

CAPITULO 5:

MÉTODO

EXPERIMENTAL

El estudio que acaece en el comportamiento anticorrosivo de los polímeros conductores que nos ocupa requiere una fase experimental previa al ensayo anticorrosivo propiamente dicho. Existe una primera etapa donde se polimerizan mediante técnicas electroquímicas los polímeros y multicapas a utilizar, donde se acompaña un apartado donde se ha estudiado la conductividad de los polímeros a lo largo del tiempo y otro donde se muestra el proceso de degradación de un polímero con la técnica de electrovoltamperometría cíclica. Posteriormente se detalla el método experimental de los ensayos de corrosión acelerada y métodos experimentales por orden.

5.1.Electropolimerización de PEDOT y poli(N-metilpirrol)

5.1.1. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas utilizadas en la etapa de desarrollo de los polímeros conductores son las siguientes:

a) Voltamperometría cíclica

La voltamperometría es una técnica que obtiene información sobre un analito a partir de medidas de intensidad de corriente en una función del potencial

aplicado. Esta medida que se toma en la celda electroquímica se desarrolla en condiciones de polarización total de concentración.

Los sistemas voltamperométricos constan de tres electrodos sumergidos en una disolución que contiene el analito y también un exceso de electrolito no reactivo llamado electrolito de soporte. Uno de los tres electrodos es el microelectrodo o electrodo de trabajo, cuyo potencial se varía linealmente con el tiempo. Sus dimensiones son de tamaño reducido con el objeto de exaltar su tendencia a ser polarizado. El segundo electrodo es el electrodo de referencia cuyo potencial permanece constante durante la medida. El tercer electrodo es un electrodo auxiliar o contraelectrodo, que sirve simplemente para conducir la electricidad desde la fuente a través de la disolución al microelectrodo.

En la figura 19 se muestra de los diferentes elementos del sistema voltamperométrico utilizado.

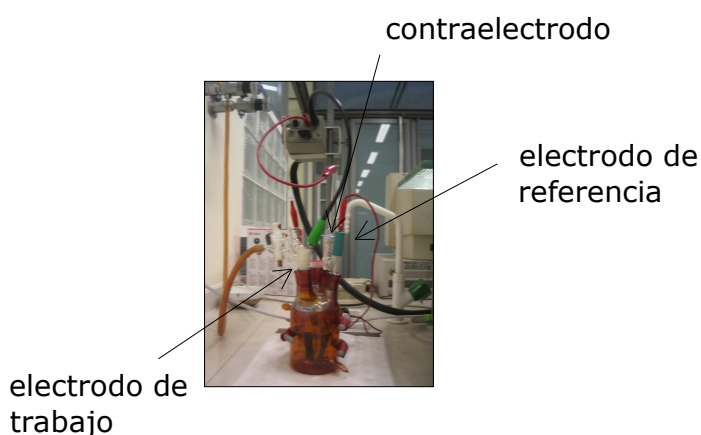


Figura 19. Celda electrolítica y electrodos usados en el proyecto

Un caso concreto de voltamperometría sería la voltamperometría cíclica, donde se elige un programa de potencial que consiste en una señal de potencial triangular (figura 20).

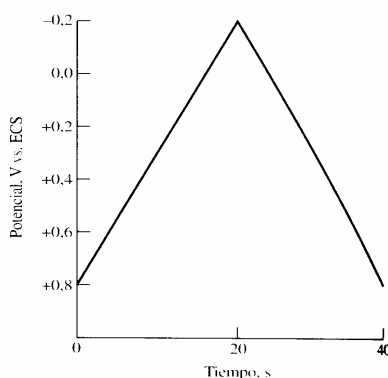


Figura 20. Voltamperometría cíclica

Esta técnica se caracteriza por la aplicación en primer lugar de un aumento lineal del potencial hasta alcanzar un valor máximo o mínimo, siguiéndole una inversión del sentido de barrido volviendo al valor original aplicado.

Se elegirá el potencial de inversión en el experimento según los intervalos de oxidación y reducción controladas por difusión de uno o más analitos.

Esta técnica permitirá ver el grado de reversibilidad de las reacciones y por tanto, la degradación del electrodo.

En el caso que nos ocupa se podrá observar la degradación de los films de polímero generados.

La voltamperometría cíclica se suele utilizar para proporcionar información cualitativa sobre procesos electroquímicos en diversas condiciones. Es una herramienta importante para el estudio de los mecanismos y las velocidades de los procesos de oxidación/reducción.

Más tarde se comentará la interpretación de los gráficos obtenidos con las especies tratadas.

b) Cronoamperometría

Técnica electroquímica en la que se mide en función del tiempo la intensidad de corriente que fluye por un electrodo de trabajo estacionario sumergido en una disolución y sometido a un potencial constante

La variación de la corriente en función del tiempo contiene información sobre la difusión de las especies que se forman sobre el electrodo de trabajo como resultado del estímulo proporcionado por el voltaje. Esta técnica puede usarse para evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, o incluso para mecanismos de transporte de especies electroactivas.

El electrodo de trabajo, se introduce en la disolución y se somete a un potencial inicial E_1 , correspondiente al potencial de doble capa eléctrica formada entre el electrodo y la disolución. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica tiene que ajustarse al nuevo potencial E_2 , de manera que, al recogerse la variación de la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial. A medida que se oxida la especie, su concentración disminuye, y la densidad de corriente va disminuyendo hasta estabilizarse. De este modo, a medida que disminuye la intensidad de corriente existe menos paso del monómero hacia el electrodo. Esta variación, para un electrodo plano, está expresada por la ecuación de Cottrell:

$$I = nFAC^* \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} + i_c \quad (23)$$

Donde cada sumando corresponde a la corriente faradaica y la corriente capacitiva (i_c) respectivamente. La figura 21 describe el comportamiento de estas dos corrientes en función del tiempo.

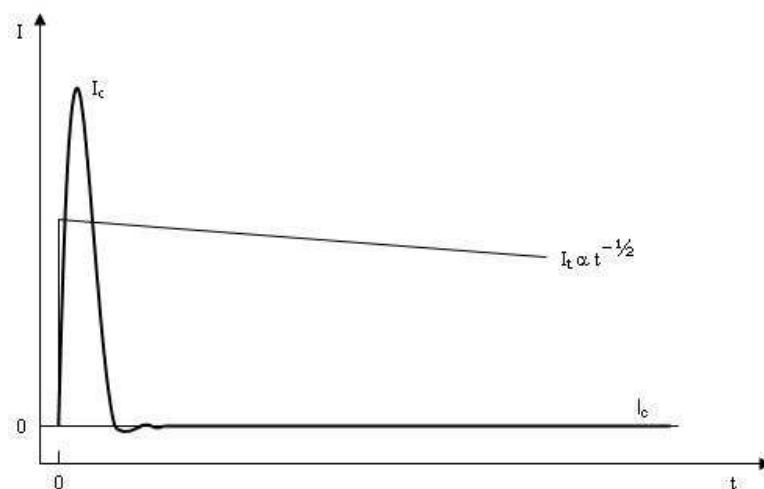










Figura 21. Corriente farádica y capacitiva en función del tiempo

Esta técnica permitirá realizar el proceso de generación de los diferentes polímeros.

5.1.2. Material

Tabla 3. Relación de materiales usados en el laboratorio

Aspecto	Material	Cantidad	Función
	Ordenador de sobremesa	1	Gestiona la señales electroquímicas que aporta el Potenciostato/Galvanostato
	Potenciostato/Galvanostato	1	Interpreta las señales electroquímicas que vienen de la celda
	Celdas electroquímicas	2	Lugar donde se realiza la electropolimerización
	Electrodo de trabajo (placas de acero inoxidable)	varios	Superficie sobre la que se deposita el film de polímero generado
	Electrodo de referencia	1	Electrodo que envía información al potenciostato/galvanostato
	Contraelectrodo	1	Hace la función de ánodo y cierra el circuito
	Borboteador	1	Libera a la solución que se encuentra en el interior de la celda del oxígeno por inyección de nitrógeno
	Balanza analítica 4 decimales	1	Da el peso de la sustancia
	Estufa	1	Mantiene los objetos en estado prácticamente estéril
	Vidrio de reloj	2	Pesado/transporte de reactivos
	Embudo	1	Ayuda la inserción de soluciones en matraces aforados
	Vaso de precipitados 100 ml	1	Funciones varias
	Vaso de precipitados 50 ml	1	Funciones varias
	Pipetas Pasteur	2	Tomar cantidades de monómero
	Tapones	10	Cerrado de recipientes
	Matraces aforados de 50 ml	4	Preparación de soluciones para el experimento
	Espátula	2	Funciones varias
	Pesa sólidos	4	Pesado de reactivos
	Pinzas	10	Medida de la conductividad
	Rollo de cinta adhesiva	1	Sujeción de contraelectrodo
	Portaobjetos	20	Medida de la conductividad

5.1.3. Reactivos

Los reactivos a usar durante la etapa de generación de polímero han sido:

- Acetonitrilo
- Acetona
- N-MetilPirrol
- EDOT (3,4- etilendioxitiofeno)
- Perclorato de Litio (LiClO_4)
- Polvo de plata
- 4-Metil-2 – Pentanona
- Agua destilada
- Mezcla crómica

Las precauciones a tomar se podrán consultar en las fichas de seguridad que se adjuntan en el ANEXO B.

5.1.4. Procedimiento

El objetivo fundamental en esta etapa del proyecto ha sido generar una cantidad de polímero suficiente tal que se pueda lograr una aditivación de la pintura que se aproxime al 3% para 100 ml. de pintura para dos polímeros: El PEDOT y el film Tricapa compuesto por una primera capa de PEDOT, una segunda de poli(N-metilpirrol) y una última de PEDOT.

Por ese motivo, tras una primera semana de aprendizaje de la técnica, se procedió directamente a la generación de polímero.

a) Generación de PEDOT

Las etapas a seguir fueron las siguientes y en el siguiente orden:

7. Encendido de ordenador, potencióstato/galvanoestato
8. Extracción de material guardado en el interior de la estufa: Borbotador, pipetas Pasteur, pesa-sólidos, matraces aforados, vasos de precipitados y filtro del contraelectrodo.
9. Limpieza de celdas que contienen mezcla crómica y guardado en estufa
10. Preparación de las disoluciones monoméricas según previsión de tiempo de generación. Cada disolución de 50 ml. con monómero de EDOT contiene:
 - 0,53215g. de Perclorato de Litio
 - 0,071g. de Edot
 - Volumen hasta 50 ml. de Acetonitrilo

Agitado de las mezclas. Guardado inmediato del monómero de la nevera.

11. Extracción de celdas electrolíticas de la estufa, colocación sobre soporte y vertido de la solución en el interior de la celda.
12. Introducción del borboteador en la celda y conexión a instalación de Nitrógeno gas. Colocación de tapones para favorecer atmósfera de nitrógeno, libre de oxígeno susceptible de falsear resultados. Tiempo de espera aproximado: 10 minutos. Limpieza de material.
13. Colocación de los distintos elementos a la celda tal como se describe en la figura 19.
14. Ejecución del programa Echem M270/250 para realización de Ciclovoltamperometría cíclica de control a la disolución con placas de acero inoxidable.
15. Limpieza de placa con acetona y nueva colocación. Ejecución del programa de electroquímica con acción de cronoamperometría para la generación del polímero sobre el electrodo de trabajo con parámetros específicos. Espera. Esta operación se repite con diversas placas hasta el agotamiento del polímero.
16. Detección del momento de agotamiento del monómero. Parada y extracción de la solución para su deposición como residuo tipo clorado. Intercambio de celda y reinicio desde el punto 6.
17. Secado natural o forzado de las placas con film de polímeros. Extracción del film con cucharilla y depositado en Erlenmeyer con tapón de entrada y salida de nitrógeno. Reciclaje con este gas durante 10 minutos y cerrar con sobrepresión. Almacenaje en armario alejado de la luz.
18. Limpieza del material restante e introducción en la estufa. Vertido de solución crómica en el interior de las celdas.
19. Apagado de aparatos, limpieza y verificación de cierre de llaves de paso.

b) Generación de Tricapa de PEDOT/poli(N-metilpirrol)/PEDOT

Se trata de generar un polímero con 3 capas. Es preciso realizar una sobre la otra sobre la misma placa de acero inoxidable. El procedimiento usado, ligeramente diferente al habitual es el siguiente:

1. Seguir los pasos 1-4 del apartado a). Es preciso matizar que en el punto 4 se prepararán además disoluciones con monómero de N-metilpirrol donde se sustituye los 0,53215 g. de EDOT por 0,0405 g. de N-metilpirrol. Se prepararán además soluciones madre (solo disolvente y dopante) con el fin de evitar el fenómeno de rotura de films (ver apartado 5.1.5).
2. Siguiendo apartados 1-10 del apartado a). Primero se realizan varias placas con film generado de PEDOT. Las placas se van guardando en tubos de ensayo con solución madre. Una vez agotado el monómero se cambia la celda y se procede del mismo modo para la solución de N-metilpirrol. Por último se vuelve a proceder igualmente con otra capa de PEDOT.

3. Seguir apartados 11-13 de forma que PEDOT y tricapa estén en dos recipientes separados y debidamente rotulados.

5.1.5. Observaciones y posibles mejoras en la técnica

- En los primeros ensayos de generación de polímero se observó que durante la cronoamperometría aparecía una turbidez característica del PEDOT no polimerizado que más tarde se convertía en un depósito precipitado. Más tarde se probó que si se aumentaba la separación del electrodo de trabajo del contraelectrodo la turbidez tardaba más en aparecer y los depósitos de polímero eran menores.
- Durante el secado de los films de polímero se observó un fenómeno de rotura y levantamiento del film especialmente en la zona próxima a la transición gas-líquido. Este fenómeno dificulta especialmente el proceso de generación de multicapas ya que debería generar una capa de polímero sobre otra despegada. Para evitar este fenómeno en la etapa de generación de multicapas se decidió mantener los electrodos de trabajo sumergidos en solución madre (acetonitrilo+dopante) mientras esperaba para ser polimerizada la capa siguiente. De esta manera el film se mantiene en medio líquido y no se produce el fenómeno de rotura (figura 22).



Figura 22. Fenómeno de rotura del film

5.2. Estudio de la conductividad

5.2.1. Introducción

Los polímeros generados tienen, como se ha comentado, propiedades químicas que los hacen ser capaces de conducir la electricidad. Sin embargo ese comportamiento no mantiene su eficacia si el polímero lo tenemos en una atmósfera químicamente no inerte, sino que sus propiedades evolucionan a lo largo de los días. Este apartado pretende explicar el modo usado para realizar esta medición.

5.2.2. La técnica

Una vez generado el polímero a estudiar el método consiste en separar los films de la chapa de acero inoxidable sobre la cual se han electropolimerizado, y ponerlo sobre una superficie no conductora desde la cual sea posible medir la resistencia entre dos puntos del film.

Para ello, el proceso consiste en pegar el film sobre una probeta recubierta parcialmente con una cinta adhesiva de doble cara. Una vez que se tiene el film perfectamente adherido, es preciso pintar dos zonas separadas una determinada distancia con una solución de polvo de plata y 4-metil-2-pentanona.

A continuación se toma la distancia entre las marcas, obteniéndose la superficie y se medirá con la ayuda de un multímetro la resistencia de dicho film. Esta medición se tomará a lo largo de varios días. En la figura 23 se observa una probeta con film pinzado por ambos polos del multímetro.

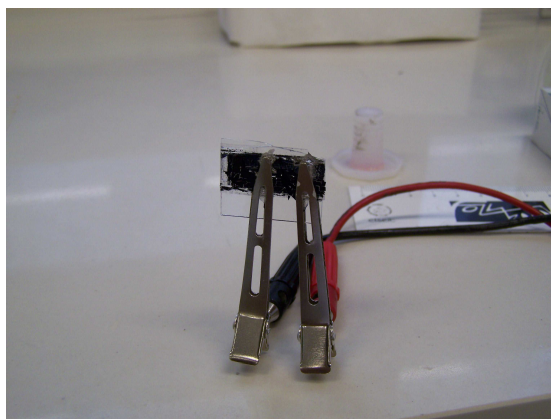


Figura 23. Probeta y pinzas para la medida de la conductividad

Para la medida de varios films de polímero se realizó la colocación de una batería de probetas sobre la cual se iba midiendo la conductividad semana tras semana.

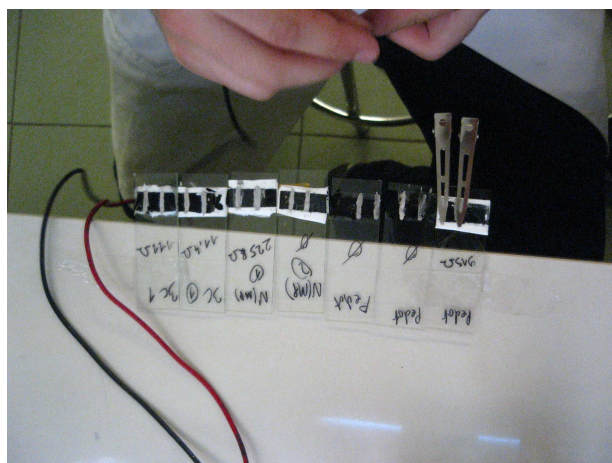


Figura 24. Batería de probetas listas para medir

5.2.3. Posibles mejoras en la técnica

- Se ha experimentado que la aplicación de los films sobre las probetas de vidrio con la interposición directa de la cinta adhesiva de doble cara provocaba una adherencia mala y una rotura del film que se traducía en

falsos valores de resistencia exageradamente elevados que inducirían a pensar que se rompía la continuidad entre polos. Para resolver este problema se pensó en interponer una capa de un material blando entre la probeta de vidrio y la chapa que aplica el film para suavizar el contacto en el momento de unión y así evitar la rotura. Así entonces el uso de papel entre la cinta y la capa de vidrio ayudo considerablemente a resolver este problema. En la figura 24 también se puede observar el papel (blanco) sobre el que se encuentra la cinta y el film adherido.

- Los primeros ensayos de la técnica demostraron que, no obstante la pintura de plata mejoraba el contacto entre las pinzas del multímetro y el polímero, esta resultaba que mostraba a menudo falsos contactos que dificultaban la correcta medición de las resistencias. Este fenómeno se resolvió con la aplicación de pintura no solo sobre la superficie de los polímeros sino también sobre las zonas de las pinzas acopladas al multímetro que entrarían en contacto con las zonas pintadas sobre el polímero. De este modo, se establecía una unión pintura-pintura que mejoró muy sustancialmente las mediciones que se realizaron con posterioridad. Además, si se provoca la unión cuando ambas pinturas se encuentran en un estado semi-pastoso el contacto todavía mejora más.

5.3. Degradación de films

5.3.1. *Electroactividad de los polímeros conductores*

Si un film de polímero conductor es depositado sobre un electrodo a procesos cíclicos de oxidación y reducción en el seno de un disolvente con el electrolito que actúa como agente dopante, se puede registrar las densidades de corriente anódica y catódica, verificando su comportamiento electroquímico redox en el denominado voltamperograma de control.

El material es electroactivo cuando si es capaz de incorporar carga positiva dentro de su estructura en el barrido de oxidación, y descargarse en el barrido de reducción.

La figura 25 muestra un voltamperograma de control para la oxidación y reducción de Pedot. A partir de la intensidad de corriente anódica es posible calcular la carga almacenada en el material, y el cociente entre la carga almacenada y la masa del film sometido a electro-oxidación se denomina capacidad de almacenamiento de carga. En general, el proceso de formación de polarones y bipolarones es quasi-reversible, y la carga de reducción no llega la 100 % de la de oxidación. De hecho, la obtención de un 80% de oxidación supone un porcentaje elevado.

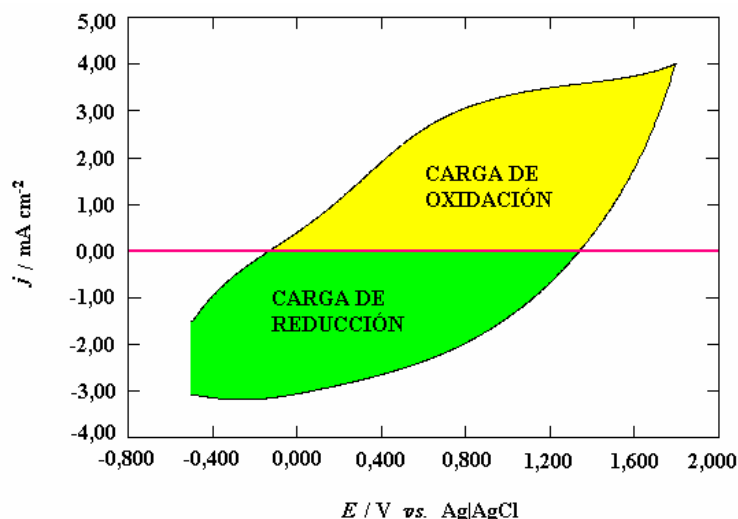


Figura 25. Barrido de oxidación y reducción de un polímero conductor.

5.3.2. La técnica

Se ha comprobado la resistencia a la degradación electroquímica los tres tipos de polímero que se usan: PEDOT, poli(N-metilpirrol), Tricapa. Para ello se ha usado la voltamperometría cíclica con series de 25 ciclos con diferentes tiempos. Véase resultados.

5.4. Ensayos de corrosión acelerados

5.4.1. La moltura

Una correcta moltura del polímero es esencial para la correcta aditivación de la pintura y su correcta distribución en toda la fase líquida.

Para la moltura del polímero es trasladado de su recipiente donde se encuentra en una atmósfera de nitrógeno a un mortero de ágata donde poco a poco se molturan pequeñas cantidades de polímero (ver figura 26).



Figura 26. Mortero de ágata con polímero en su interior

Se consideró la posibilidad de tratar por ultrasonidos el polímero para que quedara más finamente molturado y se obtenga una mejor dispersión, aunque esta prueba que duró 15 minutos no produjo ningún cambio en la película de polímero y optó finalmente por la moltura manual-

También se planteó la posibilidad de disolver el polímero en diversos disolventes aunque, como la mayoría de los polímeros electropolimerizados, este no dio buenos resultados.

5.4.2. La preparación de las probetas

Las probetas para el ensayo de las pinturas consisten en chapas de acero al carbono con las medidas que indica la figura 27.

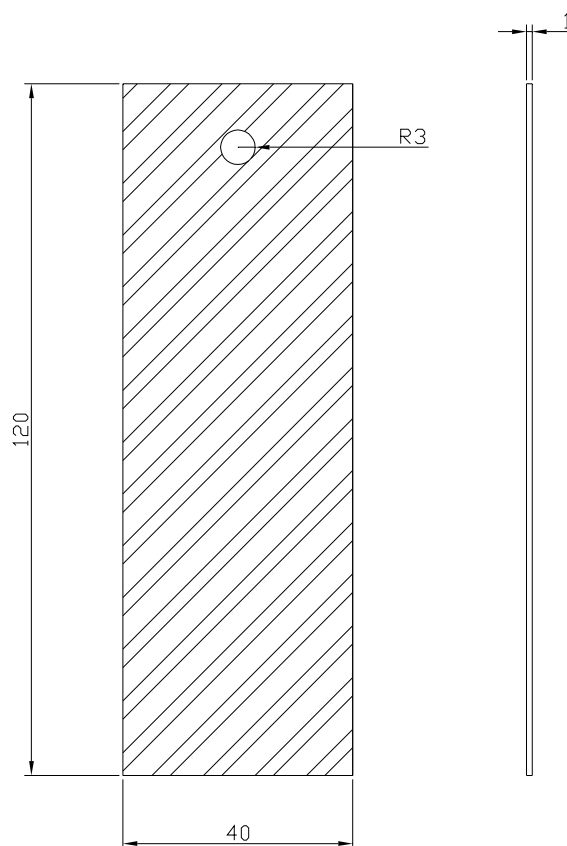


Figura 27. Vista frontal y perfil de una probeta. Cotas en mm.

El acero usado es de bajo contenido en carbono y laminado en frío. Es conocido con la denominación F111 según normas UNE:

Tabla 4. Características del acero usado en los ensayos

Denominación según normas			
AFNOR	DIN	AISI/SAE	
E 24	RSt 37-2	A 570 Gr 36	
Composición			
Mn	P	S	N
≤1,40	≤0,045	≤0,045	≤0,009
Campo de aplicación: Acero de base no aleado de uso general. Admite soldadura.			

Dichas probetas, llegadas del taller, es necesario tratar su superficie de modo que la adherencia con la pintura sea perfecta. Para ello es preciso seguir la siguiente metodología:

1. Lijado de todas las chapas
2. Introducción de las chapas en una solución 3M de NaOH a 70-80 °C durante 30 minutos
3. Nuevo de lijado de todas las chapas para quitar posible capa de pasivación
4. Limpiar a conciencia frotando con un papel y acetona cada chapa

En total se prepararon de esta manera 26 chapas. Es preciso guardar las chapas en un desecador hasta que vayan a ser pintadas.

- Observación en relación al tratamiento de la superficie

La metodología utilizada inicialmente planteó tras el primer lijado usar una solución menos concentrada de NaOH (0,5M) a temperatura inferior a 70°C y un tiempo inferior a 5 minutos. Sin embargo, tras esta etapa y su posterior lijado se realizó una prueba de "la gota" donde se observa fácilmente si aún existen restos de grasa sobre la superficie del acero. Esto hizo proponer el método ya explicado. Se advierte que se alejen las chapas del agua en todo momento ya que aparece una corrosión superficial con una facilidad sorprendente.

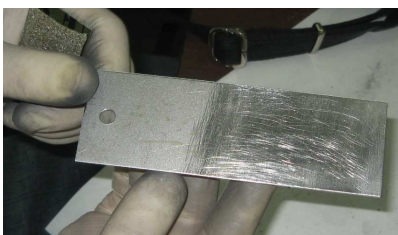


Figura 28. Una probeta en su etapa de lijado

5.4.3. La preparación de las pinturas

Para el experimento fue usada una pintura marina de imprimación de la casa TITAN, con características descritas en el ANEXO C (ver figura 29).

Por ser una pintura de dos componentes fue preciso realizar una mezcla previa a la definitiva con el objeto de verificar las correctas proporciones que daba el fabricante para la base y endurecedor.

El fabricante propone realizar la mezcla en proporciones tipo 4 partes de base por una de endurecedor en volumen. Se preparó una muestra de 50 ml y dio un tiempo de secado excesivamente largo.

Entonces se decidió aumentar un poco la proporción de endurecedor o resina para asegurar la reticulación y aumentar la velocidad de secado. Así, se preparó una nueva muestra donde se añadieron 3 ml más de endurecedor, es decir: 13 ml de endurecedor para 40 ml de base. De este modo los resultados fueron más satisfactorios.

Así, y aproximando, se tomaron como nuevas proporciones de muestra 75% base y 25% de endurecedor en vez de 80% base y 20% de endurecedor como planteaba el fabricante.

En el proceso de mezclado se aprovechó para tomar las masa y obtener densidades de cada cosa:

- Densidad de la BASE

$$\rho_{Base} = \frac{109,34 g}{75 ml} \cdot \frac{1 Kg}{1000 g} \cdot \frac{1000 ml}{1 l} = 1,46 Kg / l \quad (24)$$

- Densidad de la RESINA

$$\rho_{Resina} = \frac{22,07 g}{25 ml} \cdot \frac{1 Kg}{1000 g} \cdot \frac{1000 ml}{1 l} = 0,88 Kg / l \quad (25)$$

- Densidad de la PINTURA

$$\rho_{Pintura} = \frac{131,41 g}{100 ml} \cdot \frac{1 Kg}{1000 g} \cdot \frac{1000 ml}{1 l} = 1,31 Kg / l \quad (26)$$

Para el pintado de la chapas se prepararon 100 ml que irían destinado a la probetas sin aditivar con polímero, 100 ml para aditivar con PEDOT y 100 ml más para aditivar con film tricapa. El pesado también fue necesario para proporcionar correctamente la masa de polímero con la masa de pintura.

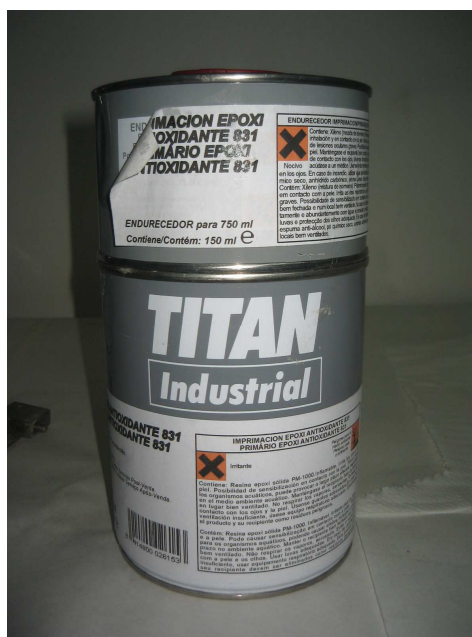


Figura 29. Pintura utilizada para el ensayo

5.4.4. Caracterización fisicoquímica de las pinturas

- Elaboración de películas a ensayar

Para el ensayo de las pinturas es preciso extender una fracción de pintura sobre una superficie lisa y plana de teflón mediante una aplicador (figura 30). Una vez seca, con el paso de unos pocos días de su aplicación, se desprenderá un film uniforme que permitirá realizar la caracterización.



Figura 30. Aplicador y lámina de teflón adjunta para realizar las películas

El film, una vez seco y desprendido, será introducido en una bolsita plástica codificada y se entrega al responsable del ensayo correspondiente, espectroscopia de infrarrojo o análisis termogravimétrico.

b) Espectroscopía de infrarrojo

Los ensayos de infrarrojo se realizan mediante un espectrofotómetro Bomem Michelson modelo MB100 FTIR. El equipo lleva incorporado un accesorio con control térmico y un cristal de diamante (Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR, Speac-TeknoKroma) para realizar los espectros por reflexión.

Las muestras que se utilizan para realizar los espectros consisten en finas películas de pintura/resina que se preparan tal como explica el apartado anterior.

c) Análisis termogravimétrico

Las termogravimetrías se realizan con una termobalanza Perkin-Elmer TGA 6. Este aparato consiste en una balanza electrónica colocada en el interior de un horno. Está acoplada a un sistema de control por microprocesador y una estación de procesamiento de datos. Un programador de temperaturas permite controlar la temperatura en el interior del horno. De esta forma se obtiene la variación de masa respecto a la temperatura que existe dentro del horno. La operación se lleva a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno y el rango de temperaturas cubierto es de 30°C a 800-850°C.

Las muestras utilizadas para este análisis son iguales que las que se usan para la espectroscopía de infrarrojo, es decir, pequeños fragmentos de película de pintura ya seca.

5.4.5. Aditivación de la pintura con polímeros

Molturados los dos polímeros a utilizar fue preciso aditivar las mismas cantidades a cada preparación de pintura. La concentración de polímero aditivado fue de un 0,23%. Para ello se usó un agitador mecánico que se encargó de distribuir la pintura por todo el medio.



Figura 31. Agitador en funcionamiento con la pintura de ensayo

Además, se observó que la agitación de la pintura favorecía sustancialmente no solo a la dispersión del polímero sino también en la correcta mezcla entre base y endurecedor, logrando una adherencia mucho mejor que la pintura que no fue removida (la pintura sin polímero). Se aprendió de este fenómeno y finalmente todas las probetas ensayadas contienen una pintura que fue removida por el agitador (figura 31).

5.4.6. El pintado

El pintado de las 25 chapas se repartió de la siguiente manera:

- 7 chapas pintadas con pintura sin aditivar (Blanco)
- 9 chapas pintadas con pinturas aditivada con 0,23% de PEDOT (PEDOT)
- 9 chapas pintadas con pintura aditivada con 0,23% de polímero Tricapa

El pintado fue por inmersión de las probetas en un baño de pintura. La correcta adherencia de la pintura no se conseguía en un tiempo inferior a 1 hora 25 minutos. Si se operaba en un tiempo inferior a ese, la pintura presentaba una especie de "cráteres" en la superficie que indicaban la mala adherencia del recubrimiento sobre el metal. Este problema era solucionado sometiendo la probeta a un nuevo baño de pintura después de un cierto tiempo, cuando la pintura ya estaba en condiciones.

A diferencia de episodios anteriores, las probetas que debían poder someterse a las descargas no debían pintarse completamente ya que esto no permitiría la conducción de corriente hasta el metal al aplicar la descarga. Por ese motivo sus dimensiones eran mayores y no fueron pintadas completamente, sino aproximadamente hasta la mitad de su longitud.

Tras ese primer pintado, se dejaron pasar 3 días para dar una nueva protección adicional a los bordes de las chapas y al agujero, zonas susceptibles de oxidarse y que provocarían oxidación en zonas de la probeta que no son de nuestro estudio.

El secado de las probetas fue de forma natural, colgadas por ganchos de alambre plastificado a través de sus agujeros y pendientes de un soporte vertical, tal como se muestra en la figura 32.

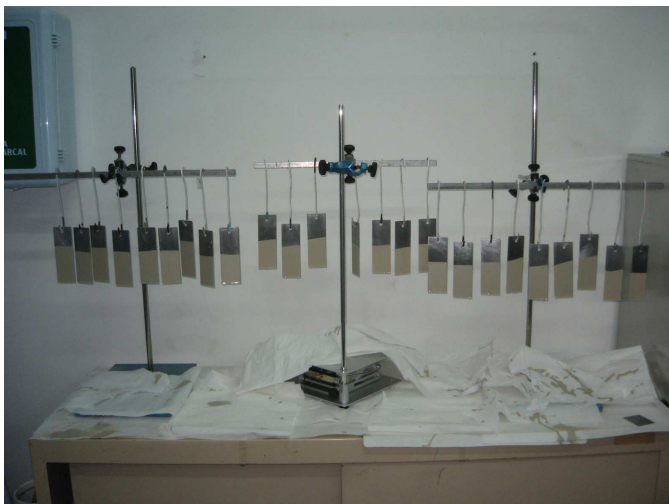


Figura 32. Probetas durante su etapa de secado.

5.4.7. La medida de los espesores

Se tomaron las medidas de los espesores de la pintura con el objeto de verificar que la pintura se los espesores de las pinturas aditivadas con los tres polímeros diferentes tenga unos valores similares y equiparables a nivel comparativo. En la figura 33 se detallan los tres puntos diferentes donde se tomaron las medidas. En la figura 34 se puede observar en instrumento usado para medir dichos grosores.

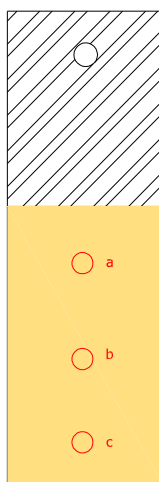


Figura 33. Probeta con los puntos de medición a,b,c.



Figura 34. Aparato láser para la medición de espesores.

5.4.8. Preparación del robot

El ensayo de las probetas para someterlas a corrosión de forma acelerada es preciso recrear una situación donde poder someter al metal en condiciones extremas corrosivamente hablando.

En primer lugar es preciso realizar sobre la pintura de cada probeta una aspa donde atacará la corrosión. Posteriormente la adherencia de la pintura alrededor del aspa permitirá valorar el grado de corrosión según normas A.S.T.M.

El ensayo propio de corrosión se realiza con un robot diseñado con dos soportes para las probetas donde las sumerge y somete a un ciclo que simula condiciones parecidas al ambiente marino. Esto es posible gracias a un sistema programable que le permite funcionar ininterrumpidamente las 24 horas durante un periodo de tiempo.

Las diferentes fases que contiene cada ciclo que se produce repetidamente son:

1. Inmersión de la probetas en baño salino durante 15 minutos
2. Escurrimiento de las probetas durante 30 minutos
3. Secado de las probetas con luz artificial durante 10 minutos
4. Enfriamiento de las probetas durante 5 minutos

Para ello es preciso preparar la disolución del baño salino con una concentración del 3,5 % imitando la salinidad marina. Para ello se ha pesado 700g de cloruro de sodio que fueron añadidos a 20 litros de agua destilada. Posteriormente se agitará de forma manual hasta su completa disolución y se regulará su pH hasta un valor de 6,6 con la ayuda de HCl 0,5M y agregando lentejas de NaOH.

Con el paso del tiempo, se produce evaporación del agua de disolución que se irá reponiendo para mantener la misma concentración.

Una vez colgadas todas las chapas en el soporte, se arranca el robot que no parará de repetir el ciclo anteriormente mencionado hasta después de 504 horas o lo que es lo mismo, 21 días.

Finalmente se pusieron a ensayar:

- 7 probetas con pintura en BLANCO
- 7 probetas con pintura aditivada con PEDOT

- 7 probetas con pintura aditivada con TRICAPA

De las cuales algunas se sometieron a descargas y otras no con el objeto de poder comparar el efecto de las descargas sobre la corrosión.

Para su explicación se desarrolla la tabla 5, donde se han dividido las chapas según su numeración. Cada probeta se distingue por una primera letra que distingue el recubrimiento aplicado:

- B si es pintura no aditivada, o también llamada BLANCO
- P si es pintura aditivada con PEDOT
- T si es pintura aditivada con TRICAPA

La letra va seguida de un número con el que se ha identificado cada probeta que irá del uno al siete. Se observa que la probeta 1 de cada tipo no fue ensayada. Luego a las probetas pares no les fue aplicada descarga, mientras que a las probetas impares sí. A su vez las probetas impares fueron acumulando más descarga unas que otras, las impares de números más bajos se les aplicaron pocas descargas y luego fueron retiradas del ensayo, mientras que las que tienen un número impar mayor acumulan las descargas de varios días hasta que finalmente son retiradas.

Así, las probetas con número 6 serán las que habrán estado mayor tiempo en el ensayo de corrosión juntamente con las 7, aunque estas habrán sido sometidas además al mayor número de descargas.

Tabla 5. Distribución de tratamiento de las probetas a lo largo del ensayo de corrosión.

Tiempo (días)	BLANCO		PEDOT		TRICAPA		Comentarios
	No descarga	SI descarga	No descarga	SI descarga	No descarga	SI descarga	
0	B1		P1		T1		No se ensayan
1							
2							
3		B3,B5,B7		P3,P5,P7		T3,T5,T7	
4							
5		B3,B5,B7		P3,P5,P7		T3,T5,T7	
6							
7	B2	B3	P2	P3	T2	T3	Se separan del ensayo de corrosión
8							
9		B5,B7		P5,P7		T5,T7	
10							
11							
12		B5,B7		P5,P7		T5,T7	
13							
14	B4	B5	P4	P5	T4	T5	Se separan del ensayo de corrosión
15							
16		B7		P7		T7	
17							
18							
19		B7		P7		T7	
20							
21	B6	B7	P6	P7	T6	T7	Final

En el apartado de resultados se observará además que cada una de estas probetas dispone de una segunda letra tras el número que identifica simplemente la cara de la chapa de la cual se observa la marca del aspa, que será A o B.

5.4.9. La aplicación de descargas sobre las probetas

a) Introducción.

Este apartado describe lo que en realidad es la verdadera etapa de innovación del proyecto. El método que se describe fue desarrollado con el apoyo y creatividad de varios miembros del grupo.

b) Detección de la zona de inmunidad del acero

La descarga eléctrica realizada sobre las probetas no debe superar un cierto potencial ya que esto podría contribuir a la corrosión del acero.

Aunque se podría ver el potencial de reducción del acero a través de las series galvánicas, es preciso conocer este dato de forma exacta para evitar el riesgo de provocar oxidación sobre las placas a tratar.

Para ello se dice que es preciso conocer la "zona de inmunidad" del acero, es decir, averiguar cual es el potencial límite que podría soportar las placas sin oxidarse.

La zona de inmunidad se determinó mediante ciclovoltamperometrías sucesivas y una posterior cronoamperometría para asegurar que todo el potencial es negativo. En la figura 35 se puede observar el montaje realizado para el experimento.

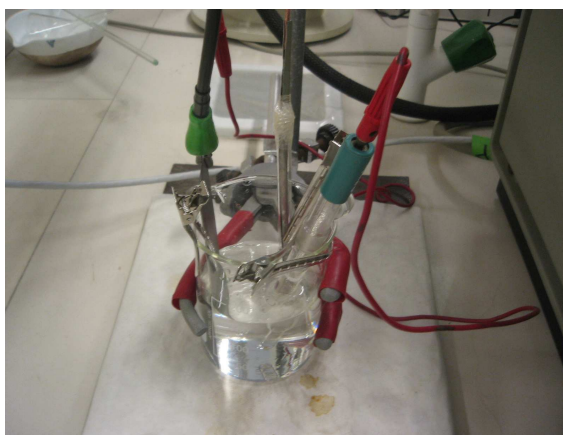


Figura 35. Pruebas de la zona de inmunidad del acero

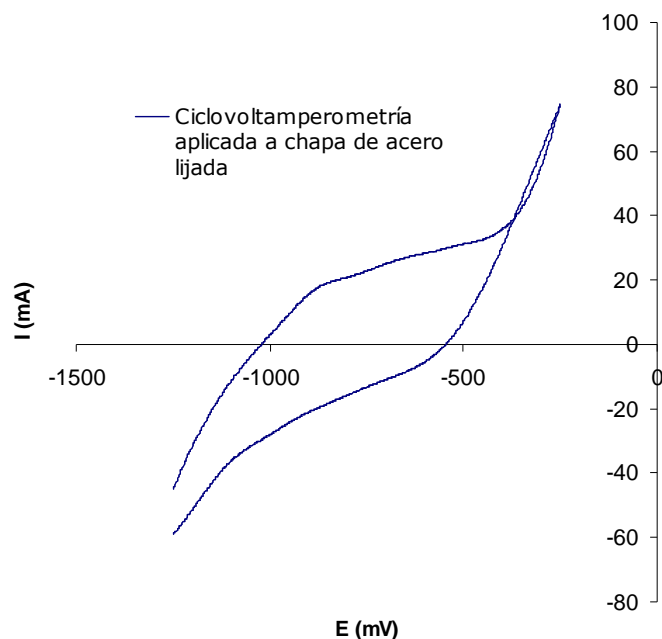


Figura 36. Detección de la zona de inmunidad del acero

Si se atiende a la figura 36, se observa que el metal empieza la oxidación a hierro (II) y hierro (III) a un potencial aproximado de -0,4 V. Para evitar que esto suceda, se eligió un potencial de -1 V que aseguraba evitar entrar en esta etapa de oxidación, y sin penetrar en la zona de intensidades positiva

Se puede observar en la cronoamperometría practicada sobre la misma chapa como nunca se invade la zona de intensidad positiva.

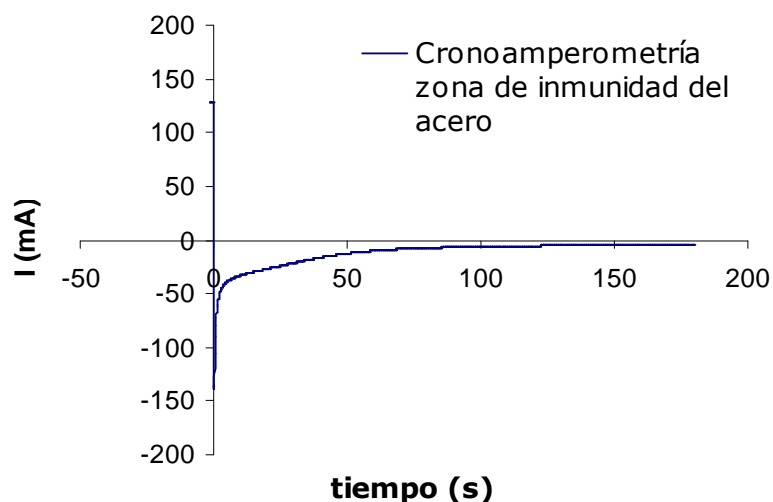


Figura 37. Cronoamperometría para determinar la zona de inmunidad del acero

Debe añadirse que, a pesar de que se aseguró un potencial donde el acero estuviera fuera de su fase de oxidación, la solución donde se realizaron dichos ensayos presentó una cierta coloración rojiza. Este síntoma de oxidación se cree

que puede ser atribuido a la liberación por parte del contraelectrodo de ciertas especies con capacidad de oxidación, y no por el paso de la corriente eléctrica.

c) La técnica

Tras varias suposiciones e intentos, la técnica usada fue la siguiente:

En primer lugar se deberá desprender con una espátula una parte de la parafina adherida sobre la probeta para dejar una parte del acero libre para poder realizar contacto eléctrico.

Las probetas serán colocadas en un vaso de precipitados a modo de celda electrolítica donde se les practicará una cronoamperometría durante un determinado tiempo de forma que no puedan sobrepasar el potencial de reducción del acero, que se sitúa en -1V.

- Qué es una cronopotenciometría?

La cronopotenciometría es una técnica electroquímica que mediante la aplicación de una intensidad de corriente constante muestra la evolución del sistema en función del tiempo. Su grafico es conocido como cronopotenciograma.

La forma del cronopotenciograma viene determinada por los cambios en la concentración de oxidante y reductor en la superficie del electrodo durante la electrolisis.

Así las probetas serán sumergidas hasta la parte inferior de la interfase pintura-parafina en una disolución salina con una concentración de cloruro de sodio igual o parecida a la usada en los ensayos de corrosión acelerados. Para ello se ha usado un vaso de precipitados con 250 ml de agua destilada al cual se añaden 8,25 g de Cloruro de sodio.

El método podría realizarse con probetas de una en una, sin embargo se ideó un sistema de forma que se pueda practicar la descarga de tres probetas a la vez.

Así, el conjunto de tres probetas hará la función de cátodo del sistema electroquímico, donde irá a parar el electrodo de trabajo. Luego se inventó un contraelectrodo de acero inoxidable protegido por un tubo de vidrio y lana de vidrio para evitar la aparición de iones en disolución que pudieran desencadenar algún tipo de comportamiento corrosivo.

Ambos polos, juntamente con electrodo de referencia son conectados a un potencióstato/galvanostato unido a un ordenador con el correspondiente software para realizar la cronopotenciometría.

Se le practicaron a cada grupo de 3 probetas dos series de 600 segundos de cronopotenciometría con una intensidad de 3 miliamperios.

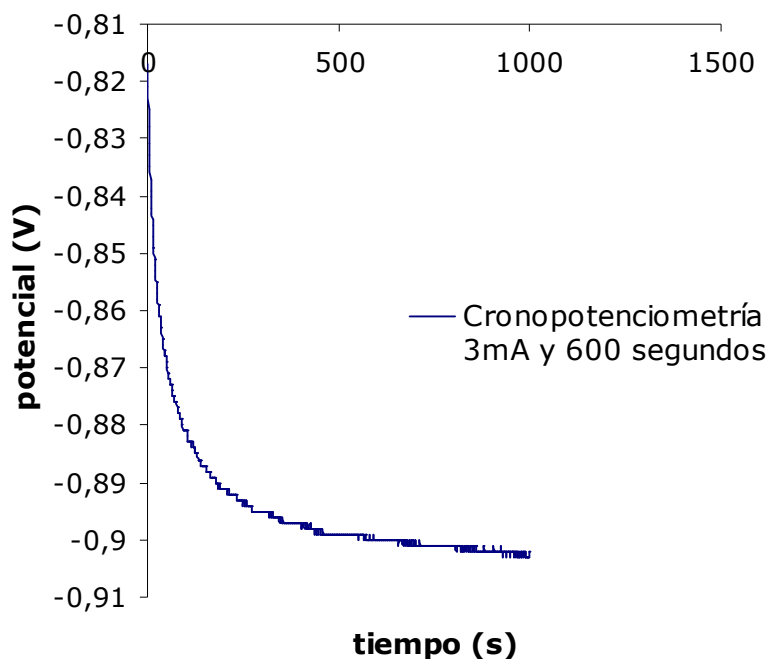


Figura 38. Cronopotenciometría ejemplo para realizar descargas sobre las probetas

5.4.10. Evaluación de la corrosión

Cuando se producen fallos, roturas o cortes en un revestimiento que se encuentra en la atmósfera, se forman unas bolsas en las que crece la herrumbre. Para estudiar este fenómeno se practican cortes longitudinales en los revestimientos previamente a su exposición en disolución salina y se observa si se produce crecimiento de la herrumbre o solamente delaminación y desprendimiento de la pintura ("ensayo del aspa").

La corrosión en un pequeño cráter, agujero, rasguño o corte realizado en el revestimiento, es similar al fenómeno de la corrosión localizada. Las reacciones anódica y catódica pueden ocurrir inicialmente en zonas muy cercanas y localizadas, el hierro se disuelve en ánodos locales y el oxígeno despolariza las zonas catódicas al reaccionar con el agua y captar los electrones provenientes de ánodo. Véase figura 39.

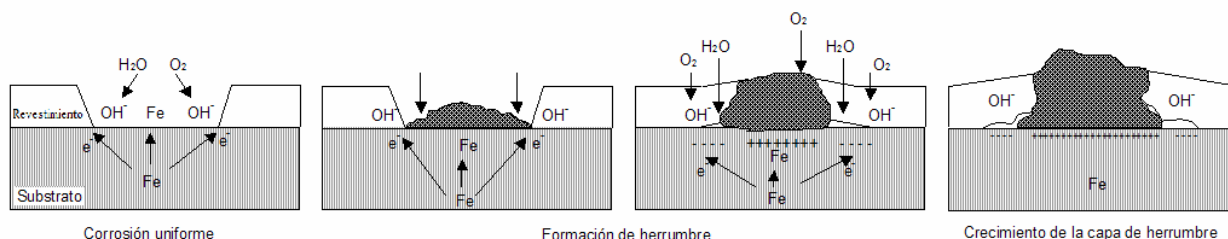


Figura 39. Mecanismo de corrosión en el ensayo del aspa

Para su evaluación se realizará en primer lugar una inspección visual, luego se procederá a evaluar la corrosión por el método ASTM-D1654-79^a.

Inmediatamente después de haber finalizado el ensayo se lava la probeta con agua a aproximadamente 40°C y se separa la materia suelta, por medio de una espátula de metal. Se debe raspar los laterales del aspa con la espátula,

posicionada verticalmente con relación a la superficie de la probeta y paralelamente a la línea de la aspa.

Después de raspar se puede empezar a valorar la adherencia en el aspa. Para realizar esta valoración se debe medir mediante una regla milimetrada las distancias máxima y mínima de extensión del aspa, es decir, cuanto film ha salido que ya no estaba adherido. La evaluación de la extensión de la pérdida de adherencia se realiza mediante un sistema de puntuación mostrado en la tabla 6.

Tabla 6. Clasificación del área corroída según método A.S.T.M.-D1654-79^a

Clasificación numérica	Extensión de la pérdida de adherencia (mm)	Área de fallo (%)
10	0	0
9	De 0 a 0,5	De 0 a 1
8	De 0,5 a 1,0	De 2 a 3
7	De 1,0 a 2,0	De 4 a 6
6	De 2,0 a 3,0	De 7 a 10
5	De 3,0 a 5,0	De 11 a 20
4	De 5,0 a 7,0	De 21 a 30
3	De 7,0 a 10,0	De 31 a 40
2	De 10,0 a 13,0	De 41 a 55
1	De 13,0 a 16,0	De 56 a 75
0	> 16,0	> 75

Posteriormente la extensión de la pérdida de adherencia se representará frente al tiempo de exposición para las diferentes probetas.

Luego, el *grado de corrosión* del aspa se averigua eliminando todo el recubrimiento superficial y dejando visible toda la herrumbre. A continuación se construirá con la ayuda de papel milimetrado una red cuadrícula con las dimensiones de la probeta y se calculará el tanto por ciento de área que sufre algún daño, excluyéndose manchas de herrumbre superficiales y aquellas que puedan haberse formado en agujeros y bordes. No se consideran válidas para evaluación todas las zonas que distan 0,5 mm. de los bordes y 0,25 mm del agujero. Se ha tomado como zona de evaluación de la corrosión la parte pintada y no la parte que contiene parafina, por ello la la figura 40 muestra un croquis de la probeta y sus divisiones. Se ha marcado en rojo las zonas excluidas de la valoración.

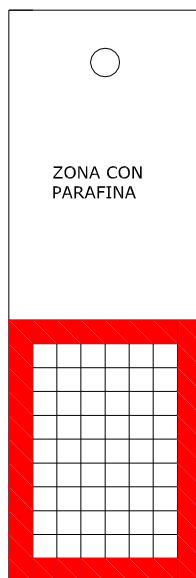


Figura 40. Red para valoración del grado de corrosión. Zonas en rojo excluidas

Por otro lado el área de fallo será calculada de la siguiente manera:

Número total de cuadrados=88

Número de cuadrados no válidos=54

Número de cuadrados a utilizar=88-54=34

Por lo tanto la fórmula a utilizar será:

$$\frac{n^{\circ} \text{cuadrados con corrosión}}{n^{\circ} \text{cuadrados a utilizar} = 34} \cdot 100 = \% \text{ AREA DE FALLO} \quad (27)$$

Teniendo el valor de área de fallo de cada cara, calcularemos el área media entre las dos y a este resultado podremos asignarle una clasificación numérica según la tabla 6.

El grado de corrosión se graficará entonces representando el área corroída en función del tiempo de exposición. También se tomarán fotografías de las probetas en ese estado.

