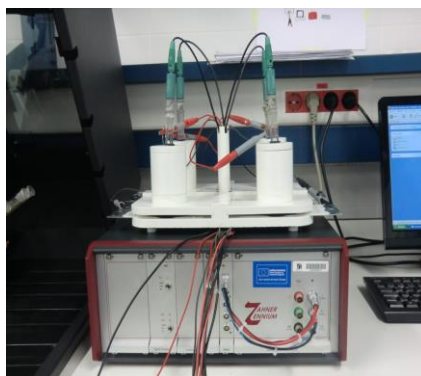


Ilustración 46. Módulo para realizar ensayos electroquímicos.

Esta técnica acelera la degradación por el paso de los iones y del electrolito a través del recubrimiento hasta llegar a la interfase. De este modo se detectan fallos en el recubrimiento

⁵⁷ Extracto de la norma ASTM D610-01 "Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces."

como delaminaciones locales o grietas que otras técnicas no son capaces de detectar o, que si lo hacen, tardan un periodo de tiempo mucho mayor.

El ensayo empieza caracterizando el recubrimiento mediante un ensayo EIS. Posteriormente, se aplican 6 ciclos idénticos que constan de 3 fases cada uno, como se puede ver en la ilustración 47. Una primera fase de polarización catódica del metal base, una segunda fase de estabilización que consiste en dejar que el potencial evolucione libremente y una tercera fase que consiste en otra medida EIS.

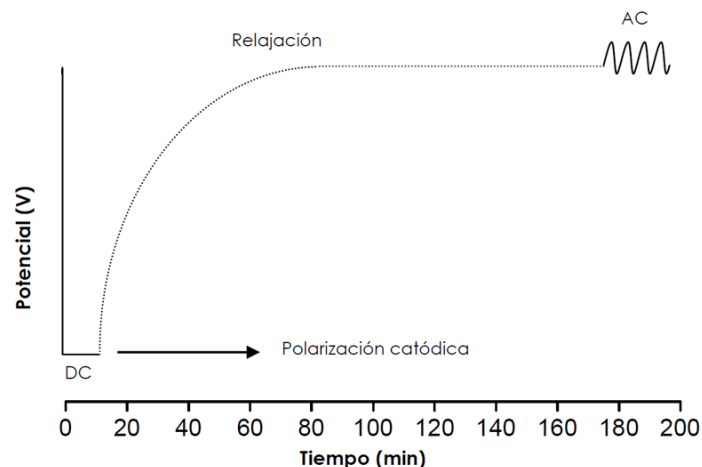


Ilustración 47. Variación del potencial en un ciclo de un ensayo ACET.⁵⁸

De este modo, al terminar el ensayo ACET obtendremos 7 medidas EIS, una inicial que caracteriza el recubrimiento (cuantifica la resistencia a la entrada de especies activas que posee) y otras 6 que corresponden a los EIS posteriores a cada etapa de polarización con el fin de observar los cambios que suceden en el recubrimiento tras cada ciclo.

La polarización catódica consiste en la aplicación de un potencial menor que el potencial de equilibrio al metal base, lo que lo hace actuar como un cátodo y producir reacciones catódicas en él. El potencial debe ser tal que asegure la electrolisis del agua para el pH del medio que se haya establecido.

La aplicación del potencial fuerza al electrolito y a los iones que contiene disueltos a pasar a través del recubrimiento lo que acelera su degradación y, además, se producen reacciones catódicas superficiales que producen el ampollamiento del recubrimiento. Una de las reacciones que se producen entre el metal y el recubrimiento es la reacción de hidrólisis del agua, eso sí, siempre que la permeabilidad del recubrimiento y su falta de adherencia permitan la presencia del electrolito sobre la superficie del metal.

Cuanto mayor sea la calidad de la pintura la probabilidad de que el electrolito alcance la interfase y que la reacción catódica tenga lugar disminuye. Esa reacción catódica también daña el recubrimiento, es decir, no solo se produce la delaminación de la película por el efecto del paso de los iones.

Cuando se deja de aplicar el potencial negativo, la reacción catódica cesa y empieza la corrosión electroquímica en el sustrato (solo si se encuentra en contacto con el electrolito, es decir, si la

⁵⁸ María Teresa Rodríguez Blasco "Formulación y evaluación de imprimaciones epoxis anticorrosivas, curables a temperatura ambiente."

polarización ha sido suficiente para que el electrolito haya entrado). Para que se reorganice de nuevo la capa, se deja un tiempo de relajación (segunda etapa del ciclo).

3.3.2.2. Procedimiento experimental

La norma vigente en el momento de la realización de este proyecto en referencia a los pasos a seguir durante la realización de un ensayo ACET es: UNE-EN-ISO 17463:2014⁵⁹.

El primer paso para la realización de estos ensayos es pintar las probetas, ya que, este tipo de caracterización se hace en pintura y no en extracto. En este proyecto, las probetas han sido pintadas por una empresa externa.

Una vez se tienen las probetas pintadas se procederá al montaje de los instrumentos y de las celdas electroquímicas para realizar posteriormente los ensayos. Los materiales para realizar este tipo de ensayo son los mismos que se emplean para la realización de un ensayo EIS⁶⁰ a diferencia del potencióstato y del software que debe poseer el ordenador.

Al igual que en un ensayo EIS, el potencióstato está conectado tanto al módulo de medida como al ordenador, la única diferencia reside en que en este caso, el potencióstato debe tener la capacidad de realizar ensayos tanto en corriente continua (para las polarizaciones catódicas) como en corriente alterna (para las medidas EIS).

En cuanto al software (en este caso, desarrollado por la empresa spin off de la UJI Mediciones y Corrosión S.L.), la técnica ACET está completamente automatizada de modo que es el programa el que repite la secuencia de ensayos las 6 veces. La realización de las 6 etapas puede llegar a durar las 24 horas, tiempo máximo en el que se realiza un ensayo ACET.

La preparación del electrolito no varía, y a diferencia de los ensayos de caracterización en extracto, el pigmento ya se encuentra en la pintura y no debe prepararse en la disolución. De esta forma, el electrolito será simplemente una disolución de agua con un contenido de NaCl del 3,5% en peso.

Se realizaron dos réplicas con cada pigmento para efectuar los ensayos ACET y de ellas solo se cogieron los resultados de la réplica más representativa de cada pigmento y no la media para no alterar los resultados obtenidos.

El espesor de la película debe ser tan uniforme como sea posible y para ello se deben medir los espesores de toda la probeta a fin de encontrar la zona más idónea. Este procedimiento está especificado en la norma UNE-EN-ISO 2808:2007⁶¹.

Una vez elegida la zona de ensayo, se seguirán los siguientes pasos para realizar el ensayo de forma correcta:

- Pegar la cinta sobre la probeta de modo que solo quede al descubierto el área correspondiente a la zona del ensayo.
- Retirar el recubrimiento de una parte de la probeta para poder conectarla al potencióstato, ese paso debe realizarse sin deteriorar todo el recubrimiento. Una alternativa puede ser pintar solo una parte de la probeta.

⁵⁹ UNE-EN-ISO 17463:2014 "Pinturas y barnices. Líneas directrices para la determinación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos orgánicos mediante técnica electroquímica cíclica acelerada."

⁶⁰ Ver apartado 3.1.1.2. Procedimiento experimental.

⁶¹ UNE-EN-ISO 2808:2007 "Pinturas y barnices. Determinación del espesor de película."

- Preparar el electrolito, es decir, la mezcla de agua con cloruro sódico (3,5% en peso de cloruro sódico).
- Pegar el tubo sobre la cinta para poder poner el electrolito.
- Dejar que la cola se seque.
- Hacer el montaje de la celda electroquímica.

Una vez realizados todos los pasos se procederá a la puesta en marcha del ensayo. Cuando termine, del ensayo se obtendrán todos los espectros de impedancia del sistema de todas las medidas EIS y todos los gráficos de las variaciones de los potenciales de relajación de todo el ensayo.

Información obtenida

Analizando los resultados de los gráficos, se obtienen los parámetros que permiten conocer algunas características del sistema:

- Valor máximo y mínimo de la impedancia que alcanza el sistema: Proporcionan una idea acerca del estado inicial del recubrimiento y de la permeabilidad del mismo. A mayor impedancia mínima, menor permeabilidad de la pintura. El valor máximo en cambio solo da información de la permeabilidad inicial del sistema que depende en mayor medida del espesor que de las características anticorrosivas.
- La variación de la impedancia con los ciclos aplicados: Si el valor de la impedancia no varía mucho, el recubrimiento no se daña con el transcurso del tiempo. Consecuentemente, una mejor calidad del recubrimiento.
- Valor máximo y mínimo del potencial de circuito abierto: Indican el grado de deterioro de la pintura deteriorada, a mayor negatividad, mayor deterioro.

Una vez obtenida toda esta información se pueden comparar los resultados entre pigmentos pero siempre teniendo presente que un mismo pigmento puede que no se comporte mejor que otro en todas las pinturas, es decir, que depende del sistema en el que se encuentre (pinturas "coil coating", pinturas ricas en zinc, etc.).

4. Resultados

4.1. Caracterización en extracto

4.1.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica

De la realización de los ensayos EIS se han obtenido los espectros de impedancia para cada extracto de pigmento. En las ilustraciones 48, 49, 50 y 51 se muestran los diagramas de Bode y Nyquist obtenidos:

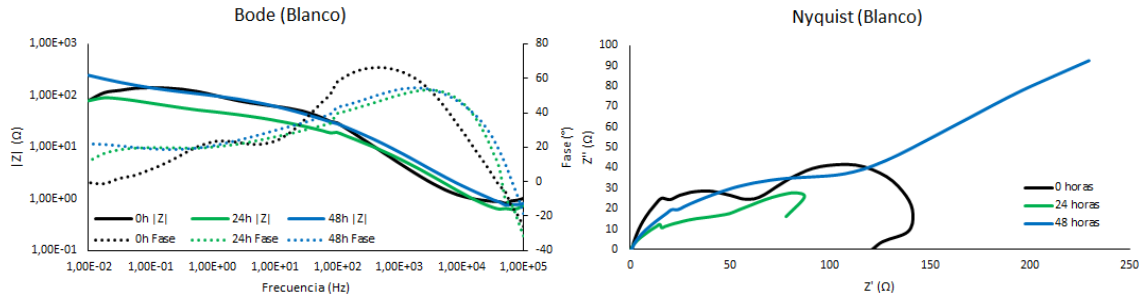


Ilustración 48. Resultados de los EIS realizados al Blanco.

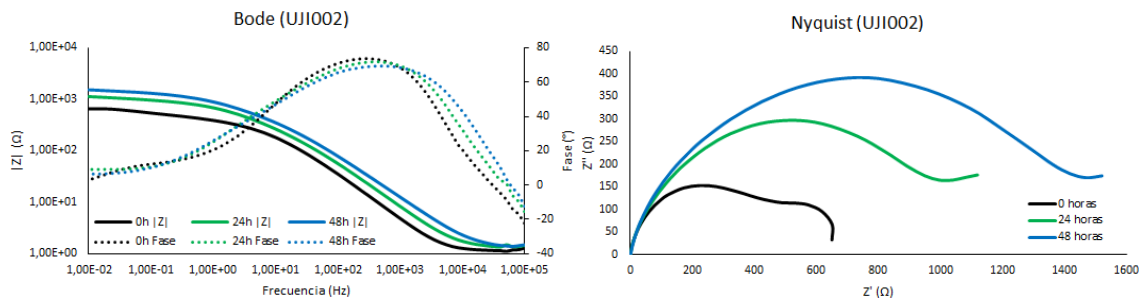


Ilustración 49. Resultados de los EIS realizados al pigmento UJI 002.

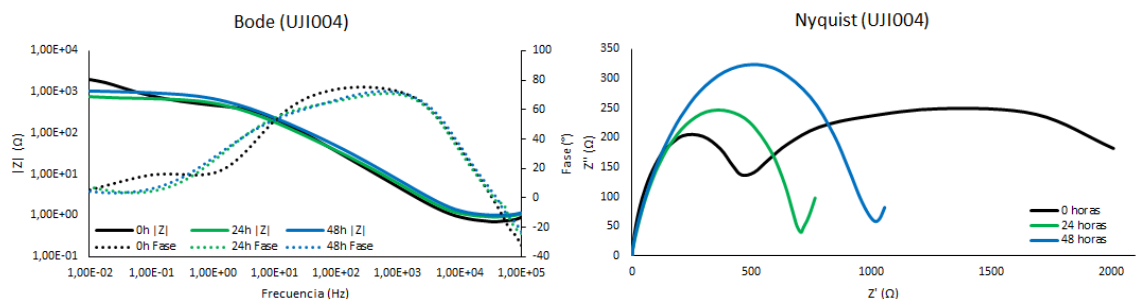


Ilustración 50. Resultados de los EIS realizados al pigmento UJI 004.

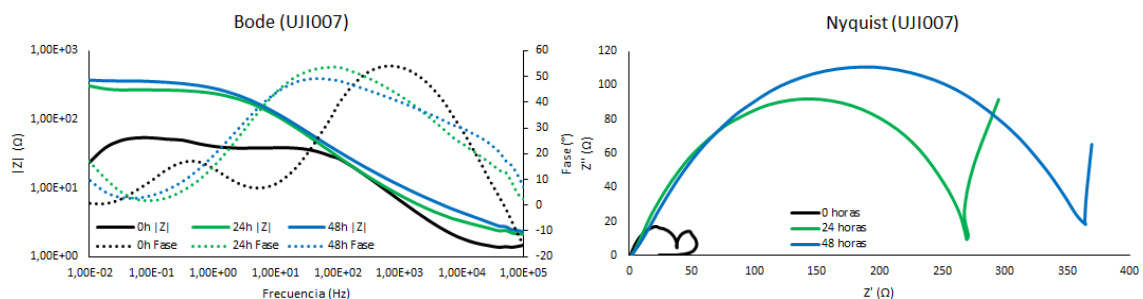


Ilustración 51. Resultados de los EIS realizados al pigmento UJI 007.

El primero de ellos corresponde al ensayo realizado con el electrolito sin ningún pigmento (Ilustración 38), es decir, a la disolución de 3,5 % en peso de cloruro sódico en agua, que también es conocido con el nombre de blanco. La realización del ensayo con la solución sin el pigmento

es muy importante, ya que, la evaluación de los pigmentos se realiza por comparación y eso permite conocer si el pigmento ha mejorado los resultados inhibiendo la formación de óxido o estabilizando la capa formada.

En general, en el primer tiempo de evaluación, a las 0 horas, la corrosión se produce a una velocidad muy elevada y eso conlleva a la aparición de una constante a bajas frecuencias, relacionada con transferencia de carga en la doble capa formada, que se mantiene a las 24 y 48 horas aunque queda en cierta medida solapada con la primera constante, correspondiente a la capa de óxido formada. En los diagramas de Nyquist se detectan claramente a las 0 horas los dos semicírculos, lo que demuestra la existencia de las dos constantes de tiempo anteriormente mencionadas. Para tiempos mayores el solapamiento impide su fácil diferenciación al igual que ocurre en los diagramas de Bode.

El pigmento UJI 002 es el pigmento que contiene cromato en su composición y, por tanto, es un pigmento con altas propiedades anticorrosivas que se usa como referencia. Este pigmento ya muestra desde el primer momento bastante estabilidad, aunque a las 0 horas se pueda observar una segunda constante, esta no se observa de una forma tan clara como ocurre en el blanco o en el UJI 007. Además, comparándolo con el blanco, el módulo de la impedancia ($|Z|$) presenta un valor superior (de casi un orden de magnitud) y una forma muy parecida en los tres tiempos de ensayo. En el diagrama de Nyquist del pigmento UJI 002 se observa también el aumento de la resistencia a la corrosión (es decir, el aumento de la impedancia) si se compara con el blanco, mostrándose prácticamente constantes en el tiempo indicando la alta estabilidad de la película de óxido formada (mayor capacidad pasivante).

Una vez presentados tanto los resultados de un modo general como los obtenidos del pigmento de referencia (UJI 002), se puede interpretar los resultados de los otros dos pigmentos que se están evaluando.

El pigmento UJI 004 muestra de una forma más clara dos constantes al primer tiempo de ensayo que el pigmento UJI 002, esto muestra que no es capaz de estabilizar el sistema tan rápidamente como dicho pigmento. A pesar de ello, en el diagrama de Bode, se ve claramente como las curvas a 24 horas y a 48 horas se parecen mucho y los valores de impedancia máxima son también bastante elevados por lo que se puede pensar que se llega también a conseguir un óxido que proteja de forma eficiente el metal.

En resumen, la adición de este pigmento (UJI 004) ha conseguido estabilizar el sistema más rápidamente que sin la adición de ninguno de ellos y hacerlo con unos valores de impedancia más elevados, lo que indica que el pigmento tienen un efecto positivo en cuanto a poseer propiedades anticorrosivas. No obstante, se observa que no posee un poder pasivante tan elevado como el pigmento UJI 002.

En cuanto a la adición del pigmento UJI 007, los resultados parecen indicar que la corrosión tiene lugar de manera más intensa, por eso, la fase del diagrama de Bode muestra dos constantes de tiempo mucho más pronunciadas incluso que en comparación con el blanco. No obstante, y aunque esa segunda constante tiende a desaparecer, no llega a hacerlo del todo, lo que parece indicar que la capa de óxido no se ha producido todavía sobre toda la superficie o que no es suficientemente adherente como para mantenerse. En cuanto a los valores de impedancia máxima, son ligeramente más elevados que en comparación con el blanco pero sin llegar a alcanzar los elevados valores de impedancia de los otros dos pigmentos. En este caso, el sistema no ha llegado a estabilizarse del todo, viendo la forma de las fases, se ve que no está

convergiendo todavía y esto podría ser debido o a que el sistema evoluciona más lentamente o a que el óxido se va desprendiendo y ello modifica el sistema nuevamente.

En conclusión, aunque los tres pigmentos parecen mejorar las características respecto del sistema sin pigmentos cuando se evalúan en extracto y de que las diferencias han sido pequeñas, no todos han tenido el mismo efecto y, según este tipo de ensayo, la clasificación de las propiedades anticorrosivas ha quedado de la siguiente forma:

$$\text{UJI 002} > \text{UJI 004} > \text{UJI 007} > \text{Blanco}$$

Siendo el pigmento UJI 002 el más efectivo, el pigmento UJI 004 que muestra un comportamiento intermedio y el pigmento UJI 007 que no mejora de forma significativa los resultados respecto del blanco.

4.1.2. Polarización potenciodinámica

Los ensayos de polarización realizados con todos los pigmentos han dado como resultado los siguientes gráficos, ilustraciones 52, 53, 54 y 55.

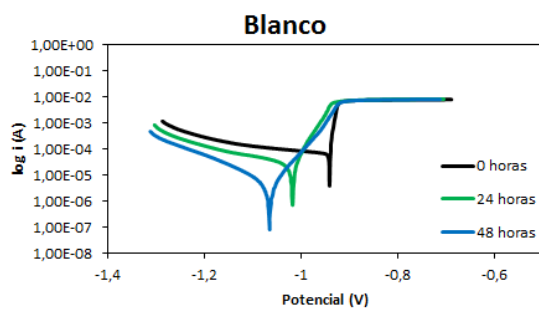


Ilustración 52. Polarizaciones realizadas al blanco.

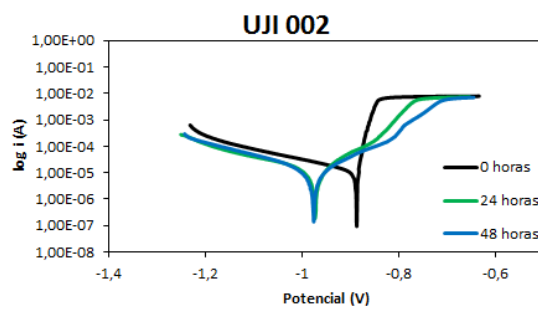


Ilustración 53. Polarizaciones realizadas al UJI 002.

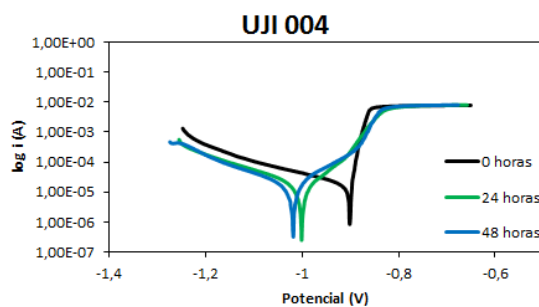


Ilustración 54. Polarizaciones realizadas al UJI 004.

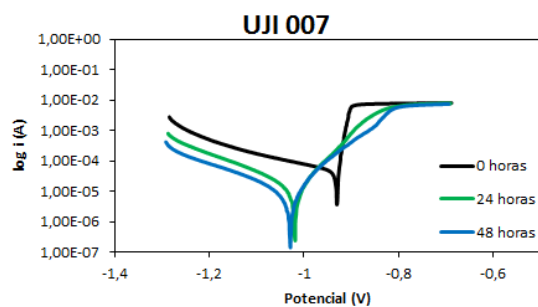


Ilustración 55. Polarizaciones realizadas al UJI 007.

Estas gráficas muestran unas intensidades de corrosión muy superiores cuando se comportan anódicamente que cuando se comportan catódicamente. Cosa que indica que la cantidad de superficie comportándose catódicamente será superior a la que lo hace de forma anódica.

En los ensayos realizados al blanco, el sistema cambia de forma notable con el tiempo disminuyendo las intensidades de corrosión y desplazando el potencial de corrosión a valores más negativos, lo que significa que se forman óxidos que protegen de alguna forma al metal. En principio, esto no indica que las intensidades de corriente sean más bajas que con la adición de pigmentos, lo único que indica que las intensidades de corriente disminuyen considerablemente por el óxido formado. Además, en el blanco se puede observar que la curva obtenida a las 24 horas y la curva obtenida a las 48 horas se encuentran separadas entre ellas. Esto hace pensar que todavía no se ha estabilizado el sistema y es probable que de realizar otro ensayo en el que

haya transcurrido un mayor tiempo, esta curva todavía se desplazaría más en la misma dirección. En dicho caso, todavía se provocaría una disminución de la corriente de corrosión y, por tanto, una disminución en la velocidad de corrosión.

A continuación se muestra una tabla que contiene todos los potenciales de corrosión y las intensidades de corrosión. Estos valores han sido obtenidos mediante el método de las pendientes de Tafel, es decir, haciendo las rectas tangentes a las curvas (anódica y catódica) y calculando la intersección de ambas.⁶²

Pigmento	E (V)			I (μ A)		
	0h	24h	48h	0h	24h	48h
Blanco	-0.94598	-1.023	-1.0682	65.187	12.325	1.2039
UJI002	-0.89138	-0.97326	-0.97691	3.9701	2.9074	2.0084
UJI004	-0.90072	-0.9991	-1.0194	11.919	3.5515	3.8831
UJI007	-0.93071	-1.0175	-1.0277	29.094	3.2047	1.8847

Tabla 8. Potenciales e intensidades de corrosión obtenidas de las polarizaciones potenciodinámicas.

En el caso del pigmento UJI 002 (que se usa como referencia de un buen pigmento), comparándolo con el blanco, muestra una rápida estabilización, ya que se puede observar que las curvas a las 24 horas y a las 48 horas se encuentran ubicadas muy cerca una de la otra. En cuanto a sus corrientes de corrosión, presentan unos valores más bajos en los primeros instantes, no obstante, los valores a las 48 horas no son inferiores a los del ensayo con el electrolito sin pigmentos.

El pigmento UJI 004 también muestra una estabilización a pesar de que las curvas no se encuentran tan solapadas como en el caso anterior. En cambio, las intensidades de corrosión (ver tabla 8) que se obtienen de las curvas no llegan a tener valores tan bajos de corriente como en ninguno de los dos casos anteriores.

En el caso del pigmento UJI 007, la curva realizada a las 24 horas y la realizada a las 48 horas también se encuentran mucho más cerca entre ellas que las curvas correspondientes a las 0 horas y a las 24 horas. Como se ha indicado, esto significa que el sistema ha llegado a alcanzar un equilibrio. En este caso, al principio los valores de la intensidad de corrosión no han sido especialmente bajos comparados con los otros dos pigmentos pero la intensidad ha disminuido con el paso del tiempo lo que indica la formación de una capa de óxido y el ensayo final (realizado a las 48 horas) ha conseguido unos valores de intensidad de corriente inferiores a los otros dos. Nuevamente, estos valores no han sido tan pequeños como en el blanco.

El hecho de que un pigmento haga bajar la pendiente de la rama anódica indica que el pigmento consigue formar una capa de óxido que protege el metal, es decir, consigue que las zonas anódicas se pasiven. Por tanto, comparando las gráficas y viendo cuál de los pigmentos ha conseguido bajar más la pendiente de la rama anódica, se obtendrá una idea del pigmento que consigue proteger más el metal por la formación de óxidos.

Viendo la tabla 8, se puede ver que las polarizaciones realizadas a las 48 horas tienen unas intensidades de corrosión muy inferiores a las iniciales. Estos valores indican que a pesar de la adición de pigmentos, el metal junto con el electrolito es tan reactivo que el óxido se acaba formando de todos modos. No obstante, al inicio de los ensayos, cada uno de los pigmentos presenta unas intensidades de corrosión diferentes lo que indica que los pigmentos que

⁶² Este procedimiento se encuentra explicado en el apartado 3.1.2. Polarización potenciodinámica.

presenten los mínimos valores inhiben la corrosión de algún modo. Además, los pigmentos UJI 002 y UJI 004 (en menor medida), mantienen las corrientes de corrosión estables en el tiempo como ya se predecía de los resultados EIS.

En los siguientes gráficos (ilustraciones 56, 57, 58 y 59) se han superpuesto las curvas de polarización para cada pigmento con el fin de comparar las pendientes de las ramas anódicas y relacionarlas con la estabilidad de las capas de óxido formadas:

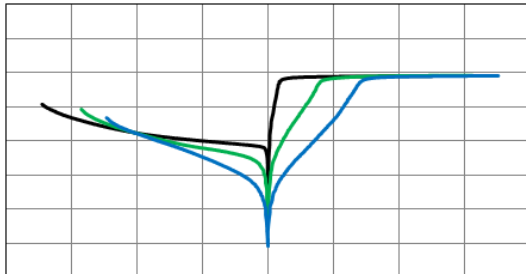


Ilustración 56. Superposición de las curvas de polarización del blanco.

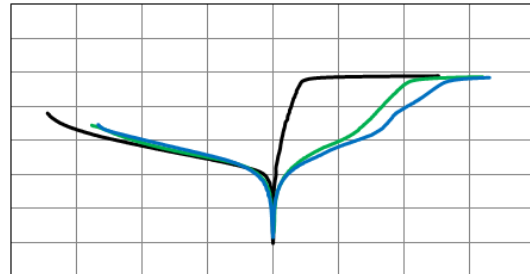


Ilustración 57. Superposición de las curvas de polarización del UJI 002.

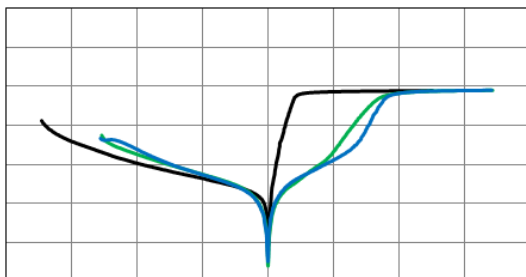


Ilustración 58. Superposición de las curvas de polarización del UJI 004.

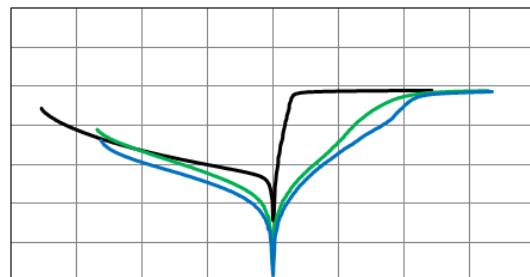


Ilustración 59. Superposición de las curvas de polarización del UJI 007.

En el caso del blanco, se puede ver que a pesar de no tener incorporado ningún pigmento en el electrolito, las ramas anódicas tienen cada vez una pendiente menor. Esto evidencia la formación de un óxido que protege de algún modo al sustrato, como resultado de la exposición del metal al electrolito.

No obstante, en los gráficos se puede observar de forma clara como los otros tres pigmentos crean una región pasiva más pronunciada.

En los pigmentos UJI 004 y UJI 007, esta región no tiene pendientes tan bajas como en el caso del pigmento UJI 002 pero sí muestran un efecto importante de reducción de las pendientes de las ramas anódicas. Esto es producido por la pasivación que sufre el metal base por la influencia de los pigmentos. La pasivación, como se ha explicado anteriormente, es un fenómeno que hace que se las intensidades de corrosión de los metales se reduzcan a valores muy inferiores en un cierto rango de potenciales. En las polarizaciones potenciodinámicas se puede ver como al aplicar un potencial mucho más negativo (parte final de la curva de polarización anódica) las intensidades de corrosión vuelven a aumentar hasta valores prácticamente iguales para todos los pigmentos. Esto se debe a que la capa de óxido formada no es capaz de resistir cierto valor de potencial aplicado y el metal queda completamente desprotegido, ese valor dependerá del cual sea el óxido formado, que a su vez dependerá de cuál es el pigmento que se ha añadido en ese ensayo.

Las siguientes gráficas muestran las ramas anódicas de los ensayos realizados con todos los pigmentos con el fin de comparar la capacidad pasivante de todos ellos, la primera de ellas

(ilustración 60) muestra todos los pigmentos juntos a todos los tiempos de evaluación mientras que las otras tres (ilustraciones 61, 62 y 63) muestran todos los pigmentos separando cada tiempo de evaluación:

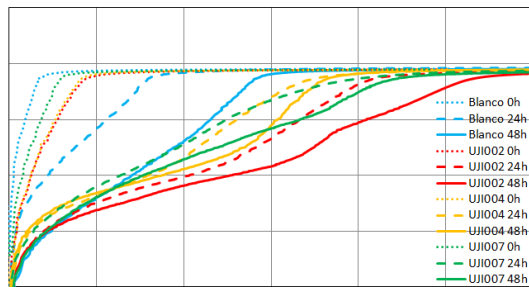


Ilustración 60. Ramas anódicas de todos los ensayos realizados con todos los pigmentos.

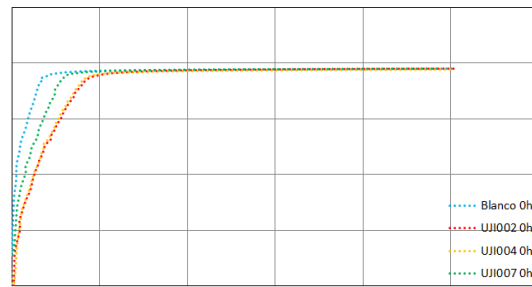


Ilustración 61. Ramas anódicas de los ensayos realizados a las 0 horas con todos los pigmentos.

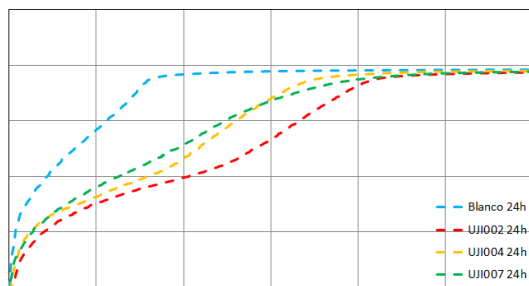


Ilustración 62. Ramas anódicas de los ensayos realizados a las 24 horas con todos los pigmentos.

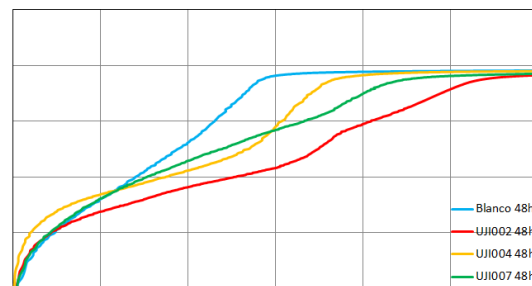


Ilustración 63. Ramas anódicas de los ensayos realizados a las 48 horas con todos los pigmentos.

Comparando los ensayos realizados a las 0 horas, ya se muestra como todos los pigmentos disminuyen las pendientes de las ramas anódicas. El pigmento UJI 002 y el pigmento UJI 004 muestran unos resultados parecidos mientras que el UJI 007 se muestra en una posición intermedia entre dichos pigmentos y el blanco. Aunque estos ensayos empiezan a mostrar la tendencia de cada pigmento, es necesario que se realicen los ensayos cuando los pigmentos hayan producido su efecto, ya que, en un primer instante estos sistemas están evolucionando muy rápidamente y los resultados obtenidos podrían no mostrar verdaderamente el pigmento más efectivo.

Los resultados obtenidos a las 24 horas muestran una clara influencia de los pigmentos. En este caso, el pigmento UJI 004 y el pigmento UJI 002 ya no parecen tener un efecto parecido, ahora el pigmento UJI 004 parece estar más próximo al UJI 007. De hecho, parece incluso que el pigmento UJI 007 es mejor que el pigmento UJI 004 para los potenciales cercanos a su potencial de corrosión. La evolución del efecto de los pigmentos ha sido el esperado, obteniéndose de este modo las curvas ordenadas del mismo modo y desplazadas a valores con menor pendiente. En dicho gráfico se observa, de una forma muy clara, la superioridad del pigmento UJI 002, es decir, del pigmento que contiene cromato.

En cuanto a las curvas obtenidas a las 48 horas, hay que destacar el papel del blanco que ha mejorado mucho respecto de los ensayos a 24 horas, para valores de potencial cercanos al potencial de corrosión, éste se muestra tan fuerte como el pigmento UJI 007 e incluso mejor que el pigmento UJI 004.

En resumen, en las polarizaciones realizadas a las 0 horas se puede ver que no ha habido tiempo suficiente de contacto entre el extracto y el metal como para que los pigmentos puedan actuar

de forma activa sobre los óxidos, ya que, no se pueden ver diferencias significativas entre las curvas obtenidas. Tras 24 horas de exposición, las capas resultantes de óxidos son más estables y, por tanto, ralentizan las intensidades de corrosión cuando se aplica la polarización (en los ensayos con pigmentos esta diferencia es más pronunciada). A las 48 horas los ensayos muestran unos resultados muy parecidos a los realizados a las 24 horas, la capacidad de protección no ha variado significativamente, salvo en el caso del blanco que al no haber pigmento es más dependiente del tiempo de exposición.

Una vez comparada la evolución de los pigmentos con el tiempo y el cambio de las pendientes anódicas, se puede concluir que la capacidad pasivante de los pigmentos puede ordenarse de la siguiente forma:

UJI 002 > UJI 004 > UJI 007 > Blanco

La velocidad de estabilización de los óxidos formados tiene una elevada importancia en el caso de su adición a una pintura, ya que, es necesario una rápida actuación de los pigmentos de forma que se forme un buen óxido antes de la destrucción del recubrimiento en esa zona.

4.1.3. Estudio morfológico por SEM y microanálisis por EDS

Con el fin de evaluar morfológicamente las capas formadas sobre el sustrato durante la exposición a los extractos se realiza un análisis morfológico mediante microscopio electrónico de barrido (SEM). Para la realización de estos ensayos, se han preparado cuatro muestras de sustrato metálico en contacto 24 horas con los diferentes electrolitos. Tras ese tiempo y un secado en estufa de una noche, se observan las microestructuras de las superficies en el microscopio. En las siguientes ilustraciones (ilustraciones 64, 65, 66 y 67) se muestran las micrografías obtenidas a 2000X de las muestras:



Ilustración 64. Micrografía obtenida del blanco.

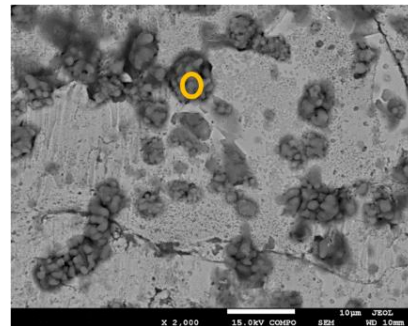


Ilustración 65. Micrografía obtenida del UJI 002.

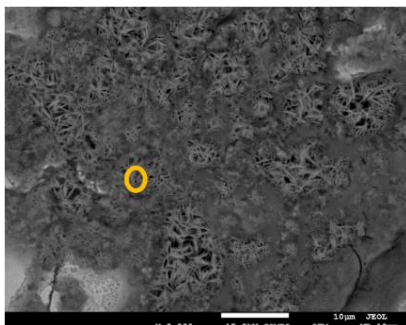


Ilustración 66. Micrografía obtenida del UJI 004.

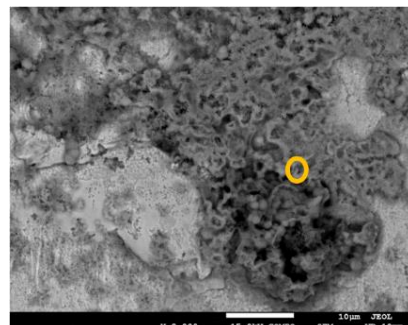


Ilustración 67. Micrografía obtenida del UJI 007.

En las micrografías se pueden observar dos tonalidades diferentes, una más clara que corresponde al metal de las probetas y otra más oscura que corresponde a los óxidos producidos en la las mismas. En las zonas oscuras (es decir, en la parte de los óxidos), se ha marcado un

círculo que indica el lugar de la realización de los microanálisis por EDS que se muestran en las ilustraciones 68, 69, 70 y 71.

Los óxidos formados son diferentes en cada caso, lo que indica las diferentes naturalezas químicas de las capas formadas. En la primera micrografía (ilustración 64) parece que el óxido se esté acumulando en algunas zonas más que en otras, al igual que ocurre en el caso del pigmento UJI 007. En cambio, en el pigmento UJI 002 parece que el óxido se reparta sobre toda la superficie en pequeños puntos (ver ilustración 65). En el caso del pigmento UJI 007 parece que en óxido crezca más en los lugares donde hay óxido y se esté formando una pequeña estructura en vertical de óxidos (ver ilustración 67). En el caso del pigmento UJI 004 el óxido parece que se forme más uniformemente sobre la superficie y que a medida que va aumentando la cantidad de óxido cambie de forma evolucionando hacia una estructura formada por pequeñas astillas (ver ilustración 66).

Además, la muestra que no contiene pigmentos ha formado óxidos ovalados de color muy claro repartidos por todas partes, tanto en los lugares donde ya se ha formado óxidos de color oscuro como en lugares donde no se ha formado ningún óxido.

Se puede observar que la cantidad de óxido formado no es la misma en todas las planchas, atendiendo a este criterio, las planchas se han clasificado en el siguiente orden, donde la primera es la que mayor cantidad de óxido ha formado:

UJI 004 > Blanco > UJI 007 > UJI 002

La adición de un pigmento puede hacer variar el pH del electrolito y, por tanto, cambiar la especie estable y la cantidad de óxido formado a las nuevas condiciones.

En la siguiente ilustración (ilustraciones 68, 69, 70 y 71) se muestra la composición de los óxidos de cada muestra, en ella se puede ver cuál de los pigmentos ha reaccionado con el metal:

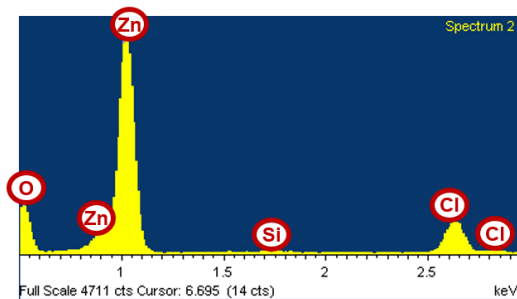


Ilustración 68. Micrografía realizada al blanco.

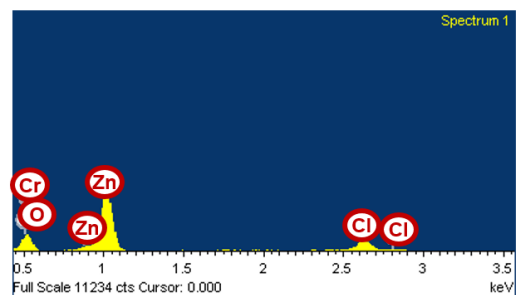


Ilustración 69. Micrografía realizada al UJI 002.

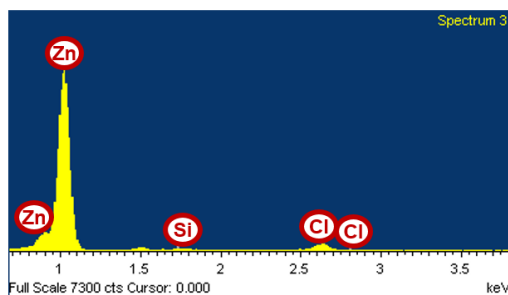


Ilustración 70. Micrografía realizada al UJI 004.

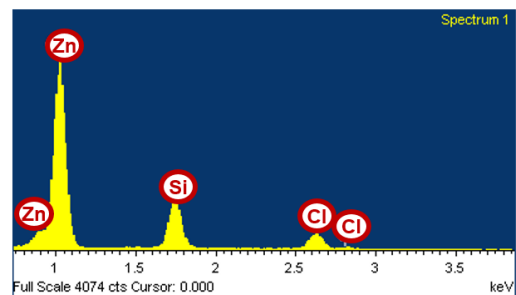


Ilustración 71. Micrografía realizada al UJI 007.

Debido a los restos del cloruro sódico que contiene el electrolito, aparece el cloro en todos los espectros de los microanálisis. Por tanto, la aparición de este compuesto no tiene una

importancia significativa. También en todas las planchas aparece el óxido de zinc, este compuesto siempre aparecerá, ya que, el electrolito en contacto con el metal base es un sistema muy reactivo que, a pesar de la adición de pigmentos en los extractos, conseguirá formar productos de corrosión. Este óxido se ve en menor cantidad en el espectro correspondiente al pigmento UJI 002 (ilustración 69) y puede que se deba o a que se haya formado una menor cantidad de óxido o a que la señal tiene una menor intensidad a causa de la existencia de otros compuestos diferentes al óxido de zinc. En esta misma ilustración se puede ver el cromo por lo que se puede pensar que este pigmento ha sido capaz de modificar la composición del óxido formando una capa protectora que ralentiza los fenómenos de corrosión ralentizando la formación de óxido.

En el espectro correspondiente al pigmento UJI 004 (ilustración 70), al igual que en el blanco, aparece el silicio a pesar de no estar incluido en la composición de los pigmentos. Es posible que aparezca por el contenido en silicio que tiene el acero. En el caso del microanálisis realizado al pigmento UJI 004 no aparece el fósforo a pesar de que este pigmento está basado en fosfatos lo que indica que este pigmento no ha formado óxidos para detener la corrosión.

En el caso del pigmento UJI 007 aparece el silicio de forma más abundante ya que este se encuentra en la composición del pigmento. Además, en este pigmento, la señal de zinc es intensa pero la cantidad de óxido formado es menor que en el blanco y en el pigmentos UJI 004. A diferencia de los pigmentos basados en cromatos, la bibliografía adscribe a este pigmento dos mecanismos diferentes de inhibición. Por un lado el aumento del pH de la disolución y, por el otro, la deposición de una película en la superficie del metal.⁶³

4.2. Caracterización en pintura

4.2.1. Preparación de las muestras

Para la realización de los ensayos en la cámara de niebla salina y los ensayos ACET es necesario incorporar el pigmento en la pintura que recubre la probeta en una composición en peso cuyo valor no se puede especificar por tratarse de información confidencial de la empresa productora.

Se tiene 4 formulaciones diferentes, una corresponde a la pintura sin la adición de ningún pigmento y las otras tres formulaciones llevan incorporado cada una un pigmento (UJI 002, UJI 004 y UJI 007).

El recubrimiento aplicado consta de dos capas, en la primera (capa de imprimación) es la que lleva incorporado el pigmento y la segunda (capa de acabado) es idéntica para todas las muestras. Los espesores de las capas se muestran en las tablas 9 y 10.

El curado de la primera capa de pintura se ha realizado a 240 °C durante 3,5 minutos. Después se ha aplicado la segunda capa de pintura y se ha vuelto a poner en la estufa a 240 °C durante 20 minutos más. Se han realizado tres réplicas de cada una de las formulaciones de modo que se han obtenido 12 probetas, de ellas, dos réplicas se han usado para los ensayos ACET (réplicas 1 y 3) y la otra se ha usado para el ensayo en la cámara de niebla salina (réplica 2). El hecho de realizar solo una réplica para el ensayo en la cámara de niebla salina e que estos pigmentos se encuentran en una primera fase de desarrollo y las cantidades de muestras preparadas son las mínimas que la empresa considera como suficientes. No obstante, cuando se encuentran

⁶³ <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02699625#page-1>

incoherencias o resultados que no se correlacionan entre diferentes técnicas, normalmente se prepara otra réplica para analizar las causas.

La siguiente tabla (tabla 9) muestra los espesores de la capa de imprimación que se ha hecho en las planchas:

	Blanco	UJI 002	UJI 004	UJI 007
Réplica 1	9,8 μm	9,5 μm	8 μm	10,3 μm
Réplica 2	10,6 μm	9,5 μm	7,4 μm	9 μm
Réplica 3	8 μm	9 μm	8,6 μm	9,2 μm

Tabla 9. Espesores de la primera capa aplicada.

La tabla que se muestra a continuación (tabla 10) contiene los espesores de la segunda capa de pintura que se ha realizado a las planchas:

	Blanco	UJI 002	UJI 004	UJI 007
Réplica 1	29,4 μm	30,6 μm	29,8 μm	30,4 μm
Réplica 2	29,7 μm	28,7 μm	27,8 μm	27,6 μm
Réplica 3	28 μm	30,1 μm	29,6 μm	29,2 μm

Tabla 10. Espesores de la segunda capa aplicada.

4.2.2. Cámara de niebla salina neutra

Las planchas se han sometido a un ensayo en cámara de niebla salina de acuerdo con lo que especifica la en la norma ASTM B-117⁶⁴. El ensayo tiene una duración de 401 horas, tiempo que la empresa considera como suficiente como para observar diferencias significativas entre los efectos de cada pigmento. En terminar estos ensayos, las planchas han sido evaluadas conforme a lo expuesto en el apartado 3.3.1. en para caracterizar la degradación sufrida.

Como se muestra en el apartado 3.3.1.2., para la evaluación de la adherencia en la incisión, hay que pegar una cinta sobre ella y tirar. La cantidad de pintura arrancada de la muestra es proporcional a la oxidación que ha tenido lugar debajo de la pintura y por tanto a la pérdida de adherencia. Atendiendo al porcentaje de pintura arrancada, se le asigna una nota a la pintura en términos de adherencia en la incisión. En las ilustraciones 72, 73, 74, y 75 se muestran el aspecto de las planchas después de tirar de la cinta:



Ilustración 72. Evaluación de la adherencia en la incisión en el blanco.



Ilustración 73. Evaluación de la adherencia en la incisión en el pigmento UJI 002.

⁶⁴ ASTM B-117 - 11 "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus."



Ilustración 74. Evaluación de la adherencia en la incisión en el pigmento UJI 004.



Ilustración 75. Evaluación de la adherencia en la incisión en el pigmento UJI 007.

Se puede apreciar con claridad que la probeta pintada con la pintura sin pigmentos (blanco) ha sido la que mayor cantidad de pintura se le ha desprendido. Atendiendo a este criterio, la clasificación de los pigmentos ordenados de mayor a menor área desprendida ha quedado de la siguiente forma:

Blanco > UJI 004 > UJI 007 > UJI 002

En la ilustraciones 66, 67, 68 y 69 se muestra el aspecto de las probetas después de emplear un decapante para quitar la pintura de la mitad de la plancha y poder observar mejor así el grado de oxidación alcanzado. También se puede observar en la parte superior izquierda de cada muestra el ensayo "cross cut" llevado a cabo sobre los recubrimientos tras las 401 horas de exposición en la cámara de niebla salina:

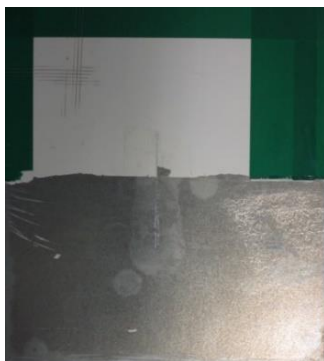


Ilustración 76. Evaluación de la adherencia y oxidación en la probeta para el blanco.

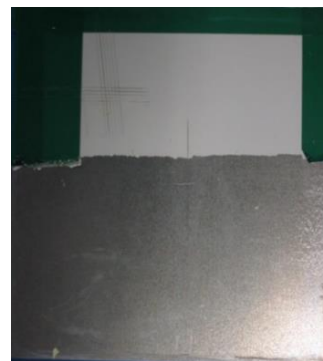


Ilustración 77. Evaluación de la adherencia y oxidación en la probeta para el pigmento UJI 002.



Ilustración 78. Evaluación de la adherencia y oxidación en la probeta para el pigmento UJI 004.

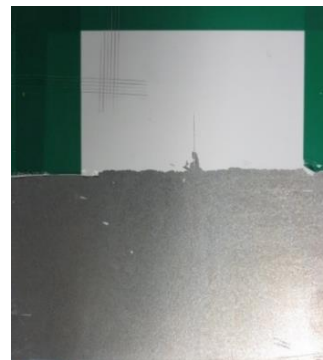


Ilustración 79. Evaluación de la adherencia y oxidación en la probeta para el pigmento UJI 007.

Al llevar un pretratamiento a base de zinc, estas planchas forman el óxido de color blanco, ya que, el óxido de zinc es de este color. Este óxido solo aparece de forma apreciable en la pintura

sin pigmentos y en la pintura con el pigmento UJI 004, por eso, en la evaluación de las otras dos probetas se ha obtenido la máxima puntuación.

En cuanto a la adherencia “cross cut”, como se puede apreciar, la pintura entre los diferentes cortes ha permanecido adherida al sustrato metálico. Así, se puede apreciar como todas las pintura formuladas mantienen en cierta manera sus propiedades de adherencia si no existe defecto al someterse al ensayo de niebla salina.

En la tabla 11 se muestran los resultados de todos los parámetros evaluados, estos parámetros son evaluados mediante una nota de clasificación tal como se ha explicado en el apartado 3.3.1.2. de materiales y métodos. En dicha tabla, el parámetro oxidación es la media aritmética entre la oxidación en la incisión y la oxidación en la probeta, y el parámetro adherencia es la media aritmética entre la adherencia en la incisión y la adherencia “cross cut”, ambos parámetros también se encuentran expuestos en la tabla. Una vez calculados los parámetros de oxidación y de adherencia del recubrimiento se calcula el valor de protección anticorrosiva. Este valor se calcula dando un 80% de peso al parámetro de oxidación y un 20% al de adherencia.

En la siguiente tabla (tabla 11), se resumen los resultados de cada uno de los pigmentos y se calcula el valor de los cuatro parámetros de evaluación: oxidación en la incisión, oxidación en la probeta, adherencia en la incisión, adherencia “cross cut”:

		Blanco	UJI 002	UJI 004	UJI 007
Oxidación en la incisión	mm en la incisión	8,0	6,0	3,5	2,5
	ASTM D1654-91 (A)	3	4	5	6
Oxidación en la probeta	% Oxidación	3,00	0,00	3,00	0,00
	ASTM D610-01	5	10	5	10
Adherencia en la incisión	% Pérdida	65	10	33	16
	ASTM D1654-91 (B)	1	6	3	5
Adherencia “cross cut”	% Pérdida	0	0	0	0
	ASTM D1654-91 (B)	10	10	10	10
Oxidación		4	7	5	8
Adherencia		6	8	7	8
Evaluación	80%-20%	4	7	5	8

Tabla 11. Resultados de la niebla salina.

Para poder observar con mayor facilidad los resultados obtenidos sobre la protección anticorrosiva que han ofrecido los recubrimientos, es frecuente mostrar los resultados mediante gráficos de barras, ilustraciones 80, 81, 82, 83, 84, 85 y 86. Estas calificaciones (realizadas conforme especifica la norma y explicadas en el apartado 3.3.1.2.) se ordenan de 0 a 10 siendo 0 un recubrimiento pobre y 10 un recubrimiento con buenas propiedades:

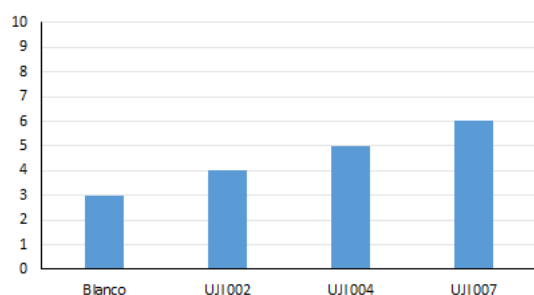


Ilustración 80. Evaluación de oxidación en la incisión.

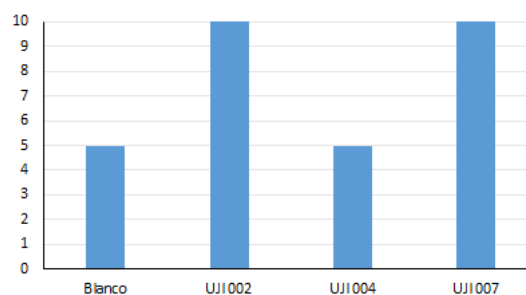


Ilustración 81. Evaluación de oxidación en la probeta.

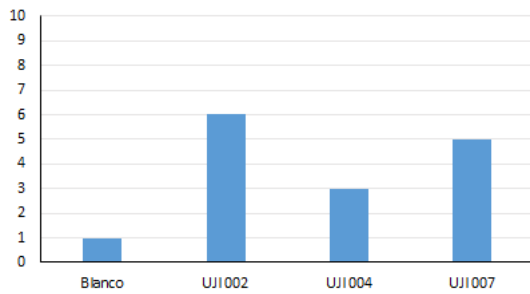


Ilustración 82. Evaluación de adherencia en la incisión.

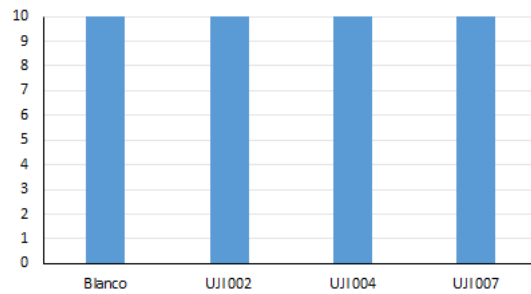


Ilustración 83. Evaluación de adherencia "cross cut".

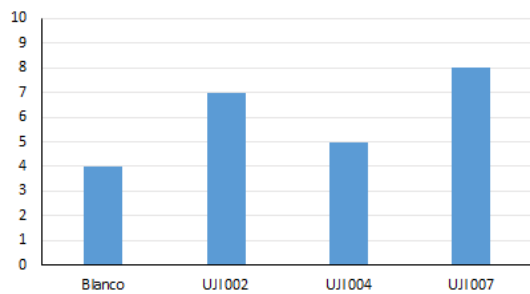


Ilustración 84. Evaluación de la oxidación.

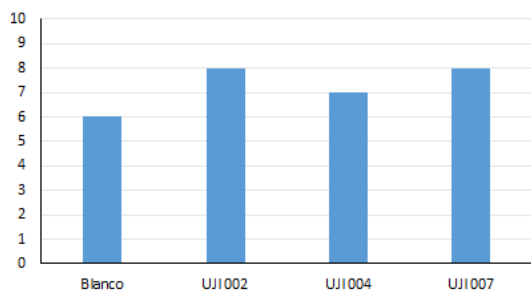


Ilustración 85. Evaluación de la adherencia.

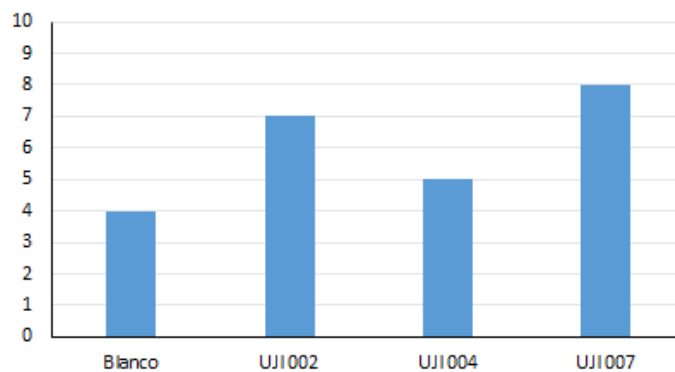


Ilustración 86. Evaluación 80%-20%.

Según este ensayo, en el que se evalúa la protección anticorrosiva que ofrece un recubrimiento que ha sido dañado por medio de una incisión, la clasificación de la protección de los recubrimientos, ordenados del mejor al peor, ha sido:

$$\text{UJI 007} > \text{UJI 002} > \text{UJI 004} > \text{Blanco}$$

Se han obtenido mejores resultados en los pigmentos UJI 007 y UJI 002 que con el blanco y el pigmento UJI 004 sobretodo en términos de oxidación y de adherencia en la incisión, en donde se ha obtenido la mayor de las diferencias entre el pigmento UJI 002 y el blanco.

4.2.3. Técnica electroquímica cíclica acelerada

La técnica electroquímica cíclica acelerada (ACET), como se ha explicado de forma detallada en el apartado 3.2.2., es una técnica que hace medidas EIS combinadas con la aplicación de un potencial negativo para caracterizar el deterioro de un recubrimiento tras la estabilización del sistema.

Como la pintura empleada posee una elevada calidad, se ha puesto en contacto el electrolito dos días antes de realizar los ensayos para estabilizar el potencial de circuito abierto del sistema. Una vez realizados estos ensayos se obtienen los diagramas de Bode y de Nyquist de cada ensayo

EIS, en total siete, correspondientes al EIS inicial y los seis ensayos de EIS que se llevan a cabo después de cada uno de los ciclos de polarización para evaluar el daño causado en cada uno de los mismos. En las ilustraciones 87, 88, 89 y 90 se muestran los resultados que se han obtenido de realizar los ensayos en todos los recubrimientos que incorporan los distintos pigmentos:

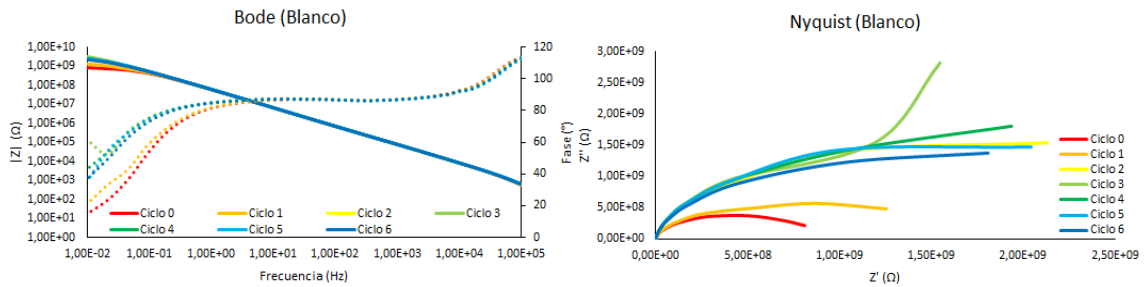


Ilustración 87. Resultados del ensayo ACET realizados al blanco.

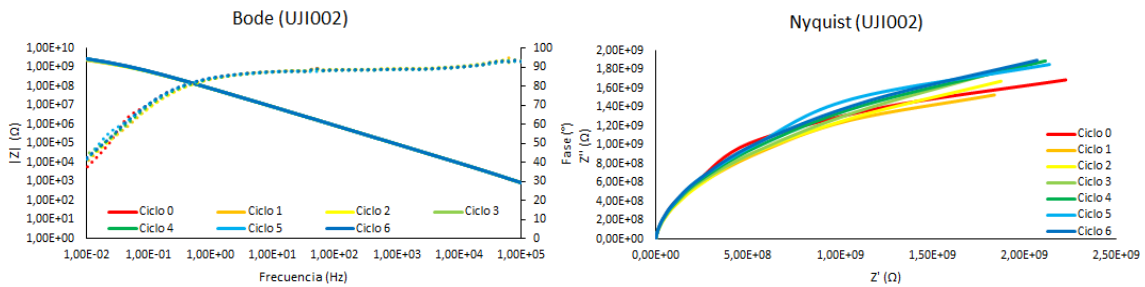


Ilustración 88. Resultados del ensayo ACET realizados al pigmento UJI 002.

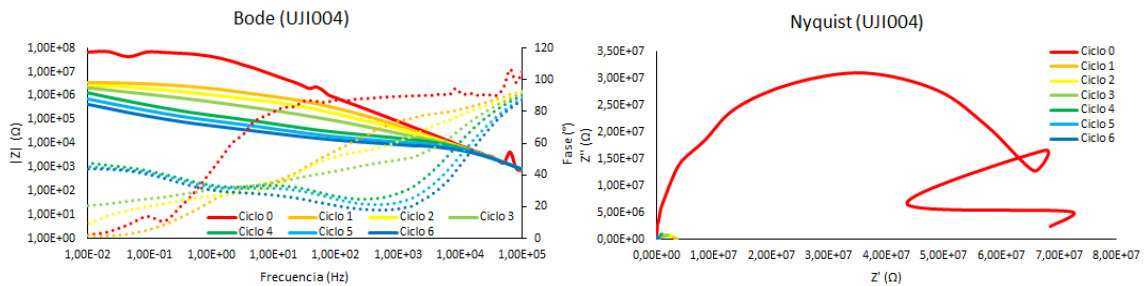


Ilustración 89. Resultados del ensayo ACET realizados al pigmento UJI 004.

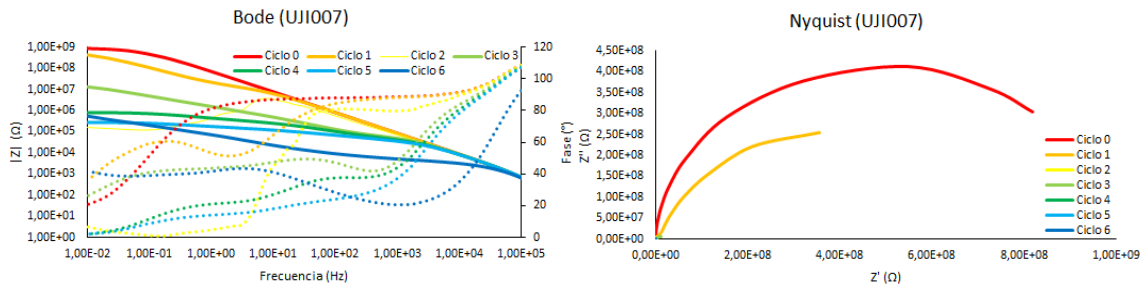


Ilustración 90. Resultados del ensayo ACET realizados al pigmento UJI 007.

Se puede observar que la variación de la impedancia con los ciclos se ha mantenido prácticamente constante para el caso del blanco y del pigmento UJI 002. Indicando esta variación el grado de degradación alcanzado con las polarizaciones, se puede llegar a la

conclusión de que ambas formulaciones no se han visto afectadas significativamente por este ensayo y, por tanto, que poseen unas elevadas propiedades barrera.

A pesar no contener ningún pigmento, el ensayo realizado al blanco ha demostrado que esta pintura se mantiene prácticamente intacta tras las polarizaciones realizadas a la plancha. Es habitual encontrar pinturas sin adición de pigmentos que se aplican a un sistema “coil coating” con dos capas y sobre un sustrato que ya lleva incorporado un pretratamiento. Cuando ocurre esto, es decir, cuando el blanco ha mostrado buenas propiedades barrera, puede que la incorporación de algunos pigmentos distorsione la matriz polimérica afectando al curado de la pintura y empeorando las propiedades anticorrosivas de la pintura.

No obstante, si se encuentra un pigmento que no altera las propiedades barrera de la pintura o incluso que las mejore al añadirlo, se tendrá la ventaja de haber incorporado un pigmento inhibidor de la corrosión que protegerá también al sustrato en caso de que el electrolito consiga superar la impermeabilidad del recubrimiento. Este es el caso que presenta el pigmento UJI 002, que a pesar de que su adición no ha aumentado la impedancia del sistema (ver ilustraciones 87 y 88), el recubrimiento tampoco ha presentado ninguna degradación con las polarizaciones como en el caso del blanco, lo que indica que no ha empeorado el curado (y, por tanto, tampoco las propiedades barrera) al añadirlo. Por el contrario, si se muestra de forma clara que los pigmentos UJI 004 y UJI 007 obtienen unos resultados peores, estos pigmentos parece que empeoran el curado de la pintura y pierden las propiedades barrera del recubrimiento.

Una vez obtenidos los diagramas de cada ensayo, se realiza un ajuste de los espectros de impedancia mediante su modelización al circuito equivalente, mostrado en las ilustraciones 33, 34 y 35, por medio del programa ZView.

El parámetro de resistencia del electrolito se ha omitido en las tablas porque se ha considerado constante en todos los ensayos, con un valor de 0,177 Ω .

Todos los parámetros del circuito equivalente obtenidos para cada ensayo se encuentran tabulados a continuación, tablas 12, 13, 14, 15, 16 y 17:

Blanco	$R_{\text{Porosidad}}(\Omega)$	$C_{\text{Recubrimiento}}(F)$	$n (C_{\text{Recubrimiento}})$
EIS 0	$8,30 \times 10^8$	$2,87 \times 10^{-9}$	0,96
EIS 1	$1,27 \times 10^9$	$2,90 \times 10^{-9}$	0,96
EIS 2	$3,20 \times 10^9$	$2,86 \times 10^{-9}$	0,96
EIS 3	$3,22 \times 10^9$	$2,82 \times 10^{-9}$	0,96
EIS 4	$2,99 \times 10^9$	$2,82 \times 10^{-9}$	0,96
EIS 5	$3,01 \times 10^9$	$2,83 \times 10^{-9}$	0,96
EIS 6	$2,53 \times 10^9$	$2,84 \times 10^{-9}$	0,96

Tabla 12. Parámetros del circuito equivalente del ensayo ACET realizado a la pintura sin pigmentos.

UJI 002	$R_{\text{Porosidad}}(\Omega)$	$C_{\text{Recubrimiento}}(F)$	$n (C_{\text{Recubrimiento}})$
EIS 0	$1,92 \times 10^9$	$2,11 \times 10^{-9}$	0,98
EIS 1	$1,58 \times 10^9$	$2,13 \times 10^{-9}$	0,98
EIS 2	$1,38 \times 10^9$	$2,11 \times 10^{-9}$	0,98
EIS 3	$1,72 \times 10^9$	$2,13 \times 10^{-9}$	0,98
EIS 4	$1,79 \times 10^9$	$2,12 \times 10^{-9}$	0,98
EIS 5	$1,93 \times 10^9$	$2,11 \times 10^{-9}$	0,98
EIS 6	$1,96 \times 10^9$	$2,11 \times 10^{-9}$	0,98

Tabla 13. Parámetros del circuito equivalente del ensayo ACET realizado a la pintura con el UJI 002.

Desarrollo de pigmentos anticorrosivos mediante técnicas electroquímicas

UJI 004	R _{Porosidad} (Ω)	C _{Recubrimiento} (F)	n (C _{Recubrimiento})	R _{TransferenciaCarga} (Ω)	C _{DobleCapa} (F)
EIS 0	6,46 x 10 ⁷	2,37 x 10 ⁻⁹	0,97	---	---
EIS 1	5,13 x 10 ³	4,43 x 10 ⁻¹⁰	1,11	2,88 x 10 ⁶	1,33 x 10 ⁻⁷
EIS 2	2,91 x 10 ⁴	2,36 x 10 ⁻⁹	0,99	2,74 x 10 ⁶	5,37 x 10 ⁻⁷
EIS 3	1,08 x 10 ⁴	1,17 x 10 ⁻⁹	1,04	5,80 x 10 ⁶	8,35 x 10 ⁻⁷
EIS 4	2,54 x 10 ³	4,52 x 10 ⁻¹⁰	1,11	5,68 x 10 ⁵	2,18 x 10 ⁻⁶
EIS 5	2,96 x 10 ³	5,12 x 10 ⁻¹⁰	1,10	2,69 x 10 ⁵	3,49 x 10 ⁻⁶
EIS 6	2,49 x 10 ³	4,33 x 10 ⁻¹⁰	1,11	2,85 x 10 ⁵	7,79 x 10 ⁻⁶

Tabla 14. Parámetros del circuito equivalente del ensayo ACET realizado a la pintura con el UJI 004. Parte 1.

UJI 004	n (C _{DobleCapa})	R _{Óxido} (Ω)	C _{Óxido} (F)	n (C _{Óxido})
EIS 0	---	---	---	---
EIS 1	0,59	8,59 x 10 ⁵	2,04 x 10 ⁻⁸	0,73
EIS 2	0,54	8,28 x 10 ⁵	7,29 x 10 ⁻⁸	0,63
EIS 3	0,35	1,30 x 10 ⁵	1,44 x 10 ⁻⁷	0,63
EIS 4	0,49	1,44 x 10 ⁴	7,82 x 10 ⁻⁸	0,63
EIS 5	0,50	7,94 x 10 ³	7,59 x 10 ⁻⁸	0,66
EIS 6	0,43	4,97 x 10 ³	4,19 x 10 ⁻⁸	0,72

Tabla 15. Parámetros del circuito equivalente del ensayo ACET realizado a la pintura con el UJI 004. Parte 2.

UJI 007	R _{Porosidad} (Ω)	C _{Recubrimiento} (F)	n (C _{Recubrimiento})	R _{TransferenciaCarga} (Ω)	C _{DobleCapa} (F)
EIS 0	1,00 x 10 ⁷	2,17 x 10 ⁻⁹	0,98	1,46 x 10 ⁹	7,63 x 10 ⁻¹⁰
EIS 1	1,39 x 10 ⁷	2,24 x 10 ⁻⁹	0,98	6,94 x 10 ⁸	1,15 x 10 ⁻⁸
EIS 2	9,89 x 10 ⁴	1,14 x 10 ⁻⁹	1,04	5,13 x 10 ⁶	3,10 x 10 ⁻⁹
EIS 3	5,67 x 10 ⁴	1,57 x 10 ⁻⁹	1,01	2,22 x 10 ⁷	1,92 x 10 ⁻⁷
EIS 4	3,74 x 10 ⁴	1,25 x 10 ⁻⁹	1,04	4,19 x 10 ⁵	1,23 x 10 ⁻⁶
EIS 5	2,27 x 10 ⁴	9,78 x 10 ⁻¹⁰	1,06	1,18 x 10 ⁴	6,31 x 10 ⁻⁶
EIS 6	1,00 x 10 ²	5,49 x 10 ⁻¹¹	1,28	1,16 x 10 ⁶	2,54 x 10 ⁻⁶

Tabla 16. Parámetros del circuito equivalente del ensayo ACET realizado a la pintura con el UJI 007. Parte 1.

UJI 007	n (C _{DobleCapa})	R _{Óxido} (Ω)	C _{Óxido} (F)	n (C _{Óxido})
EIS 0	0,29	---	---	---
EIS 1	0,78	---	---	---
EIS 2	0,87	---	---	---
EIS 3	0,58	1,17 x 10 ⁶	8,14 x 10 ⁻⁸	0,73
EIS 4	0,76	3,83 x 10 ⁵	1,83 x 10 ⁻⁷	0,63
EIS 5	0,87	2,05 x 10 ⁵	9,45 x 10 ⁻⁷	0,44
EIS 6	0,62	7,71 x 10 ³	2,93 x 10 ⁻⁶	0,39

Tabla 17. Parámetros del circuito equivalente del ensayo ACET realizado a la pintura con el UJI 007. Parte 2.

El blanco y el pigmento UJI 002 han sido modelizados mediante un circuito equivalente con solo una constante de tiempo (ver ilustración 33) por lo que no tienen valores de resistencia ni capacitancia debida a las otras dos constantes, debidas a la formación de la doble capa y a los óxidos. El hecho de que se hayan adaptado a un circuito equivalente de una única constante ya indica la superioridad de estos, ya que indica que el electrolito no ha sido capaz de cruzar a través del recubrimiento y, por tanto, no se ha puesto el electrolito en contacto con el metal base, evitando de este modo que se produzcan los fenómenos de corrosión. Por el contrario, los otros dos pigmentos (UJI 004 y UJI 007), que presentan comportamientos similares, sí muestran la aparición de las otras dos constantes.

A continuación se muestra en gráficos de líneas (ver ilustraciones 91, 92, 93, 94, 95 y 96) la evolución de los parámetros característicos del circuito equivalente (mostrados en las tablas 12,

13, 14, 15, 16 y 17) con los ciclos para poder valorar y analizar de forma más adecuada los resultados obtenidos:

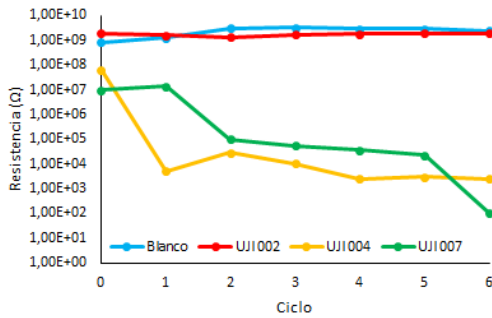


Ilustración 91. Evolución de la resistencia a la porosidad.

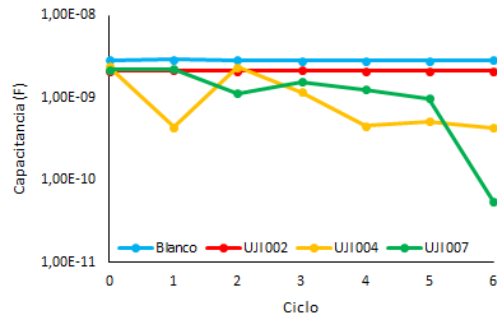


Ilustración 92. Evolución de la capacitancia del recubrimiento.

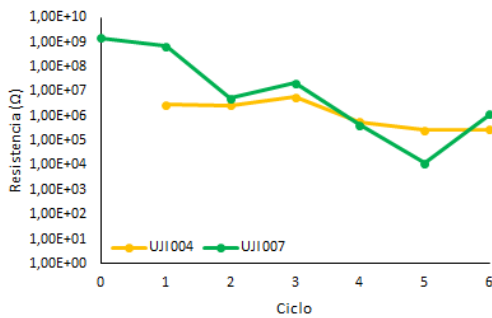


Ilustración 93. Evolución de la resistencia a la transferencia de carga.

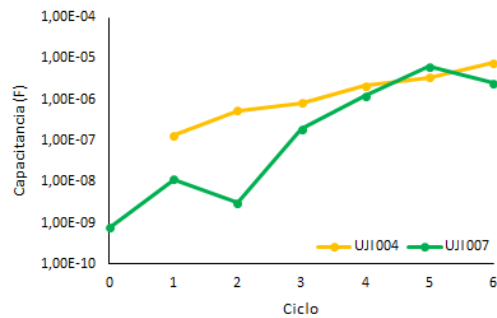


Ilustración 94. Evolución de la capacitancia de la doble capa.

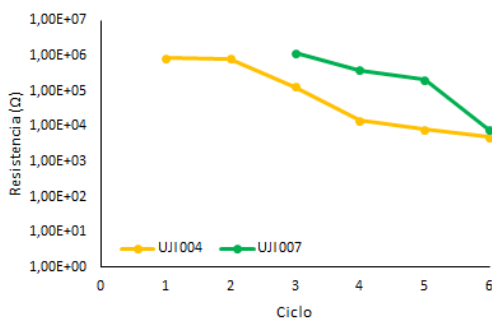


Ilustración 95. Evolución de la resistencia que ofrece el óxido.

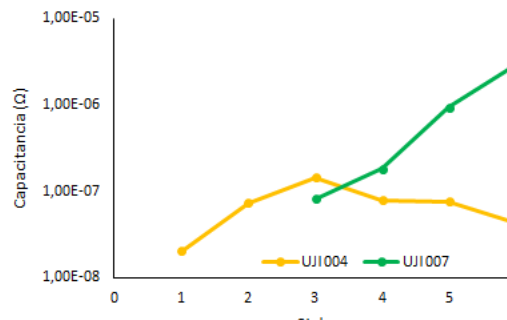


Ilustración 96. Evolución de la capacitancia que produce el óxido.

En las ilustraciones anteriores de la evolución de los parámetros, las dos primeras (ilustraciones 91 y 92), que corresponden a la modelización de los parámetros mediante el circuito equivalente correspondiente a la resistencia a la porosidad y la capacitancia del recubrimiento, el blanco y el pigmento UJI 002, mantienen los valores constantes con las polarizaciones, lo que indica que el recubrimiento no se deteriora con las polarizaciones. Además, estos valores son más elevados en comparación con los demás sistemas de recubrimiento (UJI 004 y UJI 007). La capacitancia de los recubrimientos se ve muy similar al principio, tanto para el blanco como para los pigmentos pero con las polarizaciones se ve que (en el caso del pigmento UJI 004 y UJI 007) varía, lo que indica presencia de productos de corrosión en el recubrimiento.

En cuanto a los valores obtenidos del pigmento UJI 004, de todas las curvas obtenidas de los ensayos ACET, la primera (la que corresponde con el EIS 0) es la única que muestra solo una constante de tiempo. Esto indica que una polarización catódica ha sido suficiente para hacer entrar el electrolito en la interfase. Las tres medidas EIS siguientes muestran tres constantes de tiempo, por lo no solo ha entrado electrolito en la interfase sino que ese electrolito ha producido

óxidos. Además, sus últimas tres medidas son controladas por el fenómeno de difusión, esto se sabe al ver que la fase a valores de frecuencia baja tiende a valer 45° e indica que no existen suficiente iones a los alrededores del metal base como para aguantar el ritmo de su consumo debido a los fenómenos de corrosión. Como se ha podido comprobar, este pigmento ha empeorado los resultados de la pintura, es decir, la adición de este pigmento en esta pintura hace que las propiedades impermeables que poseía la pintura sin adición de pigmentos desaparezcan.

En cuanto al pigmento UJI 007, el diagrama de Nyquist muestra la forma de la impedancia que aparentemente podría ser de una constante de tiempo, no obstante, se ha llegado a la conclusión de que son dos mediante la realización de la modelización de ambas formas. Analizando los resultados de la tabla, en la modelización del primer ciclo ya se han mostrado dos constantes de tiempo, lo que indica que el electrolito ha conseguido entrar sin la necesidad de ninguna polarización. Comparando estos resultados con los que se han obtenido del pigmento UJI 004, se aprecia que en este caso el electrolito ha entrado más rápidamente en la interfase pero, por el contrario, no se han generado óxidos hasta la tercera polarización. Puede que esto se deba a que la pintura haya dejado pasar las moléculas de agua desde un principio pero no los iones. Esto se debe a que el coeficiente de difusión del agua es de un orden mayor que el de los iones. En la última caracterización (ensayo EIS 6) se muestra como el proceso es controlado por el fenómeno de la difusión, lo que significa que el recubrimiento ya no es capaz de proteger al metal y que ha sido degradado por las polarizaciones.

Comparando el pigmento UJI 004 y UJI 007, se ve que para degradar los recubrimientos ha sido necesario realizar dos polarizaciones más en el caso del pigmento UJI 007 a pesar de que en un principio este parecía que dejaba pasar más el electrolito (se adaptaba mejor a dos constantes de tiempo desde el primer momento). Esto demuestra que se han de realizar más polarizaciones para degradar el sistema formado por el pigmento UJI 007 y se reafirma que este pigmento tiene mejores propiedades anticorrosivas viendo que la resistencia de la capa de óxido tiene valores más elevados.

En conclusión, los ensayos de ACET han revelado que, para esta pintura, los pigmentos UJI 004 y UJI 007 empeoran las propiedades "barrera" de la pintura. En cambio el pigmento UJI 002 no las empeora aunque no llega a mostrar su aporte anticorrosivo debido a la alta calidad de la pintura que no deja pasar el electrolito durante todo el ensayo.

5. Conclusiones

A continuación se describen las principales conclusiones y aspectos más relevantes del presente proyecto:

- Se ha llevado a cabo un proyecto para contribuir en la formulación y en el desarrollo de nuevos pigmentos más respetuosos con el medio ambiente pero que mantengan las propiedades demandadas por el sector de los recubrimientos anticorrosivos y especialmente en el uso de los procesos “*coil coating*”.
- Se ha demostrado que la implantación de nuevas técnicas en la fase inicial de formulación de nuevos pigmentos agiliza el proceso reduciendo los tiempos de evaluación de los mismos y añaden nuevas metodologías que proporcionan información adicional sobre los pigmentos anticorrosivos y sus mecanismos de inhibición de la corrosión.
- Mediante la caracterización de los pigmentos cuando son introducidos en el extracto y puestos en contacto directo con el metal, se ha conseguido obtener las primeras conclusiones sobre los pigmentos desarrollados.
- Los pigmentos propuestos (UJI 004 y UJI 007) no poseen un efecto inhibitor tan marcado como el pigmento de referencia (UJI 002).
- Además, la caracterización de las pinturas que llevan incorporadas los pigmentos mediante la técnica ACET ha mostrado que la adición de los pigmentos propuestos ha empeorado las propiedades barrera de este blanco. Este tipo de ensayos ha permitido diferenciar los pigmentos propuestos, ya que, para la aparición de los óxidos se ha requerido de tres polarizaciones en el caso del pigmento UJI 007 y en el caso del pigmento UJI 004 ha bastado con solo una.
- Dado que el ensayo en la cámara de niebla salina es el más aceptado en el sector, se ha realizado para poder correlacionarlo con las técnicas electroquímicas. Esta correlación no ha sido posible para el pigmento UJI 007. En este caso en concreto y dado que las dos réplicas en el ACET mostraban un mal comportamiento de este pigmento, se plantea realizar otra valoración en la cámara de niebla salina por si se trata de una réplica defectuosa (mala aplicación de la pintura, curado...).

Este proyecto se enmarca dentro de un proyecto CDTI activo desde el año 2014 y que todavía continúa, por lo que los datos que se presentan corresponden solo a una fase de éste. En el futuro está previsto seguir con la validación de las técnicas electroquímicas para la evaluación de los pigmentos anticorrosivos además de la incorporación en el plan de trabajo de la caracterización térmica para asesorar sobre el efecto de los pigmentos en el curado de las pinturas.

6. Bibliografía

6.1. Libros y artículos

Félix C. Gómez de León Hijes, *"Manual básico de corrosión para ingenieros"*, 2004.

J.A. González Fernández, *"Control de la corrosión estudio y medida por técnicas electroquímicas"*.

Enrique Ortero Huerta, *"Corrosión y degradación de materiales"*.

Máster en Tecnología de pinturas por Formación Continuada Les Heures (Universitat de Barcelona. Fundació Bosch i Gimpera) para el curso académico 1998-1999.

Luis Javier González García *"Susceptibilidad a la corrosión intergranular de los aceros inoxidables dúplex pulvimetalúrgicos."*

Terry Henshaw *"Performance Curves and NPSH Tests"*.

José A. González Fernández *"Teoría y Práctica de la lucha contra la corrosión."*

Liboria Mariaca Rodríguez, Joan Genesé Llongueras, Jorge Uruchurtu Chavarín, Luis Salvador Hernández, *"Corrosividad Atmosférica."*

Luis Bilurbina Alter, Francisco Liesa Mestres, José Ignacio Iribarren Laco, *"Corrosión y Protección."*

Ignacio Martín Gómez *"Estudio de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras de compactos de aluminio fabricados mediante pulvimetalurgia."*

A.C. Rouw, *"Progress in Organic Coatings"*, 34 (1998) 181.

María José Gimeno Pérez, *"Wollastonita como soporte de pigmentos anticorrosivos para la mejora de las capacidades de protección de recubrimientos"*, 2012.

F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, P.L. Bonora, *"Electrochimica Acta"*, 44 (1999) 25.

L.A. Godínez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, A. Corona, *"Los inhibidores de corrosión."*

D. Greenfield, J.D. Scantlebury, *"JCSE"*, 3 paper 5 (2000).

R. A. Dickie, *"Chemical studies of the organic coating/steel interface after exposure to aggressive environments"*, Critical issues in reducing the corrosions of steels, (1985) 379.

J.J. Ritter, *"J. Coating Technology"*, 54 (695) (1982) 51.

E.L. Koehler, *"Corrosion-NACE"*, 33 (6) (1977) 209.

E.L. Koehler, *"Corrosion"*, 40 (1) (1984) 5.

H. Scott Fogler *"Elementos de ingeniería de las reacciones químicas"*.

José Luis Ramírez Reyes, José María Malo Tamayo, Jorge Uruchurtu Chavarín *"Aplicación de un método electroquímico rápido para evaluar sistemas de recubrimiento con pigmento inhibidor"*.

M. Hernández Rodríguez, A. Sastre Gallego *"Tratado de nutrición"*.

F.G. Rico Méndez, R. López Castañares, E. Jaimes Figueroa *"Daños a la salud por contaminación atmosférica"*.

William D. Callister *“Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.”* Volumen 2.

J.M. Neff, *“Bioaccumulation in Marine Organisms”*, Elsevier 2002.

Franky Esteban Bedoya Lora, Jorge Andrés Calderón Gutiérrez, *“Análisis de los parámetros determinados por espectroscopia de impedancia electroquímica para la evaluación del desempeño de pinturas.”*

Miriam Hernández Escolano, *“Desarrollo de técnicas electroquímicas para la evaluación de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos. Correlación de resultados.”*

U. Rammelt, G. Reinhard, *“Progress in Organic Coatings”*, 24 (1994) 309.

Santiago J. García Espallargas *“Formulación de imprimaciones epoxi en polvo de curado a bajas temperaturas basadas en triflatos de lantánido. Desarrollo de una técnica electroquímica para la evaluación acelerada de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos: aplicación a recubrimientos en polvo y cataforéticos”*.

María Teresa Rodríguez Blasco *“Formulación y evaluación de imprimaciones epoxis anticorrosivas, curables a temperatura ambiente.”*

6.2. Normas

UNE-EN-ISO 9227:2012 *“Pinturas y barnices. Ensayo de corrosión en atmósferas artificiales. Niebla salina neutra.”*

UNE-EN-ISO 4628-1:2004 *“Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 1: Introducción general y sistema de designación.”*

ISO 17872 *“Pinturas y barnices. Líneas directrices para la realización de incisiones a través de los recubrimientos aplicados sobre probetas metálicas para realizar ensayos de corrosión.”*

UNE-EN-ISO 4628-2:2004 *“Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 2: Evaluación del grado de ampollamiento.”*

UNE-EN-ISO 4628-3:2004 *“Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 3: Evaluación del grado de oxidación.”*

UNE-EN-ISO 4628-4:2004 *“Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 4: Evaluación del grado de agrietamiento.”*

UNE-EN-ISO 4628-5:2004 *“Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 5: Evaluación del grado de descamación.”*

UNE-EN-ISO 2409:2013 *“Pinturas y barnices. Ensayo de corte por enrejado.”*

UNE-EN-ISO 17463:2014 *“Pinturas y barnices. Líneas directrices para la determinación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos orgánicos mediante técnica electroquímica cíclica acelerada.”*

UNE-EN-ISO 2808:2007 *"Pinturas y barnices. Determinación del espesor de película."*

ASTM B-117 - 11 *"Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus."*

ASTM D-3359 *"Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test."*

ASTM D 1654-92 (Reapproved 2000) *"Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environment."*

ASTM D610-01 *"Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces."*

6.3. Páginas web

<http://www.fortinox.com/corrosion-aspecto.html>

<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8233/1/CorrTema6.pdf>

http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_4_3.html

http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_4_4.html

http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec_7.html

<http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/anticorrosivos.php>

https://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/josem/static/CORROSION.pdf

<http://blog.utp.edu.co/metalografia/9-principios-de-corrosion/>

<http://spanish.alibaba.com/product-gs/corrosion-inhibitor-for-oil-lines-oil-field-equipment-oil-field-products-110639177.html>

http://www.european-coatings.com/var/StorageVincentz/VN-Link/674_Leseprobe.pdf

<http://www.nubiola.com/index.asp>

<http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF02699625#page-1>