



Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

Estudio del uso del líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-hexil-3- metilimidazolio, como inhibidor del acero S355.

Titulación: Ingeniería Técnica Industrial
Especialidad: Mecánica
Alumno/a: Almudena Hernández Murcia
Director/a/s: Joaquín Arias Pardilla
Ginés Martínez Nicolás

Cartagena, 7 de Octubre de 2013

Agradecimientos

Al Dr. Joaquín Arias Pardilla, por su ayuda y por dirigir y supervisar este proyecto con gran dedicación.

Al Dr. Ginés Martínez Nicolás, por la dirección de este proyecto y por su constante ayuda y predisposición en todo momento.

A los miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, por el interés mostrado en ayudarme y poner a mi disposición sus conocimientos y todo lo necesario para que este proyecto pudiese ser llevado a cabo.

A mis padres, por su apoyo incondicional, por dejarme tomar mis propias decisiones, y por inculcarme valores como el trabajo y el esfuerzo.

ABREVIATURAS.

1. INTRODUCCIÓN.....	8
1.1 CORROSIÓN. FUNDAMENTOS.	8
1.1.1 PÉRDIDAS ECONÓMICAS ORIGINADAS POR LA CORROSIÓN.	8
1.1.2 CLASIFICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN.	9
1.1.3 POTENCIAL E INTENSIDAD DE CORROSIÓN DE UN SISTEMA (E_{corr} , i_{corr}).....	12
1.1.4 SERIE ELECTROQUÍMICA.	13
1.1.5 SERIES GALVÁNICAS.....	13
1.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN.	14
1.2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA EN PROCESOS DE CORROSIÓN.	15
1.2.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICA EN PROCESOS DE CORROSIÓN.	16
1.3 PASIVACIÓN Y METALES PASIVABLES.	17
1.3.1 CARACTERÍSTICAS DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA EN MATERIALES METÁLICOS PASIVABLES.	18
1.3.2 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADURA EN FUNCIÓN DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA.	20
1.4 PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN.	21
1.4.1 PROTECCIÓN ELECTROQUÍMICA.....	21
1.4.2 CLASIFICACIÓN MÉTODOS PROTECCIÓN ELECTROQUÍMICA.	22
1.5 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.....	24
1.5.1 DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.	24
1.5.2 CLASIFICACIÓN.....	24
1.5.3 MÉTODOS DE ESTUDIO DE LOS INHIBIDORES.	25
1.5.4 LIMITACIONES DE USO.	26
1.5.5 APLICACIONES.	27
1.6 LÍQUIDOS IÓNICOS.....	28
1.6.1 INTRODUCCIÓN.....	28
1.6.2 DEFINICIÓN.	28
1.6.3 COMPOSICIÓN.	28
1.6.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.....	29
1.6.5 APLICACIONES.	30
1.6.6 USO COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.	31
2. OBJETIVOS.....	33
2.1. METALOGRAFÍA ÓPTICA.	33
2.2. MEDIDA DE LA RUGOSIDAD.	33
2.3. ENSAYOS INMERSIÓN.....	33

2.4.	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.	33
3.	MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.	36
3.1.	ACERO S355.	36
3.2.	LÍQUIDO IÓNICO LI06.	37
3.3.	PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS.	38
3.3.1	AGUA DESIONIZADA.	38
3.3.2	CLORURO SÓDICO.	39
3.3.3	HIDRÓXIDO DE CALCIO.	39
3.3.4	ÁCIDO CLORHÍDRICO.	40
3.3.5	BALANZA ELECTRÓNICA.	41
3.4.	ELABORACIÓN DE PROBETAS.	42
3.4.1	CALIBRE DIGITAL.	42
3.4.2	EQUIPO DE CORTE.	42
3.4.3	TALADRADORA.	43
3.4.4	MACHOS ROSCADOS.	43
3.4.5	VARILLAS ROSCADAS.	43
3.4.6	RESINA (TECHNOVIT).	43
3.4.7	MOLDES DE SILICONA.	44
3.4.8	PAPELES DE DESBASTE.	44
3.4.9	PULIDORA.	45
3.4.10	DESECADOR Y GEL DE SÍLICE.	45
3.5.	METALOGRAFÍA ÓPTICA.	46
3.5.1	NITAL 3% Y PICRAL 2%.	46
3.5.2	ALÚMINA PREPULIDO Y PULIDO.	47
3.5.3	ETANOL.	47
3.6.	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.	48
3.6.1	POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO.	48
3.6.2	ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl.	49
3.6.3	CONTRAELECTRODO DE PLATINO.	50
3.6.4	MEDIDOR DE pH.	50
3.6.5	MEDIDOR DE LA CONDUCTIVIDAD.	51
3.7.	ENSAYOS DE INMERSIÓN.	51
3.7.1	VARILLAS ROSCADAS Y TUERCAS DE TEFLÓN.	51
3.7.2	DISOLUCIÓN LIMPIEZA DEL ÓXIDO.	52
3.8.	INSPECCIÓN DE LAS PROBETAS.	52
3.8.1	MEDIDA DE LA RUGOSIDAD/RUGOSÍMETRO.	52
3.8.2	MICROSCOPIO ÓPTICO.	53
3.8.3	LUPA.	54
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	56

4.1.	METALOGRAFÍA ÓPTICA.	56
4.1.1	CORTE.	56
4.1.2	DESBASTE Y PULIDO.	56
4.1.3	ATAQUE.	56
4.1.4	OBSERVACIÓN AL MICROSCOPIO.	56
4.2.	MEDIDA DE LA RUGOSIDAD.	57
4.3.	ENSAYOS DE INMERSIÓN.	57
4.2.1	ELABORACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.	58
4.2.2	REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS DE INMERSIÓN.	59
4.4.	ENSAYOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.	61
4.3.1	ELABORACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.	62
4.3.2	REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.	66
5.	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.	71
5.1.	METALOGRAFÍA ÓPTICA.	71
5.2.	ENSAYOS DE INMERSIÓN SIN LÍQUIDO IÓNICO.	72
5.1.1	MASA.	74
5.1.2	OBSERVACIÓN ÓPTICA.	74
5.1.3	MEDIDA DE LA RUGOSIDAD.	79
5.3.	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS SIN LÍQUIDO IÓNICO.	83
5.2.1	MEDIO ÁCIDO.	83
5.2.2	MEDIO NEUTRO.	85
5.2.3	MEDIO BÁSICO.	87
5.4.	ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS CON LÍQUIDO IÓNICO.	88
5.3.1	MEDIO NEUTRO.	88
5.3.2	MEDIO BÁSICO.	90
5.5.	ENSAYOS INMERSIÓN CON LÍQUIDO IÓNICO.	93
5.4.1	MASA.	94
5.4.2	OBSERVACIÓN ÓPTICA.	95
5.4.3	MEDIDA DE LA RUGOSIDAD.	96
6.	CONCLUSIONES.	99
7.	BIBLIOGRAFÍA.	101

ABREVIATURAS.

s	Segundos.
min	Minutos.
h	Horas.
LI	Líquido iónico.
LI06	Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio.
P	Eficiencia del inhibidor (%).
Ra	Rugosidad media.
Rt	Rugosidad total.
Sa	Altura media.
St	Altura total.
atm	Atmósfera (presión).
cP	Centipoise (viscosidad).
S	Siemens (conductividad).
E_{corr}	Potencial de corrosión de un sistema.
E_p	Potencial de pasivación.
E_f	Potencial de flade.
E_r	Potencial de ruptura.
E_{np}	Potencial de nucleación de picaduras.
E_{pr}	Potencial de protección.
E_{p*}	Potencial de picadura.
E_O	Potencial estándar.
i_{corr}	Intensidad de corrosión de un sistema.
i_{rp}	Corriente residual de pasivación.
i_{cr}	Densidad de corriente crítica.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 CORROSIÓN. FUNDAMENTOS.

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades.

La reacción básica de corrosión consiste en el tránsito del metal o aleación de su forma elemental a la forma iónica o combinada, de acuerdo con la reacción:



Para que el proceso se complete, los electrones deben ser fijados por alguna sustancia presente en el medio en contacto con el metal con afinidad por ellos (un oxidante), como el oxígeno o los protones, por ejemplo. En definitiva, el metal elemental, a través del mecanismo de la corrosión retorna a la forma combinada formando óxidos, sulfuros, etc..., que es como los elementos metálicos se encuentran habitualmente en la naturaleza, por tratarse de formas termodinámicamente más estables.

1.1.1 PÉRDIDAS ECONÓMICAS ORIGINADAS POR LA CORROSIÓN.

Se estima que entre el 3 y el 4% del PIB de un país se pierde como consecuencia de los procesos de corrosión y degradación de los materiales. Esto supondría para España pérdidas anuales del orden de los 30.000 millones de euros. También está aceptado que entre el 20 y el 25% de estas pérdidas podrían evitarse aplicando lo que hoy se sabe sobre los mecanismos básicos de la corrosión y degradación de los materiales aplicando las tecnologías adecuadas para reducir sus efectos [11].

Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión pueden clasificarse en directas e indirectas. Las pérdidas directas se relacionan con los costes necesarios para la reposición de estructuras, equipos, maquinaria o componentes que pueden quedar inservibles por efecto de la corrosión.

Entre las pérdidas indirectas, más difíciles de cuantificar pero, sin duda, de mayor relevancia que las directas, podemos citar las siguientes a modo de ejemplo:

- a) *Pérdidas por interrupciones de la producción:* parada de una central térmica por problemas de corrosión en la caldera o en un intercambiador de calor.
- b) *Pérdidas de producto:* pérdidas de petróleo o gas con riesgo de accidente a través de oleoductos o tuberías corroídas.

- c) *Pérdidas por contaminación de productos*: contaminación de alimentos por cationes metálicos procedentes de las instalaciones en que se elaboran o de los envases metálicos que los contienen.
- d) *Pérdidas de rendimiento*: formación de productos de corrosión en el interior de tuberías, lo que reduce los coeficientes de transmisión de calor cuando forman parte de un intercambiador o producen obstrucciones parciales que obligan a aumentar la capacidad de bombeo.
- e) *Pérdidas por sobredimensionado*: teniendo en cuenta el espesor de pared que se prevé se va a perder por corrosión a lo largo de la vida de un equipo, es habitual sobredimensionar reactores químicos, calderas, tubos de condensadores, tuberías enterradas, estructuras en contacto con agua de mar, etc.
- f) *Pérdidas por accidentes derivados de la corrosión*: las lesiones o la muerte de personas por la fuga y explosión de una tubería de gas como consecuencia de problemas de corrosión, por ejemplo.

1.1.2 CLASIFICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN.

Es posible clasificar los procesos de corrosión recurriendo a criterios muy variados. A continuación se detallan las dos clasificaciones más importantes para estos procesos, esto es, clasificación según la morfología del ataque y clasificación según el mecanismo de corrosión, siendo esta última la de mayor importancia desde un punto de vista científico [11].

1.1.2.1 CLASIFICACIÓN SEGÚN LA MORFOLOGÍA DE ATAQUE.

- **Corrosión uniforme, homogénea o generalizada.** El ataque se extiende, de forma homogénea, sobre toda la superficie metálica, y, por tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos.

- **Corrosión por picaduras.** El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie, afectando a un porcentaje pequeño de esta, y su tamaño no suele superar más de 1 ó 2 mm² por cada picadura. Se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan habitualmente con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser alta.

Aunque esta forma de ataque se favorece cuando aparecen heterogeneidades superficiales, en general el fenómeno se da preferentemente en materiales metálicos pasivables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva. La pérdida de material es pequeña debido a su

reducido tamaño, pero los inconvenientes que puede causar a menudo son importantes.

- **Corrosión en placas o selectiva.** El ataque se localiza en determinadas zonas de la superficie metálica. Se puede considerar como un caso a medio camino entre la corrosión uniforme y la corrosión por picadura, donde se produce la máxima localización del fenómeno. Uno de los casos en los que se da este tipo de corrosión es en las aleaciones con distintas fases. Dichas fases tienen una composición química diversa y se comportan de forma diferente frente a la corrosión, esto puede originar el ataque selectivo sobre algunas de ellas, mientras que otras permanecen intactas.

- **Corrosión en resquicio.** Tiene lugar en uniones, intersticios, zonas roscadas y, en general, en regiones mal aireadas y pobres en oxígeno, o en las cuales la renovación del medio corrosivo es dificultosa. A menudo el ataque en resquicio se debe a la formación de pilas de aireación diferencial originadas como consecuencia de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas de la superficie metálica. La formación de productos sólidos de corrosión, dificulta aún más el acceso de oxígeno, contribuyendo a favorecer el fenómeno.

- **Corrosión intergranular.** Este ataque está localizado en los límites de grano del metal, se pierde así la cohesión entre granos y las características mecánicas iniciales empeoran. Esta forma de corrosión es característica en aleaciones que resultan interesantes a nivel industrial, como los aceros inoxidable.

- **Corrosión bajo tensión.** Aparece, sobre todo, en metales aleados sometidos a esfuerzos de tensión mecánica, bien sea aplicada directamente o residual, y en contacto con un medio agresivo. Surge con la aparición de grietas que avanzan perpendicularmente a la dirección de aplicación del esfuerzo. El desplazamiento de la grieta puede ser a través del grano (transgranular) o a lo largo del límite de grano (intergranular).

- **Corrosión-fatiga.** Se caracteriza por la aparición de grietas que pueden llevar a la rotura de material en periodos de tiempo relativamente cortos. Es un fenómeno de corrosión bajo tensión, pero en este caso la carga aplicada es cíclica.

1.1.2.2 CLASIFICACIÓN SEGÚN EL MECANISMO DE CORROSIÓN.

Los mecanismos por los que puede transcurrir el proceso de corrosión son básicamente dos: a través de oxidación directa (también llamada corrosión directa o corrosión seca), y mediante la intervención de una solución acuosa que genera la aparición sobre el metal de zonas con diferente comportamiento (también conocida como corrosión húmeda o corrosión electroquímica).

- Corrosión directa.

También se conoce como corrosión seca o corrosión a alta temperatura. Se da en ausencia de electrolito, y principalmente, cuando el material metálico trabaja a alta temperatura. A temperaturas normales también puede haber corrosión directa, pero el deterioro sería prácticamente despreciable. Este mecanismo es característico de metales expuestos a gases y vapores calientes, y consiste en la reacción química heterogénea directa entre la superficie metálica y un gas agresivo que generalmente es el O₂.

Desde el punto de vista morfológico, este fenómeno puede clasificarse como homogéneo o generalizado. Los productos de corrosión están formados generalmente por óxidos que se originan sobre la superficie metálica, de manera que si éstos no funden o volatilizan a la temperatura de operación del material, pueden actuar como una barrera entre el metal y el gas agresivo, dificultando el contacto entre ambos y, por consiguiente la reacción de corrosión.

- Corrosión electroquímica.

La corrosión se debe a la actuación de pilas electroquímicas sobre la superficie metálica, en las que el metal sufre disolución en las regiones anódicas. El proceso, por tanto, no afecta por igual a toda la superficie metálica, pues en las regiones catódicas no hay ataque.

La corrosión electroquímica se da cuando los materiales metálicos se hallan en contacto con medios de conductividad iónica, en particular con el agua, soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera y de los suelos. Por tanto, la condición para que se de este tipo de ataque es la presencia de moléculas de agua sobre la superficie del metal.

Al sumergir dos metales distintos en una solución conductora, se generará una corriente eléctrica a través del electrolito, debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos materiales. La superficie del metal con mayor tendencia a la disolución (zona anódica) es corroída, mientras que la superficie del metal con menor tendencia termodinámica a la disolución (zona catódica) permanece inmune al ataque. La circulación de electrones tiene lugar desde el ánodo hasta el cátodo a través del propio metal.

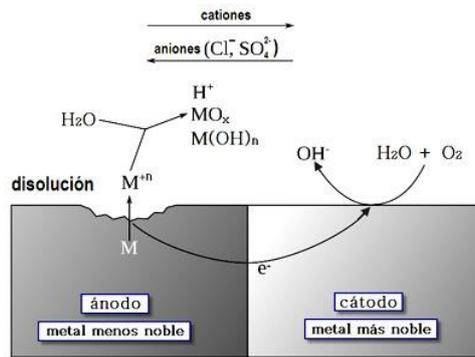
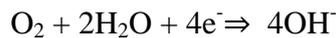


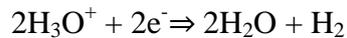
Imagen 1.1: Funcionamiento básico de una pila de corrosión.

Puede actuar como captador de electrones cualquier oxidante, pero en la mayoría de los casos actúa como tal el O_2 disuelto en el electrolito en medios neutros y alcalinos, o el H^+ en medio ácido.

En estos casos, las reacciones en el cátodo son:



o bien:



1.1.3 POTENCIAL E INTENSIDAD DE CORROSIÓN DE UN SISTEMA (E_{corr} , i_{corr}).

Se trata del potencial que alcanza un metal al que no se le aplica ninguna señal externa, es decir, está conectado a un circuito abierto. Este valor se denomina *potencial de corrosión de un sistema* E_{corr} , y se mide respecto a un electrodo de referencia (en nuestro caso Ag/AgCl).

El E_{corr} permanece estable cuando se alcanza el equilibrio entre las reacciones de oxidación y reducción entre el metal que se corroe y el electrolito, respectivamente. Como veremos más adelante, este potencial está relacionado con los fenómenos de regeneración y ruptura de la capa pasiva de un material metálico.

Al potencial de corrosión de un sistema (E_{corr}) le corresponde la *intensidad de corrosión* de dicho sistema. I_{corr} es el valor de corriente anódica o catódica que se obtiene al desplazar un sistema de su equilibrio solo algunos milivoltios, durante el proceso de polarización.

1.1.4 SERIE ELECTROQUÍMICA.

Al formarse un par galvánico, el material con menor potencial de reducción ejercerá de ánodo en la pila y, sobre él, se producirá el deterioro, mientras que el de mayor potencial quedará protegido. Por ello, es necesario conocer el potencial electroquímico para cada sistema.

Para ello, existen las series electroquímicas de potenciales normales, en las cuales se ordenan los distintos sistemas de equilibrio metal/catión según su tendencia a la reducción u oxidación, todos ellos referidos al sistema H^+ / H_2 a 1 atm y 25 °C.

Equilibrio	Escala normal de hidrógeno (V)
$Au \leftrightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+ 1,5
$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e^-$	+ 0,7991
$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+ 0,337
$H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$	0,000
$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	- 0,126
$Sn \leftrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	- 0,136
$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	- 0,250
$Cd \leftrightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	- 0,403
$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	- 0,440
$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	- 0,763
$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^-$	- 1,66
$Mg \leftrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	- 2,37

Imagen 1.2: Serie electroquímica.

1.1.5 SERIES GALVÁNICAS.

Sin embargo, en la práctica, son más utilizadas las denominadas series galvánicas, que permiten conocer el comportamiento anódico y catódico de los metales que forman un par galvánico y están situados en un medio agresivo determinado.

↑ Mayor actividad	Magnesio
	Aleaciones de magnesio
	Cinc
	Aluminio 52-SH
	Aluminio 4-S
	Aluminio 3-S
	Aluminio 2-S
	Aluminio 53-S-T
	Alclad
	Cadmio
↓ Mayor nobleza	Aluminio 17-S-T
	Aluminio 17-S-T
	Aluminio 24-S-T
	Acero dulce
	Hierro forjado
	Fundición
	Ni-resist
	Acero inoxidable 13% cromo, tipo 410 (activo)
	Soldadura 50-50 plomo-estaño
	Acero inoxidable 18-8, tipo 304 (activo)
Acero inoxidable 18-8,3% Mo, tipo 316 (activo)	
Plomo	
Estaño	
Metal Muntz	
Bronce al manganeso	
Bronce naval	
Niquel (activo)	
76% Ni-16% Cr-7% Fe (Inconel) (activo)	
Latón amarillo	
Bronce al silicio	
Cobre	
5% Zn-20% Ni-resto Cu (Ambrac)	
70% Cu-30% Ni	
88% Cu-3% Zn-10% Sn (composición bronce G)	
88% Cu-2% Zn-6,5% Sn-1,5% Pb (composición bronce M)	
Niquel (pasivo)	
76% Ni-16% Cr-7% Fe (Inconel) (pasivo)	
Acero inoxidable 18-8, tipo 304 (pasivo)	
Acero inoxidable 18-8,3% Mo, tipo 316 (pasivo)	

Imagen 1.3: Serie galvánica.

1.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN.

Se define polarización como la disminución de la diferencia de potencial entre electrodos, que aparece al cerrarse el circuito eléctrico del que forman parte. Dicha diferencia de potencial se produce debido a la variación de condiciones en la interfase metal-líquido, produciendo la variación de velocidades de las reacciones anódica y catódica.

La polarización puede producirse espontáneamente, o bien puede provocarse mediante la aplicación de una corriente externa. En este caso, se conoce como *curva de polarización* al registro de la variación de la intensidad o del potencial cuando se aplica, respectivamente, un potencial o intensidad creciente al electrodo.

El trazado de estas curvas de polarización es una práctica habitual y muy útil en los estudios de corrosión, ya que de ellas puede extraerse mucha información sobre los

procesos de corrosión. Según el signo de la corriente que se aplique, la curva puede ser anódica (en dirección de los potenciales nobles) o catódicas (en dirección de los potenciales más activos).

Para trazar estas gráficas, se usan los potencióstatos, unos aparatos basados en un circuito electrónico capaz de aplicar una tensión constante, que es independiente de la resistencia de la célula de medida y de los cambios introducidos en el electrodo de trabajo por la aplicación de dicha tensión. Las curvas que se pueden trazar con los potencióstatos se denominan *potenciodinámicas*.

Se distinguen tres tipos de mecanismos, según cual sea el fenómeno que causa la polarización [11].

a) Polarización de concentración o difusión.

Variación del potencial de un electrodo como consecuencia de los cambios de concentración en las inmediaciones de su superficie y motivados por el flujo de corriente, que altera la composición del electrolito.

b) Polarización de resistencia.

Se origina como consecuencia de cualquier caída de la resistencia alrededor del electrodo. Puede deberse a la formación de precipitados o películas sobre la superficie metálica, que dificulten el paso de corriente.

c) Polarización de activación.

Está relacionada con la energía de activación necesaria para que tenga lugar el intercambio de electrones a través de la interfase electrodo/electrolito.

1.2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA EN PROCESOS DE CORROSIÓN.

Si mediante un equipo adecuado se van imponiendo potenciales cada vez mayores a la probeta del material ensayado, partiendo del potencial de Nernst o de equilibrio; $Me \leftrightarrow Me^{n+} + ne$, el equilibrio se desplaza en el sentido de la oxidación, y comienza a registrarse una respuesta en intensidad.

En general, con el aumento de la densidad de corriente, y si no llega antes la pasivación se llega a un punto en el que el proceso anódico queda restringido por haberse alcanzado la máxima velocidad de difusión que permite a los cationes abandonar la superficie anódica.

El cambio de pendiente en la curva de polarización anódica se produce, por tanto, debido a la aparición de fenómenos de pasivación, o bien como consecuencia de haberse alcanzado la corriente correspondiente a la velocidad límite de difusión.

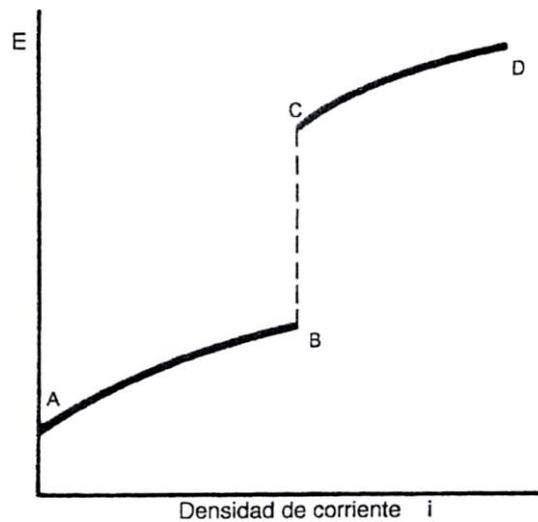
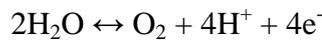


Imagen 1.4: Trazado característico de las curvas de polarización anódica correspondientes a fenómenos de corrosión.

A potenciales superiores, si se alcanza el potencial correspondiente a la oxidación del disolvente de acuerdo con el equilibrio:



, se observará nuevamente un paso de corriente, esta vez como consecuencia del intercambio de electrones correspondiente a dicho equilibrio.

1.2.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICA EN PROCESOS DE CORROSIÓN.

En general las curvas de polarización catódica, al igual que las de polarización anódica, muestran siempre la componente de polarización de activación y, en ocasiones, la de concentración y/o de resistencia, y, de nuevo, presentarán un trazado recto, al ser construidas semilogarítmicamente, en el caso que sólo se dé el primero de dichos factores.

En la curva de polarización catódica (Imagen 1.5) los cambios de pendiente no se deben a fenómenos de pasivación, pues éstos son habitualmente anódicos, de forma que los saltos se deben únicamente a que se ha alcanzado la corriente límite de difusión.

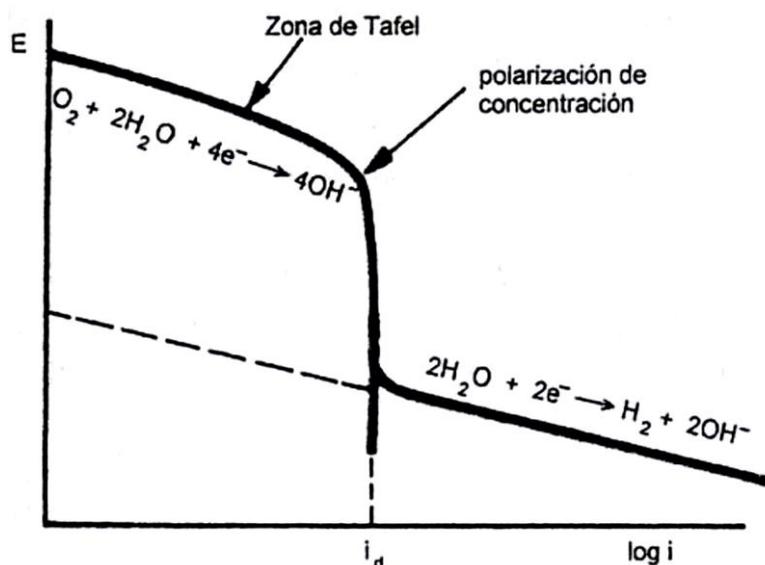
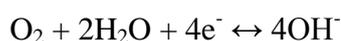


Imagen 1.5: Trazado general de la curva de polarización catódica para un material metálico en contacto con un medio aireado a pH neutro o alcalino.

Las reacciones catódicas más habituales son la reducción de O_2 en medios aireados a pH neutro o alcalino y la reducción de H^+ en fenómenos de corrosión en medio ácido cuando se trata de metales activos.

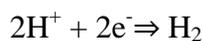
Reacción de reducción de oxígeno.

Constituye la reacción catódica típica de la corrosión metálica en medios acuosos en contacto con la atmósfera. La reacción global es:



Reacción de reducción de protones.

Constituye la reacción catódica principal en el caso de metales más activos que el hidrógeno en contacto con soluciones ácidas. En estas condiciones el metal puede disolverse de manera que las reacciones anódica y catódica se den en el sentido:



1.3 PASIVACIÓN Y METALES PASIVABLES.

Se conoce como *pasividad* a la propiedad que presentan algunos metales de permanecer inertes en condiciones ambientales en las que, según la Termodinámica, esperaríamos un deterioro por parte del material. Esta propiedad permite que metales muy activos y relativamente económicos, tales como el aluminio, cromo, titanio,

circonio, y otros, puedan ser utilizados en medios altamente corrosivos y se comporten como si fueran metales nobles.

El fenómeno de la pasivación puede ser consecuencia de:

- a) La formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor, pero compacta, adherente y de muy baja porosidad, que, prácticamente aísla al metal del medio agresivo. Éste es el caso más habitual.
- b) La presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, absorbidas sobre la superficie metálica. Este caso es menos común.

Por último, se considera que un metal es *pasivable* si al producirse un aumento en la concentración de un agente oxidante, la velocidad de corrosión es menor a la que tiene lugar con concentraciones de oxidante más bajas.

1.3.1 CARACTERÍSTICAS DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA EN MATERIALES METÁLICOS PASIVABLES.

Para distintos valores de potencial anódico impuestos a un metal pasivable mediante un potenciostato, registrando los datos de intensidad correspondientes, se obtiene generalmente una curva de polarización como la mostrada en la Imagen 1.6:

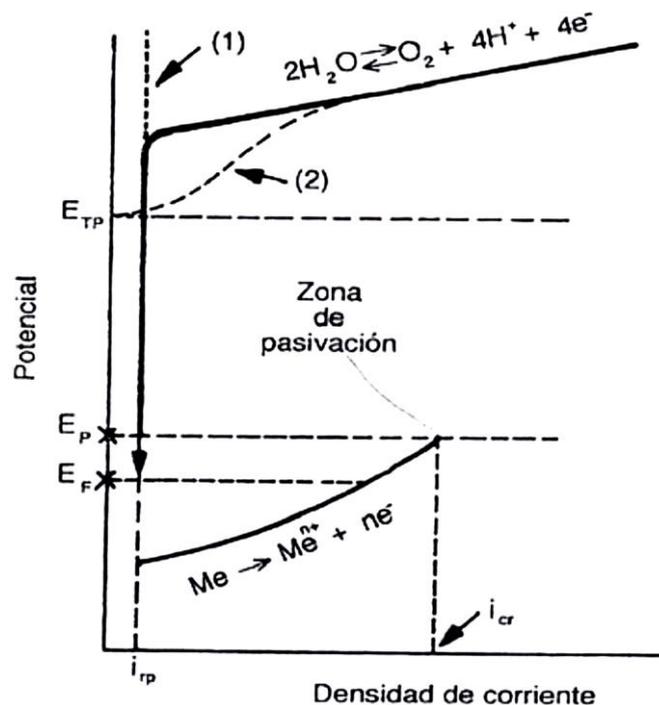


Imagen 1.6: Trazado habitual de la curva de polarización anódica característica cuando se obtiene sobre un material metálico pasivable.

Al imponer potenciales superiores al de Nernst para el equilibrio $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}$, los registros de intensidad aumentan a medida que aumenta el potencial. En el caso de un material pasivable, para un determinado valor de potencial, conocido como *potencial de pasivación* E_p , tiene lugar una caída considerable de la respuesta en intensidad hasta un valor que se conoce como densidad de *corriente residual de pasivación* i_{rp} . La disminución de la intensidad es debida a la aparición del fenómeno de *pasivación*. La corriente máxima registrada justo cuando el metal alcanza E_p , es conocida como *densidad de corriente crítica* i_{cr} . En la zona de pasivación la intensidad i_{rp} permanece constante y la película pasiva permanece estable.

Si se sigue aumentando el potencial y, siempre que la película pasiva sea conductora de electrones, en un momento dado se alcanzará el potencial de oxidación del agua, debido a que en la mayoría de situaciones el metal estará en contacto con ella. En este punto se empieza a registrar nuevamente un aumento en la respuesta en intensidad.

Sin embargo, puede suceder que la intensidad empiece a aumentar antes de llegar al potencial de oxidación del agua. Este fenómeno, conocido como *transpasivación*. Este fenómeno sucede cuando la capa pasiva está formada por productos oxidados poco solubles en el medio circundante, y por lo tanto es muy estable. A diferencia de la zona pasiva, en la zona transpasiva se alcanza un nivel de corrosión considerable.

Si tras completar el trazado de la curva de pasivación, se traza una curva de retorno imponiendo potenciales cada vez más bajos, al alcanzar el potencial de pasivación y superarlo no se produce un aumento brusco de intensidad como ocurre en la curva inicial. Solamente al llegar a un potencial muy cercano a E_p , se produce un aumento en el registro de intensidad. Este potencial de reactivación recibe el nombre de potencial de Flade, E_f , y es el punto de corte entre la curva inicial y la de retorno. Si el potencial de Flade presenta valores positivos, la capa pasiva será estable, mientras que los valores negativos implican poca estabilidad de dicha película.

El aumento de la concentración de determinados aniones agresivos, como el anión Cl^- , puede hacer que la curva de pasivación para un material cambie y, además de aumentar la corrosión generalizada, se pueden producir roturas locales de la película pasiva, lo que implica la aparición de picaduras. Para que se produzcan estos ataques localizados, el material debe operar por encima del valor conocido como potencial de picadura E_p^* .

1.3.2 EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR PICADURA EN FUNCIÓN DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN ANÓDICA.

Como se describía en el apartado anterior, algunos metales pasivables son susceptibles de sufrir corrosión por picadura en presencia de determinados iones. Para saber si un material puede presentar este tipo de ataque es necesario definir dos términos:

- a) *Potencial de ruptura*(E_r) o *potencial de nucleación de picaduras* (E_{np}): Constituye un límite, por encima de este potencial comenzarán a formarse las picaduras.
- b) *Potencial de protección* (E_{pr}) o *potencial de picadura* (E_p^*): Por debajo de este potencial se dan las condiciones óptimas para que se produzca la *repasivación*, es decir, el metal será capaz de regenerar la capa pasiva ante una posible ruptura localizada de la misma.

Si E_{pr} se sitúa por encima de E_{corr} , tendrá lugar el fenómeno de la repasivación y no se producirá ningún ataque. No se formarán nuevas picaduras, y las ya existentes dejarán de ser activas y no progresarán.

Por otro lado, si el material opera a un potencial E_{corr} comprendido entre E_r y E_{pr} (Ver Imagen 1.7), no se formarán nuevas picaduras, pero las ya existentes progresarán, es decir, seguirán aumentando.

Finalmente, si E_{corr} se encuentra por encima de E_r y E_{pr} , podrán formarse picaduras o progresar las presentes en la aleación, si es que existieran.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se puede concluir que para reducir el riesgo de corrosión por picadura o localizada, deberán seleccionarse los materiales con valores de E_r y E_{pr} lo más altos posible en relación con el E_{corr} .

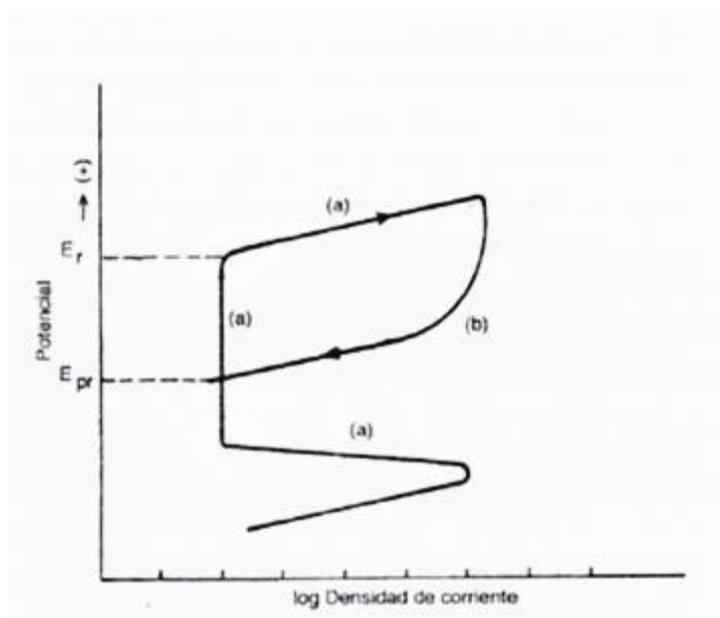


Imagen 1.7: Curva potenciodinámica para la determinación de E_r y E_{pr} .

1.4 PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN.

1.4.1 PROTECCIÓN ELECTROQUÍMICA.

Entre los muchos métodos de protección existentes, vamos a centrarnos en aquellos de base electroquímica. Estos consisten esencialmente en forzar en la superficie metálica un potencial para el cual sea despreciable la velocidad de corrosión o, al menos, se reduzca considerablemente. Por lo general, existen para cada tipo de corrosión, ya sea uniforme o localizada, unos márgenes de potencial entre los cuales es muy pequeña la probabilidad de que se presenten fenómenos de corrosión localizada. Los potenciales críticos que limitan estos márgenes pueden considerarse como potenciales de protección.

Los potenciales deseados se logran gracias a una corriente continua de polarización y, según el sentido en que se fuerza el desplazamiento del potencial natural de corrosión, hacia valores más negativos o más positivos, para entrar en las zonas de pasividad de los diagramas de Pourbaix, se distingue entre las zonas de protección catódica o anódica, respectivamente. La corriente que fluye se conoce por corriente de protección.

Origen electroquímico, en sentido estricto, también tienen los métodos que reducen la velocidad de corrosión (o i_{corr}) al modificar la interfase metal/medio, que cambiando la pendiente de las curvas de polarización o desplazándolas paralelamente hacia intensidades menores. Es el caso de los inhibidores de la corrosión.

También puede considerarse de origen electroquímico el método más fácil y directo de evitar la corrosión, “método El Dorado”, consistente en el uso de metales cuyo potencial estándar, E_0 , es superior al potencial al que comienza a producirse la reducción del oxígeno, de forma que no se produce corrosión, al no resultar termodinámicamente posible la realización del proceso catódico.

1.4.2 CLASIFICACIÓN MÉTODOS PROTECCIÓN ELECTROQUÍMICA.

Para llegar a una clasificación de los diferentes sistemas de protección, se puede considerar el caso más sencillo, en el que intervienen una fase reactiva, un medio agresivo y una interfase en la que tiene lugar la reacción. De acuerdo a esto, los métodos de protección se pueden clasificar de la siguiente manera [10]:

1.4.1.1 MEDIDAS QUE AFECTAN AL MATERIAL: SELECCIÓN DE MATERIALES.

El primer problema a considerar en protección es la correcta elección del material. A veces esto plantea conflictos entre distintas características del material, como son la resistencia a la corrosión, el precio o la resistencia mecánica. Aun en estos casos suelen interesar modificaciones del material metálico, que mantengan la velocidad de corrosión por debajo de ciertos límites. A este tipo de medidas pertenece la aleación de metales con otros más nobles, con adiciones pasivantes, con constituyentes catódicos activos para favorecer la pasivación, la adición de Mo a los inoxidable austeníticos para reforzar su resistencia al ataque por picaduras, etc.

1.4.1.2 MEDIDAS QUE AFECTAN AL MEDIO: MODIFICACIONES DEL MISMO.

Entre las medidas de protección que afectan al medio, la más empleada es la eliminación del agente agresivo. En algunos casos se puede reducir la corrosión disminuyendo la velocidad del fluido o aumentando la resistividad del medio. Naturalmente, la corrosión se reduce, salvo excepciones, al disminuir la temperatura del sistema, tanto si el medio es gas como si es líquido o sólido.

1.4.1.3 MEDIDAS QUE SEPARAN METAL Y MEDIO (FORMACIÓN DE NUEVAS INTERFASES).

Este método de protección incluye todo tipo de recubrimientos que aíslan, al menos en cierta extensión, el material metálico del medio agresivo. Como en muchos

casos el aislamiento no es perfecto, para asegurar la protección se combina ésta técnica con otras formas de protección.

1.4.1.4 MEDIDAS QUE MODIFICAN LA INTERFASE.

Entre los métodos de protección que modifican la interfase hay que citar los que influyen en las reacciones que tienen lugar en el límite de las fases que reaccionan entre sí. Tal es el caso de los procedimientos electroquímicos conocidos por protección catódica y anódica y el de los inhibidores de corrosión.

Se considerarán aparte las medidas que tienen como finalidad la formación de nuevas interfases con propiedades distintas, ya que en realidad cambian el sistema metal/medio agresivo, como es el caso de los recubrimientos metálicos, o de aquellos otros que evitan total o parcialmente el contacto entre los dos constituyentes del sistema, como sucede con los recubrimientos orgánicos o con las capas superficiales de conversión.

- **Protección catódica.**

Si se fuerza el potencial de toda la superficie metálica para que se desplace hasta un valor inferior a E_a , el valor que separa los campos de estabilidad del metal y de sus iones (productos de corrosión), toda la estructura actuará como cátodo y no se corroerá. Este es el fundamento de la protección catódica, quizá el método de protección más importante de los utilizados para evitar la corrosión de las estructuras enterradas o sumergidas en medios acuosos.

- **Protección anódica.**

Se basa en la capacidad de pasar a estado pasivo de los metales, forzando el desarrollo de películas sobre la superficie del material a proteger, para separarlo del medio agresivo, lo que se consigue haciendo pasar por él una corriente anódica suficiente para mantenerlo en la zona de pasividad. La densidad de corriente necesaria para producir la pasivación puede ser muy elevada, pero la necesaria para conservarla es mucho menor.

- **Inhibidores de corrosión.**

Un inhibidor de corrosión es una sustancia que se utiliza en pequeña proporción y, actuando sobre el metal o el medio agresivo, reduce la velocidad de corrosión, a través de la modificación de sus procesos parciales anódico o catódico, o de ambos, dificultando su desarrollo, bien por precipitación de compuestos insolubles sobre la superficie metálica, o por formación de capas pasivantes o absorbidas.

Este apartado se desarrollará más en profundidad a continuación.

1.5 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.

1.5.1 DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LOS INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.

Un inhibidor es una sustancia química que, añadida a un medio corrosivo en pequeñas concentraciones, disminuye la velocidad de corrosión del metal expuesto a dicho medio.

La eficiencia de un inhibidor, **P**, viene dada por la siguiente fórmula [12]:

$$P = \left(1 - \frac{W}{W_0}\right) \times 100$$

siendo **W₀** la velocidad de corrosión en ausencia de inhibidor, y **W** la velocidad de corrosión en el mismo medio con el inhibidor añadido.

Los inhibidores actúan sobre la interfase metal-medio, dificultando el desarrollo del proceso de corrosión. Los principales beneficios directos del uso de inhibidores pueden resumirse en los siguientes puntos [10]:

- Reducen sustancialmente las pérdidas por corrosión.
- En ocasiones, permiten la utilización de aleaciones más baratas.
- Aumentan la vida útil en servicio de las instalaciones y equipos.

La inhibición se descubrió al observar el efecto protector de ciertas sustancias naturales, pero más recientemente, al comprobar que varios grupos funcionales de la química orgánica poseían propiedades inhibidoras, se encontró una fuente inagotable de inhibidores potenciales. Otro aspecto distinto es que resulten rentables, tanto desde el punto de vista económico como del ecológico.

1.5.2 CLASIFICACIÓN.

El empleo de inhibidores puede hacerse prácticamente en cualquier proceso de corrosión, existiendo un amplio número de sustancias que pueden actuar como tal. Sin embargo, a efectos prácticos, deben presentar cierta rentabilidad y esto es algo que sólo un número limitado de ellos ha conseguido. Pese a ello, es una cantidad a tener en cuenta y conviene establecer una clasificación, que puede hacerse atendiendo a diversos factores.

La más clara y extendida es la que tiene en cuenta el mecanismo de acción de los inhibidores, que puede ser de varios tipos [10]:

- a) **Inhibidores de interfase.** El inhibidor forma una capa monomolecular por adsorción sobre la superficie del metal.
- b) **Inhibidores de membrana.** El recubrimiento de la superficie se desarrolla en espesor formando una capa polimolecular. Estos inhibidores producen capas de conversión superficial.
- c) **Inhibidores de capa difusa.** Se deposita una capa protectora sobre el metal, a partir de una reacción desarrollada a cierta distancia del electrodo, en la capa líquida de difusión.
- d) **Inhibidores pasivantes.** Son de tipo anódico y actúan formando una capa protectora de óxido sobre la superficie del metal o completando la ya existente de forma natural. Son de los más eficaces pero no queda asegurada la estabilidad de la pasivación, pudiéndose ocasionar picaduras.
- e) **Inhibidores neutralizadores.** Modifican el medio reduciendo su agresividad. Se utilizan en medios ácidos débiles, donde la reacción catódica principal es la reducción de protones.
- f) **Inhibidores captadores de oxígeno.** Se utilizan usualmente como complementos de una desaireación térmica o mecánica y en instalaciones de vapor. Su mecanismo de acción se reduce a una simple reacción química con el oxígeno, pasando éste a formar parte de un producto no corrosivo, o convirtiéndose en agua.

1.5.3 MÉTODOS DE ESTUDIO DE LOS INHIBIDORES.

El desarrollo de las técnicas instrumentales electroquímicas ha facilitado enormemente la determinación experimental de la eficacia de los inhibidores y supuesto una gran contribución al progreso de la investigación en el campo de la inhibición.

1.5.3.1 MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE EVALUACIÓN DE LOS INHIBIDORES.

Cualquiera que sea la forma de actuar de los inhibidores, lo que hacen todos es plantear impedimentos al libre funcionamiento de las pilas de corrosión. Dado que los fenómenos de corrosión electroquímica constan de procesos, catódico y anódico, el estudio de la acción del inhibidor puede llevarse a cabo separadamente en cada uno de los procesos parciales, comparando sus parámetros electroquímicos medidos en presencia y ausencia de inhibidor. Esto se consigue imponiendo a los electrodos un voltaje o corriente suficiente para apartarlos de su estado estacionario en condiciones de corrosión libre y acelerar uno u otro de los procesos parciales [10].

Entre los métodos los más utilizados actualmente figura el de la medida de la resistencia de polarización y el trazado de las rectas de Tafel. Naturalmente, son

aplicables, asimismo, los métodos no estacionarios de estudio de la corrosión, particularmente los espectros de impedancia electroquímica.

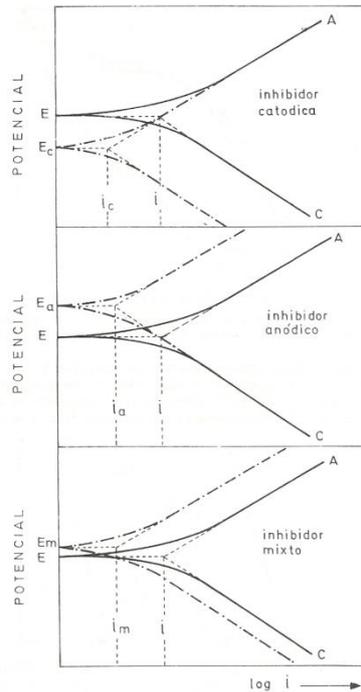


Imagen 1.8: Esquemas de las modificaciones introducidas en las curvas de polarización por los inhibidores anódicos, catódicos y mixtos. Las situaciones reales suelen ser más complejas, pues no sólo se desplazan paralelamente las curvas hacia menores intensidades, sino que también cambia frecuentemente, la pendiente de las mismas.

1.5.3.2 OTROS MÉTODOS DE EVALUACIÓN DE LOS INHIBIDORES.

Entre los demás métodos de evaluación de los inhibidores, podemos mencionar los siguientes:

- Métodos radioquímicos.
- Espectroscopía de infrarrojo y de ultravioleta.
- Espectroscopía de masa.
- Resonancia magnética nuclear.
- Elipsometría.
- Análisis termogravimétricos y de cromatografía gaseosa.
- Medida de la tensión superficial de las soluciones inhibidas.

1.5.4 LIMITACIONES DE USO.

Sólo se recurre a los inhibidores cuando resultan rentables, lo que limita, por lo general, su utilización a recintos gaseosos cerrados o a fluidos que se recirculan, pues, en atmósfera abierta, o en instalaciones por las que el fluido pasa sólo una vez, suelen

presentar costos prohibitivos. Debe garantizarse, además, que no existe incompatibilidad del inhibidor con el producto y que el empleo de aquél no introduce dificultades en el proceso técnico [10].

Una limitación común a la mayoría de los inhibidores orgánicos es su escasa eficacia para combatir el ataque debido al oxígeno disuelto en las soluciones acuosas, a menos que contengan grupos pasivantes. Otros efectos desfavorables de estos inhibidores tienen su origen en la naturaleza polar de los mismos, que proporciona una actividad superficial que en algunos casos genera espumas o emulsiones.

En ciertos casos, una sustancia puede inhibir el ataque de un metal y acelerar el de otro. Otras veces el inhibidor puede producir, por reacción con el sistema, algún producto dañino. La única forma de evitar estos problemas pasa por el perfecto conocimiento de todos los componentes metálicos del sistema y de las características del inhibidor, teniendo siempre presente que ninguno de ellos actúa como tal en todas las circunstancias (metal, medio y condiciones) en las que la corrosión pueda tener lugar. Muy al contrario, los inhibidores son específicos en cuanto al metal, al medio, a la temperatura y a la concentración.

Aparte de reducir la corrosión, en muchos casos prácticos es preciso controlar la proliferación de organismos vivos, que puedan impedir la inhibición. Estas situaciones obligan al uso de germicidas en muchos sistemas. El problema lo agrava el hecho de que algunos inhibidores sirven de nutrientes a estos microorganismos, que, posteriormente serán capaces de inhibir la eficacia del inhibidor.

Otra de las limitaciones de uso más importantes de los inhibidores son los posibles efectos sobre los organismos superiores, debiendo considerarse su toxicidad en todos aquellos procesos en que exista riesgo de inhalación o ingestión. Cuidados extremos requieren, bajo este aspecto de la toxicidad, las industrias transformadoras de alimentos y los sistemas de distribución de aguas potables.

1.5.5 APLICACIONES.

A nivel de grandes industrias o instalaciones, las aplicaciones más importantes de los inhibidores son los circuitos de refrigeración y la industria de petróleo.

En el caso de los circuitos de refrigeración, el coste de los inhibidores es elevado, de modo que resulta una solución no recomendable en el caso de sistemas de refrigeración de un solo paso. Sin embargo es una aplicación rentable para el caso de refrigeración con recirculación. En los sistemas cerrados las restricciones ecológicas no impiden recurrir al empleo de inhibidores tóxicos pero eficaces. Por esta razón, la industria del petróleo es la mayor consumidora de los inhibidores de corrosión, tanto en la extracción, como en el refinado, en la destilación o en el mantenimiento.

A continuación se citan algunos casos más concretos del uso de inhibidores: modificación de las aguas de alimentación de las calderas, circuitos de refrigeración cerrados, torres de enfriamiento, circuitos de máquinas de combustión interna, salmueras de sistemas cerrados de refrigeración, control de la corrosión en los sistemas de acondicionamiento de aire, sistemas de pintura, impregnación de papeles de embalaje, etc.

1.6 LÍQUIDOS IÓNICOS.

1.6.1 INTRODUCCIÓN.

Hasta el siglo XIX el único medio líquido en el que se soportaban las reacciones químicas era el acuoso y la solubilidad en dicho medio era la que determinaba las posibles transformaciones.

Más tarde, surgieron los disolventes orgánicos u otros disolventes como el amoniaco líquido, fluidos supercríticos o compuestos perfluorados.

Hasta hace poco tiempo el empleo de una fase líquida constituida únicamente por iones se había limitado a procesos de temperatura elevada basados en la fusión de óxidos o sales. Con el descubrimiento de los líquidos iónicos cuya temperatura de fusión es inferior a 100°C se dispone de una nueva familia de disolventes que ofrece un amplio abanico de propiedades y aplicaciones.

1.6.2 DEFINICIÓN.

El término líquido iónico se utiliza para designar a los compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (puede considerarse que su límite superior es del orden de los 100°C). Es habitual referirse a ellos de forma abreviada como LI.

1.6.3 COMPOSICIÓN.

Los diferentes líquidos iónicos están formados por un catión y un anión. La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, heterociclos nitrogenados, mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos.

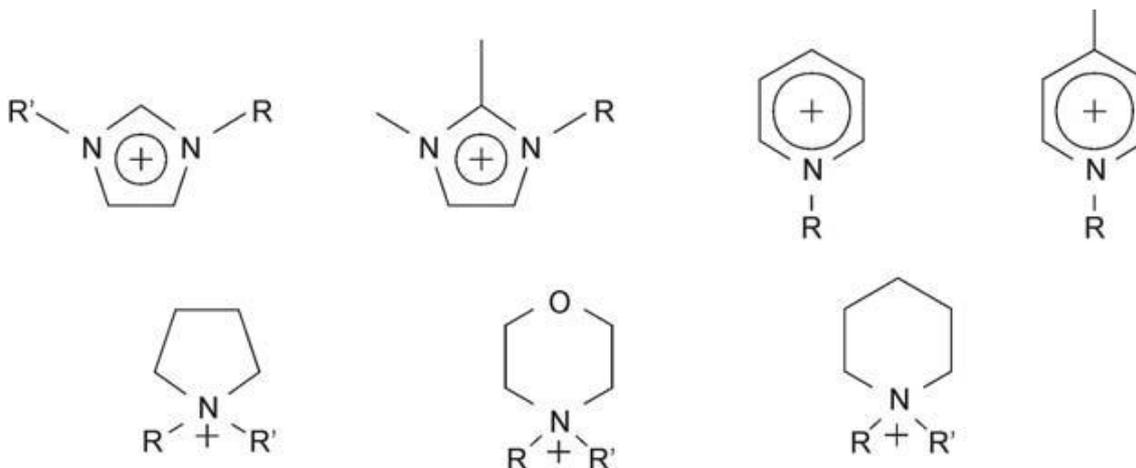


Imagen 1.9: Diferentes cationes que configuran los líquidos iónicos. R y R' son cadenas orgánicas lineales: etil, propil, butil, pentil, hexil, etc.

1.6.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS.

Desde el punto de vista de sus propiedades, y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, lo que hace realmente interesantes a los líquidos iónicos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas.

Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura se exponen a continuación:

- **Baja presión de vapor.** A diferencia de las sales fundidas, presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que tienen una presión de vapor muy baja. Esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles.

Además, permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis extracciones líquido-líquido, etc.

- **Amplio intervalo de estabilidad térmica.** Normalmente el límite superior de temperatura se encuentra entre 350 y 400°C dependiendo siempre de la naturaleza de los iones que conforman el líquido iónico.
- **Estabilidad química.** Son compuestos no inflamables y químicamente inertes.
- **Bajo punto de fusión.** Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos de ser de -100°C. Depende en gran medida del

tamaño de LI, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión. Mientras que un incremento en la simetría, supone un aumento del punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos. Respecto a la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización incrementan el punto de fusión.

- **Densidad superior a la del agua.** Los valores medidos hasta el momento varían entre $1,12 \text{ g/cm}^3$ y $2,24 \text{ g/cm}^3$.
- **Viscosidad elevada.** Superior a los disolventes moleculares, comprendida entre 10-500 cP.
- **Buenas propiedades electroquímicas.** Entre las que destacan su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad eléctrica.
- **pH variable.** Podemos encontrar LI ácidos, neutros o básicos.
- **Elevado poder de disolución.** Son considerados disolventes polares. Pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas, como organometálicas.

1.6.5 APLICACIONES.

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones como catalizadores tanto en síntesis orgánica como inorgánica, biocatálisis y polimerizaciones. Además, en la última década ha habido un creciente impulso en el uso de los LI como disolventes en la industria de proceso.

Así, su elevado poder solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha hecho posible su empleo como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales y en absorción de gases. En este contexto cabe destacar su empleo en la extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas, desulfuración de combustibles, extracciones líquido iónico/dióxido de carbono supercrítico y separación de gases.

Otros campos en los que han encontrado aplicación recientemente son los que se citan a continuación:

- Fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar.
- Agentes rompedores de azeótropos.
- Lubricantes.
- Electrolitos en la industria electroquímica.
- Membranas líquidas iónicas soportadas.
- Nuevos materiales en química analítica.
- Plastificantes.
- Dispersantes y tensoactivos.

1.6.6 USO COMO INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.

Los estudios sobre el uso de los LI como inhibidores de la corrosión del acero son todavía escasos, pues se trata de un tema de investigación relativamente reciente.

El uso de estos compuestos iónicos presenta varias ventajas frente a otros sistemas de protección y más concretamente, respecto a otros tipos de inhibidores, que muchas veces resultan muy costosos y perjudiciales tanto para el medio ambiente como para el ser humano. Por esta razón se han sintetizado algunos compuestos iónicos a partir de la polialquilpoliamina, derivados del ácido de amino-isobutírico, quinolinas, ácido carboxílico, aminas, anilinas, alquiltriazoles, bencilmidazoles, aminoamidas, imidazolines, benzotriazoles, triazoles, piridinas, entre otros.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS.

2. OBJETIVOS.

El objetivo del presente proyecto es el estudio del comportamiento que presenta el líquido iónico (LI06) como inhibidor de la corrosión, si es añadido a distintos medios (neutro, básico y ácido) y su efecto sobre el acero de uso común S355.

2.1. METALOGRAFÍA ÓPTICA.

Observar al microscopio la probeta, después de haber sido pulida y tratada, para poder distinguir las distintas fases presentes en esta aleación de Fe-C.

2.2. MEDIDA DE LA RUGOSIDAD.

Analizar el perfil de una de las muestras antes de su inmersión, para medir su rugosidad y observar posibles imperfecciones superficiales. Posteriormente se compararán los resultados obtenidos con las perfilometrías realizadas a las probetas tras el ensayo de inmersión.

2.3. ENSAYOS INMERSIÓN.

El ensayo de inmersión es un ensayo previo a las pruebas electroquímicas. Primero debemos asegurarnos de que el material seleccionado es el adecuado, y que sufre corrosión generalizada.

El metal es sumergido en distintos medios durante un periodo de tiempo considerable (14 días), simulando las condiciones de trabajo del acero cuando se usan líquidos iónicos como inhibidores de la corrosión. A través de este ensayo se puede evaluar la velocidad de corrosión a partir de la medida de la pérdida de masa de las probetas, para así extrapolar los resultados a diversos casos prácticos.

2.4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.

Los ensayos electroquímicos que se han llevado a cabo son: potencial en circuito abierto, resistencia a la polarización y potenciometría. El objetivo de estas pruebas radica en la evaluación de parámetros como la velocidad de corrosión. También

permiten obtener los valores de potencial de equilibrio, potencial de Flade, potencial de pasivación o potencial de transpasivación.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 3

**MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA
EXPERIMENTACIÓN.**

3. MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.

3.1. ACERO S355.

El acero ha sido suministrado en forma de barra cilíndrica de 25 mm de diámetro. En la siguiente tabla, podemos ver algunas de las características físicas y mecánicas comunes a todos los aceros [4]:

Módulo de Elasticidad (E)	210.000 N/mm ²
Módulo de Elasticidad Transversal (G)	81.000 N/mm ²
Coeficiente de Poisson (v)	0,3
Coeficiente de dilatación térmica (α)	1,2x10 ⁻⁵ (°C) ⁻¹
Densidad (ρ)	7.850 kg/m ³

Tabla 3.1: Características generales del acero.

Se ha realizado una espectroscopía de masa del metal que va a ser sometido a estudio para ver los elementos presentes en la aleación, y la proporción en la que se encuentran. En la siguiente tabla aparece la media aritmética de los resultados obtenidos para tres muestras del acero.

C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Al %	Cu %	Fe %
0,188	0,287	0,55	0,0065	0,027	0,164	0,151	0,037	0,033	0,274	98,2

Otros elementos presentes en la aleación en menor proporción:

Co %	Ti %	Nb %	V %	W %	Pb %	B %	Sn %
0,012	0,0061	0,0079	0,0054	<0,010	<0,0030	0,0020	0,013

Zn %	As %	Bi %	Ca %	Ce %	Zr %	La %
<0,0020	0,0093	<0,0020	0,0014	<0,0030	0,0046	0,0012

Según éste análisis podemos concluir que el acero escogido se corresponde con un S355. Se trata de un acero estructural no aleado laminado en caliente, diseñado para la construcción con unas determinadas exigencias. Concretamente, este acero presenta un valor mínimo de límite elástico para un espesor >16 mm y ≤40 mm de 355 N/mm² (MPa) y la temperatura de transición de rotura dúctil a frágil es de -20°C.

En la Tabla 3.2 se muestra la composición química del acero, recogida en la norma EN 10025-2:2006:

Elemento	Porcentaje (%)
C	≤ 0,23
Mn	≤ 1,70
Si	≤ 0,60
P	≤ 0,035
S	≤ 0,035
N	-
Cu	≤ 0,60

Tabla 3.2: Composición química del acero S355.

3.2. LÍQUIDO IÓNICO LI06.

El tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio, ha sido suministrado por el fabricante Solvionic. En lo sucesivo, utilizaremos la designación LI06 para referirnos a este líquido iónico.

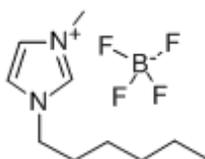


Imagen 3.1: Estructura molecular del LI06.

A continuación se indican algunas de sus principales propiedades físicas y químicas [14]:

- Sinónimo: 1-hexil-3-metil-1H-imidazol-3-iumtetrafluoroborato
- Fórmula molecular: $C_{10}H_{19}BF_4N_2$
- Masa molecular: 254,08 g
- Densidad: 1,1532 g/mL
- Pureza: 98%
- Punto de fusión: -82 °C
- Apariencia: Líquido viscoso de un color entre amarillo claro y naranja.



Imagen 3.2: Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio de *Solvionic*.

3.3. PREPARACIÓN DE ELECTROLITOS.

Se han empleado tres tipos distintos de electrolitos para la realización de los ensayos: medio neutro, básico y ácido. Para su preparación se han empleado las sustancias y materiales que se indican a continuación.

3.3.1 AGUA DESIONIZADA.

Se trata de un agua destilada y desmineralizada apta para laboratorio y uso industrial. Del fabricante *Labomar*. Presenta las siguientes características:

- Conductividad en origen: $<5\mu\text{S}/\text{cm}$
- pH: 6,5 – 7



Imagen 3.3: Agua desionizada *Labomar*.

3.3.2 CLORURO SÓDICO.

Para la preparación de los electrolitos el cloruro sódico utilizado ha sido *Sodium Chloride (RFE, USP, BP, Ph. Eur., JP) PRS-CODEX*, de la casa *Panreac*. Presenta las siguientes características físicas y químicas [8]:

Fórmula molecular	NaCl
Masa molecular	58,44 g
Aspecto	Polvo cristalino de color blanco
Solubilidad en agua	360 g/l (20°C)
Densidad	2,165 g/ml
Punto de fusión	801°C
Punto de ebullición	1413 °C

Tabla 3.3: Características físico-químicas del NaCl.



Imagen 3.4: Cloruro de sodio *Panreac*.

3.3.3 HIDRÓXIDO DE CALCIO.

El hidróxido de calcio empleado ha sido suministrado por la casa *Merck*, presenta las siguientes características:

Fórmula molecular	Ca(OH)_2
Masa molecular	74,093 g
Aspecto	Piedras de color blanco
Solubilidad en agua	1,65g/l (20°C)
Densidad	2,211 g/ml
Punto de fusión	580°C
Punto de ebullición	2850°C

Tabla 3.4: Características físico-químicas del Ca(OH)_2 .

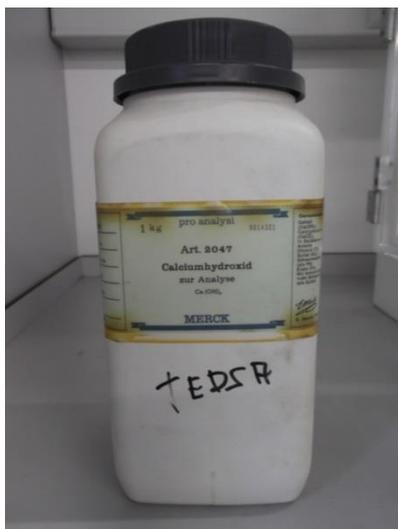


Imagen 3.5: Hidróxido de calcio *Merck*.

3.3.4 ÁCIDO CLORHÍDRICO.

Para la preparación de las disoluciones se ha utilizado un ácido clorhídrico con una pureza del 37% del fabricante *Panreac*, que presenta las siguientes características físicas y químicas:

Fórmula molecular	HCl
Masa molecular	36,46 g
Aspecto	Líquido transparente incoloro
Solubilidad en agua	Miscible
Densidad	1,19 g/ml
Punto de fusión	-35°C
Punto de ebullición	57°C

Tabla 3.5: Características físico-químicas del HCl.



Imagen 3.6: Ácido clorhídrico *Panreac*.

3.3.5 BALANZA ELECTRÓNICA.

Se ha utilizado una balanza electrónica de la marca *Sartorius*. Se trata de una balanza analítica, pues tiene una resolución $d = 0,1$ mg. Puede medir un peso máximo de 220 g.

Para una correcta medida, es preciso asegurarnos de que esté bien nivelada. Puede hacerse variando la altura de cada una de las patas, hasta que una burbuja situada en la parte izquierda del teclado, quede centrada dentro de la circunferencia interior.

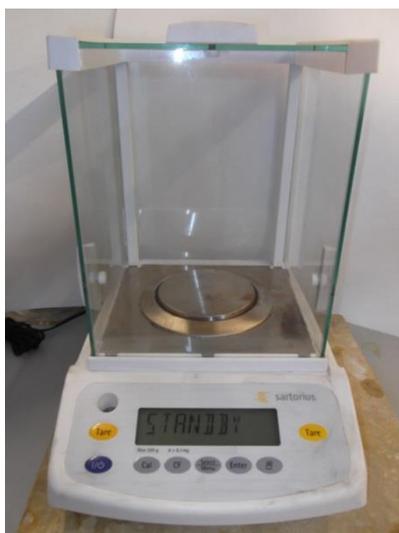


Imagen 3.7: Balanza electrónica *Sartorius*.

3.4. ELABORACIÓN DE PROBETAS.

3.4.1 CALIBRE DIGITAL.

Para la medición de la superficie que va a ser sometida a estudio (10x10 mm), se ha empleado un calibre digital o pie de rey. Este instrumento presenta un rango de medición de 0 a 150 mm y una graduación de 0,02 mm.



Imagen 3.8: Calibre digital o pie de rey.

3.4.2 EQUIPO DE CORTE.

El corte de los discos de acero, destinados tanto a los ensayos de inmersión como a la elaboración de las probetas, se ha realizado con una tronceadora radial de la casa *Buehler* modelo *Metaserv*. El disco empleado para ello es de carburo de silicio. Como vemos en la Imagen 3.9, el equipo incorpora una pantalla protectora.



Imagen 3.9: Equipo de corte *Buehler*, modelo *Metaserv*.

3.4.3 TALADRADORA.

Para la realización del orificio en el cual va roscada la varilla, se ha utilizado una taladradora de avance manual acoplada a un soporte de precisión que permite controlar la profundidad de los orificios a realizar.

3.4.4 MACHOS ROSCADOS.

El roscado de los orificios ha sido realizado con machos 352/M4X0.70 HSS para el caso de las probetas utilizadas en los ensayos electroquímicos, y con machos 352/M6X0.70 HSS para los discos usados en los ensayos de inmersión.

3.4.5 VARILLAS ROSCADAS.

Se han utilizado varillas roscadas de cobre que se ajustan en el orificio perforado en la probeta y que aseguran la continuidad eléctrica hasta la superficie a ensayar. Éstas a su vez se enroscan en otras barras de cobre con un orificio interior roscado. Se consigue así prolongar la longitud del electrodo de trabajo, permitiendo la sujeción de éste en la tapa que cubre el vaso, una vez que la probeta se encuentra semi-sumergida.



Imagen 3.10: Varillas roscadas de cobre.

3.4.6 RESINA (TECHNOVIT).

A la hora de hacer las probetas utilizadas en los ensayos, se han empastillado las muestras de acero con una resina denominada *Technovit 3040* de la marca *Kulzer*. El *Technovit* es una resina de dos componentes, polvo y líquido, con base metil metacrilato. Una vez realizada la mezcla, ésta alcanza un color amarillo intenso. El tiempo de endurecimiento oscila entre los 5 y 10 minutos.

La proporción en la que se tiene que realizar la mezcla debe estar entre los siguientes límites: 1:1 y 3:1 (polvo, líquido). En este estudio se ha tomado la relación 2:1.



Imagen 3.11: Resina *Technovit 3040* de *Kulzer*.

3.4.7 MOLDES DE SILICONA.

Las piezas de acero y la mezcla de resina *Technovit* se introducen en moldes de silicona, cabe destacar que este material favorece la extracción de la probeta una vez que ha endurecido el material, de modo que no es necesario el uso de pasta desmoldeadora. Para este ensayo hemos utilizado moldes de diferentes diámetros (Ver Imagen 3.12).



Imagen 3.12: Moldes de silicona de varios tamaños.

3.4.8 PAPELES DE DESBASTE.

Los papeles acoplados a la pulidora durante el desbaste de la probeta son de carburo de silicio, aptos para el pulido acero y suministrados de por la casa *Presi*. Se

han utilizado los siguientes números de tamaño grano: 80, 180, 240, 400, 600 y 1200, siguiendo este orden para cada una de las probetas.



Imagen 3.13: Papeles de desbaste de carburo de silicio para materiales féreos.

3.4.9 PULIDORA.

Para llevar a cabo el desbaste y pulido de la muestra de acero ya empastillada, se ha empleado una pulidora de la casa *Buehler*, modelo *Phoenix Beta* (Ver Imagen 3.14). Ésta operación se ha llevado a cabo de manera manual, seleccionando una velocidad de giro de entre 150 y 250 rpm. Durante todo el proceso se lubrica la zona de fricción con agua a temperatura ambiente.



Imagen 3.14: Pulidora *Buehler*, modelo *Phoenix Beta*.

3.4.10 DESECADOR Y GEL DE SÍLICE.

Se trata de un recipiente de vidrio cerrado, con una tapa de bordes esmerilados, que se engrasan con silicona, de forma que el cierre sea hermético. Contiene en su

interior gel de sílice que actúa como agente desecante para que la atmósfera interna se mantenga libre de humedad.

Se ha utilizado para la conservación de las probetas y otras piezas una vez cortadas, manteniéndolas en una atmósfera seca e impidiendo así su oxidación.



Imagen 3.15: Desecador de vidrio.

3.5. METALOGRAFÍA ÓPTICA.

3.5.1 NITAL 3% Y PICRAL 2%.

Estos dos reactivos se han utilizado para atacar la superficie pulida del acero. El propósito del ataque químico es hacer visibles las características estructurales del metal o aleación, de forma que puedan diferenciarse claramente las distintas partes de la microestructura.

El Nital utilizado está compuesto por disolución al 3% de ácido nítrico en alcohol (metanol o etanol). En aceros al carbono se utiliza para oscurecer la perlita y dar contraste entre colonias de perlita, para revelar fronteras de perlita y para diferenciar la ferrita de la martensita.

El Picral empleado no es más que una disolución al 2% de ácido pícrico en alcohol (metanol o etanol). Para aceros al carbono y de baja aleación, es tan bueno como el Nital para revelar los límites de grano de la ferrita.



Imagen 3.16: Reactivos Picral (2%) y Nital (3%).

3.5.2 ALÚMINA PREPULIDO Y PULIDO.

Se trata de una suspensión de abrasivo grueso para el proceso de prepulido, y de abrasivo fino para el pulido.

3.5.3 ETANOL.

El etanol empleado es el *Ethanol 96% v/v (USP, BP, Ph, Eur.) PRS-CODEX*, de la casa *Panreac*. También es conocido como alcohol etílico. Se emplea para rociar las probetas y acelerar su secado.

Presenta las siguientes propiedades físicas y químicas [8]:

Fórmula molecular	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$
Masa molecular	46,07 g
Aspecto	Líquido incoloro
Densidad	0,805 kg/l
Punto de fusión	-130°C
Punto de ebullición	78,3 °C
Punto de congelación	-114,1 °C

Tabla 3.6: Características físico-químicas del etanol.



Imagen 3.17: Etanol Panreac.

3.6. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.

3.6.1 POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO.

A la hora de realizar los ensayos electroquímicos se ha utilizado el equipo *VoltaLab 21/PGP201* de la casa comercial *Radiometer Analytical*. Éste impone a la probeta sometida a estudio, al que nos referimos como electrodo de trabajo, el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia por el que no circula corriente.

Los experimentos se realizan con un elemento sensor, que recibe el nombre de célula electroquímica, que utiliza un electrodo auxiliar para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hacer pasar una corriente entre los dos. Este electrodo auxiliar suele ser de platino, como sucede en este caso, o de otro material inerte, para no influir en el sistema estudiado metal/medio agresivo, reproducido en la célula electroquímica.

VoltaLab 21/PGP 201.

Este aparato nos permite realizar los ensayos electroquímicos de corrosión. Este equipo de análisis cuantitativo, automatiza y simplifica los análisis electroquímicos mediante calibraciones estándar o respecto a un elemento de referencia.

Se trata de un potencióstato/galvanostato, que puede ser utilizado como un instrumento independiente si se programa desde su panel frontal. A través de este modo manual, puede seleccionarse una velocidad de barrido de hasta 2,5 V/s. Por el contrario, si se utiliza el software *VoltaMaster 4*, la velocidad de barrido máxima es de 10 mV/s).

Características principales:

Voltaje máximo	± 20 V
Corriente máxima	± 1 A
Voltaje máximo de polarización	± 4 V
Precisión de corriente	0,1 nA

Precisión de voltaje	1 mV
Periodo mínimo de medición	1 s
Máxima velocidad de barrido	10 mV/s

Tabla 3.7: Características principales del potencióstato/galvanostato *Voltalab 21/PGP 201*.

Los datos obtenidos a partir de los experimentos son procesados por el software VoltaMaster 4, el cual muestra los resultados de forma gráfica, así como los valores tabulados de los puntos representados en los gráficos.



Imagen 3.18: *Voltalab 21/PGP 201*.

3.6.2 ELECTRODO DE REFERENCIA Ag/AgCl.

El potencial del electrodo que se desea medir (electrodo de trabajo) se deduce de su comparación con electrodo de referencia Ag/AgCl, pues se conoce su potencial que se mantiene fijo respecto al de hidrógeno.

En este caso se ha utilizado un electrodo de Ag/AgCl, modelo 5240 del fabricante *Crison*. Presenta las siguientes características:

- Longitud del cuerpo: 120 mm.
- Diámetro: 12 mm.
- Rango de temperatura: 0°C – 100°C.
- Elemento de referencia: Cristales de Ag/AgCl encapsulados.
- Diafragma: Cerámico.
- Electrolito: KCl saturado, casa CRISOLYT.
- Material del cuerpo: Vidrio.
- Conector: S7.



Imagen 3.19: Electrodo de referencia Ag/AgCl *Crison*.

3.6.3 CONTRAELECTRODO DE PLATINO.

El contraelectrodo, también conocido como electrodo auxiliar, cierra el circuito formado en la celda electroquímica. En este caso se ha utilizado un electrodo de platino. Al tratarse de un material inerte actúa como cátodo, pues no sufre corrosión.



Imagen 3.20: Contraelectrodo o electrodo auxiliar de platino.

3.6.4 MEDIDOR DE pH.

Se ha utilizado un medidor de pH de la marca *Eutech*, modelo *CyberScan pH600*. Su avanzada tecnología permite realizar una comunicación inalámbrica, se pueden enviar los datos del medidor al PC con sólo pulsar un botón.

Características:

Rango de pH	0 a 14
Resolución y precisión (± 1 LSD)	0.1/ 0.01 y ± 0.01 pH
Rango voltaje	± 2000 mV
Resolución y precisión (± 1 LSD)	0.1 mV y ± 0.2 mV
Rango de temperaturas	-10.0 a 110.0 °C
Resolución y precisión	0.1 °C
Compensación de temperatura	Automático / Manual (0 a 100 °C)
Número de puntos de calibración	Hasta 6 puntos
Energía	Baterías 4 'AAA' x 1.4V o adaptador de corriente 9VDC

Tabla 3.8: Características generales medidor de pH.



Imagen 3.21: Medidor de pH *Eutech*, modelo *CyberScan pH 600*.

3.6.5 MEDIDOR DE LA CONDUCTIVIDAD.

Este aparato de *Eutech* permite realizar lecturas, selección de células y límites de alarma, y calibración de todos los datos en una pantalla. El *CyberScan COND serie 600* incorpora tecnología avanzada de comunicación inalámbrica, y acepta y detecta automáticamente 2 células y 4 sondas de conductividad, que permite la medición desde agua ultra pura hasta el agua de mar.

Rango de conductividad	≤ 200 mS
Resolución y precisión ($\pm 1\% + 1$ LSD)	0,01 μ S/cm / 0,1 μ S/cm / 0,001 mS/cm / 0,01mS/cm / 0,1mS/cm
Resolución y precisión ($\pm 1\% + 1$ LSD)	0,01ppm / 0,1ppm / 0,001ppt / 0,01ppt / 0,1ppt
Rango de temperaturas	-10.0 a 110.0 °C
Resolución y precisión	0.1 °C
Compensación de temperatura	Automático / Manual (0 a 100 °C)
Número de puntos de calibración	4 Automático 5 Manual
Energía	Baterías 4 'AAA' x 1.4V o adaptador de corriente 9VDC

Tabla 3.9: Características generales medidor de conductividad.



Imagen 3.22: Medidor de conductividad Eutech, modelo CyberScan COND serie 600.

3.7. ENSAYOS DE INMERSIÓN.

3.7.1 VARILLAS ROSCADAS Y TUERCAS DE TEFLÓN.

Para la sujeción de las probetas en los ensayos de inmersión se ha recurrido a unas varillas cilíndricas roscadas de teflón, de 5,8 mm de diámetro (Ver Imagen 3.23). Se han utilizado también unas tuercas del mismo material, para poder situar las probetas a dos alturas diferentes dentro del electrolito.

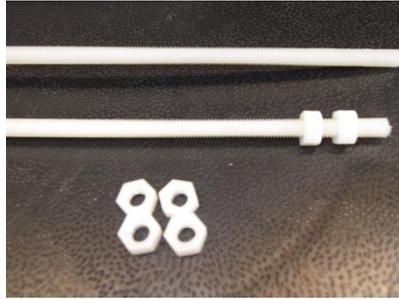


Imagen 3.23: Varillas y tuercas de teflón.

3.7.2 DISOLUCIÓN LIMPIEZA DEL ÓXIDO.

Se ha preparado de acuerdo a la norma ASTM G1-03 [5]. Se trata de una disolución de limpieza de los productos de corrosión. La norma nos indica varias disoluciones adecuadas para la limpieza de hierro y acero, hemos escogido la siguiente:

MATERIAL	COMPOSICIÓN	TIEMPO APLICACIÓN	TEMPERATURA
Hierro y acero	<ul style="list-style-type: none"> – 1000 mL HCl (1,19 kg/l) – 20 g Sb₂O₃ – 50 g SnCl₂ 	1-25 min	20-25 °C

Tabla 3.10: Características disolución de limpieza para aceros según norma ASTM G1-03.

3.8. INSPECCIÓN DE LAS PROBETAS.

3.8.1 MEDIDA DE LA RUGOSIDAD/RUGOSÍMETRO.

Para obtener la topografía de la superficie de las probetas se ha utilizado el perfilómetro de no contacto confocal *TalySurf CLI 500* de *Ametek*. Esto significa que el indicador mide la altitud de los puntos uno a uno. La probeta estudiada se mueve en una bandeja móvil con el fin de explorar por completo la zona de medida.

Normalmente, el sistema está concebido para la medición sin contacto con una lente óptica confocal con un único punto del sensor.

El rugosímetro lleva asociado un software que permite la configuración y ejecución de las funciones que se pueden llevar a cabo con el equipo. Además, también incorpora otro software, *TalyMap Gold 5.0*, con el que se pueden tratar los datos (numéricos y gráficos) obtenidos.

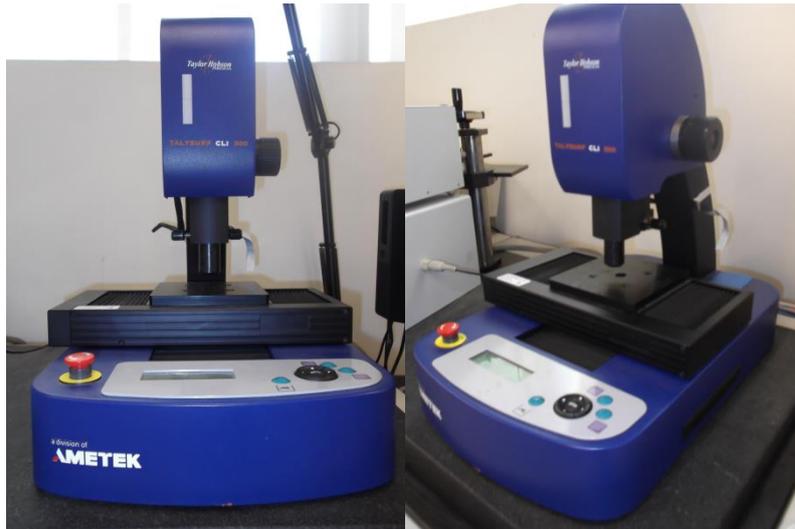


Imagen 3.24: Rugosímetro *TalySurf CLI 500* de *Ametek*.

3.8.2 MICROSCOPIO ÓPTICO.

El estudio y valoración de los ensayos de inmersión realizados, se ha llevado a cabo con un microscopio óptico marca *Nikon* con cabeza binocular. Se han utilizado los objetivos 4x, 10x, 20x, 40x, 60x. También se ha utilizado para la inspección de las probetas utilizadas en los ensayos electroquímicos, en busca de posibles picaduras.



Imagen 3.25: Microscopio óptico *Nikon*.

3.8.3 LUPA.

La lupa *Leica MS5* permite observar las probetas con menos aumentos que con el microscopio óptico. Se ha utilizado para examinar aquellos electrodos de trabajo de los que se sospecha que puedan presentar picaduras. Se han utilizado los objetivos 0,36x, 1x, 1,6x, 2,5x, 4x.



Imagen 3.26: Lupa *Leica MS5*.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

4.1. METALOGRAFÍA ÓPTICA.

4.1.1 CORTE.

Se corta con una tronzadora radial, un disco de acero de unos 8 mm de espesor. Solo se realizará la metalografía óptica a una de las caras, por lo tanto, solo se pulirá y tratará dicha cara.

4.1.2 DESBASTE Y PULIDO.

Para el desbaste se emplean una serie de discos con un adhesivo de papel de lija (serie 80, 180, 240, 400, 600, 1200, 2500). Cada vez que se cambia el disco hay que lavar la probeta. En cada papel se lija en una sola dirección y con la probeta girada 90° respecto a la posición que tenía en el papel anterior. Tras desbastar se observa el estado de la superficie metálica al microscopio (superficie rayada).

A continuación, se lleva a cabo la operación de pulido. Ésta se realiza en la pulidora empleando dos suspensiones de abrasivo (alúmina gruesa para pre-pulido y alúmina fina para pulido final). Durante el pulido, se hará girar la probeta en sentido contrario al del giro del disco de la pulidora. Con cada suspensión se trabaja aproximadamente 3 minutos. Después de pulir se observa la probeta al microscopio (superficie blanca que refleja perfectamente la luz y libre de rayas).

4.1.3 ATAQUE.

Se pasa un algodón impregnado en NITAL 5% o PICRAL 2% sobre la superficie pulida. En el momento que ésta se pone mate, se lava la superficie con agua desionizada, se rocía con etanol y se seca con la pistola de aire.

4.1.4 OBSERVACIÓN AL MICROSCOPIO.

Con pocos aumentos se observan granos claros (constituyente ferrita) y oscuros (constituyente perlita). Con más aumentos, se observan los granos claros de fase ferrita

y en los oscuros se distingue la fase cementita¹ (láminas oscuras) sobre un fondo blanco de fase ferrita.

4.2. MEDIDA DE LA RUGOSIDAD.

El proceso de escaneo se realizará con el programa TalySurf CLI 500, éstos son los pasos seguidos para ello:

1. Encendemos el equipo (rugosímetro) y abrimos el software asociado a este.
2. Cogemos una de las probetas y la colocamos en la bancada del equipo.
3. Calibramos el perfilómetro.
4. Colocamos la probeta.
5. Seleccionamos la superficie a analizar, en este caso hemos elegido un área de 4x4 mm.
6. Ponemos en marcha el programa.
7. Una vez finalizamos el escaneo, se genera un archivo en el que podemos observar el aspecto de la superficie examinada.
8. A continuación estudiamos la rugosidad de la muestra con el programa TalyMap Gold 5.0.

Como resultado de este procedimiento se obtienen una serie de imágenes topográficas de la superficie analizada y del perfil de rugosidad horizontal. También se obtienen los valores correspondientes a los siguientes parámetros:

Parámetros de altura	NORMA ISO 25178	Sa (µm)
Parámetros de amplitud	NORMA EUR 15178N	St (µm)
Parámetros de amplitud	NORMA ISO 4287	Ra (µm) Rt(µm)

Tabla 4.1: Parámetros de altura y amplitud que se pueden obtener con *TalyMap Gold 5.0*.

4.3. ENSAYOS DE INMERSIÓN.

El objetivo principal de estos ensayos es analizar, de manera cualitativa, si se produce corrosión localizada (fundamentalmente picaduras) en el metal tanto en presencia de líquidos iónicos como en su ausencia, y sin la aplicación de ningún tipo de potencial externo. Y de manera cuantitativa, el objetivo es determinar la pérdida de masa producida durante el experimento. La duración de todos los ensayos de inmersión es de 14 días.

¹Cementita = Ferrita + Perlita.

En primer lugar se han realizado ensayos de inmersión en medios ácido, neutro y básico, sin uso de líquido iónico. Se han sumergido dos probetas en cada medio.

Posteriormente, se han realizado dos nuevos ensayos de inmersión, en pH neutro y básico, usando el líquido iónico LI06.

Los ensayos de inmersión con el uso de inhibidor se realizan después de haber llevado a cabo los ensayos electroquímicos, pues se hacen empleando la concentración (en ppm) que mejor resultado ha dado, es decir, la que más inhibe la corrosión.

MEDIO	ACERO	LÍQUIDO IÓNICO	CONCENTRACIÓN LÍQUIDO IÓNICO (g/l)
Neutro (pH=6,57)	S355	LI06	0,4
Básico (pH=11,86)			0,4

Tabla 4.2: Concentraciones de LI06 empleadas en los ensayos de inmersión con líquido iónico.

4.2.1 ELABORACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.

4.2.1.1 CORTE.

Preparamos las probetas cortando discos de 8 mm de espesor, a partir del redondo macizo de acero S355 original, de 25 mm de diámetro.

4.2.1.2 TALADRADO.

Realizamos un orificio transversal centrado en cada una de las muestras. El agujero será de 6 mm de diámetro. Se ha utilizado una taladradora industrial acoplada a un soporte vertical.

4.2.1.3 PULIDO.

A continuación, desbastamos las muestras en la pulidora, utilizando discos con los siguientes tamaños de grano: 80, 180, 240, 400, 600 y 1200. Limpiamos con jabón poco concentrado y aclaramos con agua. Después, rociamos con etanol y secamos con la pistola de aire comprimido y con el secador de aire caliente.

4.2.1.4 SECADO Y PESADO.

Para eliminar posibles restos de humedad, introducimos las probetas en un horno a unos 60° durante 10 minutos. Finalmente, pesamos cada una de las probetas en una balanza electrónica.



Imagen 4.1: Aspecto final de las muestras tras el proceso de desbastado.

4.2.2 REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS DE INMERSIÓN.

4.2.2.1 PREPARACIÓN DE LOS ELECTROLITOS.

La preparación de los electrolitos para los ensayos de inmersión se ha hecho de acuerdo a la norma ASTM G31-72 [7].

MEDIO NEUTRO

- Tenemos que preparar una disolución 1M de NaCl. Sabiendo que la masa molecular del NaCl es 58,44 (g/mol) y que tenemos que preparar 500ml de disolución, deberemos tomar 29,22 g de NaCl. Pesamos el soluto en un vaso de precipitados de 600 ml, añadimos agua destilada hasta llegar a los 500 ml y mezclamos bien.

MEDIO BÁSICO

- Para este ensayo preparamos una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para esto debemos saber que la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua es de 1,2 g/l. Como la muestra que vamos a preparar es de 500ml, pesamos en un recipiente de vidrio 0,6 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- Igual que se procede para el medio neutro, se han pesado 29,22 g de NaCl. Se introducen en un vaso de precipitados de 600 ml y se añade agua destilada hasta un valor inferior a los 500 ml.

- Posteriormente se añaden los 0,6 g de Ca(OH)₂, y después, se completa con agua destilada hasta los 500 ml. Finalmente, se agita la mezcla con un agitador de vidrio.
- Si la disolución está sobresaturada, no importa, ya que si en algún momento el nivel de pH tiende a bajar, el exceso de Ca(OH)₂ se disolverá y estabilizará el pH.

MEDIO ÁCIDO

- Debemos preparar 500 ml de disolución 1M de HCl. Sabemos que la masa molecular del HCl es 36,46 (g/mol) y que ésta está al 37 %.
- Cálculos:

$$M_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ l disol} \cdot \frac{36,46 \text{ g}}{\text{l}} \cdot \frac{100 \text{ g disol}}{37 \text{ g HCl}} = 49,27 \text{ g}$$

- Colocamos un vaso de precipitados en la balanza electrónica y taramos. A continuación vamos añadiendo disolución de HCl hasta que la balanza marque 49,27 g.
- Por último añadimos agua destilada hasta alcanzar los 500 ml.

4.2.2.2 MEDIDA pH Y CONDUCTIVIDAD.

Se mide el pH y la conductividad eléctrica de cada uno de los electrolitos, utilizando los dispositivos de medida de pH y de conductividad descritos en el capítulo 3. Los resultados de esta medición se muestran en las Tablas 5.1 y 5.4.

4.2.2.3 MEDIDA TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA.

Se mide la temperatura y la humedad relativa del ambiente de trabajo, donde las probetas van a permanecer sumergidas durante 14 días. Es recomendable llevar un seguimiento de estos parámetros para asegurar que las condiciones de los ensayos se mantienen lo más constantes posibles.

4.2.2.4 MONTAJE.

Sumergimos 2 probetas en cada disolución. Ponemos tres tuercas de teflón al final de cada espárrago, para evitar el contacto de las probetas con el fondo del vaso, y otra tuerca debajo de la probeta situada en la parte superior.

4.2.2.5 EXTRACCIÓN Y LIMPIEZA.

Una vez transcurrido el tiempo correspondiente a la duración del ensayo, extraemos las probetas de las disoluciones. Sumergimos cada una de las probetas en una disolución de limpieza, durante unos 5 minutos, para eliminar todo el óxido generado sobre el material. Retiramos las probetas utilizando unas pinzas metálicas y guantes. Aclaremos con agua destilada, secamos con una pistola de aire.

Antes de observar las probetas con el microscopio óptico o con la lupa, éstas pueden introducirse en un baño de ultrasonidos durante unos 20 minutos. Se eliminaría así cualquier impureza o partícula adherida al metal, que pueda dificultar la obtención de imágenes nítidas o que pueda ser confundida con una picadura en el acero.

4.2.2.6 SECADO Y PESADO.

Introducimos las probetas en un horno a unos 60° para eliminar la humedad, durante 10 minutos. Volvemos a pesar cada muestra, utilizando una balanza electrónica.

4.4. ENSAYOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.

El procedimiento seguido a la hora de la realización de los ensayos electroquímicos puede resumirse en las fases que se enumeran a continuación:

- ✚ Corte.
- ✚ Taladrado.
- ✚ Roscado de la varilla de cobre.
- ✚ Empastillado.
- ✚ Pulido.
- ✚ Medida de la resistividad de las probetas.
- ✚ Preparación electrolito.
- ✚ Medida pH y conductividad eléctrica.
- ✚ Montaje de la celda electroquímica.
- ✚ Conexión al potenciostato/galvanostato.
- ✚ Obtención y procesamiento de datos.

4.3.1 ELABORACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.

4.3.1.1 CORTE.

En primer lugar cortamos las piezas de forma cúbica de dimensiones 10x10x10 mm, a partir de una barra de acero S355 de sección circular, y de 25 mm de diámetro. Se ha utilizado el equipo de corte descrito anteriormente.

4.3.1.2 TALADRADO Y ENSAMBLAJE.

Una vez cortadas las piezas de acero, realizamos un orificio de 3,5 mm en una de las caras, mediante el uso de una taladradora de avance manual y un soporte vertical. La profundidad del orificio debe ser equivalente a la de 2 o 3 hilos de rosca. Posteriormente, al orificio se le realiza una rosca con los machos roscados descritos en el apartado de materiales. Garantizamos así el ensamblaje de la varilla roscada de cobre de 3,5 mm de diámetro, así como la conductividad eléctrica de la probeta.

4.3.1.3 EMPASTILLADO.

Colocamos una funda de material termoplástico alrededor de la varilla de cobre. A continuación le aplicamos calor, de forma que el plástico queda adherido a la varilla, a modo de recubrimiento. De esta forma evitaremos el contacto del agua y otros agentes con el acero, lo que podría alterar los resultados de los ensayos.

Podemos observar en la Imagen 4.2, que se ha dejado al descubierto la parte superior de la varilla, a fin de posibilitar el contacto posterior de la probeta con el potencióstato, a través de otra varilla de cobre con un orificio interior roscado.

El siguiente paso consiste en introducir la probeta en el interior de un molde cilíndrico de silicona. Se debe situar lo más centrada posible. Es necesario mencionar que el hecho de que los moldes sean de silicona facilita el posterior desmoldeado de las probetas.

A continuación, se rellena el molde con la mezcla de líquido y polvo endurecedor de la marca Technovit, que tendrá una consistencia viscosa. Se deja a temperatura ambiente hasta que solidifique, el tiempo estimado para ello es de unos 10 minutos.

Las distintas etapas descritas hasta el momento quedan reflejadas en la Imagen 4.2:

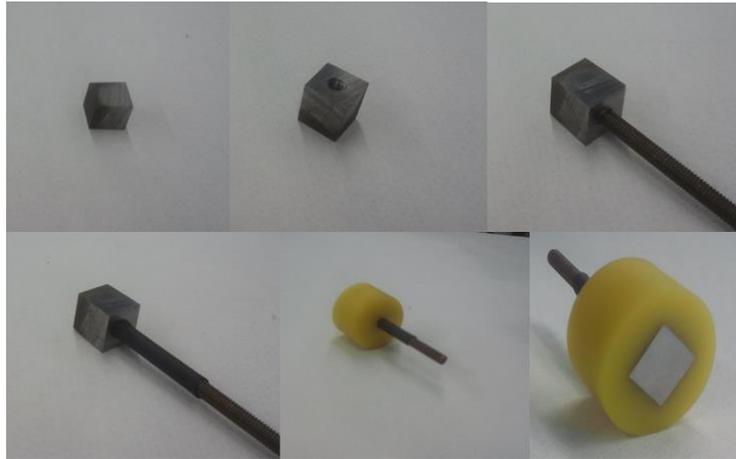


Imagen 4.2: Etapas seguidas en el procedimiento de elaboración de las probetas.

4.3.1.4 PULIDO.

Cuando la probeta ya ha solidificado, se procede al pulido de la superficie que ha quedado al descubierto, es decir, la que va a estar en contacto con el electrolito. Para ello se utiliza la pulidora descrita anteriormente, con discos de carburo de silicio para aceros, siguiendo la siguiente serie de tamaños de grano: 80, 180, 240, 400, 600 y 1200.

Cada vez que se cambia de un disco al siguiente, con diferente tamaño de grano, se procede a la limpieza de la probeta con agua, para eliminar cualquier impureza o restos de grano del último disco utilizado.

Finalizado todo este proceso, se lleva a cabo la limpieza final de la probeta. Primero, con jabón rebajado con agua, y aclaramos con agua destilada. A continuación, rociamos la probeta con etanol y secamos con una pistola de aire frío comprimido. También podemos utilizar un secador de aire caliente, para asegurar que todo resto de humedad sea eliminado.

4.3.1.5 CELDA ELECTROQUÍMICA.

Una celda electroquímica es un dispositivo experimental a través del que se produce una reacción química al suministrar una energía eléctrica al sistema.

La celda electroquímica en la cual se han realizado los ensayos electroquímicos de esta investigación está compuesta de los siguientes componentes o elementos:

- **Vaso de precipitado:** Es el recipiente que contienen el electrolito y el resto de los elementos. Tiene una capacidad de 300 ml.
- **Tapa de plástico:** Tiene geometría circular, de un tamaño aproximado al diámetro del vaso. Presenta cuatro orificios de distintos tamaños, en los que se

introducen el electrodo de referencia, el de trabajo y el contraelectrodo. Es importante que se mantenga la misma disposición de estos tres elementos durante todos los ensayos que se lleven a cabo.

- **Electrodo de referencia:** Se trata de un electrodo de Ag/AgCl que ya ha sido descrito en el capítulo 3.
- **Electrodo de trabajo:** Es el electrodo que va ser sometido a estudio. En este caso es la probeta de acero que hemos detallado anteriormente.
- **Contraelectrodo de platino:** Electrodo fabricado en platino como se ha descrito previamente. Es importante que al finalizar cada ensayo, y antes de volver a ser utilizado, el contraelectrodo se limpie para eliminar cualquier resto de productos de corrosión que puedan haberse quedado adheridos al platino. Se utiliza para ello un soplete, con el que se calienta el metal hasta que este alcanza la incandescencia.
- **Electrolito:** Es el medio acuoso en el que se llevan a cabo los ensayos y donde tienen lugar las reacciones electroquímicas. Los electrolitos se han preparado con agua desionizada, a la que se han añadido los diferentes compuestos en las proporciones adecuadas, para los pH fijados. Para los ensayos electroquímicos con líquido iónico, el LI06 se ha añadido en varias concentraciones, que se detallarán más adelante.

La preparación de los electrolitos para los ensayos electroquímicos se describe a continuación:

MEDIO NEUTRO

- Tenemos que preparar una disolución 1M de NaCl. Sabiendo que la masa molecular del NaCl es 58,44 (g/mol) y que tenemos que preparar 250 ml de disolución, deberemos medir 14,61 g de NaCl. Pesamos el soluto en un vaso de precipitados de 300 ml, añadimos agua destilada hasta llegar a los 250 ml y mezclamos bien.

MEDIO BÁSICO

- Para este ensayo preparamos una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Para esto debemos saber que la solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua es de 1,2 g/l. Como la muestra que vamos a preparar es de 250 ml, pesamos en un recipiente de vidrio 0,3 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- Igual que se procede para el medio neutro, se han pesado 14,61 g de NaCl. Se introducen en un vaso de precipitados de 300 ml y se añade agua destilada hasta un valor inferior a los 250 ml.
- Posteriormente se añaden los 0,3 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y después, se completa con agua destilada hasta los 250 ml. Finalmente, se agita la mezcla con un agitador de vidrio.

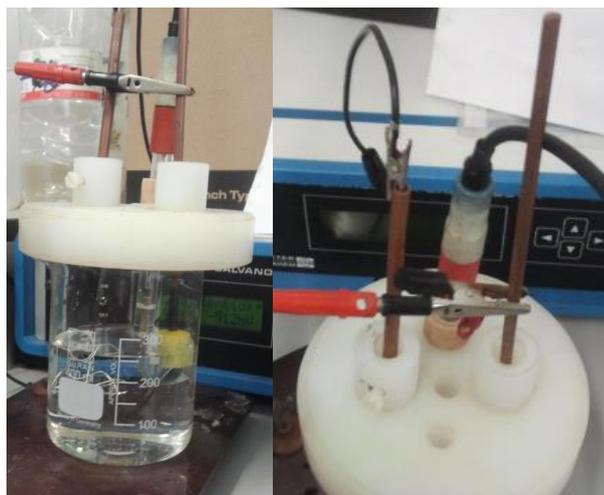


Imagen 4.3: Montaje final de la celda electroquímica.

En la Imagen 4.3 podemos ver el modo en que se ha realizado el montaje de la celda electroquímica. Una vez preparado el electrolito en el vaso de precipitados, se ha introducido el electrodo de referencia, el contraelectrodo y el electrodo de trabajo en los diferentes orificios de la tapa de plástico. Ambos electrodos se han fijado apretando unos tornillos situados en la parte superior de los orificios. La tapa, con todos los elementos incorporados, se ha colocado sobre el vaso de precipitados. Por último, se conectan los electrodos de referencia y de trabajo, y el contraelectrodo mediante tres cables al potenciostato.

En el programa Voltalab debemos seleccionar en la opción *Cellsetup*, las características del electrodo de referencia, el electrodo de trabajo y el contraelectrodo o electrodo auxiliar, como podemos ver en la Imagen 4.4:

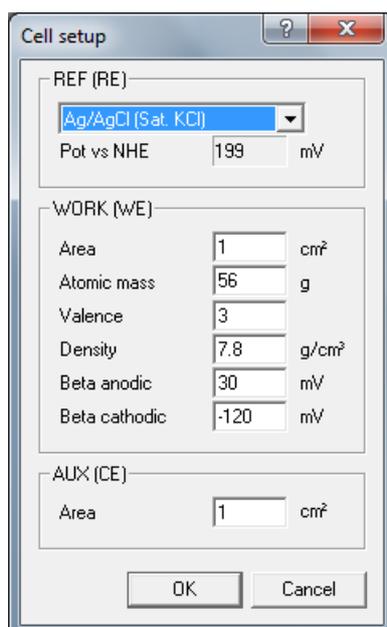


Imagen 4.4: Selección de la celda electroquímica en *VoltaMaster 4*.

4.3.2 REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.

Una vez preparada la celda electroquímica y conectada al potenciostato se lleva a cabo la selección de los parámetros de las pruebas, y posteriormente la realización de los ensayos electroquímicos. Se ha utilizado el equipo Voltalab.

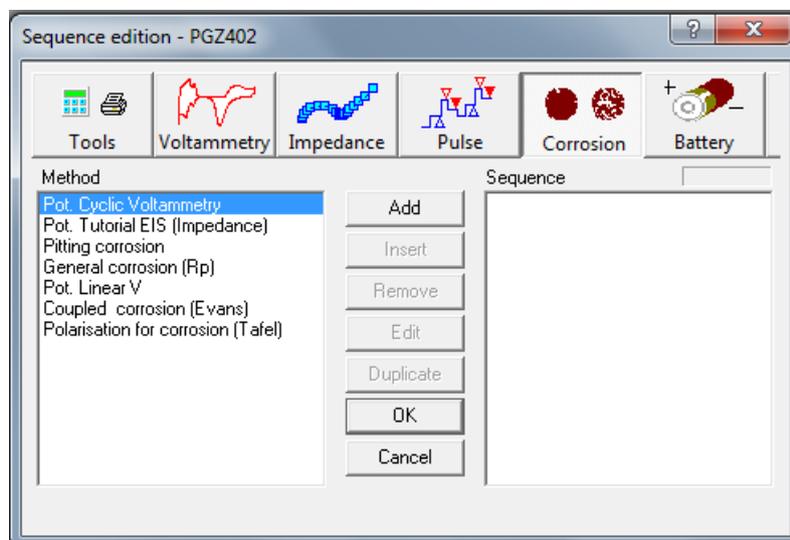


Imagen 4.5: Menú de ensayos de corrosión en *VoltaMaster 4*.

En la Imagen 4.5, observamos un menú con algunos de los ensayos que podemos realizar con el equipo Voltalab para el estudio de la corrosión.

4.3.2.1 ENSAYOS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.

En este ensayo no se aplica al sistema ningún potencial o corriente externos, esto es, se deja que evolucione de forma libre en la célula electrolítica. El programa registra cada cierto tiempo, definido previamente, un valor de potencial. Al finalizar el ensayo, se obtiene la representación gráfica de la evolución del potencial en función del tiempo.

En este caso, la prueba ha sido realizada mediante el programa *Voltamaster 4*, asociado al equipo *Voltalab*. Se ha escogido la determinación de un punto cada 4,8 segundos transcurridos, y los ensayos han tenido una duración promedia de unas 24 horas.

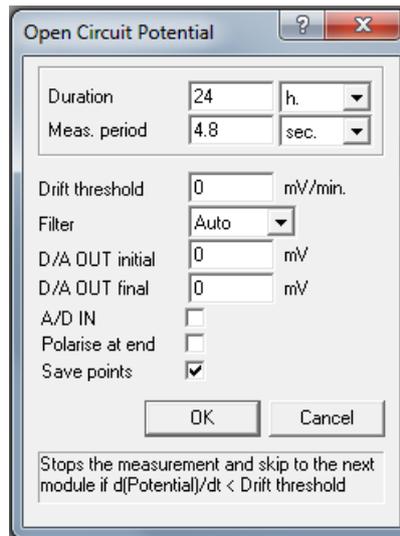


Imagen 4.6: Configuración del ensayo de Potencial en Circuito Abierto en *VoltaMaster 4*.

Esta prueba, no aporta datos sobre la velocidad de corrosión del metal sometido a estudio, pero es necesaria como ensayo previo a otros que sí nos permiten cuantificar dicho parámetro. Ocurre esto con la potenciometría. En estos casos se realiza en primer lugar un ensayo de potencial a circuito abierto, durante 24 horas, a fin de determinar el tiempo que tarda el potencial en estabilizarse. Una vez conocido el tiempo de estabilización, se realiza de nuevo esta prueba durante ese tiempo y a continuación, se lleva a cabo el ensayo de potenciometría, una vez que el potencial no varía significativamente.

4.3.2.2 POTENCIOMETRÍA.

A través de este ensayo se obtienen las denominadas curvas de polarización, las cuales nos permitirán conocer el comportamiento del material seleccionado. A potenciales no muy superiores del potencial de equilibrio el metal se encuentra en la zona activa. Al ir aumentando el potencial, la velocidad de disolución cae bruscamente hasta un valor muy pequeño, es entonces cuando se alcanza el potencial de pasivación. Es el comienzo de la zona pasiva. Finalmente, a potenciales muy positivos, la intensidad crece de nuevo con el potencial a partir del E_t , entrando en la zona transpasiva.

Mediante este método, es posible conocer además el potencial de Flade o de picadura (E_f), este es un valor indicativo del potencial a partir del cual comenzarán a formarse picaduras en el metal.

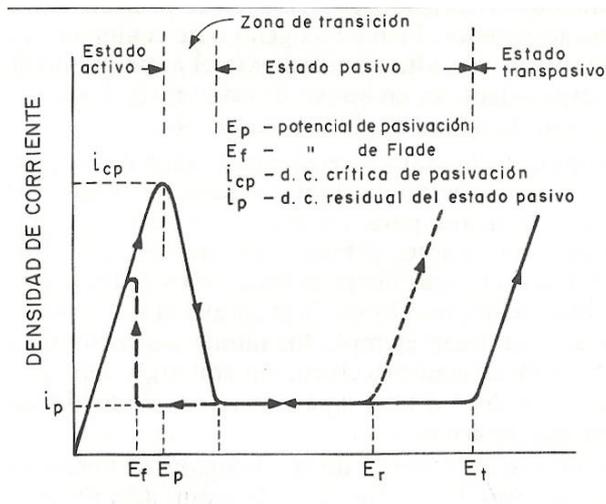


Imagen 4.7: Curva esquemática de la polarización anódica de metales pasivables y parámetros característicos del estado pasivo.

El método de obtención de las curvas se basa en la imposición de una variación continua de potenciales hasta que se llega a la zona de transapaso, donde se producirá un aumento de la densidad de corriente aun estando en la zona de pasivación. Una vez se llega a esta zona, se completa el trazado de la curva de retorno hasta alcanzar el potencial de corrosión. En esta última, se obtiene el valor del potencial de Flade al cortar a la curva inicial.

Esta prueba se ha realizado con el hardware Voltalab. En el programa informático que lleva asociado, VoltaMaster 4, recibe el nombre de *Pitting Corrosion*.

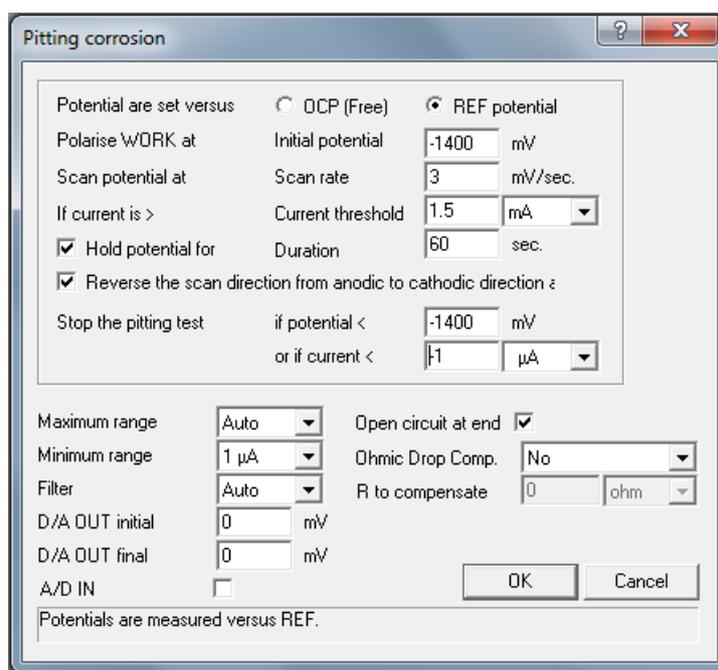


Imagen 4.8: Configuración del ensayo *Pitting Corrosión* en VoltaMaster 4.

Se ha impuesto un potencial inicial de -1V, con una velocidad de barrido de 3 mV/s. En la Imagen 4.8 podemos ver el resto de los parámetros programados.

4.3.2.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

El fundamento de esta técnica es la aplicación de pequeñas inestabilidades al sistema, a partir de las cuales se obtiene la resistencia a la polarización del metal, mediante la cual se puede obtener la velocidad de corrosión, en mm/año. Cada punto registrado por el equipo es el resultado de una voltamperimetría procesada con un algoritmo específico en el software que controla el potenciostato.

El ensayo se ha hecho en el equipo *Voltalab*, y la configuración con la que se ha programado la prueba coincide con los siguientes parámetros:

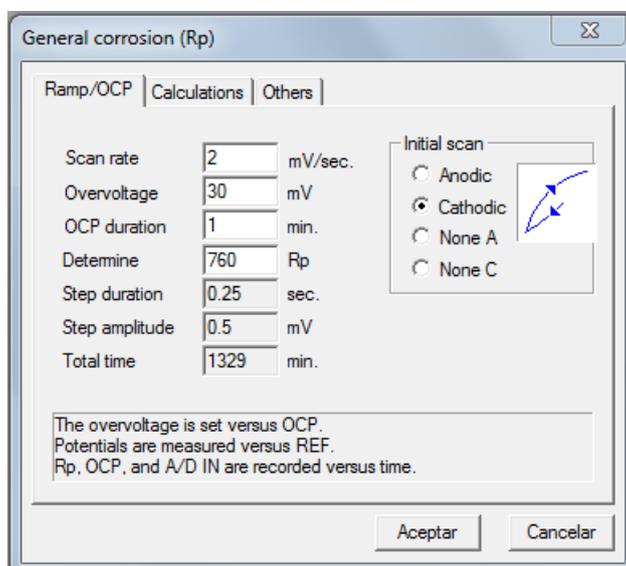


Imagen 4.9: Configuración del ensayo de Resistencia a la Polarización en *VoltaMaster 4*.

Cada ensayo de resistencia a la polarización ha tenido una duración aproximada de 22 h.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

5. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

5.1. METALOGRAFÍA ÓPTICA.

Estas son las imágenes capturadas durante la observación en el microscopio óptico:



Imagen 5.1: Objetivo 10x.

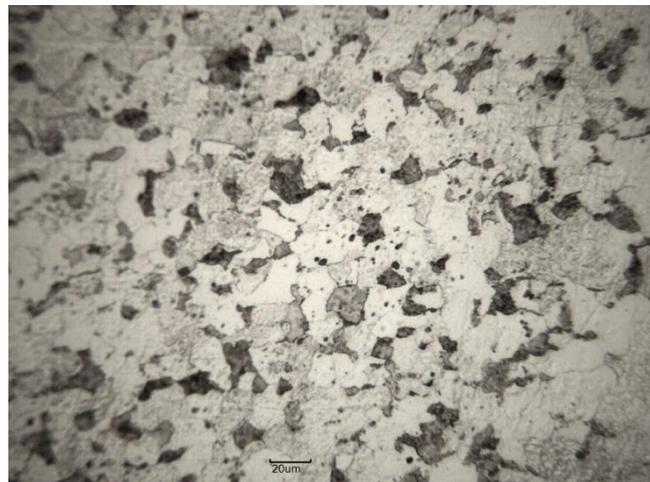


Imagen 5.2: Objetivo 20x.



Imagen 5.3: Objetivo 30x.

En la Imagen 5.1 se observan granos blancos de ferrita (blancos) y entre ellos aparecen granos negros de perlita, pero estos son menos abundantes. Las imágenes de la micrografía indican que el material sometido a estudio tiene entre un 0,10 y un 0,3 % de contenido en carbono, aproximadamente [1]. Esto se confirma con el análisis químico, con un porcentaje en carbono del 0,188%.

5.2. ENSAYOS DE INMERSIÓN SIN LÍQUIDO IÓNICO.

Una vez que se han retirado las probetas de la disolución, estas son analizadas para ver su estado tras los ensayos de inmersión. Se pesan para determinar la pérdida de masa, a continuación se observan con la lupa y el microscopio óptico, y por último se mide de nuevo la rugosidad.

TOMA DE DATOS:

Temperatura ambiente = 22 °C.

Humedad relativa ambiente = 42 %.

Duración ensayo inmersión = 14 días

Grado de luminosidad = Casi nula

Medio	pH	Conductividad
Básico	12	94,74 mS
Neutro	6,4	86,17 mS
Ácido	0,2	↑↑↑ (>1000 mS)

Tabla 5.1: Datos de pH y conductividad ensayo inmersión sin LI06.

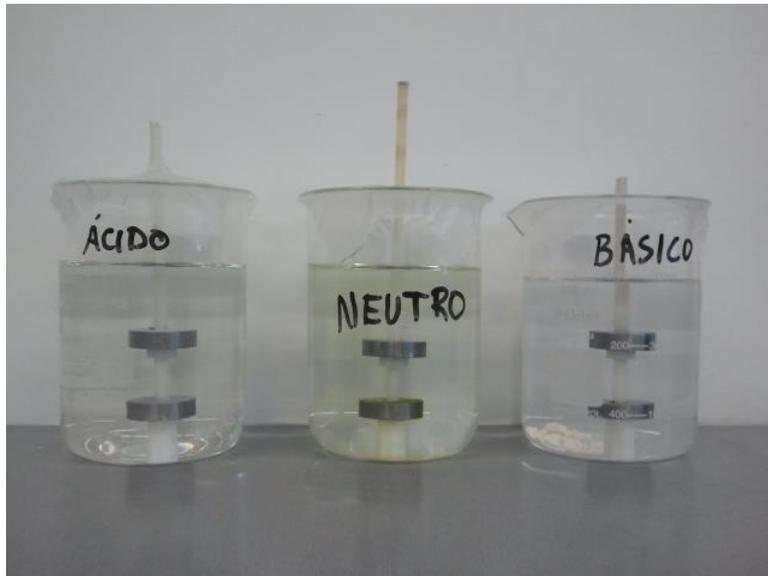


Imagen 5.4: Ensayo de inmersión al finalizar el montaje.

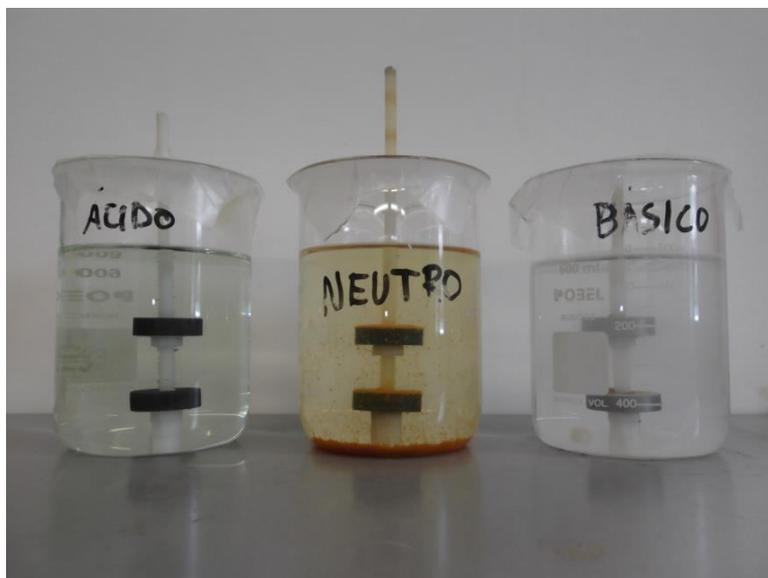


Imagen 5.5: Ensayo de inmersión después de 14 días.

5.1.1 MASA.

En los tres casos, las probetas situadas en la parte superior (2, 5, y 6), han sufrido una mayor corrosión y por lo tanto, mayor pérdida de masa.

Como se puede apreciar en la tabla, las muestras que más pérdida de masa han experimentado han sido las sumergidas en medio ácido, a continuación las del medio neutro, y por último las del medio básico.

Por otra parte, se debe tener en cuenta que en la superficie adyacente a la tuerca, el ataque ha sido más intenso, debido a la corrosión por aireación diferencial. A la hora de observar la probeta al microscopio, debemos centrarnos en las zonas más alejadas del orificio central y de la posición en la que se localizaban las tuercas.

Probeta	Localización	Medio	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Variación de masa (g)	Porcentaje pérdida masa (%)
1	Inferior	Neutro	28,6111	28,5869	0,0242	0,08
2	Superior	Neutro	28,7822	28,7523	0,0299	0,10
3	Inferior	Básico	28,2433	28,2355	0,0078	0,03
5	Superior	Básico	31,9772	31,9595	0,0177	0,06
4	Inferior	Ácido	30,3294	28,3071	2,0223	6,67
6	Superior	Ácido	31,2186	28,5359	2,6827	8,59

Tabla 5.2: Datos de las masas al inicio y final del ensayo de inmersión sin LI06.

El porcentaje de pérdida de masa se ha calculado de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ pérdida masa} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100$$

, siendo m_i la masa inicial y m_f la masa final.

5.1.2 OBSERVACIÓN ÓPTICA.

Se han observado las muestras localizadas en la parte superior de cada disolución, que son las más deterioradas para sus respectivos pH. Al estar situadas más cercanas a la superficie libre del líquido, se corroen en presencia de mayor concentración de oxígeno.

A continuación se muestran las imágenes capturadas de la observación de las probetas en la lupa:

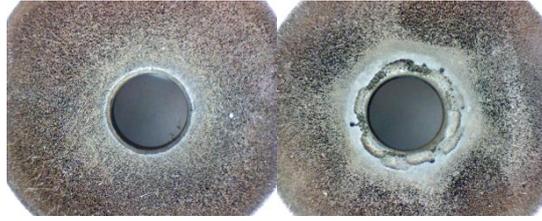


Imagen 5.6: Probeta 6 – pH Ácido – Posición superior. (Izquierda: Cara arriba. Derecha: Cara abajo).



Imagen 5.7: Probeta 2 – pH Neutro – Posición superior. (Izquierda: Cara arriba. Derecha: Cara abajo).



Imagen 5.8: Probeta 5 - pH Básico - Posición superior. (Izquierda: Cara arriba. Derecha: Cara abajo).

Se aprecia a simple vista en la Imagen 5.6, que la superficie de la muestra que fue sumergida en pH ácido es la más perjudicada.

Tras la observación con pocos aumentos de las muestras extraídas del ensayo de inmersión, se procede a su observación a través del microscopio óptico, éstas son las imágenes obtenidas:

Probeta 6 – pH Ácido – Posición superior.

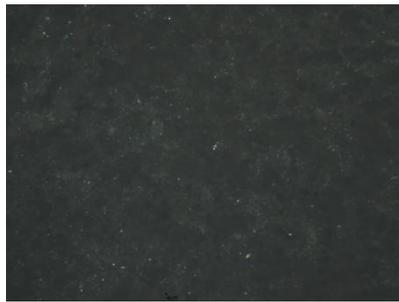


Imagen 5.9: pH Ácido. Objetivo 4x.

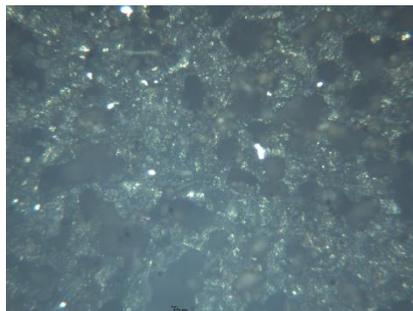


Imagen 5.10: pH Ácido. Objetivo 10x.

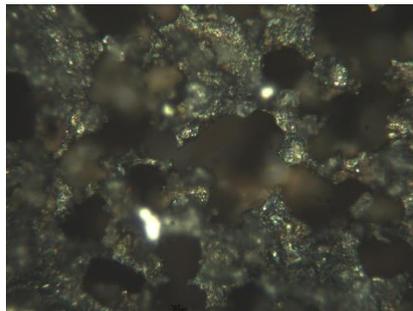


Imagen 5.11: pH Ácido. Objetivo 20x. (Picadura desenfocadas).

En la Imagen 5.11 se observa que la muestra retirada del medio ácido presenta tantas picaduras que su superficie ha adquirido un aspecto casi poroso. Esto nos indica que este pH no es adecuado como electrolito para los posteriores ensayos electroquímicos, pues el acero sufre corrosión localizada.

Probeta 2 – pH Neutro – Posición superior.

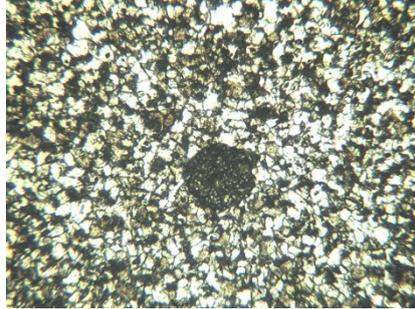


Imagen 5.12: pH Neutro. Objetivo 10x.

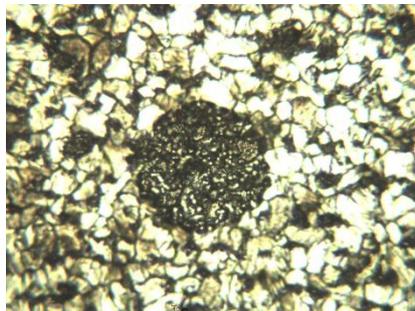


Imagen 5.13: pH Neutro. Objetivo 20x.

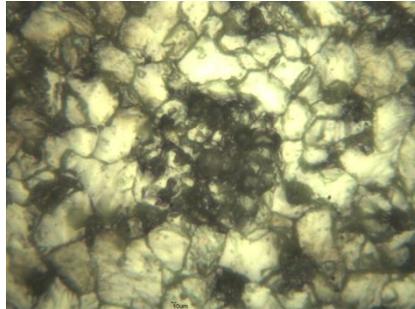


Imagen 5.14: pH Neutro. Objetivo 40x.

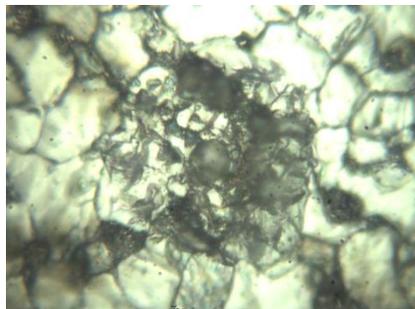


Imagen 5.15: pH Neutro. Objetivo 60x.

En la muestra sumergida en pH neutro observamos, con pocos aumentos, una zona más oscura (Ver Imagen 5.12). Para averiguarlo, cambiamos el objetivo del microscopio. Al acercarnos a dicha “mancha” comprobamos que no se trata de una picadura, probablemente esta zona esté más oscura porque quedan restos de óxido que no han sido eliminados por completo por la disolución de limpieza.

Probeta 5 – pH Básico – Posición superior.

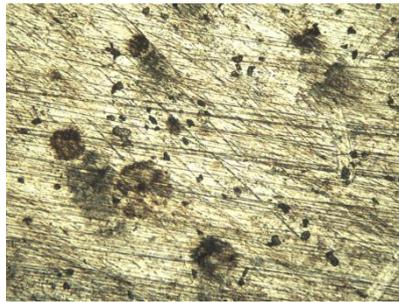


Imagen 5.16: pH Básico. Objetivo 4x.

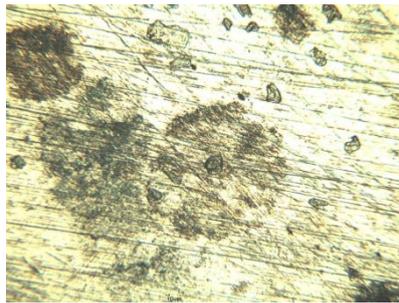


Imagen 5.17: pH Básico. Objetivo 10x.

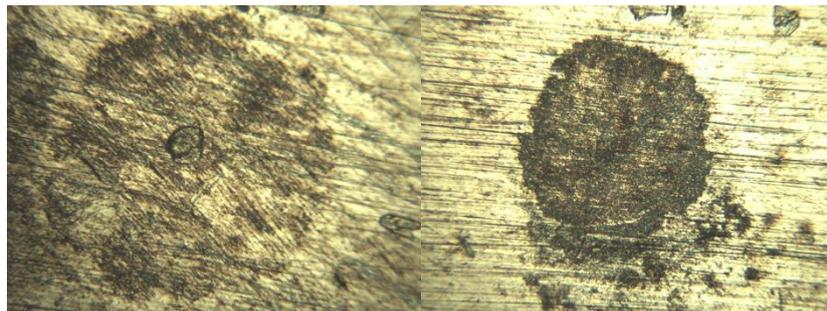


Imagen 5.18: pH Básico. Objetivo 20x.

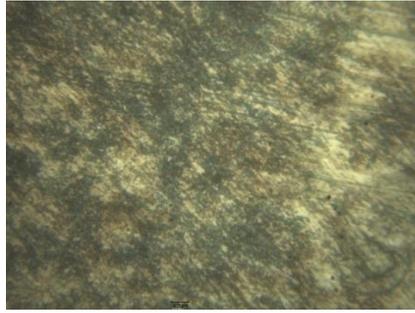


Imagen 5.19: pH Básico. Objetivo 40x.

Al igual que con la muestra del medio neutro, en la Imagen 5.16 aparecen unas zonas oscuras que podrían parecer picaduras. Sin embargo, al observar esta misma superficie con más aumentos, la idea queda descartada.

5.1.3 MEDIDA DE LA RUGOSIDAD.

Probeta inicial.

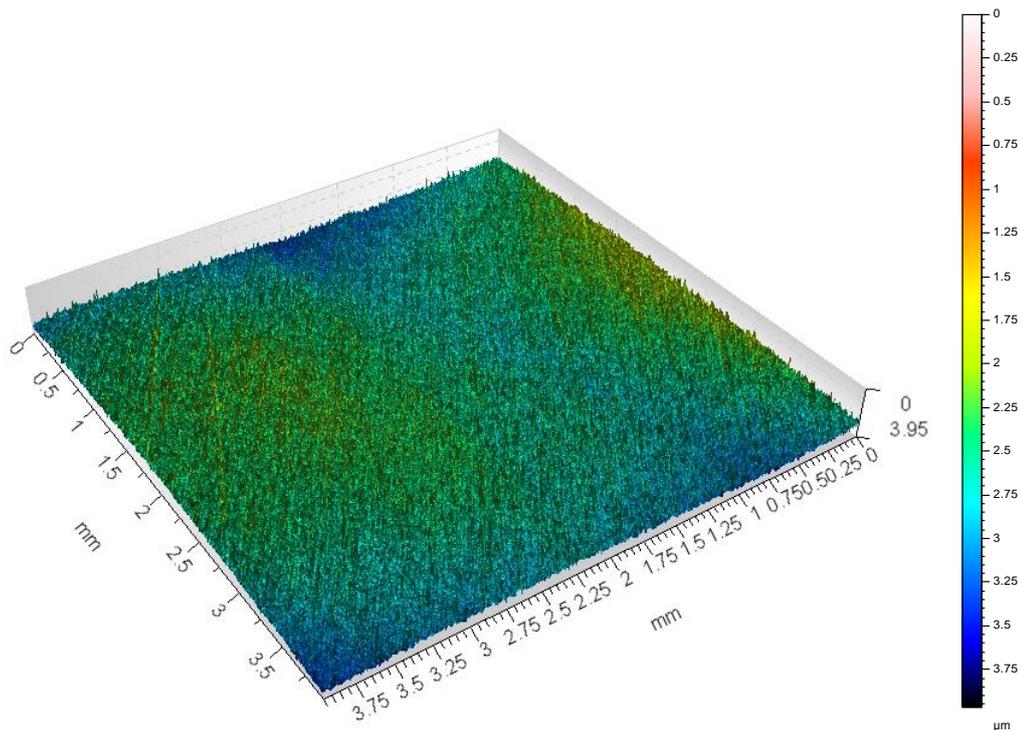


Imagen 5.20: Topografía de la superficie analizada (4x4 mm).

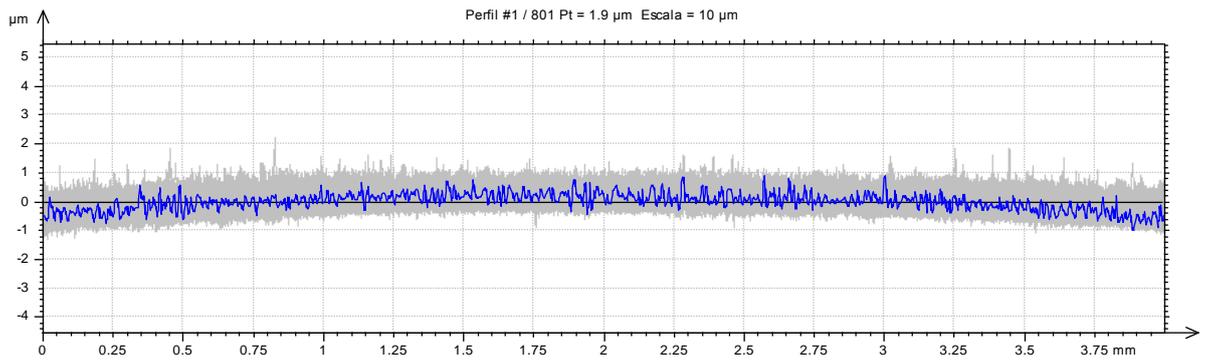


Imagen 5.21: Perfil de rugosidad horizontal.

Como se observa en la Imagen 5.20, la superficie de la muestra inicial presenta un aspecto homogéneo.

Probeta 5 – pH BÁSICO (superior).

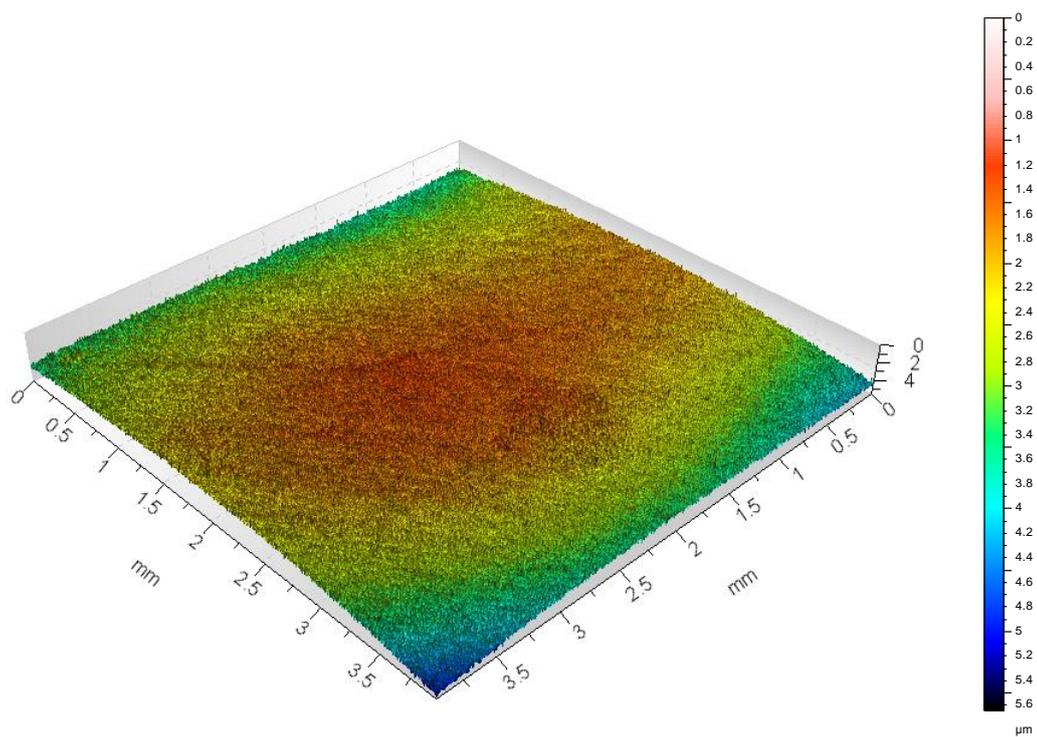


Imagen 5.22: Topografía de la superficie analizada (4x4 mm).

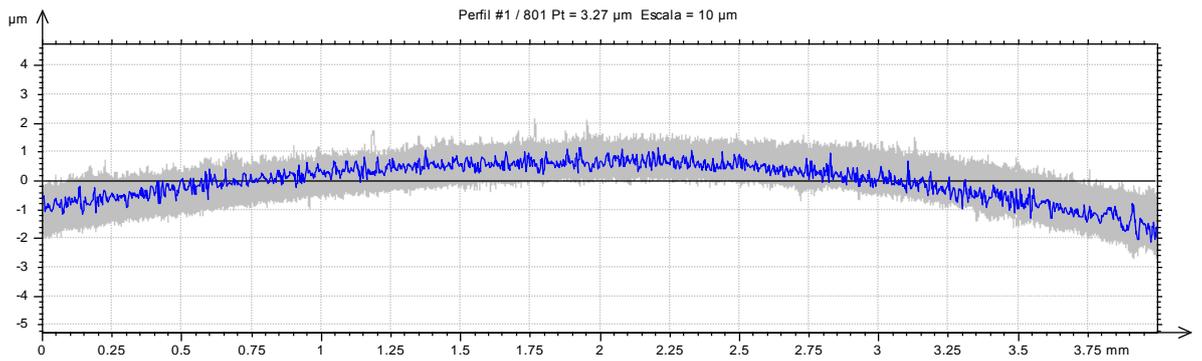


Imagen 5.23: Perfil de rugosidad horizontal.

La probeta 5 presenta una pequeña curvatura o desnivel, esto puede tener su origen en el proceso de desbaste. Aun así, la superficie es bastante uniforme y, como observamos en el perfil de rugosidad horizontal, no presenta picos muy elevados.

Probeta 2 – pH NEUTRO (superior).

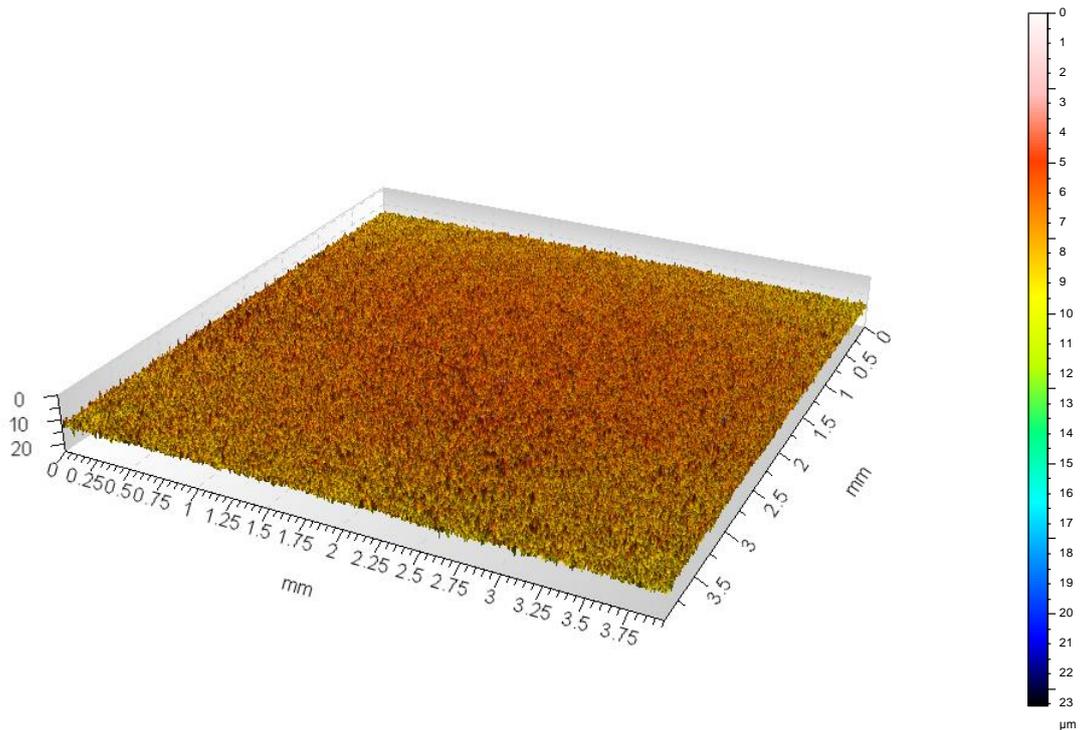


Imagen 5.24: Topografía de la superficie analizada (4x4 mm).

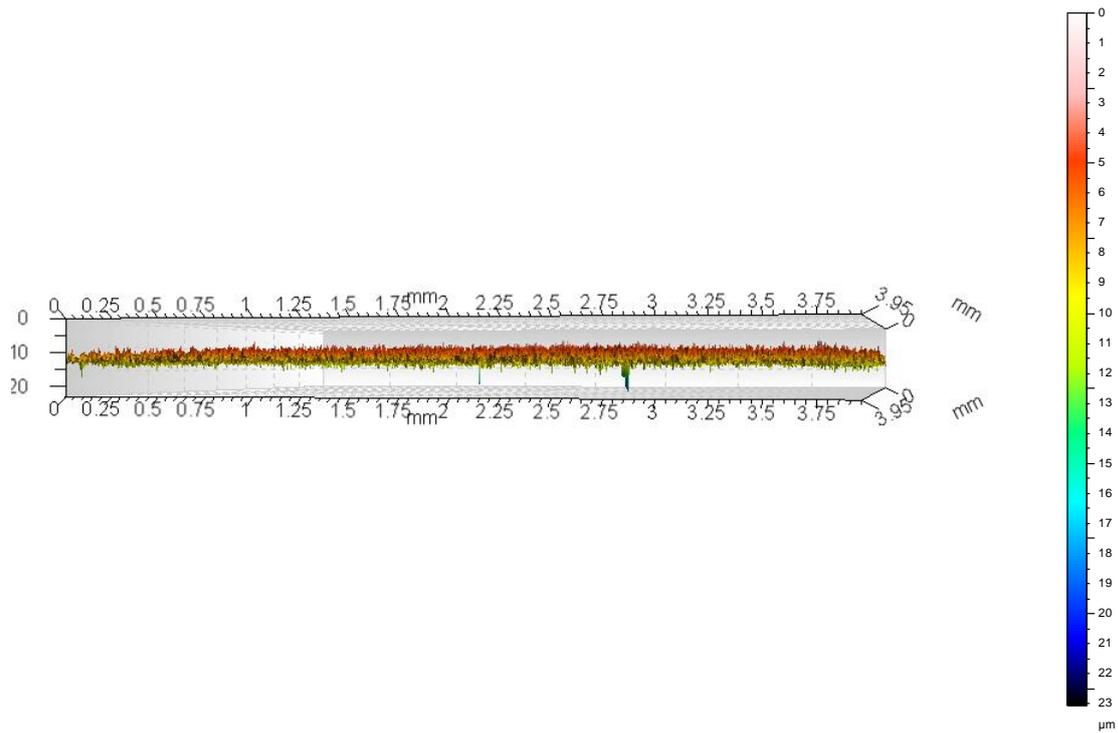


Imagen 5.25: Topografía del perfil de rugosidad horizontal.

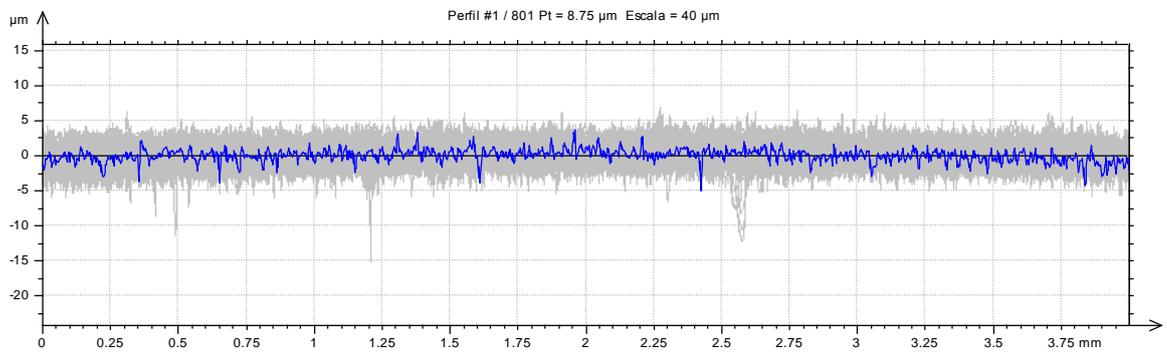


Imagen 5.26: Perfil de rugosidad horizontal.

En las Imágenes 5.25 y 5.26, se aprecian picos de altura considerable.

Parámetros	Probeta inicial	pH Básico	pH Neutro
Sa (μm)	0,239	0,558	0,754
St (μm)	3,97	5,65	23,1
Ra (μm)	0,13	0,133	0,577
Rt (μm)	1,3	1,27	6,52

Tabla 5.3: Parámetros de altura y amplitud, antes y después del ensayo de inmersión sin LI06.

Si se analizan los distintos parámetros obtenidos de la medida de la rugosidad, cabe destacar que la muestra procedente del medio básico apenas ha sufrido variaciones en su rugosidad media y rugosidad total (R_a y R_t , respectivamente) si se compara con los valores de la probeta inicial. Esto se traduce en un menor grado de corrosión de la muestra en pH básico con respecto a la muestra en pH neutro, siendo este el mismo resultado que indicaban los valores de pérdida de masa obtenidos anteriormente.

Probetas - pH ÁCIDO.

No ha sido posible medir la rugosidad de ninguna de las dos probetas que fueron sumergidas en medio ácido, debido a los daños producidos por la corrosión. La superficie de las piezas está tan afectada que el equipo no puede llevar a cabo su escaneo.

5.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS SIN LÍQUIDO IÓNICO.

5.2.1 MEDIO ÁCIDO.

Aunque el ensayo de inmersión previo nos advertía de que en pH ácido el acero S355 sufre ataque localizado, se han llevado a cabo dos ensayos de potencial a circuito abierto para este medio (Ver Imagen 5.27).

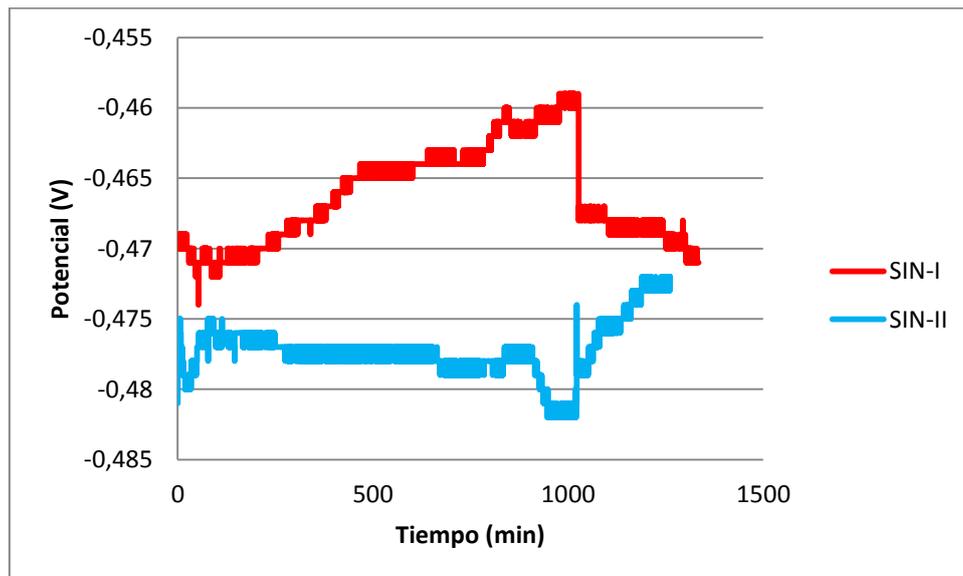


Imagen 5.27: Ensayo de potencial a circuito abierto, pH ácido, sin LI06.

En la Imagen 5.27 se pueden observar los resultados obtenidos durante el ensayo de potencial en circuito abierto a pH ácido sin líquido iónico, para un par de probetas distintas. En ambos casos tras unos 1200 minutos de experimento se obtiene un valor de potencial cercano a $-0,47$ V medidos frente al electrodo de referencia Ag/AgCl, con pequeñas variaciones de potencial (unos 10 mV positivos o negativos) a lo largo de los ensayos.

Tras finalizar el ensayo y tras extraer las probetas ensayadas, se llevó a cabo la observación óptica de la probeta en cuestión, tanto con microscopio óptico como con una lupa.

Se obtuvieron las siguientes imágenes:

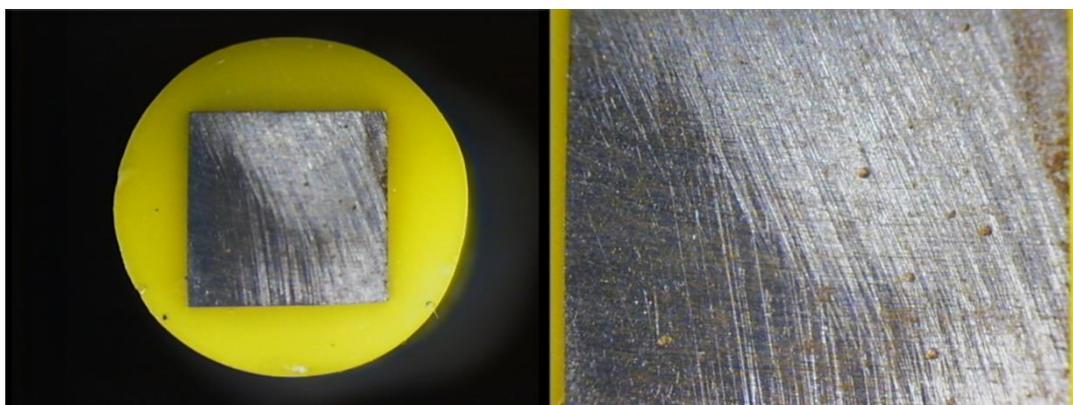


Imagen 5.28: Probeta observada a través de la lupa.

Como podemos ver en la Imagen 5.28 las picaduras son apreciables a simple vista, debido a su importante tamaño.

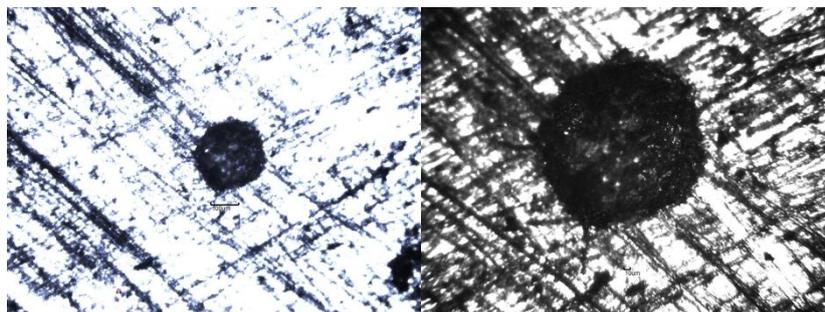


Imagen 5.29: Picaduras observadas con el microscopio óptico a diferentes aumentos.

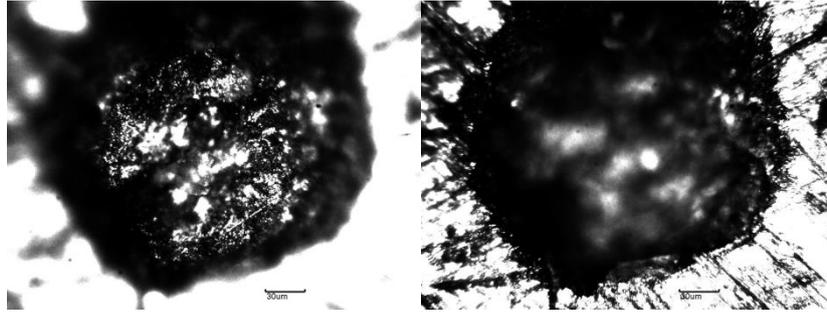


Imagen 5.30: Izquierda: Picadura enfocada. Derecha: Picadura desenfocada.

Se puede concluir que, efectivamente, la probeta ha sufrido corrosión por picaduras cuando ha sido expuesta a un medio ácido ($\text{pH} = 0,2$) durante la realización del ensayo de potencial a circuito abierto. Esto nos lleva a descartar en el resto de esta investigación, el uso del electrolito de pH ácido (disolución 1M de HCl).

Aquellos medios acuosos que provocan que el acero S335 sufra corrosión por picadura, no son aptos para investigación, puesto que los ensayos electroquímicos miden parámetros relacionados con la pérdida de espesor de la probeta de forma uniforme, como es el caso de la corrosión generalizada.

Si recordamos lo citado anteriormente en el apartado 1.3.1, la bibliografía consultada [11] ya nos advertía de que la presencia de determinados aniones agresivos, como el anión Cl^- , puede hacer que la curva de pasivación para un material cambie y, además de aumentar la corrosión generalizada, se pueden producir roturas locales de la película pasiva, lo que implica la aparición de picaduras.

5.2.2 MEDIO NEUTRO.

5.2.2.1 ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.

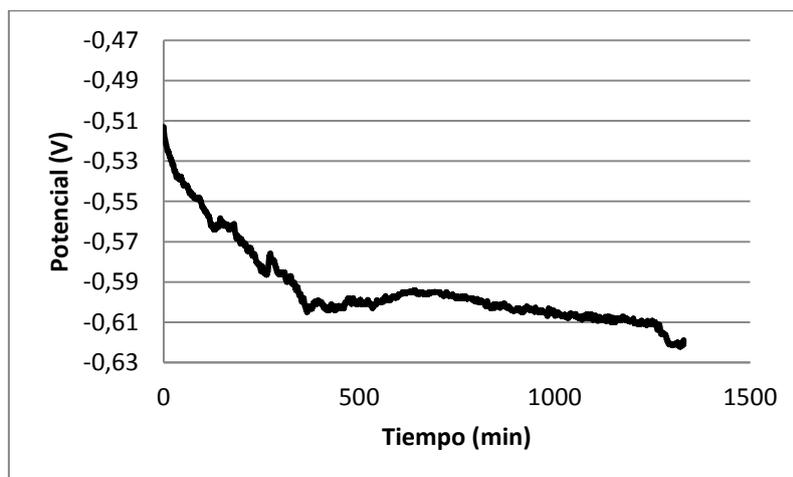


Imagen 5.31: Ensayo de potencial a circuito abierto - pH Neutro - Sin LI06.

La Imagen 5.31 muestra la gráfica correspondiente al ensayo de potencial en circuito abierto en medio neutro, sin presencia de LI06. El potencial se estabiliza cuando éste alcanza un valor aproximado de -620 mV, este valor se corresponde con el E_{corr} .

5.2.2.2 POTENCIOMETRÍA.

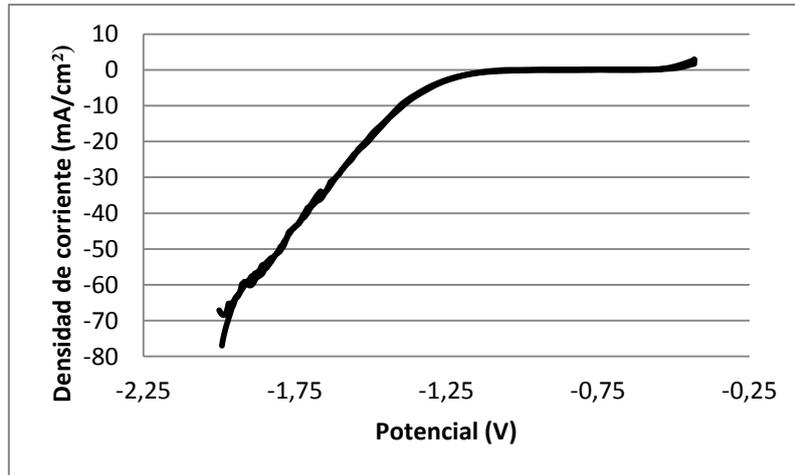


Imagen 5.32: Ensayo potenciodinámico - pH Neutro - Sin LI06

La Imagen 5.32 muestra la curva de polarización obtenida en medio neutro para el acero estudiado, obtenida realizando el barrido de potenciales desde -2 V hasta -0,45 V.

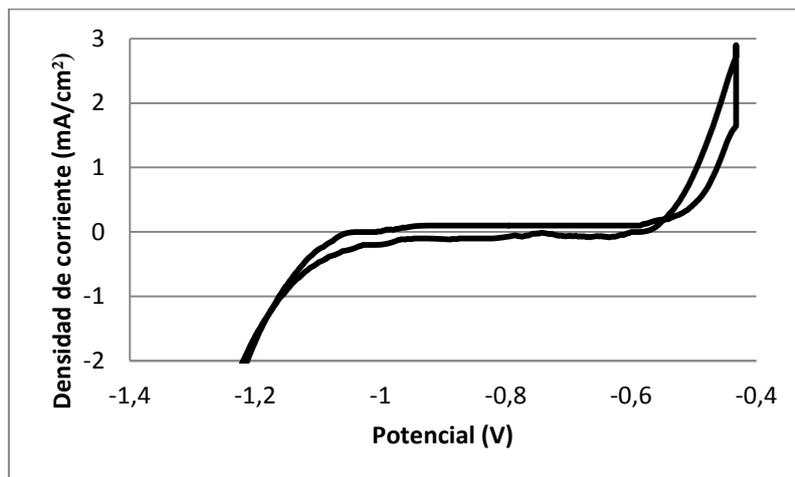


Imagen 5.33: Ensayo potenciodinámico (curva ampliada) - pH Neutro - Sin LI06.

Si se amplía la curva obtenida con el software *Voltalab* (Ver Imagen 5.33), podemos extraer los siguientes valores de potencial aproximados:

- Potencial de pasivación: -1100 mV.
- Potencial de flade: -550 mV.
- Potencial de transpasivación: -450 mV.

Teniendo en cuenta que el potencial al que se estabiliza el ensayo de potencial en circuito abierto es de -600 mV, se puede afirmar que el metal se encuentra en una zona de transición en la que cualquier factor que motive una pequeña variación puede originar que se formen o no picaduras.

5.2.3 MEDIO BÁSICO.

5.2.3.1 ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.

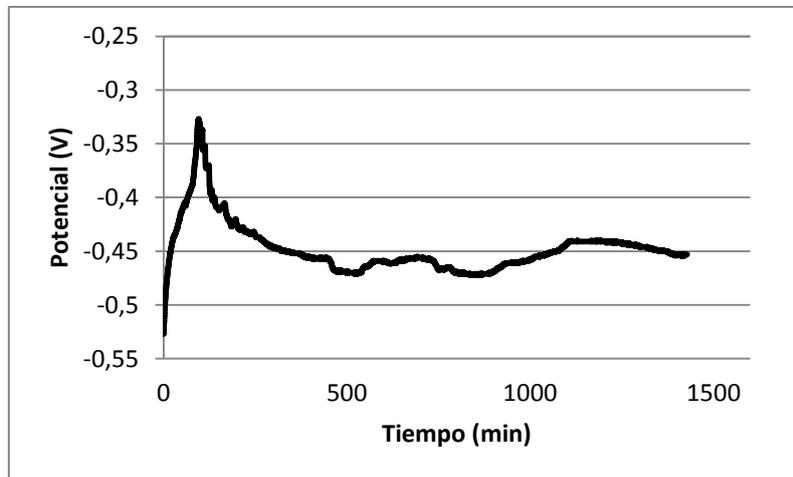


Imagen 5.34: Ensayo de potencial a circuito abierto - pH básico - Sin LI06.

En la Imagen 5.34 se observa la curva del ensayo de potencial en circuito abierto en pH básico y en ausencia de líquido iónico. El potencial al que se estabiliza la curva, E_{corr} , se sitúa en torno a los -450 mV, observándose en las etapas iniciales del ensayo un aumento del potencial hasta -300 mV.

5.2.3.2 POTENCIOMETRÍA.

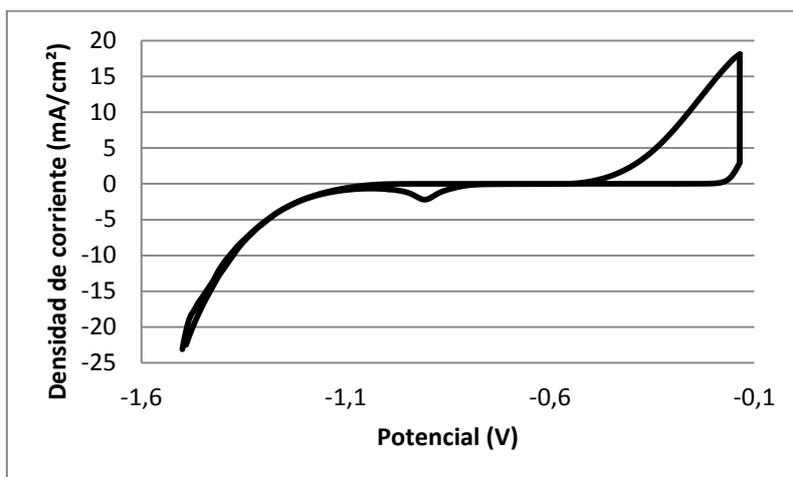


Imagen 5.35: Ensayo potenciodinámico - pH básico - Sin LI06.

La Imagen 5.35 muestra la curva potenciodinámica obtenida en medio básico realizando un barrido de potenciales entre -1,5V y -0,1V. A través de ella se pueden determinar los siguientes potenciales:

- Potencial de pasivación: -1100 mV.
- Potencial de flade: -560 mV.
- Potencial de transpasivación: -180 mV.

Como hemos obtenido anteriormente que el potencial a circuito abierto es de -450 mV, se puede concluir que el metal se encuentra en la zona en la que no se forman picaduras, pero se pueden desarrollar otras ya preexistentes.

5.4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS CON LÍQUIDO IÓNICO.

5.3.1 MEDIO NEUTRO.

5.3.1.1 ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.

En la Imagen 5.36 se observan las curvas de potencial a circuito abierto, en pH neutro, con y sin presencia de líquido iónico. Las concentraciones de LI06 empleadas son: 0.346, 0.438 y 0.560 g/l.

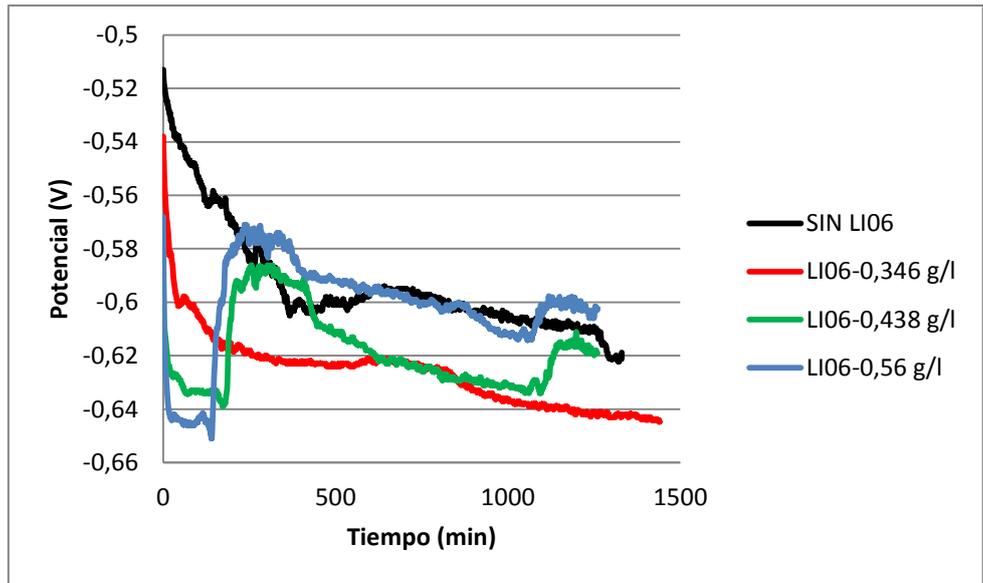


Imagen 5.36: Ensayo de potencial en circuito abierto en medio neutro, con y sin presencia de LI06.

Para una concentración de LI06 de 0.346 g/l se produce un descenso del potencial a circuito abierto, obteniéndose una diferencia aproximada de 20 mV respecto al potencial medido en ausencia de LI.

Por otro lado, las curvas obtenidas cuando se añaden cantidades superiores de LI06 (0.438 y 0.56 g/l) presentan una forma distinta. A los pocos minutos del inicio del ensayo se registra una acusada disminución del potencial, pero una vez transcurridos 200 minutos, aproximadamente, el potencial aumenta de nuevo y entonces empieza a estabilizarse.

5.3.1.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

En la Imagen 5.37 se muestran las curvas de resistencia a la polarización para el acero S355, en pH neutro, sin líquido iónico y con cantidades de LI06 que van desde 0.340 hasta 0.632 g/l de LI06.

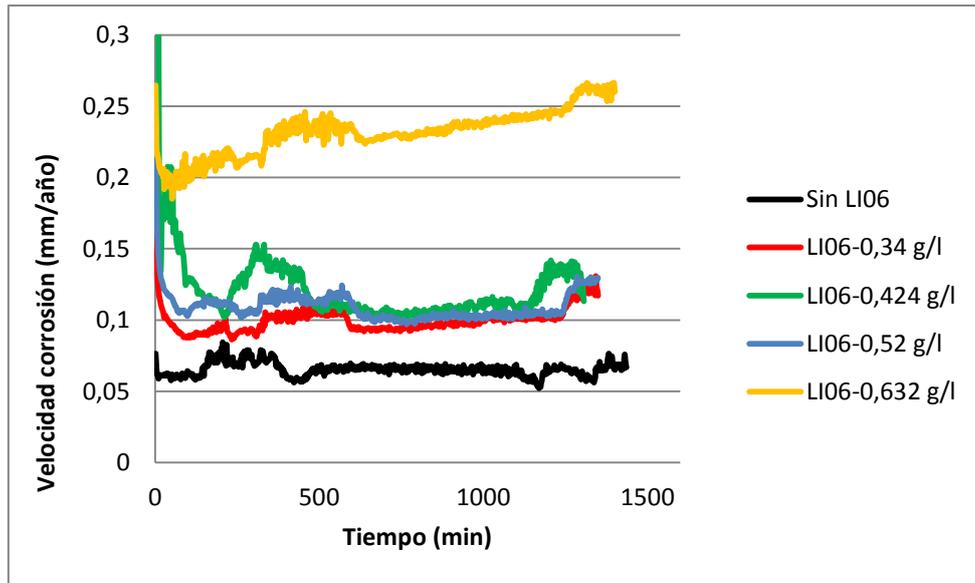


Imagen 5.37: Ensayo de resistencia a la polarización en medio neutro, con y sin presencia de LI06.

Como podemos observar, la adición de líquido iónico tiene una influencia negativa en el proceso de corrosión en medio neutro. En todos los casos la velocidad de corrosión aumenta cuando al electrolito se le añade LI06.

5.3.2 MEDIO BÁSICO.

5.3.2.1 ENSAYOS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO.

En la Imagen 5.38 se muestran los datos obtenidos del ensayo de potencial a circuito abierto, en pH básico, y con varias concentraciones de LI06.

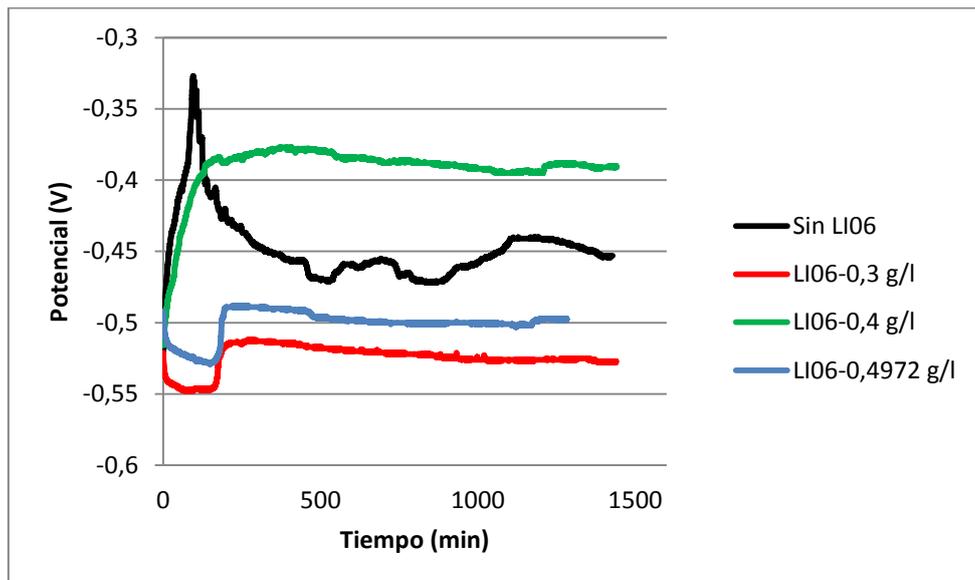


Imagen 5.38: Ensayo de potencial a circuito abierto en medio básico, con y sin presencia de LI06.

Para una cantidad de 0,4 g/l de LI06, se aprecia un cambio en la tendencia de la curva de potencial en circuito abierto, con respecto a la del ensayo realizado en ausencia de inhibidor. Cuando añadimos esta concentración, el potencial tarda apenas unos minutos en estabilizarse, y se mantiene en torno a un valor de -390 mV. Esto es, unos 50 mV menos negativo que el potencial a circuito abierto del mismo material para medio básico sin LI06.

Sin embargo, para las concentraciones de 0.300 y 0.497 g/l, el potencial se sitúa en valores más negativos que el potencial correspondiente al ensayo sin líquido iónico.

5.3.2.2 POTENCIOMETRÍA.

En la Imagen 5.39 se observan las curvas de polarización, en medio básico, para cantidades de LI06 que van de 0.316 a 0.54 g/l. En este caso solo se muestran las curvas iniciales, es decir, no aparecen las curvas de retorno del ensayo potenciodinámico.

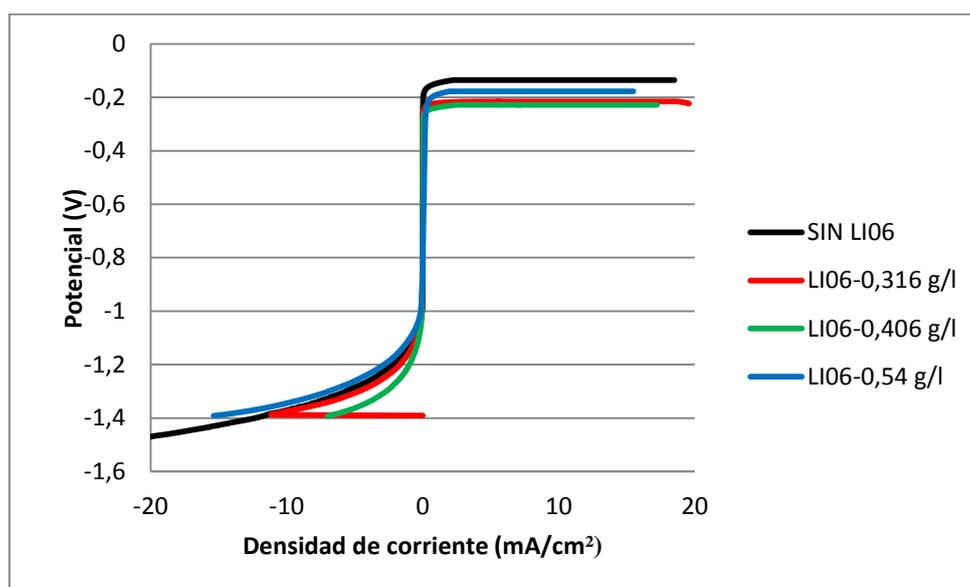


Imagen 5.39: Ensayo potenciodinámico en medio básico, con y sin presencia de LI06.

Para una cantidad de 0,406 g/l, se obtiene la mayor disminución del potencial de corrosión. Como se aprecia en la Imagen 5.39, la curva potenciodinámica para esa concentración se sitúa por debajo de la correspondiente al ensayo en ausencia de inhibidor durante todo su recorrido.

En la Imagen 5.40 se muestra la curva potenciodinámica obtenida para el acero S355, en pH básico, y para una concentración de líquido iónico LI06 de 0.406 g/l.

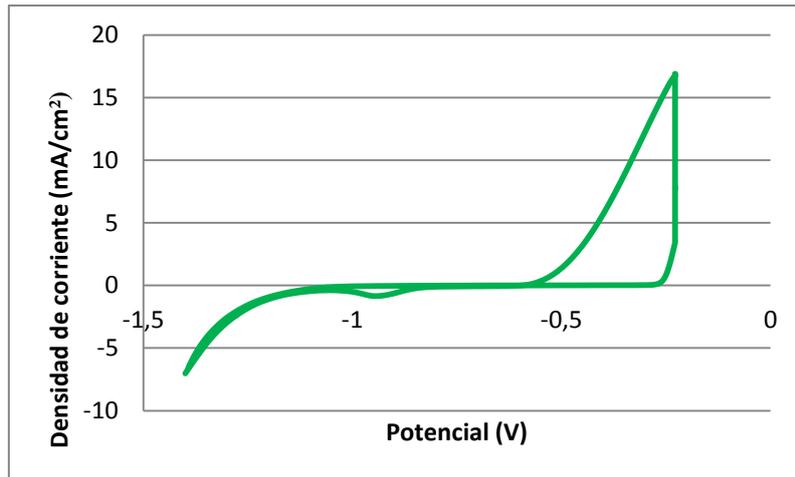


Imagen 5.40: Ensayo potenciodinámico - pH básico - Con 0,406 g/l de LI06.

Del ensayo potenciodinámico se extraen los siguientes datos de potencial:

- Potencial de pasivación: -1100 mV.
- Potencial de flade: - 602 mV.
- Potencial de transpasivación: -240 mV.

Sabiendo que el E_{corr} , en este mismo medio y concentración de LI06, tiene un valor de -390 mV, podemos afirmar que aún con el uso de inhibidor, el metal se sigue encontrando en la zona pasiva para este medio. No aparecen nuevas picaduras, pero existe la posibilidad de que progresen las ya presentes en el material.

5.3.2.3 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

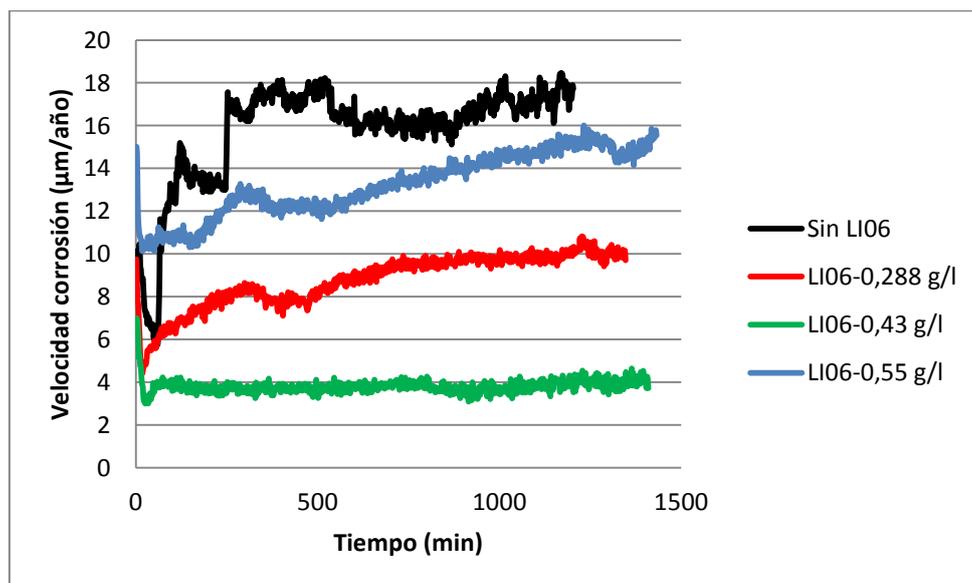


Imagen 5.41: Ensayo de resistencia a la polarización en medio básico, con y sin presencia de LI06.

En la Imagen 5.41 se muestran las curvas de resistencia a la polarización para el acero S355, en medio básico y con cantidades de 0.288, 0.43 y 0.55 g/l.

Observamos que con la adición de líquido iónico se obtiene una disminución de la velocidad de corrosión del acero S355. Partiendo de una concentración inicial de 0.288 g/l de LI06, la velocidad de corrosión disminuye a medida que aumentamos la cantidad de LI. El valor mínimo se alcanza cuando ésta es de 0.43 g/l. Sin embargo, si continuamos aumentando la dosis (0.55 g/l), se aprecia que el proceso de corrosión se acelera de nuevo.

Atendiendo a la Imagen 5.41, se observan unas velocidades de corrosión de 17 $\mu\text{m/año}$ para medio básico sin líquido iónico, y 4 $\mu\text{m/año}$ para este mismo medio con 0.43 g/l de LI06. Esto supone una eficiencia (**P**) del LI06 como inhibidor del 76.5 %, aproximadamente.

5.5. ENSAYOS INMERSIÓN CON LÍQUIDO IÓNICO.

Tras los ensayos electroquímicos con el líquido iónico, se ha procedido a la realización de dos nuevos ensayos de inmersión para pH neutro y básico. Como se ha analizado anteriormente, el LI06 actúa como inhibidor de la corrosión en el caso del medio básico, para una concentración aproximada de 0,4 g/l. Por esta razón, se ha utilizado esa cantidad para los nuevos ensayos de inmersión.

TOMA DE DATOS:

Temperatura ambiente = 24,2°C.

Humedad relativa ambiente = 66 %.

Duración ensayo inmersión = 14 días

Grado de luminosidad = Casi nula

Medio	pH	Conductividad	LI06
Básico	11,86	79,04mS	0,4 g/l
Neutro	6,57	77,53mS	0,4 g/l

Tabla 5.4: Datos de pH y conductividad ensayo inmersión con LI06.

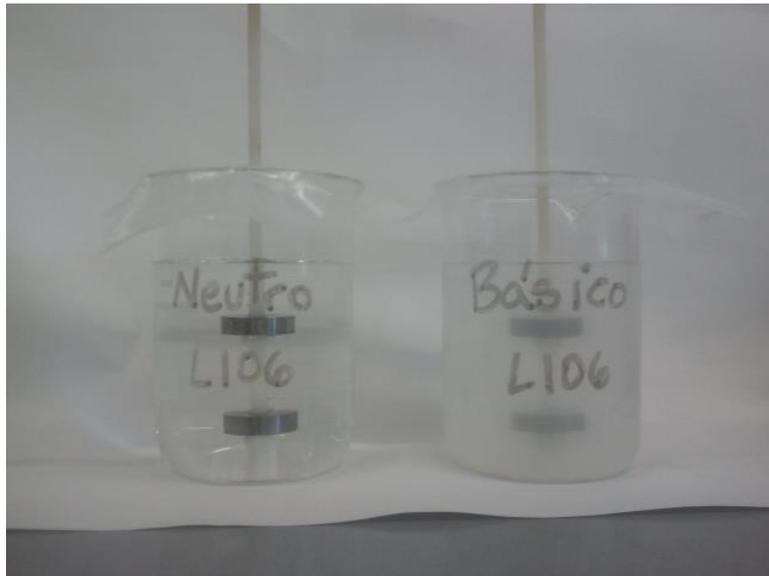


Imagen 5.42: Ensayo de inmersión al finalizar el montaje.



Imagen 5.43: Ensayo de inmersión después de 14 días.

5.4.1 MASA.

Probeta	Localización	Medio	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Variación de masa (g)	Porcentaje de pérdida de masa (%)
2.1	Inferior	Neutro	28,1390	28,1094	0,0296	0,11
2.2	Superior	Neutro	27,9578	27,9225	0,0353	0,13
2.3	Inferior	Básico	27,5856	27,5782	0,0074	0,03
2.4	Superior	Básico	28,9520	28,9348	0,0172	0,06

Tabla 5.5: Datos de las masas al inicio y final del ensayo de inmersión con LI06.

Al comparar los resultados de la Tabla 5.5 con los de la Tabla 5.2 podemos observar que, las muestras en pH neutro han experimentado un aumento de la pérdida de masa con el uso de líquido iónico. Este dato confirma los datos obtenidos del análisis de las curvas de resistencia a la polarización (Ver Imagen 5.37), donde se apreciaba que la adición de LI06 provocaba un aumento de la velocidad de corrosión.

Respecto a las muestras sumergidas en medio básico, su pérdida de masa apenas ha variado al añadir el inhibidor. Tanto en presencia de LI06, como en ausencia de éste, las probetas situadas en la parte inferior y superior del ensayo de inmersión han perdido un 0,03 y un 0,06 % de masa, respectivamente.

5.4.2 OBSERVACIÓN ÓPTICA.

A continuación, se muestran las imágenes capturadas de las probetas al ser observadas con la lupa. A simple vista no se aprecia una gran diferencia entre las probetas sumergidas en pH neutro y básico. Pero lo que si se observa es que la superficie circundante a la tuerca está más afectada en la probeta 2.2.



Imagen 5.44: Probeta 2.2 – pH Neutro – Posición superior (Izquierda: Cara arriba. Derecha: Cara abajo).



Imagen 5.45: Probeta 2.4 – pH Básico – Posición superior. (Izquierda: Cara arriba. Derecha: Cara abajo)

5.4.3 MEDIDA DE LA RUGOSIDAD.

Probeta 2.4 – pH BÁSICO (superior) – 0,4 g/l LI06

A continuación vemos una imagen topográfica de la muestra, obtenida a través del programa TalyMapGold 5.0:

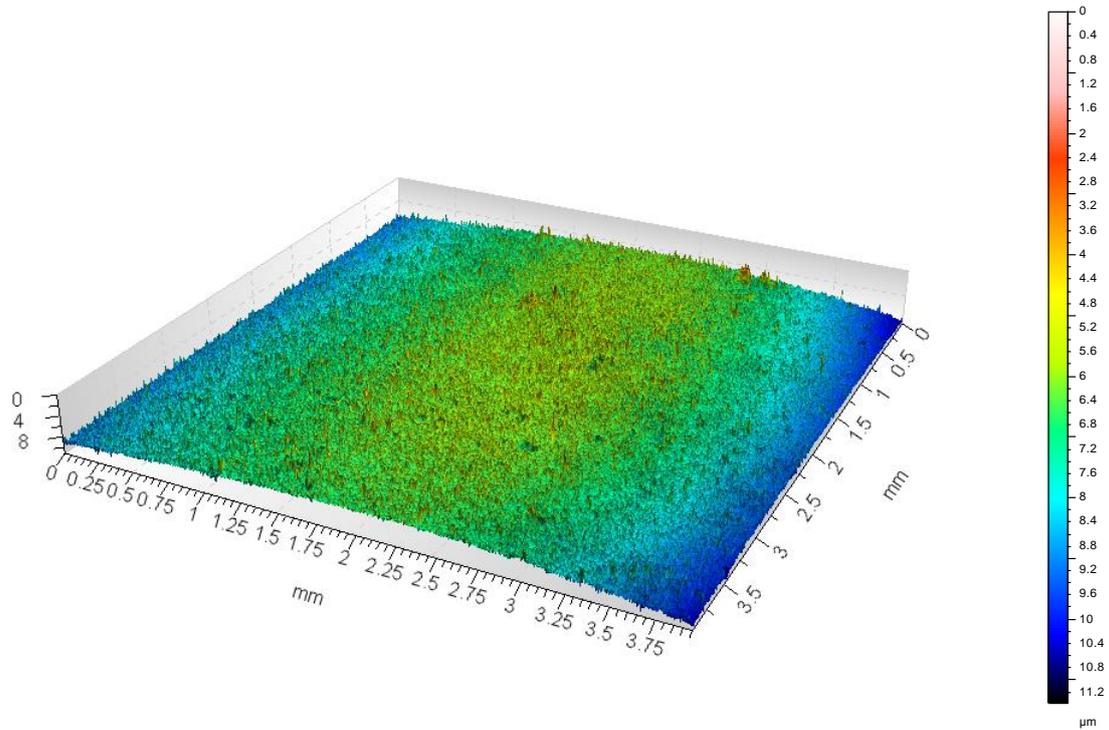


Imagen 5.46: Topografía de la superficie analizada (4x4 mm).

En la Imagen 5.47 se muestra la rugosidad de un perfil horizontal de la probeta, correspondiente a la superficie de 4x4 mm analizada.

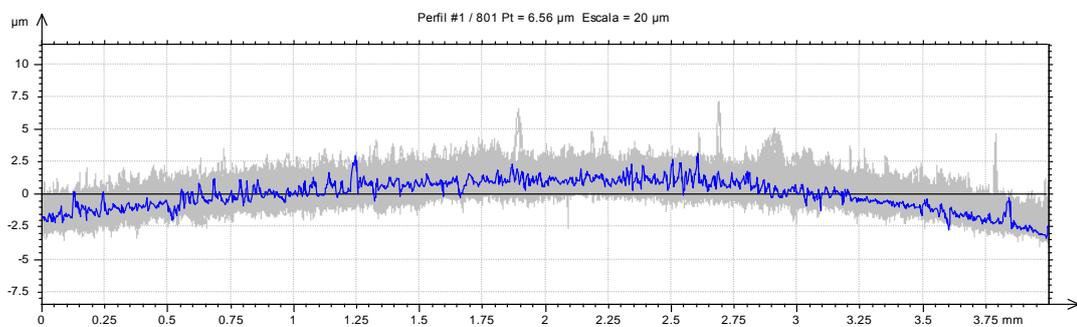


Imagen 5.47: Perfil de rugosidad horizontal.

Parámetros	Probeta inicial	pH Básico (Sin LI06)	pH Básico (Con 0,4 g/l LI06)
Sa (µm)	0,239	0,558	0,8689
St (µm)	3,97	5,65	11,39
Ra (µm)	0,13	0,133	0,264
Rt (µm)	1,3	1,27	3,244

Tabla 5.6: Parámetros de altura y amplitud, antes y después del ensayo de inmersión, con y sin presencia de LI06.

En contra de los resultados esperados, se han obtenido mayores valores para los parámetros de altura y amplitud con el uso de LI06, que en ausencia de este.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES.

6. CONCLUSIONES.

Tras el ensayo de inmersión sin líquido iónico, se advirtió que las muestras de acero S355 que habían sido sumergidas en medio ácido habían sufrido corrosión localizada, como se pudo comprobar en los ensayos de circuito abierto. Por esta razón se ha descartado el uso de la disolución 1M de HCl como electrolito para los posteriores ensayos electroquímicos.

Del mismo modo, al inspeccionar el resto de las probetas también se ha observado que las que habían estado sometidas a la acción del pH neutro estaban más deterioradas que las del pH básico. De manera cuantitativa, se han obtenido mayores porcentajes de pérdida de masa y mayores valores de rugosidad, en las probetas extraídas del medio neutro.

En los ensayos electroquímicos sin líquido iónico, se ha podido determinar que para el medio neutro, el acero se encuentra en la zona de seguridad, es decir, no se forman ni se desarrollan picaduras. Sin embargo, para el medio básico, el metal se encuentra en la zona pasiva, donde no se forman nuevas picaduras pero sí pueden progresar otras ya preexistentes.

Al estudiar la influencia del LI06 sobre la corrosión del acero S355 mediante los ensayos electroquímicos, se observa que el líquido iónico no tiene ninguna influencia positiva sobre el metal en medio neutro, sino todo lo contrario, la velocidad de corrosión aumenta.

Al emplear como electrolito la disolución de pH básico, se observa que el LI06 actúa como inhibidor de la corrosión. Los mejores resultados se obtienen para una concentración de 0,43 g/l, con una eficiencia del inhibidor aproximada del 76,5%.

Finalmente, al llevar a cabo un nuevo ensayo de inmersión, ésta vez añadiendo a las disoluciones 0,4 g/l de LI06, los resultados para las muestras sumergidas en pH básico no fueron los esperados. El porcentaje de pérdida de masa apenas varió con respecto a los obtenidos tras el ensayo de inmersión sin líquido iónico. Además se obtuvieron mayores valores de altura y amplitud tras la medida de la rugosidad. Probablemente estos resultados se deban a un proceso de desgaste deficiente, ya que en este tipo de ensayos puede influir en gran medida el acabado superficial de las muestras utilizadas.



industriales

etsii UPCT

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFÍA.

7. BIBLIOGRAFÍA.

- 1) ACEROS ESPECIALES HEVA. “Microestructura de los aceros”. Edición, Bilbao: Echevarría S.A., 1986.
- 2) ANDRADE, M^a Carmen; FELIU, Sebastián (Coordinadores). “Corrosión y protección metálicas” Vol I. Edición, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.
- 3) ANDRADE, M^a Carmen; FELIU, Sebastián (Coordinadores). “Corrosión y protección metálicas” Vol II. Edición, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.
- 4) ASOCIACIÓN PARA LA PROMOCIÓN TÉCNICA DEL ACERO. [Recurso on-line] www.apta.com.es/
- 5) ASTM Standards. “Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”. G1-03. Edición, Estados Unidos: ASTM International, 2003.
- 6) ASTM Standards. “Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing”. G3-89 (Reapproved 1999). Edición, Estados Unidos: ASTM International, 1999.
- 7) ASTM Standards. “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals”. G31-72 (Reapproved 2004). Edición, Estados Unidos: ASTM International, 2004.
- 8) CHEMICAL INFORMATION SERVICE. [Recurso on-line] www.chem-info.com
- 9) GONZÁLEZ FERNÁNDEZ, Jose A (Coordinador). “Teoría y prácticas de la lucha contra la corrosión”. Edición, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1984.
- 10) GONZÁLEZ FERNÁNDEZ, Jose A. “Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas”. Edición, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1989.
- 11) OTERO HUERTA, Enrique. “Corrosión y degradación de materiales”. Edición, Madrid: Síntesis, 2001.
- 12) PAPA VINASAM S. “Corrosion Inhibitors”. Edición, Ottawa (Ontario, Canadá): CANMET Materials Technology Laboratory.
- 13) PAPA VINASAM S. “Evaluation and Selection of Corrosion Inhibitors”. Edición, Ottawa (Ontario, Canadá): CANMET Materials Technology Laboratory.
- 14) SOLVIONIC. [Recurso on-line] www.solvionic.com