

Trabajo de Fin de Máster

---

***Estudio electroquímico y microelectroquímico de la  
capacidad autorreparadora de recubrimientos  
anticorrosivos avanzados***

*Electrochemical and microelectrochemical study of  
the self-repairing capacity of advanced anticorrosive  
coatings*

**José Luis León Martín**

Máster Universitario en Química

Especialidad en Química Medioambiental, Agroalimentaria y Materiales

2019/20

Tutores: Dr. Javier Izquierdo Pérez y Dr. Ricardo Souto Suárez  
Departamento de Química. U.D. Química Física



## Índice

<b>Resumen .....</b>	<b>6</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>6</b>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>7</b>
1.1. El fenómeno de la corrosión .....	7
1.2. Clasificación de la corrosión.....	10
1.2.1. Corrosión química .....	10
1.2.2. Corrosión electroquímica .....	10
1.3. Estrategias contra la corrosión.....	15
1.4. Recubrimientos como forma de protección .....	17
1.4.1. “Smart coatings” .....	19
1.4.2. Tipos de inhibidores .....	22
1.4.3. El Benzotriazol y la 8-hidroxiquinoleína.....	25
1.5. Técnicas electroquímicas para el estudio de recubrimientos.....	29
1.6. Técnicas microelectroquímicas: SECM y SVET.....	32
1.6.1. Microscopía electroquímica de barrido.....	32
1.6.2. Técnica del electrodo vibrante de barrido .....	35
1.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica .....	38
1.7.1. Fundamentos .....	38
1.7.2. Análisis de los resultados mediante circuitos equivalentes.....	40
1.7.3. Análisis gráfico de los resultados .....	43
1.7.4. Medidas de impedancia en celda de 3 electrodos .....	45
1.7.5. Aplicaciones de la espectroscopía de impedancia electroquímica .....	46

1.7.6. Ventajas de la espectroscopía de impedancia electroquímica en estudios de sistemas metal-recubrimiento .....	47
1.7.7. Limitaciones de la espectroscopía de impedancia electroquímica .....	47
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>49</b>
<b>3. Experimental .....</b>	<b>50</b>
3.1. Material y reactivos .....	50
3.2. Instrumentos.....	52
3.3. Software .....	53
3.4. Procedimientos.....	53
3.4.1. Síntesis de alúmina.....	53
3.4.2. Pintado de las muestras .....	55
3.4.3. Determinación del espesor del recubrimiento .....	56
<b>4. Resultados y discusión.....</b>	<b>57</b>
4.1. Representaciones de Nyquist.....	59
4.2. Representaciones de Bode-módulo .....	63
4.3. Representaciones de Bode-fase .....	66
4.4. Sistemas electroquímicos 35651.....	69
4.4.1. Evolución temporal de la impedancia a bajas frecuencias para 35651 .....	69
4.4.2. Circuitos equivalentes propuestos para sistemas 35651.....	70
4.4.3. Análisis cuantitativo para sistemas 35651 .....	74
4.5. Sistemas electroquímicos 45551 .....	76
4.5.1. Evolución temporal de la impedancia a bajas frecuencias para 45551.....	76

4.5.2. Circuitos equivalentes propuestos para sistemas 45551 .....	77
4.5.3. Análisis cuantitativo para sistemas 45551 .....	80
<b>5. Conclusiones .....</b>	<b>82</b>
<b>Glosario .....</b>	<b>84</b>
<b>Agradecimientos .....</b>	<b>87</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>88</b>

## **Resumen**

Se ha llevado a cabo un estudio electroquímico preliminar de la capacidad autorreparadora de recubrimientos anticorrosivos avanzados, en el que se exploran los efectos de la introducción de aditivos en la matriz polimérica de recubrimientos protectores comerciales y se establecen las bases para un estudio microelectroquímico posterior. La técnica de análisis empleada es la espectroscopía de impedancia electroquímica, debido a su capacidad para cuantificar los efectos producidos en las diferentes interfases que componen el sistema. Los resultados concluyen que la adición de un aditivo como la alúmina modifica las propiedades de recubrimientos epoxídicos, mejorando las propiedades anticorrosivas para las pinturas compuestas mayoritariamente por moléculas polares y empeorando para las que están compuestas mayoritariamente por moléculas apolares.

## **Abstract**

A preliminary electrochemical study of the self-healing capacity of advanced anticorrosive coatings has been carried out, in which the effects of the introduction of additives in the polymeric matrix of commercial protective coatings are explored and the bases for a subsequent microelectrochemical study are established. The analysis technique used is electrochemical impedance spectroscopy, due to its ability to quantify the effects produced in the different interfaces that make up the system. The results conclude that the addition of an additive such as alumina modifies the properties of epoxy coatings, improving the anticorrosive properties for paints composed mainly of polar molecules and worsening for those that are mainly composed of non-polar molecules.

## 1. Introducción

Debido a la corrosión y degradación de los materiales se estima que aproximadamente del orden del 3 al 4 % del producto interior bruto de un país industrializado se pierde directamente por estos efectos. Esto representa para España pérdidas anuales en torno a 30.000 millones de euros y un coste mundial estimado en más de 2 billones de euros. Se podrían evitar pérdidas de entre el 15 y el 35%, es decir, entre 350 y 750 mil millones anuales a nivel mundial, debidas a este fenómeno mediante el empleo adecuado de técnicas ya estudiadas de control y prevención de la corrosión [1-3], y mucho más si se avanza convenientemente en la comprensión e inhibición de estos fenómenos.

Estas pérdidas debidas a la corrosión incluyen desde las pérdidas directas (porque hay que sustituir el material dañado), hasta las indirectas (por ejemplo, porque se producen fugas de líquido o gas, que pueden incluso provocar la detención de la fábrica), que son mayores y más difíciles de calcular. Luego, es esencial tener una comprensión profunda de los mecanismos asociados al fenómeno de la corrosión, para desarrollar estrategias que minimicen estos enormes costes vinculados al deterioro de los materiales.

Finalmente, no podemos olvidar los motivos medioambientales que impulsan este trabajo de fin de máster y demuestran la importancia de la corrosión y la necesidad de su estudio, como son: la reducción de la contaminación producida por los productos de corrosión (por liberación de iones y sales metálicas a medios marinos y terrestres), el agotamiento de las reservas minerales mundiales por sobreexplotación minera (con el consecuente uso industrial de reactivos químicos y recursos energéticos para convertir los minerales en metal) [4], la necesidad de métodos de protección contaminantes o de alta demanda energética (inhibidores y recubrimientos orgánicos, aplicación de corrientes catódicas, etc.), o la limitación del movimiento en motores o medios de transporte que demandarán más energía para hacer el mismo trabajo.

### 1.1. El fenómeno de la corrosión

La corrosión es un fenómeno espontáneo de deterioro de la **materia** (metal, cerámica, plástico, etc.), originado por interacciones no mecánicas de cualquier material con el medio que lo rodea [5]. En el caso de la corrosión metálica se define como la reacción

química o electroquímica de un **metal o aleación** con su medio circundante, que provoca el deterioro de sus propiedades. Tradicionalmente se hace corresponder el fenómeno de la corrosión exclusivamente a los materiales metálicos y se acuña el término degradación para los materiales no metálicos [6,7].

Esta diferenciación viene originada porque los mecanismos y las consecuencias de la interacción entre los metales y el entorno son diferentes de las que ocurren con los polímeros y los materiales cerámicos. En ambos casos, se excluyen siempre los fenómenos que tengan su origen en causas de tipo físico o mecánico como la fusión, evaporación, erosión, desgaste, cavitación o la fractura mecánica, entre otros, que pueda provocar en un material su deterioro. No obstante, dichos fenómenos pueden potenciar, y mucho, los mecanismos de corrosión asociados a la degradación de los materiales [6].

Las reacciones responsables de estos procesos de degradación pueden ser muy diversas. Durante la corrosión, los metales, que en condiciones ambientales son especies inestables en su estado de oxidación cero (menos el oro, platino, cobre, mercurio y plata) tienden a oxidarse y convertirse en compuestos termodinámicamente más estables, como óxidos, hidróxidos, sulfuros, carbonatos u otras especies. Es decir, vuelven a los compuestos originales de los que proceden, que se encuentran en la naturaleza formando parte de los minerales. Algunas de estas sales pueden formar películas suficientemente adherentes, compactas y estables en la superficie del material metálico, especialmente óxidos e hidróxidos como los que se muestran en la Fig. 1 para una tubería de cobre, aislando el material metálico del medio agresivo y aumentando su durabilidad. No obstante, esta es una limitación cinética que depende enormemente de la naturaleza del material y del ambiente, incluyendo variaciones en los agentes mecánicos externos.



Figura 1. Imagen de los efectos de la corrosión en tuberías. Reproducido de [8].



Lamentablemente, por ello la corrosión metálica es un fenómeno inevitable, debido a que está favorecido termodinámicamente, como resultado de una disminución de la energía libre de Gibbs. Por ello solo podemos actuar retardando ese proceso, por modificaciones químicas o físicas del metal o del medio que lo rodea [7]. Entre estas modificaciones para retrasar el proceso de corrosión, destaca la pasivación, es decir, la propiedad que exhiben determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en medios en los que deberían termodinámicamente de sufrir corrosión.

La **pasividad** es un fenómeno superficial, que ocurre cuando el metal o la aleación son introducidos en medios agresivos. Se produce de las dos siguientes formas:

- i. Por la producción de una delgada película de productos oxidados (generalmente óxidos e hidróxidos) de muy pequeño espesor, pero muy compacta, de baja porosidad y altamente adherida al metal. Esta capa actúa como una barrera protectora, aislando al metal del medio corrosivo e impidiendo una corrosión posterior. Este caso es el más común.
- ii. Por la presencia de capas monoatómicas, normalmente de oxígeno, que se encuentran adsorbidas sobre la superficie metálica. Y que también, forman una barrera protectora, que reduce la velocidad de disolución anódica. Este caso es menos habitual. [6]

Este fenómeno depende ampliamente de la naturaleza del metal, siendo más común en cromo, níquel, titanio, aluminio y muchas de las aleaciones que contienen a dichos metales, como el acero inoxidable. Además, como es esperable, hay metales que forman capas más estables que otros. También depende del pH, del potencial, de la presencia de agua y de la salinidad del medio, entre otros [9].

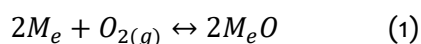
Finalmente, destacar que la película pasiva no es eterna, puede romperse por disolución o por corrosión por picado o picadura, es decir, por rotura localizada sobre una pequeña zona de la capa pasiva, permaneciendo el resto de la superficie prácticamente inalterada [10]. La corrosión por picadura es favorecida por heterogeneidades químicas en la superficie y por la presencia de especies agresivas en el medio, generalmente debido a que contiene aniones agresivos, como los nitratos y halogenuros (especialmente yoduros) [11].

## 1.2. Clasificación de la corrosión

La corrosión se puede clasificar en función del medio en el que se produce el ataque, en función de la forma que genera la capa de los productos de corrosión, atendiendo a la velocidad a la que se produce o por las condiciones físicas que lo inducen, entre otros. En este trabajo se va a clasificar en función de la naturaleza del mecanismo de corrosión, teniendo por un lado la corrosión química y por otro la corrosión electroquímica.

### 1.2.1. Corrosión química

La corrosión química o seca es aquella que ocurre en ausencia de electrolito, es decir, se produce en metales que están en contacto con un medio corrosivo seco a elevada temperatura (por lo que no existe humedad sobre la superficie metálica). Ocurre principalmente en materiales expuestos a gases y vapores muy calientes, por encima de 300°C. El proceso transcurre formándose como productos de corrosión: óxidos en presencia de oxígeno, cloruros en atmósferas de cloro, sulfuros en ambientes con azufre, etc., mediante reacciones del siguiente tipo (tomando como ejemplo el oxígeno y un metal divalente):

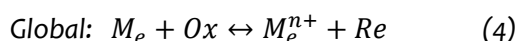
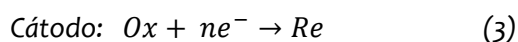
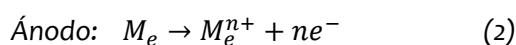


Como consecuencia, se generan capas de óxidos en la superficie del material, y el proceso se ralentiza ya que para que continúe se requiere migración de especies a través de esta capa a fin de que pueda tener lugar la reacción entre el metal y el oxígeno.

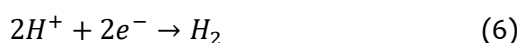
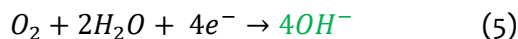
### 1.2.2. Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica o húmeda es aquella que ocurre en metales en contacto con un medio agresivo constituido por un electrolito, que es generalmente agua, una disolución salina o una película de humedad de la atmósfera. Este tipo de corrosión se debe a la formación de pilas electroquímicas sobre la superficie metálica, en las que el metal sufre disolución en las regiones anódicas. Por tanto, el proceso no ocurre igual en toda la superficie del metal, pues en las zonas catódicas no se produce el ataque y quedan inalteradas [6].

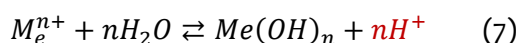
Es el tipo de corrosión más frecuente y las reacciones que ocurren son idénticas a las que se producen en las pilas electroquímicas. Con reacciones de oxidación (disolución del metal) en el ánodo y de reducción (la especie oxidada, Ox, pasa a su forma reducida, Re) en el cátodo, en las que se produce transferencia de  $n$  electrones y transporte de iones.



Para que el metal sufra corrosión (2) es necesario que se produzca la reacción de reducción en la otra semipila (3), para que se mantenga la electroneutralidad. Por ello la velocidad de oxidación debe de ser igual que la reducción. La reacción global (4) ocurre por la diferencia de potencial de la pila de corrosión, en la que se tiene movimiento de aniones y cationes hacia el ánodo y el cátodo, respectivamente, que transportan la carga a través del electrolito. También es necesaria la presencia de un oxidante, que dependiendo del potencial de circuito abierto del metal y de la naturaleza del electrolito puede ser el oxígeno disuelto en agua o sus protones (a pH ácido):



Nótese que en ambos casos la reacción catódica siempre alcaliniza el medio, pues supone un aumento del pH local en las regiones con este tipo de actividad, bien por producción de iones hidroxilo (reacción 5) o bien por consumo de protones (reacción 6). En cambio, en la región anódica pueden darse las condiciones de equilibrio de hidrólisis, conducentes a la liberación de protones y formación de hidróxidos metálicos, dependiendo de la acidez del metal.

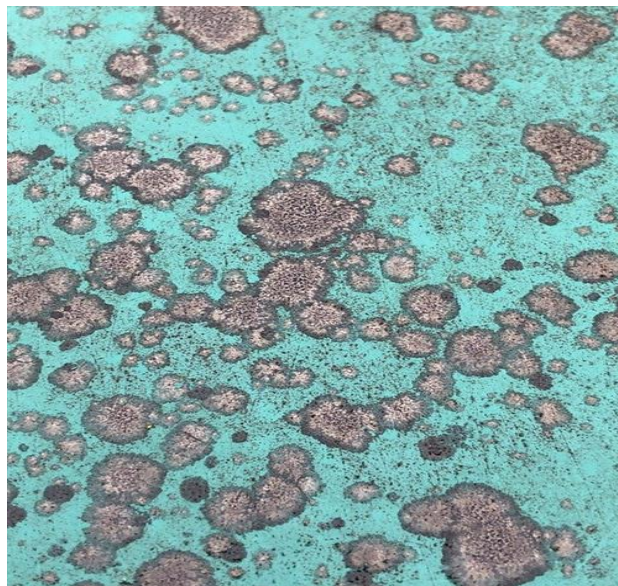


Los inicios de la corrosión electroquímica tienen orígenes diversos, y esta puede iniciarse por reacciones de oxidación-reducción en metales o aleaciones que tengan cualquier mínima asimetría que conlleve la diferenciación en las propiedades superficiales del material en dos regiones distintas, una de las cuales actuará de ánodo. Las siguientes características son asimetrías comunes:

- i. **Metales diferentes** que están en contacto, por la diferencia de potencial que hay entre ellos. El metal más reactivo sufre corrosión y únicamente soporta la reacción catódica por un suministro constante de electrones desde el metal más activo. Es la base de la protección catódica por ánodos de sacrificio que se verá más adelante. También es la causa de que muchas aleaciones cuyas propiedades mecánicas son mejoradas por la generación de partículas intermetálicas, con diferente composición a la matriz de la aleación, sufren micro-acoplamiento galvánico, como ocurre con las inclusiones en aceros inoxidables de tipo austenítico.
- ii. Metales idénticos en contacto con **heterogeneidades de las condiciones físicas**, como por ejemplo, la exposición a una temperatura diferente. El metal que está a temperatura más alta es el que se disuelve, pues las zonas más calientes tienden a actuar generalmente como anódicas, debido a que los átomos tienen mayor energía vibracional y es más fácil que abandonen su posición reticular.
- iii. Metales idénticos en contacto con **heterogeneidades en el medio**, como una diferente concentración iónica o de gases disueltos en el electrolito. De esta manera se forma una pila de concentración, en la que el metal en contacto con una de las disoluciones se disuelve y se deposita en el electrodo sumergido en la otra disolución.

Otro ejemplo de pila de corrosión formada por heterogeneidades en el medio es la denominada **pila de aireación diferencial**. Ocurre en medios aireados a pH neutro o alcalino, en la que se produce la reacción de reducción del oxígeno (reacción 5) disuelto en el electrolito. Se debe a que zonas con diferente presión parcial de  $O_2$  dan lugar a diferencias de potencial en distintas zonas de la superficie metálica, generando una pila de corrosión. La región en contacto con un menor contenido en oxígeno tiene un potencial menor y es donde ocurre la reacción anódica de corrosión. Mientras, la región en contacto con la zona más aireada, es decir, donde el oxidante (oxígeno) tiene más fácil acceso, cuenta por tanto con un potencial mayor y actúa como cátodo, ocurriendo en ella la reducción del oxígeno, aceptando los electrones que cede la región anódica [12, 13]. Este tipo de corrosión tiene un gran impacto en sistemas de pintado, en las que el metal queda expuesto porque existen pequeñas regiones en las que la pintura se ha arañado o levantado o simplemente porque el recubrimiento tiene cierto grado de porosidad. Es bastante común en la carrocería de automóviles, muescas y tuercas como las de la Fig. 2.

En principio se podría pensar que es la zona del metal que está desprovista de la pintura la única que va a sufrir corrosión. Sin embargo, la parte que queda expuesta al contacto con el aire es la región donde se produce la reacción de reducción de oxígeno (5). Por lo que, la disolución del metal ocurre además de en dicha zona, bajo la capa de pintura que la rodea. Es decir, no solo se produce corrosión en la zona expuesta al aire, sino que encima permite la propagación y delaminación, por lo que esta situación es desastrosa.



*Figura 2. Imagen de corrosión en material pintado. Se observa concentración de productos de corrosión en el frente de delaminación de los diversos defectos. Fuente: Pixabay.*

Este último ejemplo pone de manifiesto por qué se debe de prestar especial atención a las pilas de corrosión originadas por aireación diferencial en el uso de pinturas y recubrimientos. Pues con frecuencia, estos sistemas presentan grietas o poros que dejan expuesto a regiones de la superficie metálica, que proporcionan un acceso al oxígeno para que sufra la reacción de reducción, como se pone de manifiesto en la Fig. 3.

En definitiva, cualquier mínima asimetría por imperceptible que parezca va a suponer que una zona tiene más tendencia hacia la oxidación y otra hacia la reducción [14]. Destaca que hay una increíble variedad de ambientes corrosivos, que van desde la atmósfera, las disoluciones acuosas, los ácidos y las bases, hasta las sales fundidas, los disolventes inorgánicos e incluso la tierra de los suelos. Sin embargo, el mayor agente corrosivo es la humedad que contiene oxígeno disuelto, más aún, si hay presencia de cloruro sódico, como ocurre en entornos marinos.

Además, aunque globalmente el fenómeno sea aparentemente controlable ya que se espera que el metal de interés sea capaz de resistir el ataque en las condiciones de operación, localmente pueden tener lugar reacciones en microceldas que alteren el pH lo suficiente como para desarrollarse zonas de ataque puntual. Por tanto, se puede concluir que el control de la corrosión es todo un reto.

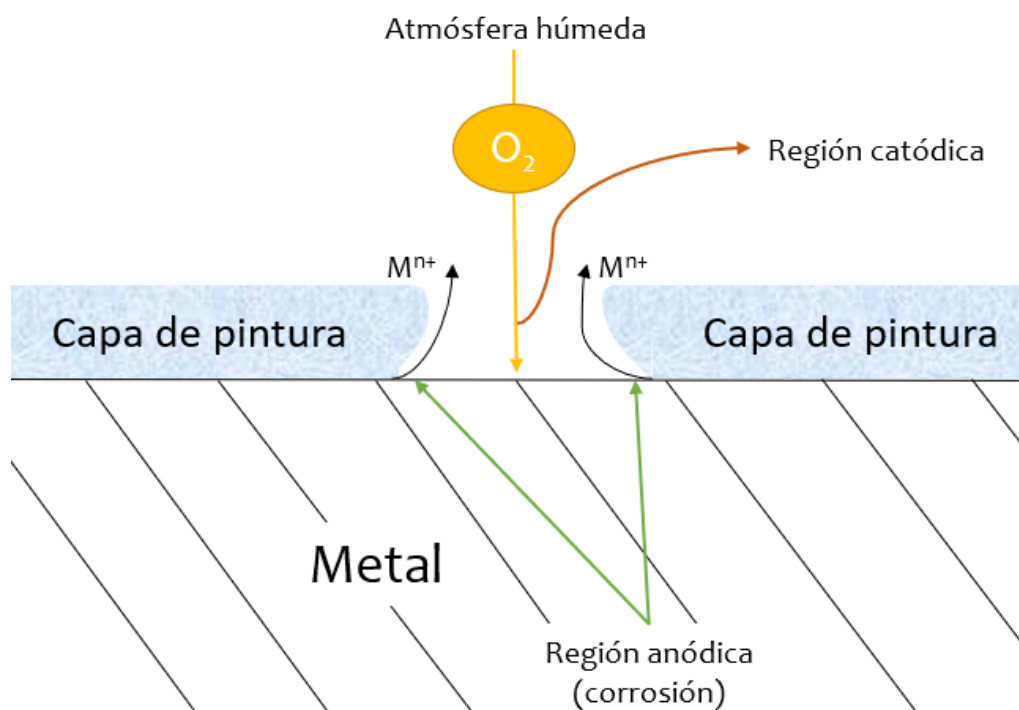


Figura 3. Mecanismo de las pilas de aireación diferencial.

### 1.3. Estrategias contra la corrosión

Hay numerosas formas de luchar contra la corrosión, siendo la prevención la mejor opción. Es necesario destacar que si es posible ralentizar una de las dos semirreacciones, por ejemplo la catódica, el sistema estará protegido contra la corrosión, pues entonces no puede producirse la otra semirreacción, la oxidación. A partir de esta premisa se han desarrollado diferentes estrategias en la lucha contra la corrosión. Algunas de estas técnicas u opciones se presentan a continuación:

- i. **La selección del material en función del ambiente corrosivo.** Evidentemente una buena selección del material que sea capaz de pasivarse y autoprotgerse, por formación de una capa compacta, adherente y estable de óxidos e hidróxidos en su superficie, disminuye los problemas asociados a la corrosión. Es el ejemplo de los aceros inoxidable. Desgraciadamente esta opción no siempre es económicamente viable, pues el material en cuestión puede tener un coste excesivamente elevado para las condiciones corrosivas que se va a encontrar en el medio, no ofrecer las propiedades mecánicas adecuadas, y/o sufrir degradación altamente localizada que tenga consecuencia un fallo estructural irreversible.
- ii. **La disminución de la agresividad del medio.** Si se puede modificar (no siempre es así), es una buena opción porque el medio influye notablemente en la velocidad de corrosión. Consiste en cambiar la concentración de especies en disolución que aporten de este modo un efecto positivo, como por ejemplo, la eliminación de componentes corrosivos o la pasivación en un metal (formación de una película protectora sobre la superficie).
- iii. **El diseño de la pieza.** Es una de las formas más sencillas y eficaces de luchar contra la corrosión. Especialmente importante en corrosión galvánica, por aireación diferencial y por erosión. Debido a que estos tipos de corrosión se producen o son potenciados por efectos mecánicos, como la abrasión, o de planificación de la forma o aislamiento de la pieza.
- iv. **La protección catódica.** Esta técnica es muy útil, porque puede emplearse para prevenir cualquier tipo de corrosión. Consiste en convertir en cátodo al metal que se

quiere proteger, mediante el aporte de electrones por una fuente externa. Hay dos tipos muy conocidos: a) *por ánodos de sacrificio*, en el que un metal más activo y fácilmente sustituible tras su agotamiento se oxida (proporcionando los electrones) en lugar del metal a proteger (Fig. 4); y b) *por corrientes impresas*, es decir, conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente de corriente continua y el polo positivo a un electrodo auxiliar donde ocurre la semirreacción de oxidación complementaria cerrando el circuito. A diferencia de la protección catódica por ánodos de sacrificio, la diferencia de potencial se crea mediante la corriente de electrones de la fuente externa y no en función de la diferencia de potencial entre los metales involucrados [15, 16].

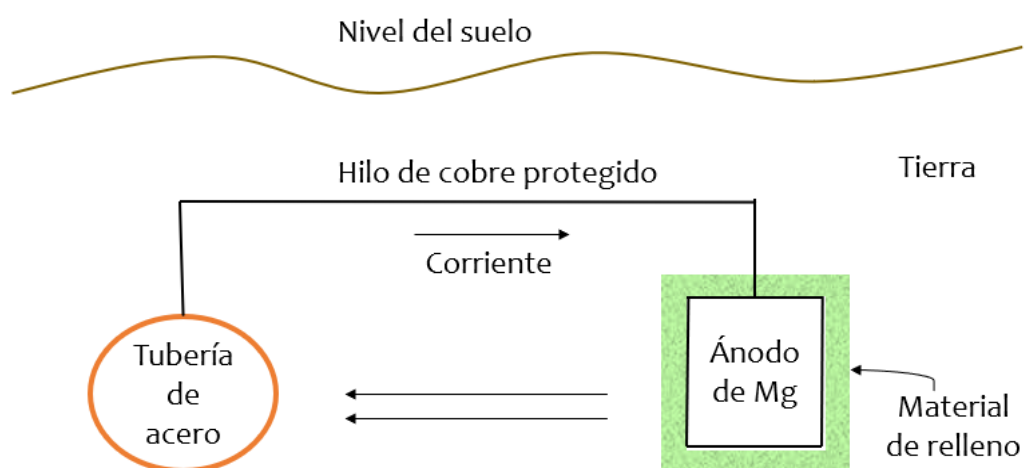


Figura 4. Protección catódica de una tubería de acero por un ánodo de sacrificio de magnesio. [16]

- v. **El empleo de recubrimientos.** La corrosión también se puede retrasar mediante el empleo de finas películas que actúan como barreras físicas y/o químicas. Estos recubrimientos pueden ser de cualquier material, desde metales o polímeros hasta compuestos cerámicos. El metalizado, uso de un metal o aleación como recubrimiento, consiste en adherir a la superficie metálica una capa de un metal noble (como el oro) o de metales o aleaciones que formen películas pasivas más estables (como es el caso de los cromados) que retrasen el efecto de la corrosión. También se pueden emplear materiales metálicos que combinen los efectos de pasivado con ánodos de sacrificio (como los galvanizados de cinc). Por otra parte, los recubrimientos poliméricos son el objeto de este trabajo de fin de máster y por tanto se tratarán con más detalle continuación.



#### **1.4. Recubrimientos como forma de protección**

Se puede proteger de la corrosión mediante el empleo de recubrimientos, es decir, mediante cambios en la superficie de los materiales, por adición de capas o películas de diferente naturaleza, que van desde el metalizado (como el cromado, el galvanizado o el niquelado) a la utilización de recubrimientos poliméricos o pinturas. De modo sencillo se podrían definir estos últimos como un conjunto de ingredientes, como pigmentos o rellenos, contenidos en una matriz que se aplica a un sustrato como un líquido, pero que posteriormente se transforma en un sólido.

Existe un gran número de materiales metálicos y no metálicos que se utilizan como recubrimientos superficiales. Evidentemente estos deben de resistir tanto ambientes corrosivos como el deterioro mecánico y poseer además una buena adherencia, que se mejora con pretratamientos de la superficie metálica, incluyendo el aumento de rugosidad, limpieza y decapado de restos de óxidos. Su misión es la de ofrecer una barrera física eficaz, que impida el acceso de especies agresivas al interior metálico. En el caso, de que dicha barrera protectora se rompa por acción química o mecánica, es deseable que el sistema metal-recubrimiento disponga de algún mecanismo con la capacidad de inhibir el proceso de corrosión en la zona dañada, bien porque se favorezca la formación de una capa pasiva, o porque el propio recubrimiento tenga un mecanismo de liberación controlada de agentes químicos que detengan el proceso.

Sin embargo, este no es el efecto habitual ya que, sea por acción mecánica, por la agresividad del medio o por combinación de ambas, a largo plazo los recubrimientos se delaminan, se degradan físicamente por acción de agentes externos, etc. dejando al metal interior expuesto al medio corrosivo, como la atmósfera o medios acuosos. En este punto comienzan a intervenir efectos de aireación diferencial, gradientes de concentración y de pH que incrementan las asimetrías y habitualmente conducen a una aceleración de la corrosión.

A pesar de todo, ya sea por razones económicas (empleo de metales muy caros) o prácticas (aleaciones difíciles de trabajar mecánicamente) no siempre es posible usar el material más resistente a la corrosión. Por ello, el método más usado es el uso de recubrimientos tradicionales que actúen de barrera, separando al metal del medio corrosivo, por su facilidad de aplicación y reparación (repintado). La combinación con inhibidores avanzados es una posible mejora de estos sistemas de protección.

El espesor del recubrimiento y el número de capas dependen de la aplicación sobre el material a proteger y puede variar desde uno o dos micrómetros hasta varios cientos de ellos. Normalmente cada capa está destinada funciones concretas y determinadas. Estas misiones incluyen desde la adhesión al metal (imprimación) o entre capas, hasta la repelencia al agua, la resistencia al desgaste o la que mayormente nos ocupa en este trabajo, es decir, la lucha frente a la corrosión. También pueden intervenir capas superficiales que repelen organismos marinos que se incrustan en la superficie del barco, limitando su movilidad.

Los recubrimientos o pinturas anticorrosivas forman polímeros en el proceso de curado. Son bastante comunes las de tipo epóxido en los metales (epoxi-fenólico o epoxi-ureico), que dan lugar a polímeros resistentes por el entrecruzamiento de las cadenas (Fig. 5). Además, no solo crean una película física de aislamiento, sino que pueden mejorarse añadiendo sustancias anticorrosivas de tipo orgánico y/o inorgánico. Inicialmente predominaban de tipo inorgánico los pigmentos de plomo rojo o minio ( $Pb_3O_4$ ) y las sales derivadas del zinc, como las de cromato de zinc ( $ZnCrO_4$ ) o las de dióxido de zinc ( $ZnO_2$ ) [17].

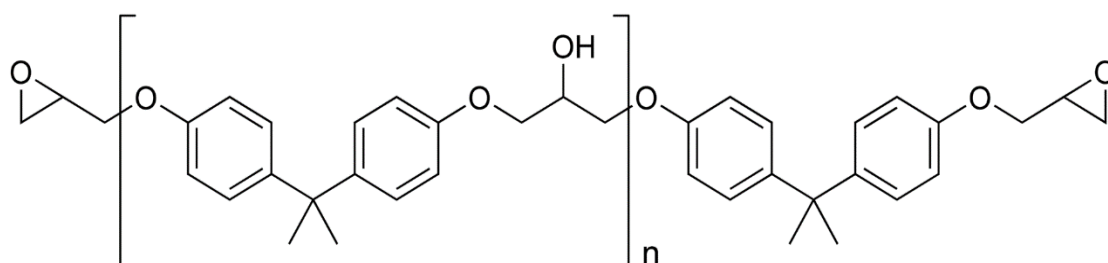


Figura 5. Estructura de un poliepóxido comercial común en pinturas, con  $n$  comprendido entre 0 y 25.

Por otra parte, entre los productos anticorrosivos orgánicos destacan las especies químicas con heteroátomos de azufre, oxígeno y nitrógeno con los que el ion metálico puede formar complejos, debido a que poseen una mayor densidad electrónica y actúan como centros activos de adsorción física o química en la superficie. Aunque en ambos casos, tanto orgánicos como inorgánicos, preocupa su liberación no controlada al medio ambiente por su toxicidad, especialmente de los compuestos de cromo hexavalente, de los que se conocen sobradamente su carácter carcinógeno [18, 19]. De hecho, muchas de estas pinturas están prácticamente prohibidas por los riesgos que presentan según la Chemicals Agency [20] salvo excepciones para las que igualmente urge buscar alternativas, como por ejemplo, en la industria aeroespacial. Por tanto, se buscan nuevos recubrimientos o combinación de los ya

existentes con sustancias capaces de potenciar los efectos protectores, de manera que puedan solucionarse no solo los problemas económicos ya planteados, sino también los sociales y medioambientales asociados a su uso.

Se trata, por tanto, de producir superficies seguras, biodegradables en caso de liberarse al ambiente pero resistentes a la incrustación de microorganismos que puedan dañarlas o aumentar el peso de partes móviles, de bajo coste, fáciles de aplicar y con sustancias activas (antiincrustantes o inhibidores de corrosión) cuya liberación esté limitada y controlada y/o puedan extraerse a partir de fuentes naturales ecológicas y biodegradables, como hojas, semillas, plantas, etc. Sin duda, los inhibidores verdes serán ampliamente utilizados en el futuro para la protección metálica, tal vez y con suerte, los únicos. Además, las estrategias de liberación controlada a demanda permitirían su empleo en menores cantidades reduciendo costes y riesgos ambientales.

#### 1.4.1. “Smart coatings”

Los “smart coatings” o recubrimientos inteligentes son películas especiales con propiedades predefinidas que responden a estímulos externos concretos, como las condiciones ambientales. Básicamente incluyen nanocápsulas que contienen en su interior o adsorbidos en su superficie un agente químico como un inhibidor que va a responder al fenómeno de corrosión en la zona en la que este tenga lugar. Se trata de recubrimientos funcionalizados y programables con gran variedad de propiedades físicas y químicas, dando lugar a una eficaz herramienta contra la corrosión, ya que, proporcionan la capacidad de autoreparación por procedimientos análogos a la cicatrización, (es decir, rellenando huecos o rasguños) (Fig. 6) cuando sufren los estímulos para los que han sido diseñados, como por ejemplo, cambios locales de temperatura, potencial electroquímico, iluminación o pH [21]. En este último caso (que suele ser el estímulo más empleado), el proceso anódico acidifica el medio cuando el metal se hidroliza, mientras que el proceso catódico alcaliniza el medio según las reacciones 5 a 7. La Tabla 1 recoge algunos ejemplos del desarrollo de este tipo de sistemas de protección y los estímulos a los que responden.

Tabla 1. Ejemplos de estrategias de autocuración para el desarrollo de recubrimientos inteligentes basados en el uso de cápsulas con especies activas. Adaptado de [22].

Metal	Revestimiento	Cápsulas	Agente curativo	Desencadenante
Acero	Polímero epóxico	Urea-formaldehído	Polisiloxanos	Propagación de grietas
Aluminio	Epóxico	Urea-formaldehído	Éster de sililo	Humedad
Aluminio	Epóxico	Carbonato cálcico	Cerio	pH
Aluminio	-	Dióxido de titanio	Benzotriazol	Luz
Acero galvanizado	Silano	Dióxido de cerio	Iones cerio	pH
-	Epóxico	Hidróxidos dobles en capas	Nitratos	Iones cloruro
Acero	Poliuretano	Poliuretano	Derivados de isosorbida	-
Aluminio	Epóxico	Dióxido de titanio	8-hidroxiquinoleína	-

De este modo, los recubrimientos inteligentes presentan una gran ventaja, ya que, están diseñados de tal forma que permanecen pasivos, como reservorios, a menos que se produzca el estímulo asociado, por lo que pueden durar muchos años y al encontrarse los aditivos confinados en el interior de las nanocápsulas su actividad es menor al ser liberados al ecosistema. Pueden mejorar la eficiencia de un sistema, al ampliar la vida útil de las estructuras y componentes hechos por materiales potencialmente corrosivos, liberando los inhibidores de la corrosión “a demanda” del fenómeno de corrosión, actuando allí donde son necesarios. Por ende, se usan en menores cantidades que los sistemas de protección convencionales para una misma eficacia.

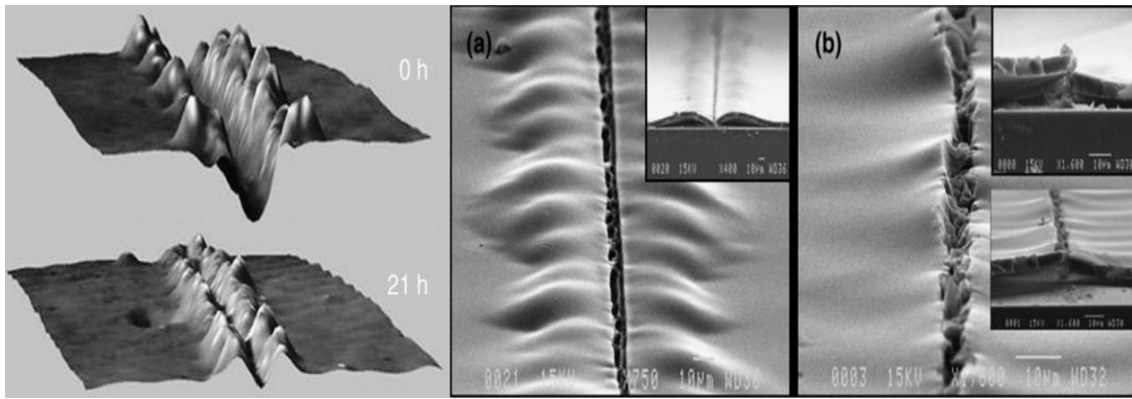


Figura 6. Ejemplo de auto-curado por recubrimientos anticorrosivos en el momento del daño (0 horas) y después de la acción del aditivo (21 horas). En la imagen SEM de la derecha (a) corresponde a 0 horas y (b) a 21 horas. Reproducido de [23].

Para administrar este tipo de recubrimientos se emplean cápsulas que alojan aditivos que contribuyen a la protección o autoreparación y que se pueden clasificar en orgánicas (más empleadas, formadas por polímeros) e inorgánicas. En estas últimas, las cápsulas están compuestas por materiales porosos que pueden intercambiar iones o tienen inhibidores adsorbidos o absorbidos. Por ejemplo, de origen natural se tendrían las zeolitas (Fig. 7), hidrotalcitas o arcillas diversas (como la alúmina, objeto de este trabajo) [21, 24], además de otros como las hidroxiapatitas, de composición muy similar al tejido óseo. Por ejemplo, la Fig. 8 muestra la distribución de hidroxiapatita empleada como nanocontenedor en un recubrimiento de sol-gel aplicado sobre una aleación de aluminio, revelado por cañón de iones focalizado [25]. Mientras, como nanocontenedores de origen industrial encontramos materiales mesoporosos (poros con un diámetro de 2 a 50 nm. [26]) principalmente óxidos impregnados con los inhibidores.

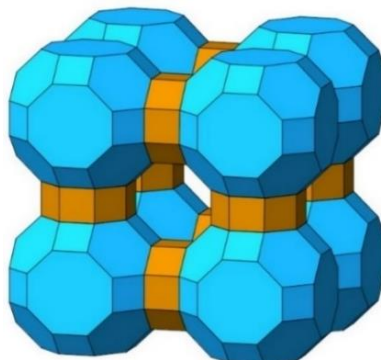


Figura 7. Estructura de una zeolita que podría usarse como cápsula. Reproducido de [27].

Como es lógico, estas cápsulas deben de ser compatibles con el inhibidor y con la matriz de revestimiento, afectando lo menos posible al entrecruzamiento polimérico. Además, deben de ser estables y capaces de almacenar al agente anticorrosivo durante largos períodos, liberándolo solo si es necesario para que cumpla su función.

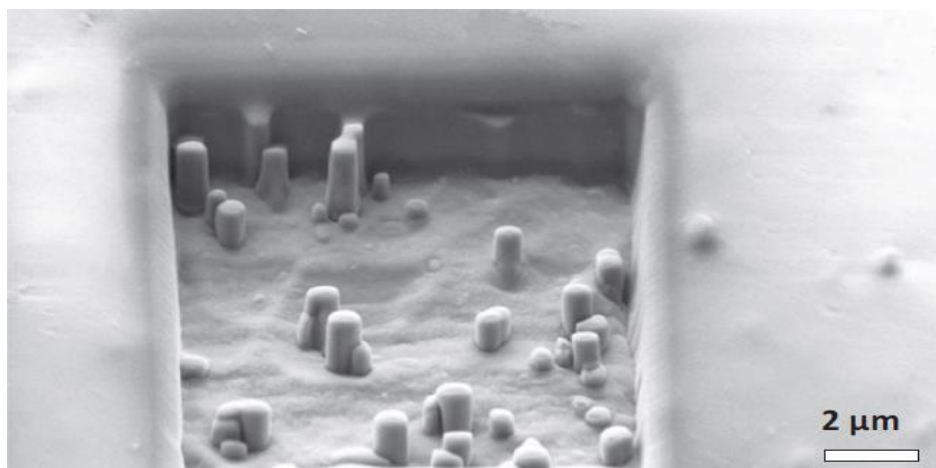


Figura 8. Imagen SEM de un recubrimiento con partículas de hidroxiapatita cargadas con un inhibidor de corrosión orgánico. Reproducido de [25].

#### 1.4.2. Tipos de inhibidores

En los recubrimientos avanzados el empleo de inhibidores de la corrosión como se ha puesto de manifiesto es una estrategia altamente atractiva. Se trata de especies químicas que pueden interactuar con una superficie metálica, de modo que reducen la actividad y la velocidad de corrosión del metal expuesto a un ambiente agresivo, retrasando el proceso catódico y/o anódico.

Los inhibidores pueden clasificarse en términos de la teoría de potencial mixto, considerando su efecto sobre las reacciones de oxidación y reducción parciales involucradas en el proceso de corrosión [22]. Esta teoría se basa en el supuesto de que cada proceso electroquímico se puede dividir en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción. Por tanto, la interacción de un inhibidor con un sistema de corrosión podría afectar solo a las reacciones catódicas o anódicas. Según el efecto sobre las reacciones electroquímicas parciales, los inhibidores de corrosión se clasifican en alguno de los 3 siguientes tipos:

- i. **Anódicos o pasivantes.** Son sustancias oxidantes normalmente, que disminuyen la velocidad del proceso anódico, llevando de este modo el potencial de corrosión hacia valores más positivos, lo que obliga a la superficie metálica a pasivarse. También se incluyen en este grupo a los que estabilizan o reparan capas pasivas de óxido y a los que disminuyen la probabilidad de absorción de iones agresivos en la red cristalina del óxido metálico, tales como los iones cloruro. Estos inhibidores son estables en amplios rangos de pH, siendo bastante efectivos en disoluciones neutras, formando productos de corrosión poco solubles como óxidos, hidróxidos o sales. Algunos ejemplos de estos inhibidores incluyen: ortofosfatos, silicatos, nitritos y benzoatos.
  
- ii. **Catódicos.** Este tipo de inhibidores reducen la velocidad del proceso catódico (venenos catódicos), llevando el potencial de corrosión hacia valores más negativos. También puede ocurrir que precipiten selectivamente en las áreas catódicas (precipitadores catódicos), donde el pH aumenta debido a la liberación de hidroxilo (reacción 6 y 7), elevando la impedancia local e impidiendo la difusión de especies químicas reducibles en estas zonas. Por ejemplo, las tierras raras (escandio, itrio y lantánidos) son muy empleadas como inhibidores catódicos, especialmente los cationes de cerio que son capaces de formar hidróxidos y óxidos estables en las áreas catódicas [22, 28].
  
- iii. **Mixtos o de doble acción.** Se trata de inhibidores, generalmente orgánicos, que como su propio nombre indica presentan un efecto combinado, por lo que afectan a los dos procesos, es decir, tanto a reacciones anódicas como catódicas. El potencial de corrosión puede ir hacia valores más positivos o negativos, en función de la eficacia que presente el inhibidor sobre las distintas reacciones electroquímicas parciales. Algunos ejemplos de este tipo de inhibidores son los: nitritos orgánicos, aminas, tiocarbamidas o sencillamente mezclas de inhibidores anódicos y catódicos. Destaca la 8-hidroxiquinolina y el benzotriazol, cuyo estudio como agentes activos en un smart coating era objetivo inicial de este trabajo antes de la situación de alerta sanitaria producida a consecuencia de la incidencia del COVID-19 en España.

Respecto a la aplicación del inhibidor en metal desnudo, es bastante común suministrarlos como aditivos a una fase acuosa en contacto con el metal, preferiblemente de

manera constante o como pretratamiento si las condiciones de operación no son lo suficientemente agresivas como para degradar la película formada. Es por ello por lo que su incorporación en matrices poliméricas puede suponer una ventaja, ya que aumentaría la estabilidad frente a agentes externos agresivos. Otra alternativa respecto a su aplicación se incluye en los llamados ***inhibidores de corrosión volátiles (VCI)***, también llamados inhibidores de fase de vapor (VPI). Estos, se utilizan normalmente en fase gaseosa y entornos cerrados. Cuando entran en contacto con la superficie del metal, el vapor de estos inhibidores se condensa y reacciona para producir especies protectoras. Pueden ser anódicos, catódicos o mixtos, no tienen un mecanismo de acción diferente por ser volátiles. Ejemplos de estos inhibidores incluyen especialmente a números compuestos a base de aminas [22].

La elección del inhibidor de la corrosión depende obviamente de los parámetros ambientales a los que se vaya a enfrentar, desde los agentes agresivos implicados hasta los mecanismos de corrosión, que van a influir en la eficiencia del inhibidor. También, se han de tener en cuenta factores externos, como las regulaciones que limitan la elección en función de la toxicidad o del impacto medioambiental, en virtud de una creciente tendencia a crear inhibidores más respetuosos con el entorno.

Hay que destacar que los inhibidores rara vez se utilizan como compuestos únicos, sino que se emplean, generalmente, como un conjunto de dos, tres o más inhibidores. Esto es debido a que la protección que pueden proporcionar agentes anticorrosivos individuales es menos eficaz que la que pueden exhibir un conjunto de ellos si, por ejemplo, son capaces de inhibir reacciones anódicas y catódicas o presentan algún efecto sinérgico por interacciones químicas entre ellos, que produzcan un efecto mayor a la suma de sus efectos individuales [29].

Además, sistemas compuestos por más de un metal pueden requerir el uso de más de un inhibidor para su protección, ya que es posible ralentizar la reacción anódica sobre el metal más activo y/o la catódica sobre el metal más noble [30]. Dichas combinaciones deben ser cuidadosamente estudiadas, ya que, hay proporciones óptimas entre estos compuestos y una mala elección puede tener consecuencias negativas, por lo que queda mucha investigación por delante.

También, el sector biomédico constituye un gran desafío para el desarrollo de recubrimientos funcionales avanzados en implantes bioabsorbibles. Estos implantes son



especialmente útiles, porque tanto el metal como el recubrimiento son asimilados por el individuo, como es el caso del magnesio que no es tóxico y puede reabsorberse por el organismo a medida que una lesión se cura. Se concibe que en un futuro incluyan compuestos biodegradables que puedan adaptarse a diferentes funcionalidades e incluso administrar de forma controlada fármacos, como antibióticos o antiinflamatorios. Del mismo modo, se espera que sean capaces de favorecer el crecimiento óseo, la actividad microbiana o la adhesión celular [28].

Aunque las principales industrias que aplican inhibidores de la corrosión son las del petróleo, el gas, la química, la siderúrgica, la minería y las instalaciones de tratamiento de agua, la mayor demanda proviene de la industria petrolera, que debido a los entornos agresivos a los que se enfrenta (altas temperaturas y presiones, elevado contenido en cloruros, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico, entre otros) necesita de mezclas de inhibidores muy efectivas. Por tanto, hay un mercado con un impacto económico, industrial y social gigantesco. Las previsiones indican que en un futuro próximo habrá un aumento enorme de la demanda de inhibidores impulsado por el crecimiento económico de los países emergentes [22].

#### *1.4.3. El Benzotriazol y la 8-hidroxiquinoleína*

Se han utilizado ampliamente como inhibidores de la corrosión en metales numerosas moléculas orgánicas, y en particular el benzotriazol y la hidroxiquinoleína han tenido especial aplicación en aleaciones de base cobre y hierro [22, 32-36]. El plan original para este proyecto era usar como inhibidores, tanto el benzotriazol (BTA) como la 8-hidroxiquinoleína (8-HQ) encapsulados en contenedores de alúmina mesoporosa, dispersados sobre la matriz polimérica. Sin embargo, la declaración del estado de alarma decretada por el RD 463/2020 a consecuencia de la emergencia sanitaria por la incidencia del COVID-19 en España [31], impidió realizar esta parte del trabajo experimental, involucrando estas modificaciones a los recubrimientos. En esta sección se van a tratar brevemente estas dos moléculas como ejemplos seleccionados, explicando por qué estos aditivos pueden retrasar la corrosión.

Como se ha comentado previamente, los **recubrimientos** actúan mediante la prevención de reacciones superficiales indeseables, formando barreras protectoras que aíslan y, por tanto, ralentizan las reacciones electroquímicas que conducen a la corrosión en los materiales metálicos. Sin embargo, los recubrimientos necesitan de capas de un espesor relativamente grande (de algunas micras por lo menos) para la prevención de la corrosión y además este recubrimiento se degrada y pierde con el tiempo por acción del medio ambiente.

Para este trabajo se había pensado en encapsular **inhibidores**, que al contrario que los recubrimientos forman películas finas (en algunos casos se trata incluso de monocapas), en nano o microcontenedores de alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dispersos en la matriz polimérica de un recubrimiento (pintura) comercial, liberándose en pasos posteriores selectivamente en las zonas donde se está produciendo la corrosión. De este modo se conseguiría aumentar la eficacia de los inhibidores orgánicos planteados para este TFM. A continuación se detallan minuciosamente.

- i. **Benzotriazol**. El BTA es uno de los inhibidores de la corrosión más utilizados por su bajo coste, alta efectividad y reducida toxicidad. Tanto este compuesto como sus derivados forman complejos fuertes e insolubles con los cationes de muchos metales (Ag, Cu, Zn, Fe, Ni, Co y Pb), mediante interacciones a través del anillo de triazol [32, 33, 34]. La alta densidad electrónica de los átomos de nitrógeno (y de oxígeno, azufre, etc.) en los compuestos orgánicos heterocíclicos ayuda a que las moléculas de inhibidor sean quimisorbidas sobre la superficie del metal. La monocapa que se obtiene reduce el acceso de especies corrosivas a la superficie del metal.

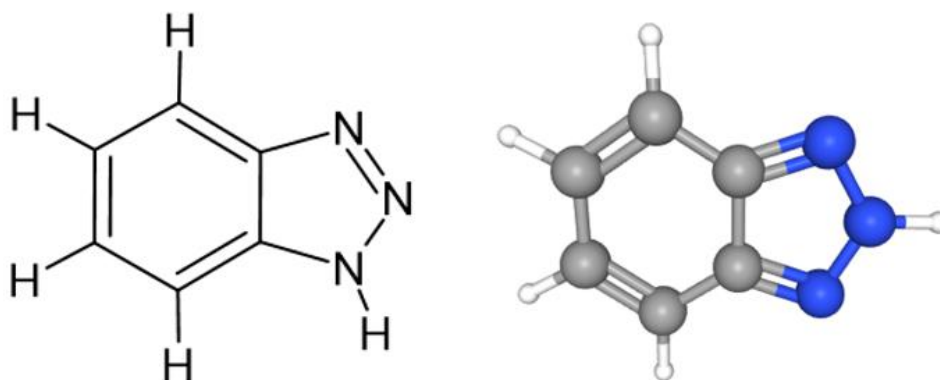


Figura 9. Estructura química del BTA. A la izquierda en 2D y a la derecha en 3D con otra forma tautomérica.

Como se observa en la Fig. 9, el BTA puede actuar como un ácido débil o como una base, dependiendo de si cede o acepta un protón (mediante uno de los pares de electrones libres de cualquier nitrógeno o incluso electrones de orbitales p del anillo aromático). Este fenómeno conlleva una alta dependencia de la eficiencia inhibitoria con el pH, encontrándose un pH óptimo de inhibición para cada metal en función de la agresividad del medio [37].

Esos pares de electrones precisamente pueden interaccionar para adherirse a la superficie del metal, formando un complejo que actúa como una barrera que impide la corrosión (Fig. 10). Esto convierte al BTA en uno de los inhibidores más eficaces para la corrosión de metales y sus aleaciones, especialmente de Cu y Fe, en entornos acuosos. En la mayoría de los casos el BTA actúa como un inhibidor de la corrosión catódico o mixto, en función de la concentración del BTA y del medio [32].

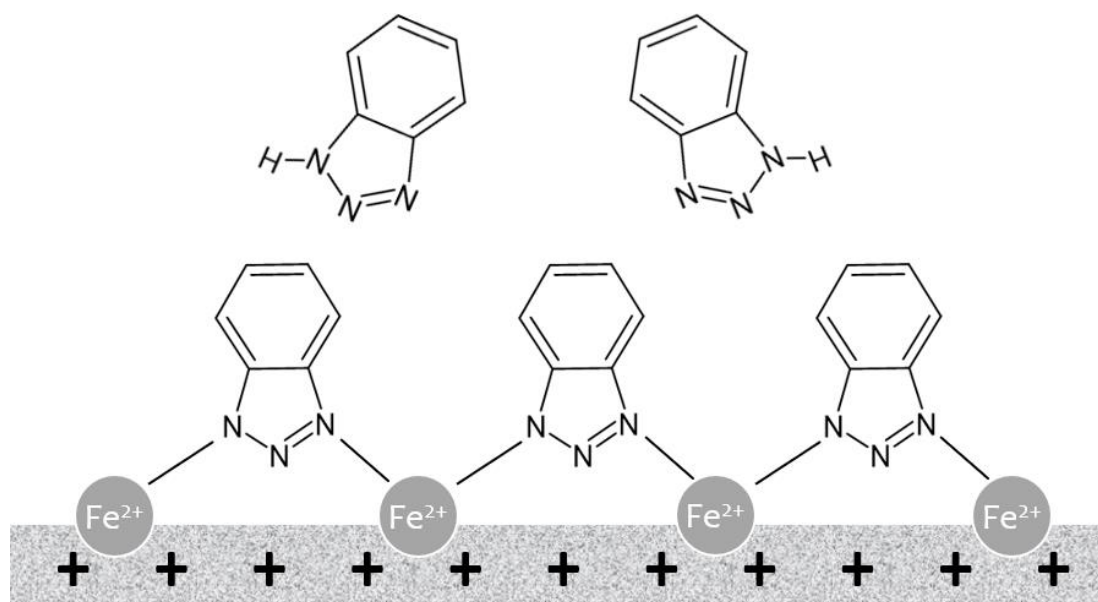


Figura 10. Mecanismo del BTA por el que se adhiere a una superficie metálica, formando complejos que actúan como barrera frente a la corrosión [38].

- ii. **8-hidroxiquinoleína.** La 8-HQ también es ampliamente usada especialmente para el cobre. Se considera uno de los derivados de la quinoleína más eficaces para combatir la corrosión por su capacidad para formar complejos. Como el BTA se trata de una molécula orgánica heterocíclica con dobles enlaces conjugados con heteroátomos, con una elevada densidad electrónica, como son el oxígeno y el nitrógeno (Fig. 11).

Esta conformación ya sugiere una buena actividad anticorrosiva, ya que le permite formar quelatos insolubles que impiden la adsorción de especies activas dañinas, como cloruros, en la superficie metálica, del mismo modo que hacen la salicilaldoxima o el ácido quináldico [22, 35, 39].

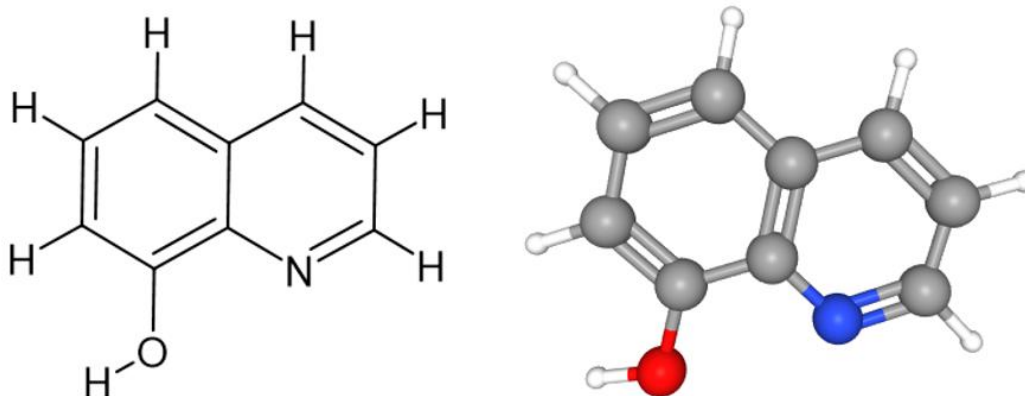


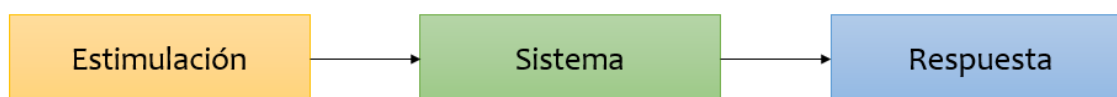
Figura 11. Estructura química de la 8-hidroxiquinoleína. A la izquierda en 2D y a la derecha en 3D, en rojo el oxígeno y en azul el nitrógeno.

La inhibición se produce mediante la formación de una fina película protectora adsorbida físicamente sobre la superficie del metal. Esta barrera bloquea los sitios activos superficiales evitando su disolución. La evidencia experimental sugiere que la 8-HQ es muy dependiente del cambio de pH y que influye principalmente en las reacciones catódicas, por lo que se considera un inhibidor de la corrosión catódico o mixto, dependiendo de la concentración del inhibidor y del medio, del mismo modo que ocurría con el BTA [35, 36, 39].

### 1.5. Técnicas electroquímicas para el estudio de recubrimientos

El modo de estudiar un experimento electroquímico consiste, generalmente, en registrar la forma en que el sistema responde a una perturbación eléctrica. La celda electroquímica se considera como una "caja negra" a la que se aplica una determinada estimulación (como una diferencia de potencial) y se mide una determinada respuesta (como el cambio de la corriente con el tiempo), con el resto de las variables del sistema constantes, como se observa en la Fig. 12. El objetivo del experimento es obtener información (termodinámica, cinética, analítica, etc.) a partir de la cual generar un modelo descriptivo del sistema [40, 41].

a) Concepto general



b) Experimento electroquímico

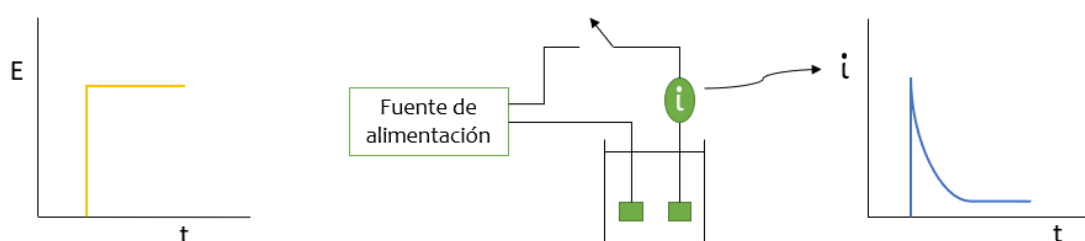


Figura 12. a) Concepto general de como estudiar un sistema, mediante la aplicación de un estímulo o perturbación y la observación de la respuesta que genera; b) experimento electroquímico en el que la excitación (la diferencia de potencial) genera la respuesta observada en la curva  $i$  vs  $t$ . [41].

Las técnicas que se usan habitualmente para el estudio de la actividad de los recubrimientos anticorrosivos se pueden dividir en tres grupos [40, 41]:

- i. **Pruebas aceleradas utilizadas en la industria.** Básicamente consiste en exponer al material a condiciones exigentes y controladas, como pueden ser alta temperatura, alta salinidad, entornos de alta humedad o la presencia de contaminantes. Son métodos de cribado, para clasificar a las muestras, y por tanto, no permiten comprender el mecanismo de protección del recubrimiento ni las complejas interacciones que ocurren dentro del sistema que comprende al metal, el

recubrimiento y el medio de corrosión. Aunque se usan ampliamente y están estandarizados en su mayoría por normas UNE y ASTM, no nos interesan para este trabajo, al no proporcionar información química de interés que permita el desarrollo de materiales mejorados. En cambio, buscamos utilizar técnicas que no solamente distinguen qué sistema va a resistir más y cual menos, sino los motivos detrás de esa resistencia: la estabilidad de las interfases, los efectos locales o inhibidores, etc.

- ii. **Métodos electroquímicos globales.** Suponen el análisis de una respuesta electroquímica de la superficie metálica o del sistema metal-recubrimiento ante una perturbación electroquímica, siendo la muestra el electrodo de trabajo. Son los más versátiles y proporcionan mucha información del sistema, desde la cinética de procesos de corrosión o protección hasta la evaluación de las propiedades barrera o la identificación y cuantificación de especies de oxidación-reducción.

La respuesta del electrodo a una señal de perturbación corresponde a una medida promediada en la superficie, que se puede atribuir al comportamiento de toda la superficie del electrodo. Estos métodos son los más comunes para la investigación de la curación y la autoreparación e incluyen, entre otros, a las curvas de polarización, la voltamperometría cíclica y la **espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS.**

- iii. **Técnicas electroquímicas localizadas.** En este grupo aparecen aquellas técnicas que proporcionan información electroquímica localizada con resolución espacial, capaz de identificar las microceldas galvánicas desarrolladas sobre un material bajo corrosión metálica. Se caracterizan por tener la muestra de interés como superficie de análisis, la cual puede mantenerse inalterada a su potencial de circuito abierto, o polarizarse como un electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Los resultados obtenidos representan la información local que el sensor determina a medida que se desplaza sobre la superficie. Es decir, no representan la información promediada de los procesos electroquímicos que tienen lugar en toda la superficie del electrodo de trabajo, sino los efectos que tienen lugar bajo el sensor en función de su posición con resolución espacial y temporal. Esto permitiría por ejemplo identificar la actividad de un defecto localizado y caracterizar el fenómeno de auto-reparación.

Como ejemplos, se han propuesto la técnica de electrodo vibrante de barrido (SVET), la microscopía electroquímica de barrido (SECM) y la espectroscopía de impedancia electroquímica local (LEIS). La información complementaria que este conjunto de técnicas es capaz de proporcionar en los sistemas de interés para este trabajo se recoge en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de las técnicas electroquímicas utilizadas para evaluar los procesos de autoreparación. Adaptado de [40].

Sistema	Información	Técnica electroquímica
Inhibidor de la corrosión en disolución	Detección de inhibidores	Medidas potenciodinámicas
	Información mecanicista	<b>EIS</b>
	Cinética de mecanismo del protección	
	Eficiencia de la protección	SVET
Inhibidor o agente curativo introducido en el recubrimiento (en la matriz o en microcápsulas)	Propiedades barrera del recubrimiento	<b>EIS</b>
	Cinética del proceso de curación	
	Eficiencia de la curación durante una inmersión prolongada	
	Eficiencia de la curación (localizada en el defecto) durante una inmersión corta	SVET
	Propiedades del defectos alrededor del recubrimiento y actividad curativa en el defecto	SECM
Recubrimientos poliméricos inteligentes	Curación de las propiedades barrera del recubrimiento	<b>EIS</b>
	Evaluación localizada de la zona defectuosa después del proceso de cicatrización	LEIS
	Confirmación de la actividad de la corrosión después de la curación del defecto localizado	SVET
		SECM

## 1.6. Técnicas microelectroquímicas: SECM y SVET

Las técnicas de microscopía electroquímica de barrido y la técnica de electrodo vibrante de barrido estaban previstas para ser empleadas junto al EIS para el proyecto de investigación asociado a este trabajo de manera contemporánea al desarrollo del TFM antes de la publicación del decreto del estado de alarma debido al COVID-19. Por ello, se tratarán brevemente.

### 1.6.1. Microscopía electroquímica de barrido

La microscopía electroquímica de barrido fue desarrollada por Bard y colaboradores en 1989, como una técnica de alta resolución para el estudio de interfases, que se encuentra actualmente englobada en el grupo de microscopías de sonda de barrido o SPM (como el AFM o el STM). Se trata de una técnica en la que la corriente que fluye a través de una punta o sensor que se encuentra muy cerca del sustrato y es muy pequeña, generalmente un ultramicroelectrodo (UME), se usa para caracterizar procesos y características superficiales a medida que la punta se mueve cerca de la superficie [42].

Tras realizar el barrido con el UME por la superficie, se genera la imagen de la corriente adquirida que refleja la reactividad superficial. La punta y el sustrato son parte de una celda electroquímica que, también contiene un contraelectrodo, así como un electrodo de referencia. A veces, cuenta con un segundo electrodo de trabajo, que puede ser la propia superficie de la muestra a analizar, requiriendo el uso de un bipotenciostato. Sin embargo, el SECM no está limitado al modo amperométrico en el que se detecta una corriente, también puede ser un electrodo selectivo cuyo potencial depende de la concentración de un ion sin que pase corriente, igual que un pH-metro.

En esta técnica de exploración electroquímica empleada en el modo convencional de retroalimentación, se introduce un mediador redox en el medio de reacción que puede oxidarse o reducirse en la superficie metálica de la superficie y/o en el sensor. La corriente faradaica medida es causada por la reacción de oxidación-reducción que ocurre en la punta del UME (que actúa como un electrodo de trabajo controlado por un potenciostato). Cuando el UME se acerca a una superficie metálica dependiendo del potencial y la conductividad de la superficie, la corriente disminuye o aumenta, generando así una corriente de retroalimentación negativa o positiva, respectivamente como se observa en la Fig. 13. Este



efecto depende de la conductividad de la superficie en el punto de aproximación, así como de su capacidad para el intercambio de electrones con el mediador (su par redox), que también depende de parámetros cinéticos.

Es decir, si la superficie tiene una conductividad reducida por la formación de capas aislantes, o por su potencial eléctrico y/o impedancia ofrecida frente a la transferencia electrónica, no permite revertir la reacción ocurrida en el sensor, entonces únicamente tiene lugar una limitación de la difusión del mediador debido a la proximidad y una disminución de la corriente (retroalimentación negativa, Fig. 13-izquierda). En cambio, si es posible regenerar el mediador en una superficie conductora, su concentración aumenta en la proximidad de la superficie y se observa un aumento de corriente (retroalimentación positiva, Fig. 13-derecha). Por tanto, la técnica proporciona información de reactividad tanto topográfica (en condiciones de retroalimentación negativa pura) como electroquímica mientras la punta escanea el sustrato, y se ha empleado ampliamente para investigar recubrimientos intactos y defectuosos [43, 44].

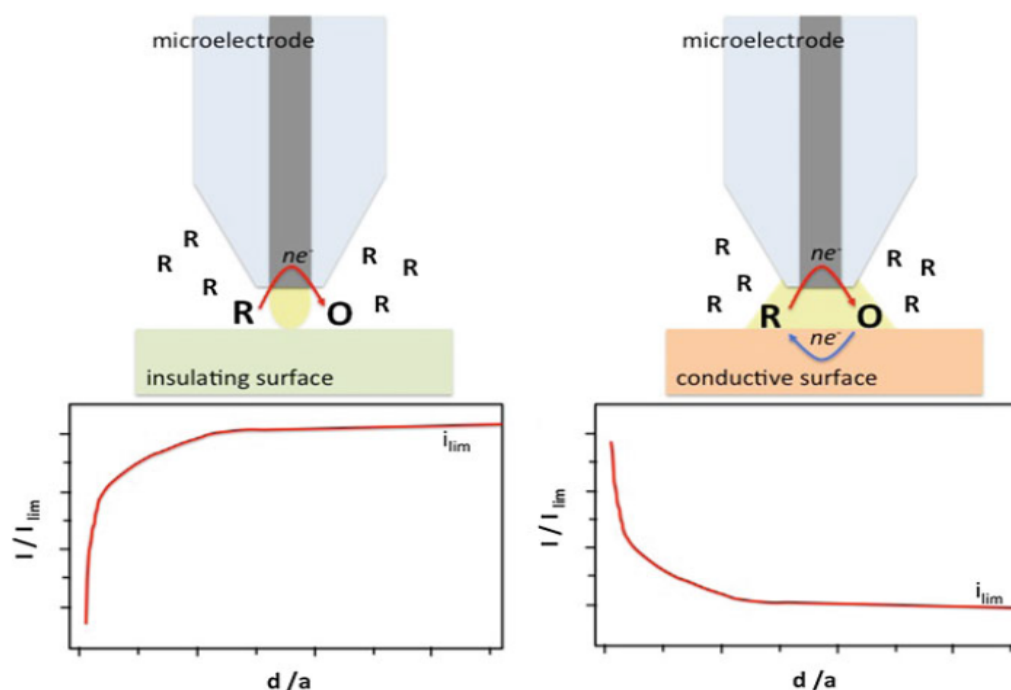


Figura 13. Principios básicos del modo de retroalimentación del SECM con un mediador oxidable en la punta. A la izquierda retroalimentación negativa (la punta se coloca cerca de un sustrato aislante que dificulta la difusión de especies). A la derecha retroalimentación positiva (la punta está ubicada cerca de un sustrato conductor donde ocurre la regeneración de la especie redox). Reproducido de [40].

Este modo de operación de retroalimentación puede usarse en el estudio de recubrimientos para investigar su topografía (porque la respuesta en corriente del mediador depende de la distancia punta-muestra) o para determinar los efectos de retroalimentación positiva, a través de un defecto o corte transversal. Sin embargo, con recubrimientos de grosor superior a 3-4 veces el diámetro del microdisco activo del UME (como los de este trabajo), la distancia entre el sensor y el metal de base resulta demasiado grande como para que el mediador reaccione en la punta, difunda hacia el metal, reaccione de nuevo y de nuevo difunda hacia la punta, por lo que los efectos de retroalimentación positiva serían despreciables.

Para estos sistemas se plantea utilizar los modos de generación-colección y de competición redox a fin de cuantificar directamente la concentración de las especies involucradas en la reacción de corrosión. En el modo “generación en la muestra - recolección en la punta” (SG-TC), una especie que se genera en la superficie por el proceso corrosivo, por ejemplo el ion hierro(II), se puede detectar en la punta fácilmente por la corriente que produce su oxidación a hierro(III).

En el modo de “competición redox” (RC-SECM), una especie que se consume en la superficie por el proceso corrosivo, por ejemplo el oxígeno disuelto a través de la reacción 5, genera una corriente de fondo sobre toda la superficie que depende de su difusión (retroalimentación negativa), salvo en el punto en el que se está consumiendo (con actividad catódica), en el cual la corriente detectada en la punta cae a cero. Los cambios de concentración de estas especies pueden originar gradientes muy grandes y extremadamente localizados, lo que permite detectar la presencia de cátodos y ánodos. Alternativamente, se han desarrollado recientemente microsensores químicos cuya respuesta potenciométrica (sin paso de corriente) sea proporcional al logaritmo de la actividad de alguna especie de interés, la cual no es fácilmente detectable por vía amperométrica, como pueden ser los protones, el ion cinc (II) o el magnesio (II) entre otros.

Luego, esta técnica tiene numerosas aplicaciones: obtención de imágenes que permiten caracterizar la topografía y la actividad redox en la interfaz del UME (como la permeabilidad de los recubrimientos), estudio de reacciones de transferencia electrónica heterogénea y de reacciones químicas homogéneas, caracterización de delgadas capas en interfases y microfabricación de microestructuras, entre otros [41]. Hay que tener en cuenta que cuando se estudian inhibidores de la corrosión orgánicos con el SECM, como el BTA o el

8-HQ, existe la posibilidad de contaminación del microelectrodo por la deposición del inhibidor sobre él, por lo que se debe modificar la estrategia de medida [40].

Aunque se ha convertido en toda una revolución por su capacidad para sondear una gran variedad de reacciones electroquímicas (debido a la combinación de alta resolución espacial y elevada sensibilidad electroquímica) y de identificar directamente especies químicas con alta resolución lateral en el estudio de procesos de corrosión, tiene dificultades para caracterizar zonas de grandes dimensiones provocadas por la corrosión, y su operación se limita a la detección de especies activas de acuerdo al modo de operación seleccionado. Por ello resulta de gran utilidad emplear la técnica SVET como complementaria al SECM.

### *1.6.2. Técnica del electrodo vibrante de barrido*

La técnica del electrodo vibrante de barrido es probablemente la técnica electroquímica más popular y extendida para obtener la resolución superficial de un metal, debido a su facilidad de uso y a su sencilla interpretación. Proporciona mediciones in situ con una elevada resolución espacial e información sobre el comportamiento del sistema a nivel microscópico. Permite detectar la intensidad y dirección de las corrientes iónicas en disolución cerca de una superficie metálica, identificando las zonas anódicas y catódicas de varios sistemas, relacionados con procesos de corrosión localizada, como picaduras [43].

El SVET se basa en la detección de campos eléctricos generados en una disolución por gradientes locales de concentración iónica, representados en la Fig. 14. Cuando no hay tal gradiente el campo eléctrico es cero, pero si existe se produce una variación del potencial de la disolución por la concentración de cargas positivas en las regiones anódicas (iones  $M^{n+}$ ), y de cargas negativas en las regiones catódicas (por la reducción del oxidante que captura los electrones provenientes del ánodo). Estos flujos iónicos debidos a procesos de corrosión en el metal ponen de manifiesto las reacciones electroquímicas que tienen lugar.

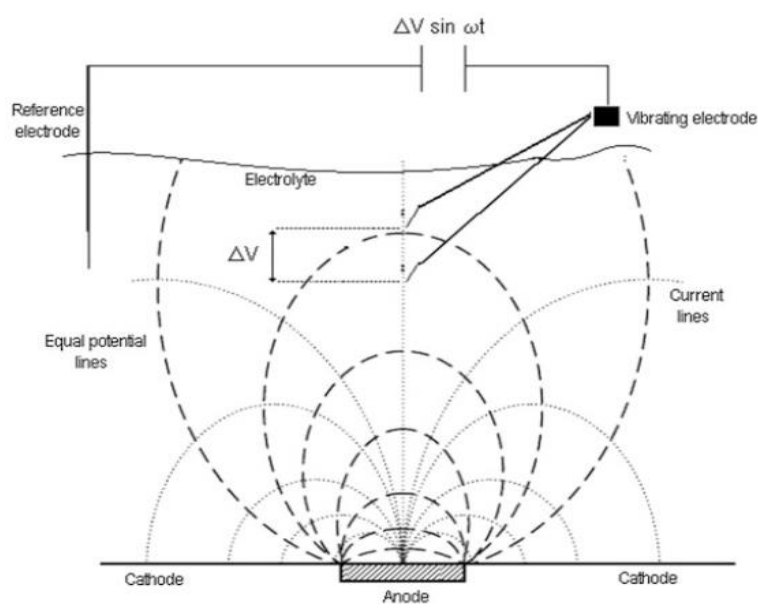


Figura 14. Representación esquemática de la técnica SVET. Se observa la distribución de líneas de corriente y potencial iguales durante el proceso de corrosión y el principio del funcionamiento del SVET. Reproducido de [40].

Las reacciones de oxidación que ocurren en zonas anódicas en contacto con el electrolito hacen que los electrones se muevan desde la superficie del sustrato metálico hacia áreas catódicas adyacentes. Es precisamente este flujo de electrones a través del metal, apoyado por el flujo de corriente iónica del electrolito, el que provoca que existan gradientes de potencial en los sitios donde está ocurriendo la corrosión localizada [40] (Fig. 15). Al vibrar el sensor potenciométrico sobre estas regiones se genera una señal de potencial alterno cuya frecuencia coincide con el de la vibración, lo que permite ganar en sensibilidad y detectar flujos iónicos en el orden de los  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Aunque el SVET tiene un área de medida más amplia que el SECM, no es su principal ventaja. Ésta reside en que es sensible a todos los gradientes de iones involucrados en las reacciones electroquímicas, sean detectables amperométricamente con una punta de SECM o no (como los aniones hidróxido,  $\text{OH}^-$ , los protones o muchos cationes  $\text{M}^{n+}$  que no pueden oxidarse o reducirse). Luego, el SVET es un método no destructivo, que permite visualizar la actividad de corrosión en la superficie del metal en el ambiente electrolítico responsable de ese ataque, con el resultado de que se puede establecer el estado eléctrico real del sustrato metálico que se desarrolla en el proceso corrosivo. Es decir, se puede controlar la actividad de corrosión o inhibición en los sistemas de recubrimiento del metal in situ, incluidos los

procesos de delaminación de bordes y los procesos de autoreparación en defectos [44], como se observa en la Fig. 15. Por todo ello, no es extrañar que el empleo de SVET para el análisis del rendimiento o la detección de los inhibidores en sistemas anticorrosivos avanzados esté tan extendido.

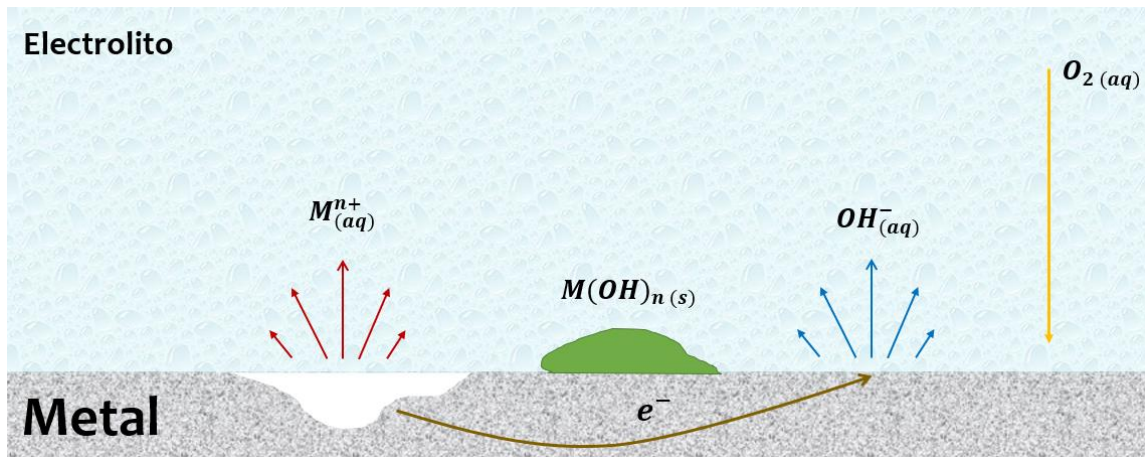


Figura 15. Esquema de los flujos iónicos detectados por SVET que surgen de la semicelda anódica (en rojo) y catódicas (en azul) durante la corrosión del metal. [44]

## 1.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica principal en la que se basa este trabajo de fin de máster es la espectroscopía de impedancia electroquímica, ampliamente utilizada en estudios de corrosión, porque permite estudiar y describir el comportamiento de los sistemas electroquímicos reales metal-óxido-recubrimiento de manera satisfactoria, mediante una combinación de parámetros eléctricos. Se trata de una técnica no destructiva que permite evaluar la degradación del sistema con el tiempo y, además, proporciona información cuantitativa de los procesos que tienen lugar en dicho sistema.

Las **técnicas electroquímicas clásicas** presentan mediciones de corrientes, cargas eléctricas o potenciales de electrodo como **funciones del tiempo**. Sin embargo, la **espectroscopía de impedancia electroquímica** es un método basado en la teoría del análisis de circuitos eléctricos, que describe la respuesta de un circuito a una corriente o voltaje de corriente alterna (CA) **en función de la frecuencia** [45]. El análisis se basa en que los sistemas electroquímicos pueden ser representados mediante circuitos eléctricos convencionales, cuya respuesta a las perturbaciones de CA es equivalente al sistema físico que estamos estudiando. Estos sistemas estarían compuestos por: resistencias ( $R$ ), capacitancias ( $C$ ), inductancias ( $L$ ), etc. De tal modo, que estos componentes combinados adecuadamente reproducen los espectros de impedancia obtenidos y las interfases involucradas tendrán propiedades fisicoquímicas a las que se les puede asignar comportamiento resistivo, capacitivo o inductivo. Estos circuitos eléctricos son llamados circuitos equivalentes.

### 1.7.1. Fundamentos

En un circuito de corriente continua la relación entre la corriente,  $I$ , y el potencial eléctrico,  $E$ , viene dado por la ley de Ohm, donde la resistencia es en ohmios, el voltaje en voltios y la corriente en amperios. Matemáticamente se expresa como:

$$E = IR \quad (8)$$

Sin embargo, en un circuito de corriente alterna, donde la frecuencia no es cero, la ecuación equivalente es la siguiente:

$$E = IZ \quad (9)$$

donde **Z es la impedancia del circuito**, también en ohmios, y representa la oposición que posee dicho circuito a un flujo de electrones cuando se aplica una diferencia de potencial eléctrico, del mismo modo que lo hace la resistencia, pero en circuitos de CA. Además de resistiva, Z también puede ser capacitiva e inductiva, pues los condensadores e inductores también impiden el paso de la corriente en un circuito de CA. En una celda electroquímica un proceso de electrodo lento, una reacción electroquímica precedente lenta o la difusión de la sustancia al electrodo, también impiden el flujo de electrones, y pueden considerarse equivalentes a resistencias y condensadores [45].

Como se observa en la Fig. 16, al aplicar un voltaje sinusoidal a una celda electroquímica se obtiene como respuesta una corriente también sinusoidal de la misma frecuencia. Sin embargo, las dos curvas son diferentes, por encontrarse desfasadas en el tiempo. La respuesta del sistema se desplaza en el tiempo debido a la combinación de resistencias y condensadores que afectan a la cinética del proceso. Por tanto, en caso de una resistencia pura, las dos curvas no presentarían desfase, estando superpuestas en el tiempo. En cambio, si el circuito está conformado por un condensador, que inicialmente permite el paso de corriente hasta que se carga y comienza a actuar como un dieléctrico, la respuesta sinusoidal de corriente estará en desfase con respecto a la perturbación de potencial (el pico del potencial aplicado coincide con el valor cero de corriente al cargarse completamente el condensador, y el punto de inflexión en la inflexión del potencial coincide con el valor máximo de corriente al encontrarse el condensador en pleno proceso de descarga-carga). Cualquier combinación de elementos de resistencia y capacitancia en serie o en paralelo genera una amplia variedad de respuestas que dependen de la frecuencia de la perturbación.

En general, una frecuencia alta no observa impedancia significativa al transferirse a través de un condensador, ya que los procesos de carga-descarga son muy rápidos, y la corriente puede fluir por estos elementos libremente. En cambio, frecuencias bajas llegan a cargar los condensadores y las corrientes tienden a circular por los elementos resistivos, reflejando su impedancia. Las impedancias ofrecidas por estos elementos vienen dadas por  $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$  para un condensador, donde  $j$  es la unidad imaginaria ( $j = \sqrt{-1}$ ) y  $C$  es el valor de la capacitancia en faradios; y en el caso de resistencias  $Z_R = R$  siendo  $R$  el valor de la resistencia en ohmios.

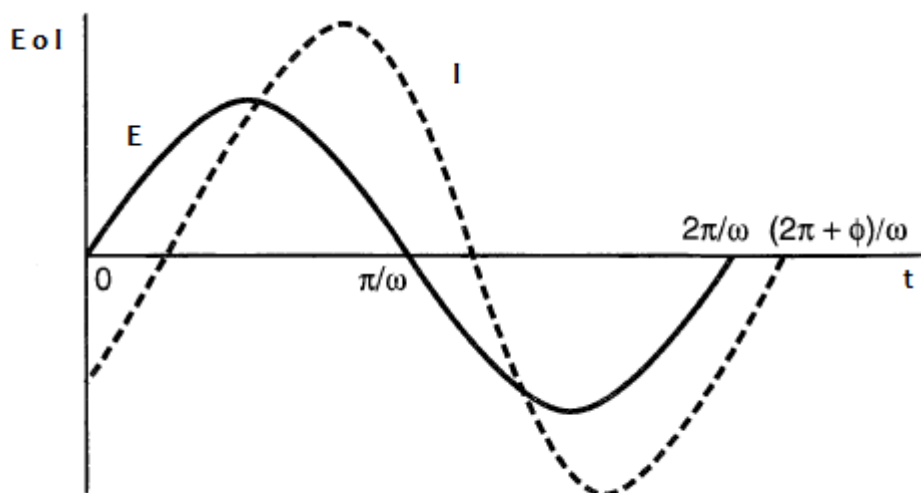


Figura 16. Representación gráfica de la corriente o del voltaje en función del tiempo. [35].

Para caracterizar a las ondas de CA es adecuado emplear el análisis vectorial, ya que, permite describir las ondas en términos de su amplitud y fase características [45]. De este modo, como la impedancia es una variable compleja, está compuesta por una parte real,  $Z'$ , llamada también conductancia; y una parte imaginaria,  $Z''$ , llamada también capacitancia. Por tanto, se tiene que el vector impedancia está definido del siguiente modo:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (10)$$

Y se tiene que la magnitud de la impedancia, o módulo, se expresa como:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (11)$$

Y el ángulo de fases se puede expresar como:

$$\tan(\theta) = \frac{Z''}{Z'} \quad (12)$$

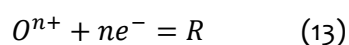
### 1.7.2. Análisis de los resultados mediante circuitos equivalentes

Esta teoría se puede aplicar a circuitos eléctricos simples, pues como ya se ha comentado, la espectroscopía de impedancia electroquímica se basa en la teoría del análisis de circuitos eléctricos y, por tanto, los datos experimentales se pueden ajustar a circuitos equivalentes para proporcionar información cuantitativa sobre el sistema en estudio, desde el mecanismo de corrosión hasta las velocidad a la que ocurre el proceso de degradación.



Esta equivalencia permite asociar un proceso químico-físico real a cada uno de los componentes del circuito y es una de las grandes ventajas de esta técnica [40].

Por ejemplo, para una reacción electroquímica sencilla en una etapa de transferencia electrónica como:



se puede representar por medio del circuito de Randles (Fig. 17), que consiste en una **resistencia no compensada u óhmica** de la disolución entre los electrodos de trabajo y de referencia,  $R_{\Omega}$ ; una **capacidad interfacial o de doble capa**,  $C_{DL}$ , debida a la capacidad de la doble capa eléctrica en la interfase que se comporta como un condensador (generalmente representa la capacitancia de la doble capa iónica); y una resistencia de transferencia de carga o **resistencia de polarización**,  $R_p$  [40, 41, 45].

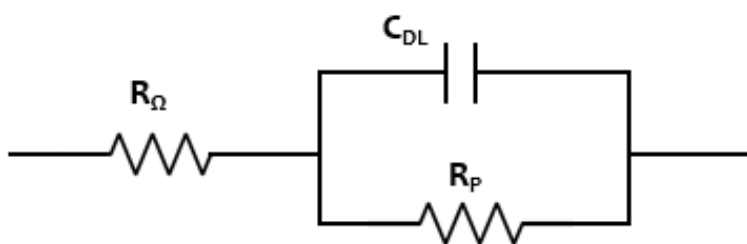


Figura 17. Circuito de Randles.

En este circuito, cuando se aplica una perturbación de potencial la corriente que fluye por el sistema debe necesariamente vencer la resistencia óhmica (normalmente asociada a la resistencia de la disolución), y al llegar a la interfase puede emplearse bien para polarizar la superficie y transferir electrones (debiendo vencer  $R_p$ ) o bien para producir efectos no faradaicos de carga-descarga en la doble capa (debiendo vencer la impedancia asociada a  $C_{DL}$ ). Dependiendo de la complejidad adicional del sistema electroquímico los componentes eléctricos y los valores del circuito son diferentes. Este circuito equivalente se puede utilizar para representar un proceso electroquímico sencillo, como el de un metal corroído sin recubrimiento sumergido en el electrolito. Sin embargo, es demasiado simple para describir sistemas metal-recubrimiento en los que la porosidad de este último permita el establecimiento de varias interfaces, por lo que apenas tiene interés con sistemas electroquímicos más complejos con recubrimientos avanzados incluyendo inhibidores orgánicos.

En este caso, además de las reacciones de oxidación-reducción, se puede tener más de una constante de tiempo (combinación en paralelo de resistencia y condensador) o presentar comportamientos de tipo inductivo (que el paso de corriente a través del elemento disminuya su propia impedancia, lo cual se asocia a formación de películas de óxidos conductores, típicos de metales que se encuentran bajo un proceso corrosivo intenso, en el cual la presencia de los productos de corrosión acelera el propio proceso). También se debería de tener en cuenta la presencia de la interfase recubrimiento-metal, como la que se encuentra cuando existe sobre la superficie del metal un recubrimiento orgánico o una película porosa de óxido, y la posible existencia simultánea de procesos de difusión y adsorción. En definitiva, se necesita un circuito equivalente más complejo para representar el sistema electroquímico de este trabajo.

Para obtener el circuito equivalente de un sistema electroquímico compuesto por un metal que se corroe y que está recubierto por una película polimérica, como el de este proyecto, se deben añadir componentes eléctricos correspondientes a los fenómenos físicos que ocurren en la celda electroquímica. Además, para obtener un mejor ajuste de los resultados obtenidos, respecto al modelo de circuito equivalente, se pueden reemplazar las capacitancias en el circuito equivalente por **elementos de fase constante, CPE o Q** de comportamiento intermedio entre resistencias y condensadores y con impedancia asociada  $Z_Q = \frac{1}{(j\omega Q)^n}$ , siendo el valor de  $n$  indicativo de un comportamiento más resistivo ( $n = 0$ ) o capacitivo ( $n = 1$ ). Esto es debido a que es difícil que el sistema se comporte como un condensador puro, ya sea, por la absorción de agua, la rugosidad o la falta de homogeneidad tridimensional de la superficie de los electrodos, entre otros procesos.

Por si fuera poco, se debe de tener en cuenta que para un sistema electroquímico real puede haber varios circuitos equivalentes que, desde un punto puramente matemático puedan reproducir el comportamiento de dicho sistema con precisión pero carecer de interpretación fisicoquímica. Para la selección se tendrá en cuenta que, tanto los componentes como el propio circuito, deben de tener además interpretación física. Se tratará en la discusión de resultados el circuito propuesto a tenor de los resultados obtenidos.

### 1.7.3. Análisis gráfico de los resultados

La forma más sencilla y común de presentar los resultados obtenidos gráficamente por medio de la espectroscopía de impedancia electroquímica es por medio de los siguientes diagramas, ilustrados para el caso sencillo de un circuito de Randles:

- Diagramas de Bode.** Donde se representa el ángulo de fase,  $\theta$ , (en modo Bode-fase) y/o el logaritmo del módulo de la impedancia,  $\log |Z|$ , (en modo Bode-módulo), en función del logaritmo de la frecuencia,  $\log \omega$  (Fig. 18 y 19, respectivamente).

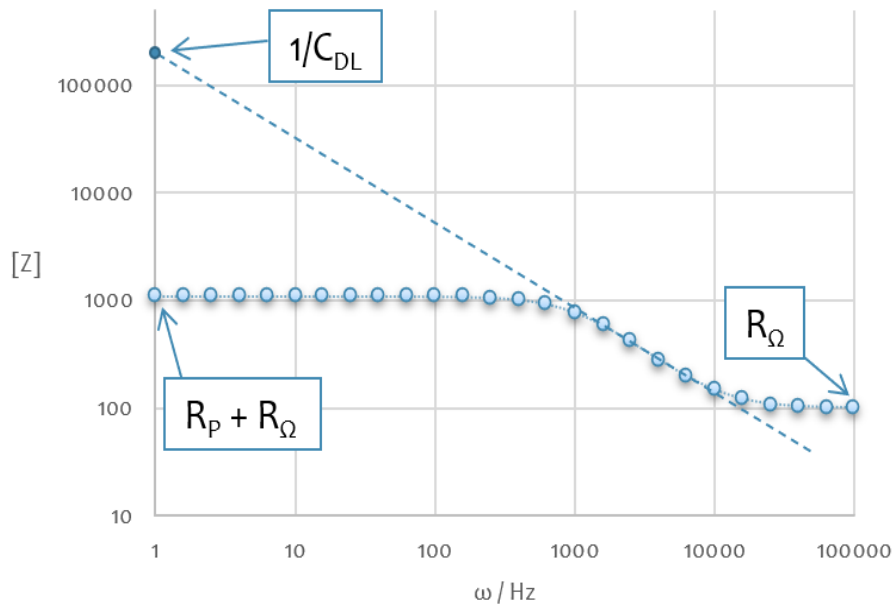


Figura 18. Diagrama de Bode-módulo de un circuito formado por una resistencia en paralelo con un condensador.

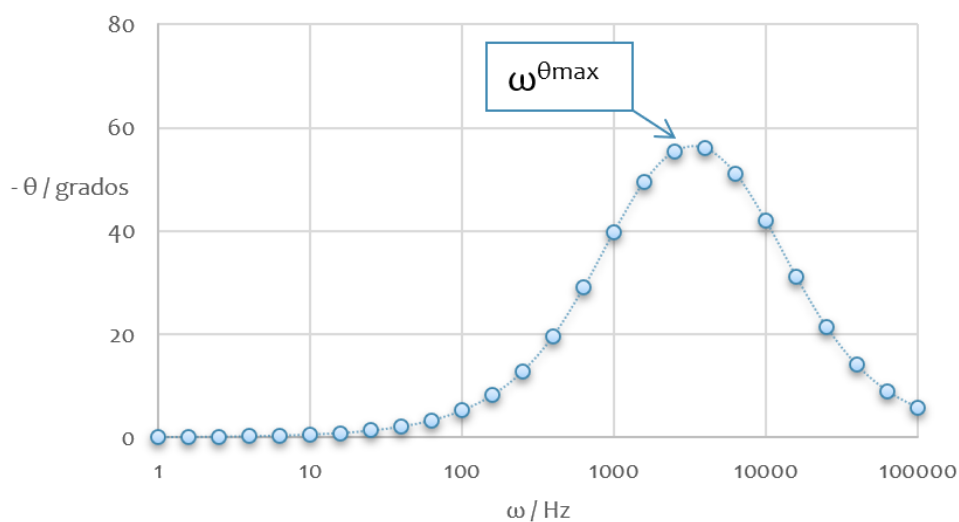


Figura 19. Diagrama de Bode-fase de un circuito formado por una resistencia en paralelo con un condensador.

- ii. **Diagrama de Nyquist (Cole-Cole).** Donde se representa la componente real de la impedancia total,  $Z'$ , frente a la componente imaginaria de la impedancia total,  $Z''$  (Fig. 20). Muy usado, pero tiene el inconveniente de que se pueden ocultar relaciones importantes debido al amplio rango de impedancias implicado (de varias órdenes de magnitud).

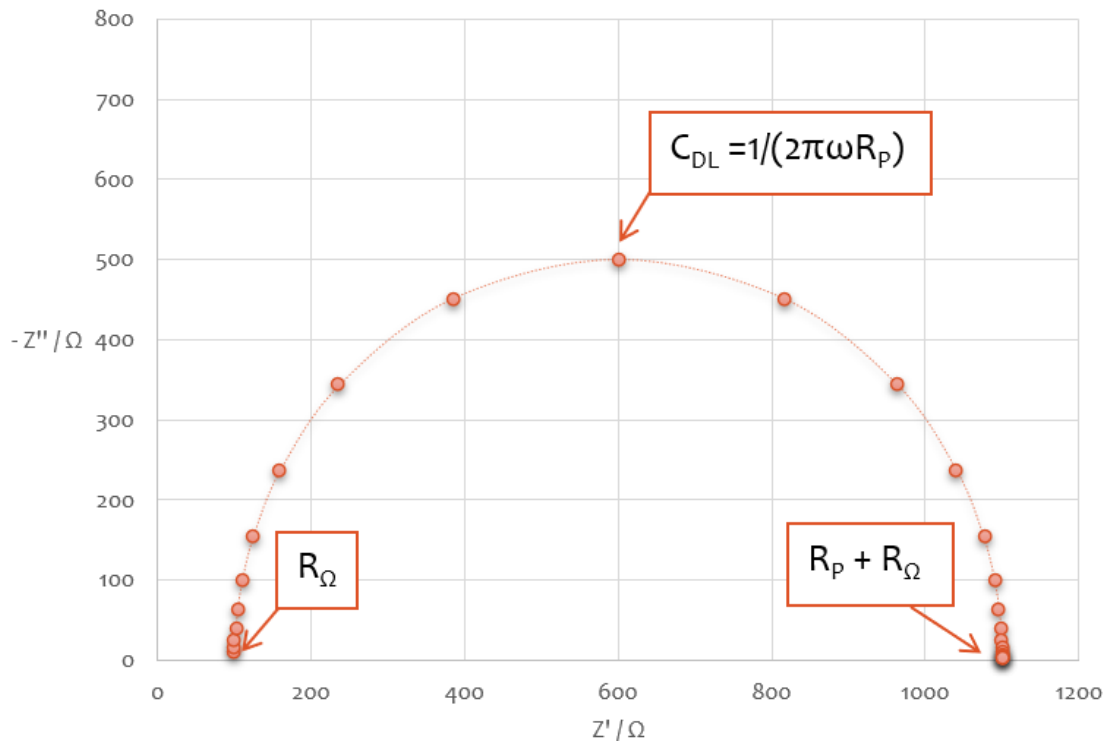


Figura 20. Diagrama de Nyquist de un circuito equivalente sencillo.

Tanto del diagrama de Nyquist como de los diagramas de Bode se pueden obtener los parámetros  $R_p$ ,  $R_\Omega$ ,  $C_{DL}$  y  $\omega^{9max}$ , como se observan en las Fig. 18, 19 y 20. La capacidad de la doble capa se calcula a partir del valor extrapolado de  $|Z|$  a  $\omega = 1$  rad/s ( $\log \omega = 0$ ) y como  $\omega = 2\pi f$ , siendo en este caso la frecuencia correspondiente aproximadamente 0,16 Hz. La  $\omega^{9max}$  se puede determinar también en el punto de inflexión de los datos de  $Z$ . Por otra parte, a veces se observan en los diagramas de Bode regiones no lineales a bajas frecuencias, debidas normalmente a procesos difusivos. En ese caso hay que añadir una impedancia de difusión o de Warburg en serie con la resistencia del poro [45].

#### 1.7.4. *Medidas de impedancia en celda de 3 electrodos*

Para las medidas de impedancia en la técnica EIS normalmente se emplea una celda de tres electrodos conectada a un potenciostato. La muestra se mantiene siempre en condiciones de inmersión. Este tipo de sistemas es empleado cuando el paso de corriente es grande, provocando una caída de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y afecta al potencial del electrodo de referencia. De esta forma, la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo o electrodo auxiliar y se puede controlar la diferencia de potencial existente entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Además del potenciostato, para imponer un potencial al electrodo de trabajo, este sistema está compuesto por tres electrodos esquematizados en la Fig. 21:

- i. **Electrodo de trabajo.** Es el electrodo del sistema electroquímico en el que ocurre la reacción de interés. En el caso que nos ocupa, el electrodo de trabajo siempre es la muestra metálica o el metal-recubrimiento que vamos a estudiar.
- ii. **Electrodo de referencia.** El electrodo de referencia se utiliza para medir y controlar por comparación el potencial de otro electrodo (el electrodo de trabajo en una celda de 3 electrodos). Dado que no es posible medir directamente el potencial eléctrico de una semirreacción. Este electrodo tiene un potencial de equilibrio constante y conocido. Se debe de colocar cerca del electrodo de trabajo para evitar la caída óhmica. Esta caída de potencial está influenciada no solo por la distancia entre los electrodos de referencia y de trabajo, sino también por la magnitud de la corriente y la conductividad del electrolito.
- iii. **Electrodo auxiliar o contraelectrodo.** Este electrodo está compuesto, generalmente, por un material inerte. La función del contraelectrodo es hacer la conexión con el electrolito, haciendo circular toda la corriente del circuito a través de él, de modo que se pueda aplicar una corriente al electrodo de trabajo sin problemas de polarizabilidad del electrodo de referencia (que provocarían cambios en su potencial). Además, dado que se llevará a cabo un proceso anódico o catódico en el electrodo de trabajo, el contraelectrodo completará la reacción redox.
- iv. **Electrolito.** Se trata de la sustancia o medio que va a conducir la corriente eléctrica, debido a que tiene iones en disolución.

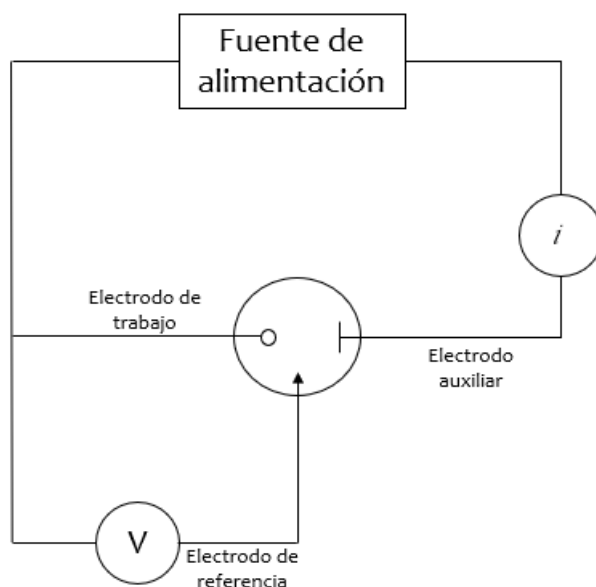


Figura 21. Esquema sencillo de una celda electroquímica de tres electrodos empleada en EIS.

### 1.7.5. Aplicaciones de la espectroscopía de impedancia electroquímica

La EIS tiene una numerosas aplicaciones. Principalmente se utiliza en investigación, en estudios de [46]:

- i. **Procesos interfaciales:** Como los ocurridos en reacciones de oxidación-reducción en electrodos. También en procesos de adsorción y electrosorción o en la cinética de reacciones homogéneas en disolución combinadas con procesos redox.
- ii. **Efectos geométricos:** Como los que tienen lugar en procesos de transferencia de masa lineal, esférica o cilíndrica, o en electrodos de volumen limitado, estudios en electrodos porosos, o en la determinación de la resistencia de disoluciones.
- iii. **Aplicaciones diversas en fuentes de energía y procesos de corrosión:** En baterías, pilas de combustible, supercondensadores, recubrimientos y pinturas, reacciones electrocatalíticas (como electrólisis del agua), polímeros conductores, membranas biológicas, semiconductores, etc.

### *1.7.6. Ventajas de la espectroscopía de impedancia electroquímica en estudios de sistemas metal-recubrimiento*

La principal ventaja de esta técnica proviene de su capacidad para proporcionar una ingente cantidad de información útil que puede analizarse detenidamente para cada interfase, debido a que contiene información analizable en cada frecuencia [46]. A diferencia de las medidas experimentales realizadas por técnicas electroquímicas convencionales, en EIS los datos de dispersión con la frecuencia se pueden describir de forma totalmente rigurosa a partir de un circuito equivalente, donde los elementos del circuito representan diversos procesos macroscópicos responsables de los transportes de masa y carga del sistema.

Las técnicas electroquímicas convencionales, como la voltamperometría cíclica, permiten caracterizar diversos procesos como mecanismos de reacción, la estructura de la doble capa, procesos de adsorción, morfología del electrodo. Sin embargo, estas técnicas desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de reacción los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición. En cambio, la EIS puede aplicarse en condiciones de circuito abierto sin polarización, aplicando una perturbación en el rango de los milivoltios que no aleja el sistema de su situación de equilibrio que se pretende analizar.

Finalmente, entre las otras ventajas que posee esta técnica conviene destacar que: se puede automatizar, las medidas cuentan con una elevada precisión, todos los parámetros pueden ser determinados con un único experimento, se pueden caracterizar las propiedades del medio y de la interfase en todo tipo de materiales, pueden realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad, es una técnica no destructiva (en condiciones de equilibrio), entre otros.

### *1.7.7. Limitaciones de la espectroscopía de impedancia electroquímica*

Aunque la EIS proporciona mucha información, no puede por sí sola responder a todas las preguntas. Es necesario para caracterizar sistemas electroquímicos complejos, el correlacionar las conclusiones con otras observaciones y medidas, como pueden ser la observación visual, el potencial de corrosión, medidas de adsorción, etc. [45]. Esto puede lograrse empleando otras técnicas que den información complementaria, como el SECM y el

SVET, para comprender a dichos sistemas. Los estudios pueden comenzar con EIS solo si se trata de sistemas sencillos, sino es mejor iniciarlos con otras técnicas [46].

También hay que destacar que se trata de una técnica muy lenta, que necesita mucho tiempo para realizar un experimento completo cuando existe información de interés revelada por el comportamiento del sistema a perturbaciones a bajas frecuencias (en el límite de la corriente continua), reflejando la resistencia total del sistema al paso de corriente y sus causas. Dado que las medidas a frecuencias bajas transcurren desde milihercios, es decir, un ciclo cada 1000 segundos, dificultan tener una medida fiable, que requiere de una elevada estabilidad en el sistema de medida y del tiempo suficiente para alcanzar dicho estado.

Finalmente, en EIS hay que tener mucho cuidado con la presencia de señales adulteradas o falsas (artefactos) que puedan alterar las medidas, debidas a una distribución de la corriente no uniforme sobre la superficie del electrodo. Para ello, lo mejor es seguir las indicaciones dadas en “1.7.4. Medidas de impedancia en celda de 3 electrodos” respecto a la distribución de los electrodos y conseguir un diseño de la celda electroquímica adecuado.



## 2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo de fin de máster es aumentar la formación del alumno, concretamente en el marco de la investigación en electroquímica, mediante el desarrollo y estudio de recubrimientos anticorrosivos avanzados que puedan paliar el enorme impacto económico que tiene la corrosión (Fig. 22), usando para ello la espectroscopía de impedancia electroquímica. También se pretende que sea capaz de realizar búsquedas bibliográficas certeras en bases de datos científicas, para obtener desde el fundamento teórico de las principales técnicas empleadas en el estudio de la corrosión, hasta circuitos eléctricos equivalentes que tengan interpretación física para las muestras preparadas en el laboratorio.

Por otra parte, como objetivos específicos como base para completar el objetivo general, se concibe preparar muestras de acero al carbono con recubrimientos basados en pinturas epoxídicas, con o sin nanocontenedores de alúmina. A partir de ellas, mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica realizar un estudio electroquímico detallado de dichas muestras y el efecto que tienen los contenedores en el recubrimiento, mediante el tratamiento de los espectros EIS obtenidos. Dicho tratamiento de los datos llevará asociado tanto la obtención de diagramas de Nyquist y Bode, como su evolución temporal en función de la impedancia a baja frecuencia.

A continuación, tras una exhaustiva búsqueda de artículos científicos desarrollará y pondrá a prueba circuitos eléctricos equivalentes para cada tipo de muestra, siempre teniendo en cuenta que tengan una interpretación física válida. Y finalmente, se evaluará la capacidad de las muestras para hacer frente a la corrosión, en función de los parámetros determinados mediante el software ZSimpWin, entre los que se destacan la resistencia de poro ( $R_{PO}$ ) y la constante de tiempo de la capa del recubrimiento ( $Q_C$ ).

Figura 22. Estructura metálica de una embarcación sometida a la inevitable acción de la corrosión. Reproducido de [47].



### **3. Experimental**

Antes de la publicación del Real Decreto 463/2020, de 14 de marzo [31], por el que se declara el estado de alarma para la gestión de la situación de crisis sanitaria, se comenzó con la elaboración de la parte experimental del trabajo y se iniciaron las primeras aplicaciones de pintura y medidas sobre sistemas blanco (sin introducción de alúmina en el recubrimiento), que pudieron continuarse en condiciones excepcionales sin alta reproducibilidad durante el confinamiento, por lo que las medidas hechas durante la cuarentena no serán incluidas para este trabajo. Tras el levantamiento de las restricciones, pudieron realizarse algunas medidas complementarias con sistemas incluyendo alúmina sin carga de inhibidor. Los resultados permiten una interpretación cualitativa y semicuantitativa de las propiedades de los sistemas bajo estudio para tiempos de exposición de hasta 40 días.

#### **3.1. Material y reactivos**

Las placas metálicas sobre las que se ha aplicado el recubrimiento fueron de acero al carbono, con un contenido en carbono inferior al 0,25 %. Para aplicar las pinturas sobre la superficie de las placas, éstas deben de estar limpias, secas y libres de grasa. Esto se consigue mediante una limpieza inicial con un detergente, abrasión seca con lija de grano 80 grit y finalmente un lavado con agua, agua-jabón, agua y acetona, en este orden para eliminar las trazas que hubiesen podido quedar. Es importante no pulir “a espejo”, pues se intenta dar solución a un problema real, y en la industria rara vez se tiene ese acabado, además del hecho de que una mayor rugosidad favorece la adhesión del recubrimiento.

Como recubrimientos comerciales se emplearon las pinturas de la marca Hempel (Lyngby, Dinamarca) siguientes: *Hempel's High Protect 35651* y *Hempel's Light Primer 45551*. Ambos son recubrimientos epoxídicos de alto espesor de dos componentes, que para un curado completo necesitan 7 días a 20 °C (14 días a 10 °C). También se emplea un diluyente de la misma marca, *Hempel's Thinner 08450*.

El identificado como **35651** se aplica sin diluyentes. Como base tiene, de acuerdo a su ficha de seguridad, mezcla principalmente compuesta por resinas epoxídicas, formaldehído y otros polímeros con grupos fenol, hidroxilo y éter. El agente de curado está constituido por alcohol bencílico (25-39%), aminas (10-25%) y otros compuestos. La proporción recomendada

de base:agente de curado es 3:2. Por otra parte, el identificado como **45551** es una pintura con base disolvente. El agente principal está compuesto principalmente por resinas epoxídicas, alquilbencenos y xileno. El agente de curado está constituido mayoritariamente por compuestos aromáticos y de cadena larga como xileno, polímeros de cadena larga y ácidos grasos. La proporción recomendada base:agente de curado es 2:1.

Por otra parte, la celda electroquímica está compuesta por una base y una tapa de teflón y una pieza cilíndrica de vidrio pyrex. La placa metálica con el recubrimiento es colocada en la base, que contiene una abertura circular en el centro para que exista contacto entre la muestra y el electrolito. La muestra se fija mediante el uso de cuatro tornillos situados en los laterales, como se observa en la Fig. 23. Debajo del metal se coloca una lámina de aleación de cobre para permitir el contacto eléctrico de la muestra.

Como electrodo de referencia se usa un electrodo de calomelanos saturado en cloruro potásico, cuyo potencial respecto al electrodo normal de hidrógeno es 0,236 V; como contraelectrodo se emplea una placa de acero inoxidable; y como electrodo de trabajo, la placa metálica con el recubrimiento. Finalmente, como electrolito se tiene una disolución acuosa de cloruro sódico al 3%, que simula el agua del mar, preparado con agua ultrapura obtenida mediante el sistema de purificación *MiliQ-Millipore*.

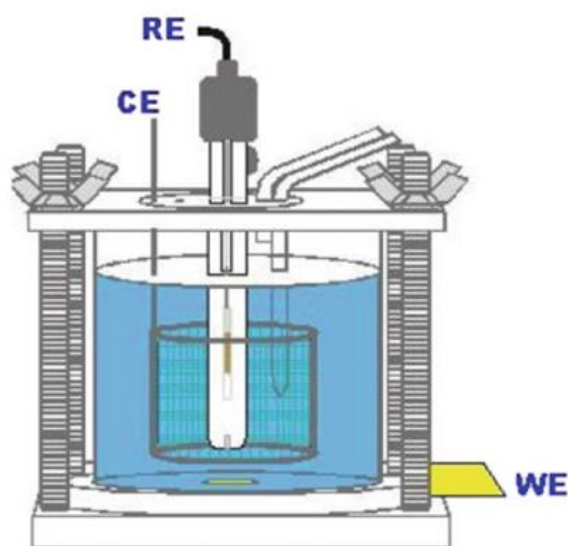


Figura 23. Fotografía a la izquierda de la celda electroquímica de tres electrodos empleada para los ensayos realizados en este TFM. Dibujo a la derecha de una celda electroquímica “tipo” de las mismas características donde se pone de manifiesto la situación de cada electrodo con mayor claridad (reproducida de [40]).

Durante los ensayos para las medidas de impedancia, la celda electroquímica de tres electrodos se introduce en el interior de una jaula de Faraday conectada a tierra, que se puede observar en la Fig. 24, para aislar al sistema de interferencias por campos electromagnéticos externos.

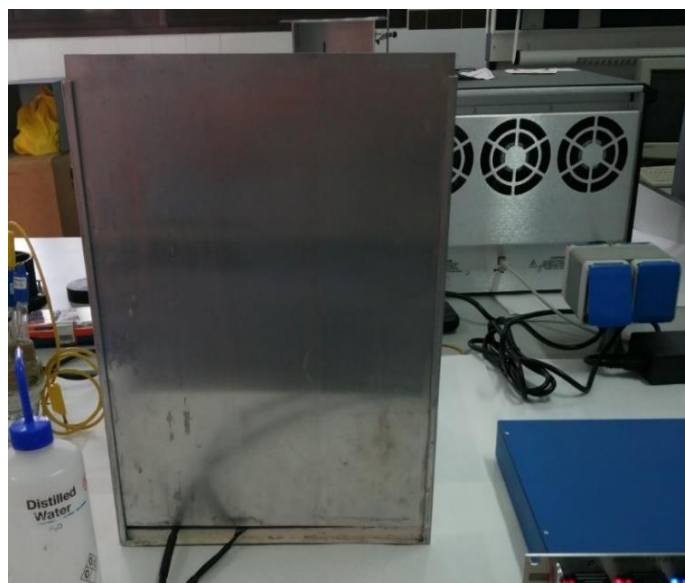


Figura 24. Jaula de Faraday mientras se realizaba la medida de impedancia

### 3.2. Instrumentos

Como multipotenciostato se ha empleado el Ivium Octostat 30 de la marca Ivium (Eindhoven, Países Bajos), que se observa en la Fig. 25, capaz de operar con ocho celdas electroquímicas secuencial o simultáneamente. El rango de frecuencias es de 1 mHz a 100 kHz, con un total de 41 medidas separadas en intervalos iguales en escala logarítmica; la amplitud del potencial sinusoidal comenzó en 30 mV, pero fue disminuida a 20 mV cuando la impedancia del sistema se redujo tras un tiempo prolongado de exposición por penetración de electrolitos en los poros del recubrimiento; el rango de corriente fue por ajuste automático.

El barrido de frecuencias se realiza de mayor a menor frecuencia, para evitar efectos de perturbación en el sistema, derivados de la mayor cantidad de tiempo necesario para obtener la medida a baja frecuencia. Se toman medidas cada día, desde el momento en que se monta la celda con todos sus componentes, hasta 67 días después de esa medida para las muestras solo con la pintura y hasta 41 días después para las muestras formadas por la mezcla

de pintura con alúmina al 4% sin inhibidores encapsulados, para obtener de este modo, la evolución del sistema con el tiempo en un ambiente que imita el marino.



Figura 25. Multipotenciostato Ivium Octostat 30.

### 3.3. Software

Para la obtención de los datos de impedancia por espectroscopía de impedancia electroquímica se usó el software *IviumSoft*. Para el tratamiento posterior de dichos datos, entre lo que se incluye la asignación y ajuste de circuitos equivalentes a los espectros de impedancia obtenidos, se usó el software *ZSimpWin* (versión 3.21). Para realizar los restantes cálculos estadísticos se empleó el software *Excel* (Microsoft 365).

### 3.4. Procedimientos

#### 3.4.1. Síntesis de alúmina

La síntesis de la alúmina se lleva a cabo mediante electrocoagulación, como se observa en la Fig. 26, aplicando corriente alterna a un conjunto de electrodos de aluminio con comportamiento secuencial anódico-catódico en un medio acuoso (típicamente agua del grifo). Esto tiene como resultado la formación y precipitación de la alúmina [48]. Las condiciones de la síntesis son las siguientes:

- i. Tiempo residencia: 5 minutos
- ii. Caudal: 400 mL/min
- iii. Densidad de corriente: 5 mA/cm<sup>2</sup>
- iv. Intensidad de la corriente: 4,20 A
- v. Semiperíodo: 5 minutos

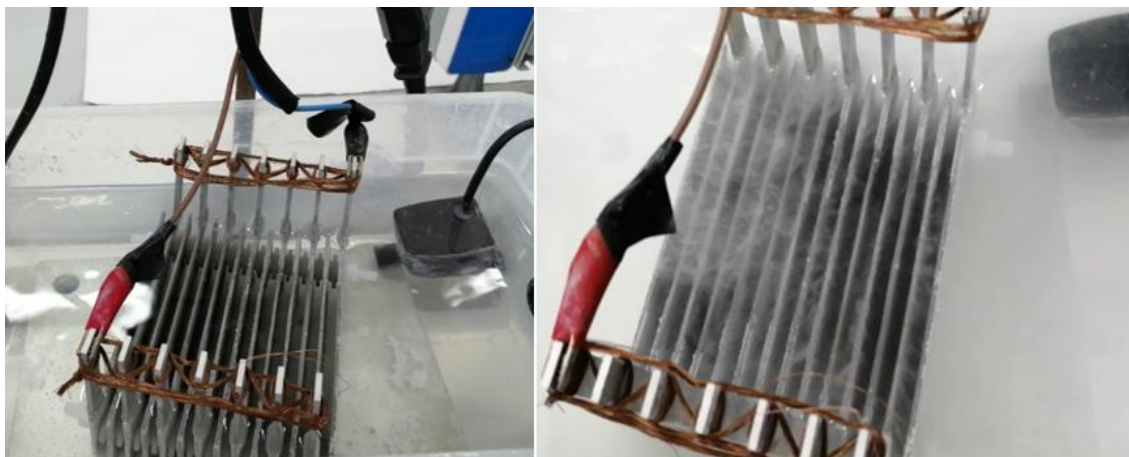


Figura 26. Síntesis de alumina por electrocoagulación. A la izquierda el proceso comenzando, a la derecha tras varios minutos.

El lodo formado finalmente se separa por filtración, después de descartar el sobrenadante por decantación. Después se calcina (12 horas en la estufa a 80 °C y 6 horas en la mufla a 650 °C) y finalmente se muele. Para comprobar su tamaño solo falta caracterizarlo, mediante fisorción y determinación de área BET, además de tamaño de partícula mediante dispersión de luz (Dynamic Light Scattering, DLS) en el Laboratorio de Caracterización de Partículas y Microsuperficies del SEGAI-UULL. El rendimiento de la síntesis de alúmina es de 8 gramos aproximadamente por cada 60 litros de agua. El área BET resultó superior a 200 m<sup>2</sup>/g con diámetro de poro 77 Angstrom. El análisis del tamaño de partícula indicaba un tamaño micrométrico de las mismas y la formación de aglomerados que debían dispersarse con ultrasonidos .

Para los sistemas incluyendo contenedores de alúmina, estos se dispersaron en la mezcla pintura-agente de curado, pesando 1,200 g de alúmina (al 4%, de un total de 30,0 g) y midiendo 3 mL de disolvente (al 10%), 10 mL de catalizador de la pintura o curado y 20 mL de la pintura (relación 2:1) para el recubrimiento 45551. Para el otro recubrimiento, el proceso es similar, salvo que la relación es 3:2. Para homogeneizar la mezcla se lleva a ultrasonidos dentro de un vaso de precipitados durante tres minutos, después se introduce en el agitador

mecánico durante dos minutos a 1500 rpm y se vuelve a llevar a ultrasonidos durante otros tres minutos, refrigerando la mezcla con hielo externo al recipiente para evitar el sobrecalentamiento cuando es necesario.

### 3.4.2. Pintado de las muestras

Después del pulido y lavado de las muestras, se procede a la aplicación de los recubrimientos sobre las placas, mediante un aplicador de pinturas por arrastre de la marca Erichsen (Hemer, Alemania), modelo *Coatmaster 509*, que se puede observar en preparado para pintar en la Fig. 27. Este aparato permite garantizar la homogeneidad de la capa aplicada. El resultado es una placa con un área considerable de recubrimiento y aspecto homogéneo (Fig. 28). Finalmente, se deja secar durante 24 horas a temperatura y humedad ambiente para determinar el espesor del recubrimiento. Las condiciones de pintura estaban optimizadas previamente en:

- i. Espesor del recubrimiento en húmedo: 125  $\mu\text{m}$
- ii. Velocidad de trabajo: 5 mm/s
- iii. Disolvente: 10%

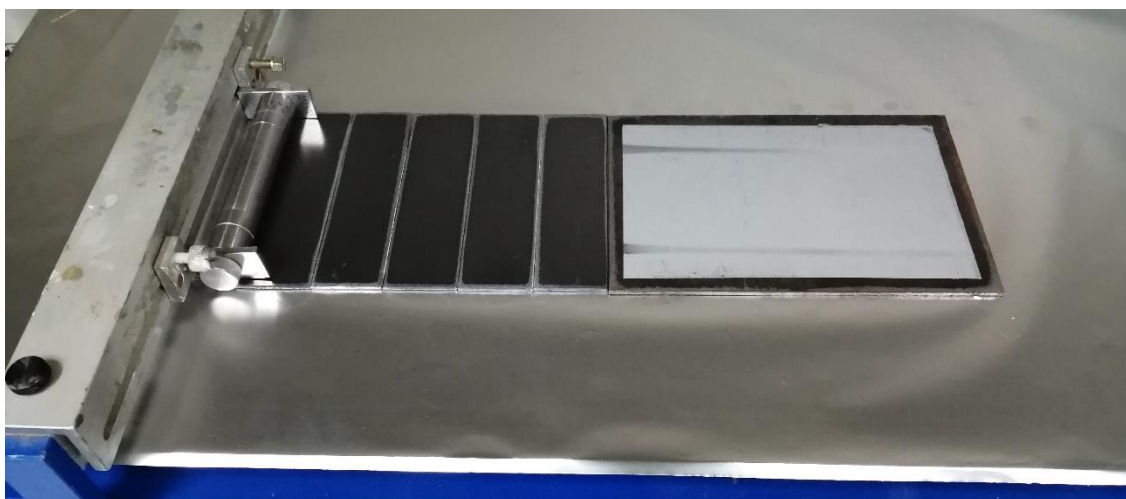


Figura 27. Erichsen Coatmaster 509 preparado para pintar.

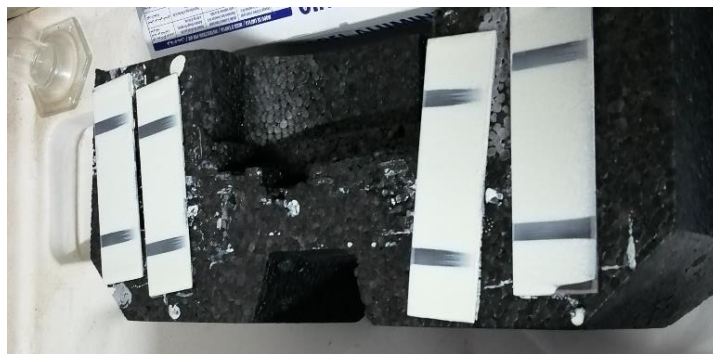


Figura 28. Muestras recién pintadas.

### 3.4.3. Determinación del espesor del recubrimiento

Después de las 24 horas para el secado, se procede a la medida del espesor del recubrimiento, mediante un medidor de espesores de la marca PCE Instruments (Southampton, Hampshire, Reino Unido), modelo *Coating Thickness Gauge PCE-CT 28*. Se realizan 10 medidas de espesor en zonas distintas intentando cubrir toda la superficie pintada, para evaluar la homogeneidad del resultado .

Los espesores de aplicación recomendados por el fabricante son  $120\ \mu\text{m}$  para la muestra pintada con el producto 45551 y  $150\ \mu\text{m}$  para el pintado con el 35651. Se espera que se reduzcan a aproximadamente la mitad tras el secado y evaporación de parte de los disolventes. Los resultados obtenidos para las pinturas sin alúmina se presentan a continuación con la media y la desviación estándar tomada como incertidumbre, y como se puede observar, son los esperados:  $39 \pm 5\ \mu\text{m}$  para el 45551 y  $67 \pm 5\ \mu\text{m}$  para el 35651.

Por otra parte los resultados para las pinturas con la alúmina al 4% sin inhibidor son:  $49 \pm 5\ \mu\text{m}$  para el recubrimiento 45551 + 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $83 \pm 8\ \mu\text{m}$  para el recubrimiento 35651 + 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por lo que, el espesor ha aumentado para la mezcla de la pintura con el recubrimiento. Finalmente, se comprueba el espesor con el microscopio óptico para las cuatro muestras y las fotos se guardan.



## 4. Resultados y discusión

Los resultados se han obtenido exclusivamente mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Esta técnica permite obtener información sobre las características de cada interfase presente en el sistema, incluso con sistemas de tan baja conductividad global como metales con pintura epoxídica. La discusión de los resultados se encuentra dividida en bloques, que corresponden a resultados experimentales obtenidos en el laboratorio hasta donde ha sido posible, debido al cese de las actividades presenciales por el estado de alarma provocado por el COVID-19 [31], lo cual no ha permitido investigar el efecto protector de la carga de los contenedores con inhibidor de corrosión.

Las muestras se encuentran divididas en cuatro: 35651, 35651 con un 4% de alúmina, 45551 y 45551 con un 4% de alúmina. Están clasificadas en dos grupos: sistemas electroquímicos 35651 y sistemas electroquímicos 45551, pues el objetivo es comparar las muestras dentro de cada sistema y verificar si la alúmina mejora o empeora la capacidad anticorrosiva del recubrimiento.

Los resultados comienzan con las representaciones de los espectros EIS en formato Nyquist (apartado 4.1.), de ahí se obtiene una visión cualitativa sobre las constantes de tiempo o interfases dominantes que aplican para el posterior ajuste con circuitos equivalentes. A continuación, se presentan las representaciones en formato Bode con el módulo de la impedancia (apartado 4.2.) y el ángulo de fase (apartado 4.3) en función de la frecuencia, de este modo se determina el avance de la impedancia en la celda electroquímica así como su evolución de un modo cualitativo y se comprueba si se comporta mayoritariamente el sistema más como un condensador o como una resistencia.

Posteriormente, se asignan los circuitos eléctricos equivalentes (apartado 4.4.1) que consiguen describir de forma analítica los datos de dispersión con la frecuencia asociados a cada muestra, siempre que tengan una interpretación física válida, haciendo especial hincapié en las diferencias entre muestras con y sin alúmina, dentro de cada sistema electroquímico. En general, se espera que la adición de la alúmina provoque un descenso considerable en las propiedades barrera del recubrimiento al alterar el proceso de curado de la pintura y las reacciones de entrecruzamiento polimérico que tienen lugar.

Finalmente, se realiza un análisis cuantitativo mediante la comparación de las resistencias de poro (apartado 4.4.2) y la capacitancia del recubrimiento (apartado 4.4.3) para cada sistema electroquímico. Se espera que estos resultados aclaren como cambia la parte de la celda electroquímica que más nos interesa en este trabajo, el recubrimiento, a medida que se inicia el proceso corrosivo por penetración de electrolito a través de los poros del recubrimiento en un ambiente marino simulado, y los cambios químicos que ocurren en consecuencia.

### 4.1. Representaciones de Nyquist

En las Fig. 29, 30, 31 y 32 se presentan los diagramas de Nyquist más representativos para los recubrimientos epoxídicos 35651, 35651 con un 4% de alúmina, 45551 y 45551 con un 4% de alúmina, respectivamente. La leyenda indica el tiempo de exposición al medio salino en días. Como se observa, pueden identificarse claramente entre una y tres constantes de tiempo asociadas a fenómenos de la interfase que impiden el paso de corriente, y el diámetro de estos semicírculos refleja la impedancia ofrecida.

Para los diagramas de las muestras sin alúmina (Fig. 29 y 31), a medida que transcurre el tiempo y pasan los días los valores de impedancia disminuyen, tanto para la parte real como para la imaginaria, por lo que los semicírculos se vuelven más pequeños. Esto es indicativo de una disminución de la resistencia de polarización,  $R_p$ , es decir, de una menor resistencia al paso de corriente por fenómenos como la corrosión. Esta situación es lo que se esperaría, pues la muestra está expuesta a un ambiente salino agresivo, por lo que se produce penetración de electrolito en la matriz polimérica, lo cual aumenta la conductividad del recubrimiento y permite iniciar corrosión metálica en el metal bajo la pintura.

Por el contrario, para los diagramas de Nyquist con alúmina (Fig. 30 y 32) se observa como inicialmente sigue la misma tendencia, hasta que ésta se invierte y los semicírculos se vuelven más grandes al aumentar el tiempo de exposición. Esto ocurre entre los días 3 y 11 para el sistema 35651-4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 30), y entre los días 6 y 9 para el sistema 45551-4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 32). Este fenómeno indicaría que inicialmente tiene lugar la misma penetración de electrolito, pero la conductividad del sistema vuelve a disminuir por la presencia del óxido de aluminio. Otros autores han presentado resultados mostrando la capacidad de óxidos metálicos de cinc y aluminio de mejorar las propiedades protectoras de recubrimientos orgánicos [49, 50]. Una posible hipótesis sería que es capaz de experimentar equilibrios de disolución-precipitación tanto en poros del recubrimiento como en la interfase metal-pintura, aumentando la impedancia.

Por otra parte, como ya se ha comentado, a partir del diagrama de Nyquist se puede obtener el número de constantes de tiempo, denominadas así porque el producto de los pares resistencia-condensador (RC) en paralelo da como resultado unidades de tiempo (Ohmios x Faradios =  $\text{s}^{-1}$ ). Para ello nos fijaremos en el número de semicircunferencias visibles en el diagrama, pudiendo atribuirse a cada una de ellas una constante de tiempo. Sin

embargo, cuenta con el problema de que puede haber semicircunferencias que no se observen porque queden solapadas entre ellas, apareciendo como un semicírculo de mayor diámetro o como un semicírculo distorsionado a izquierda o derecha.

Para las muestras objeto de este estudio se describen a partir de los espectros EIS en formato Nyquist las siguientes constantes de tiempo dominantes del sistema: tres para el 35651 a días tempranos y dos a días avanzados (Fig. 29); dos para el 35651-4% alúmina, aunque la parte derecha del primer semicírculo aparece distorsionada (Fig. 30); una para el 45551 (o varias solapadas, Fig. 31) ; y para el 45551-4% alúmina (Fig. 32) puede distinguirse un primer semicírculo claro, mientras que a bajas frecuencias podríamos estar hablando de un segundo proceso que podría tratarse de otra constante de tiempo de impedancia mucho mayor pero solo detectable a frecuencias demasiado bajas como para ser analizadas, o podría tratarse de un elemento Warburg, indicando que el fenómeno limitante es de tipo difusivo. Más adelante se comprobará que efectivamente algunos espectros solo proporcionan ajustes con parámetros satisfactorios si hay semicírculos solapados.

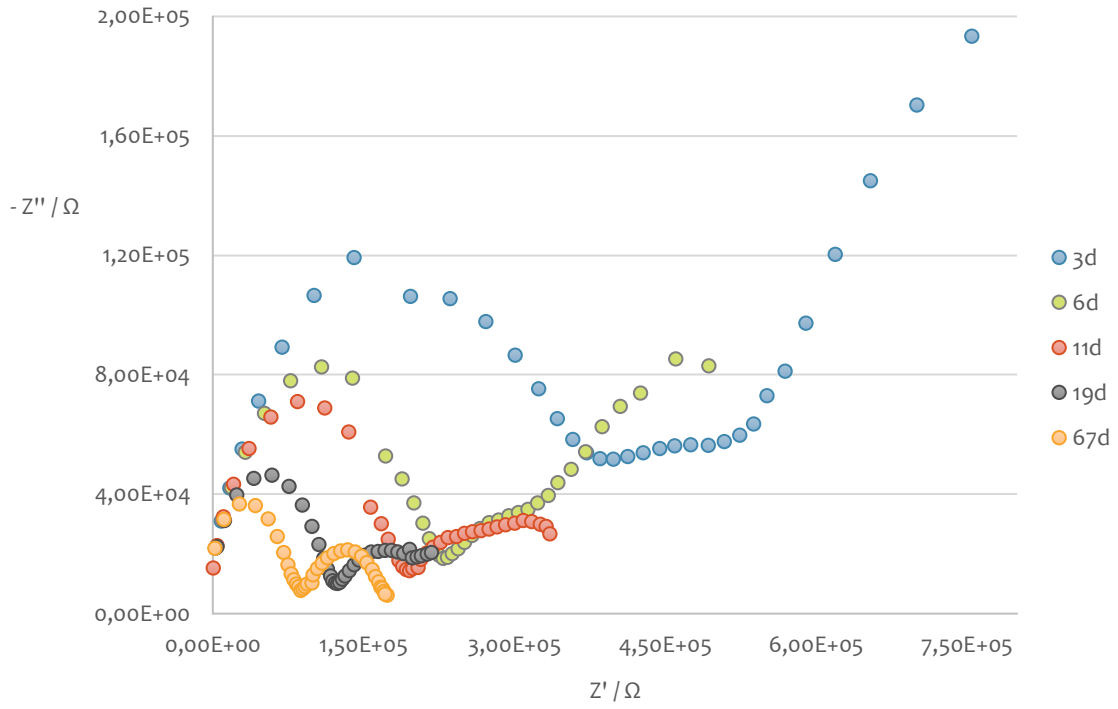


Figura 29. Diagramas de Nyquist para recubrimiento 35651 durante distintos días.

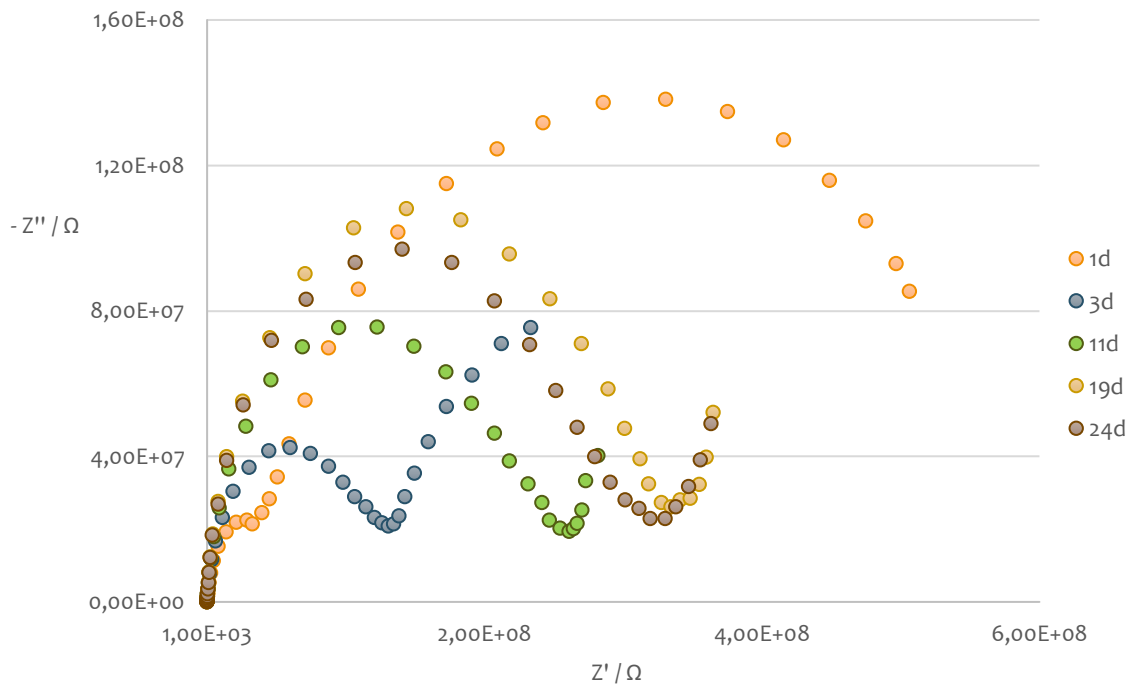


Figura 30. Diagramas de Nyquist para la mezcla 35651-4%  $Al_2O_3$  durante distintos días.

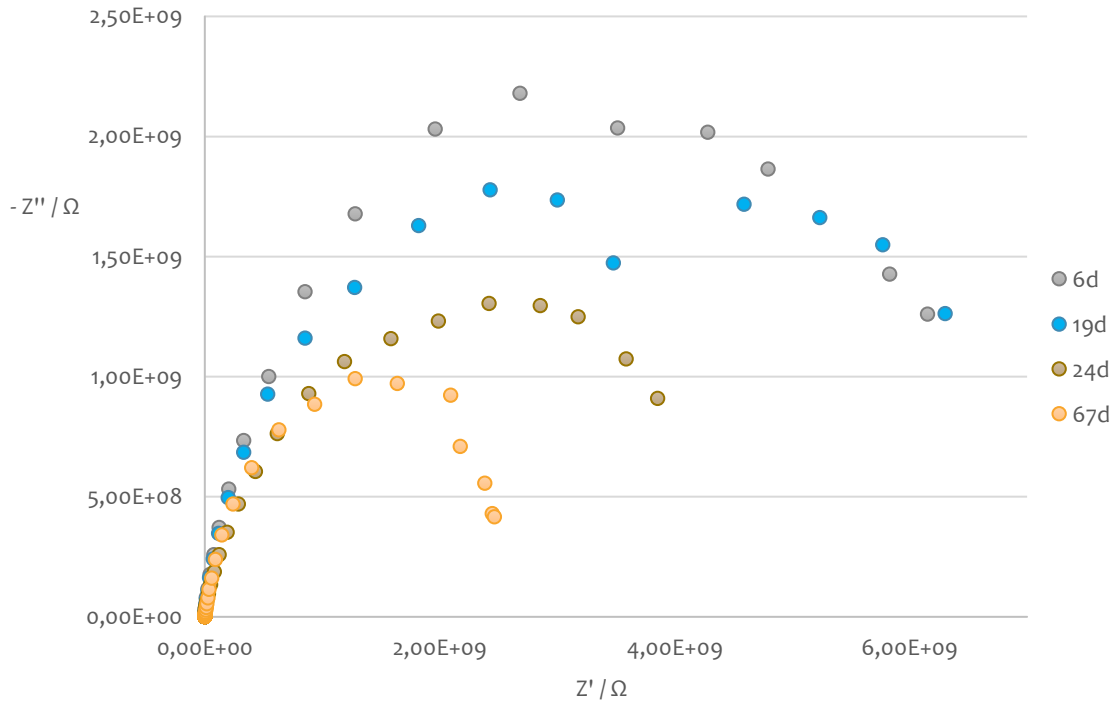


Figura 31. Diagramas de Nyquist para recubrimiento 45551 durante distintos días.

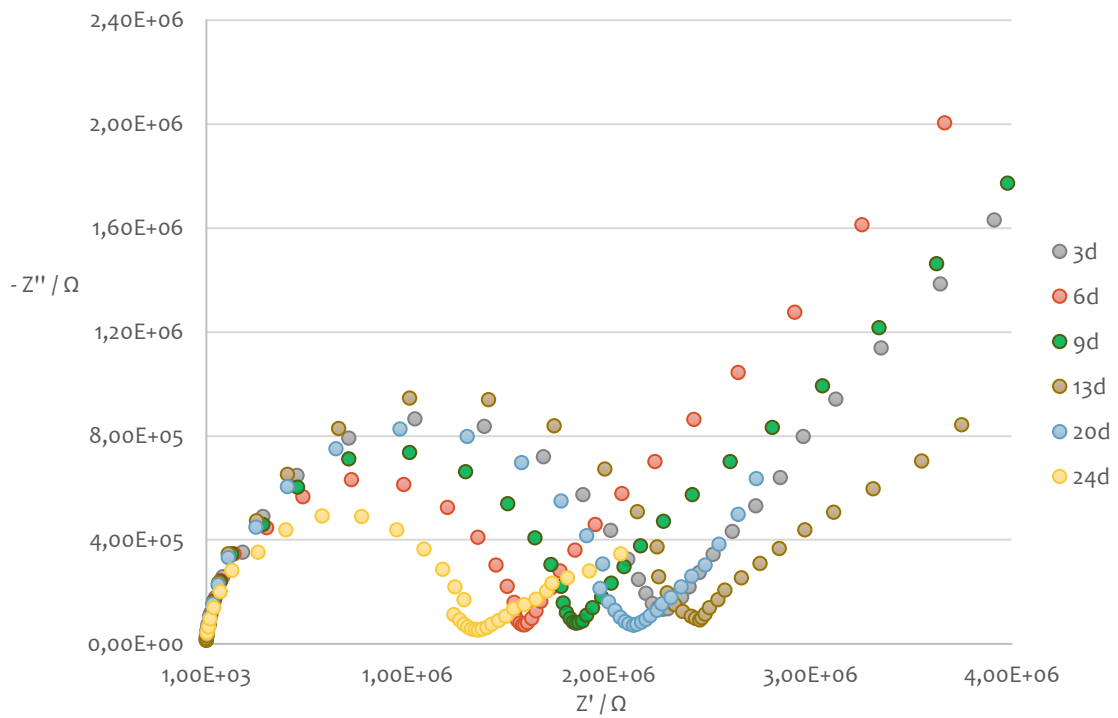


Figura 32. Diagramas de Nyquist para la mezcla 45551-4%  $Al_2O_3$  durante distintos días.

## 4.2. Representaciones de Bode-módulo

En las Fig. 33, 34, 35 y 36 se presentan los diagramas de Bode-módulo más representativos para los recubrimientos epoxídicos 35651, 35651 con un 4% de alúmina, 45551 y 45551 con un 4% de alúmina, respectivamente. Nótese que todos los diagramas están representados a la misma escala para facilitar la comparación entre ellos. Es destacable que la muestra 45551 sin alúmina es la que presenta mayores valores de impedancia en el rango de los  $10^9$ - $10^{10}$   $\Omega$  durante la mayor parte del tiempo de exposición (Fig. 35). Considerando el área expuesta, de un cm de diámetro, estas resistencias se encuentran en un intervalo de  $10^9$ - $10^{10}$   $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , lo cual comparativamente con los efectos esperados para un recubrimiento orgánico es altamente protector [51, 52]. Por tanto, de un modo cualitativo se puede afirmar que tiene mayor efecto barrera y de protección del metal frente a la corrosión que el resto de los recubrimientos, especialmente que el 35651, que es el que posee valores de impedancia más bajos que no llegan a  $10^6$   $\Omega$  (Fig. 33). Sorprendentemente, el sistema 35651 mejora en casi tres órdenes de magnitud la impedancia máxima al incorporar un 4% de alúmina (Fig. 34), manteniéndose relativamente estable esta mejora durante varias semanas. Por el contrario, la muestra 45551-4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inicialmente ofrece resistencias comparables al sistema blanco, pero rápidamente esta cae a valores en torno a  $10^6$ - $10^7$   $\Omega$ .

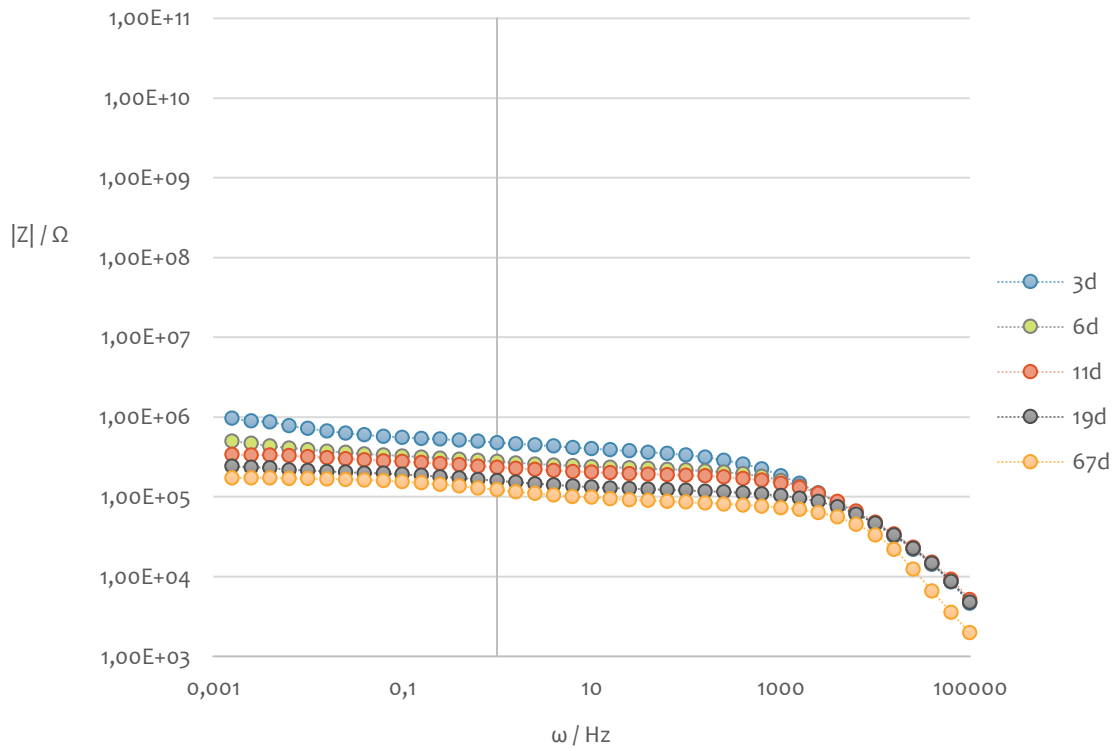


Figura 33. Diagramas Bode-módulo para recubrimiento 35651 durante distintos días.

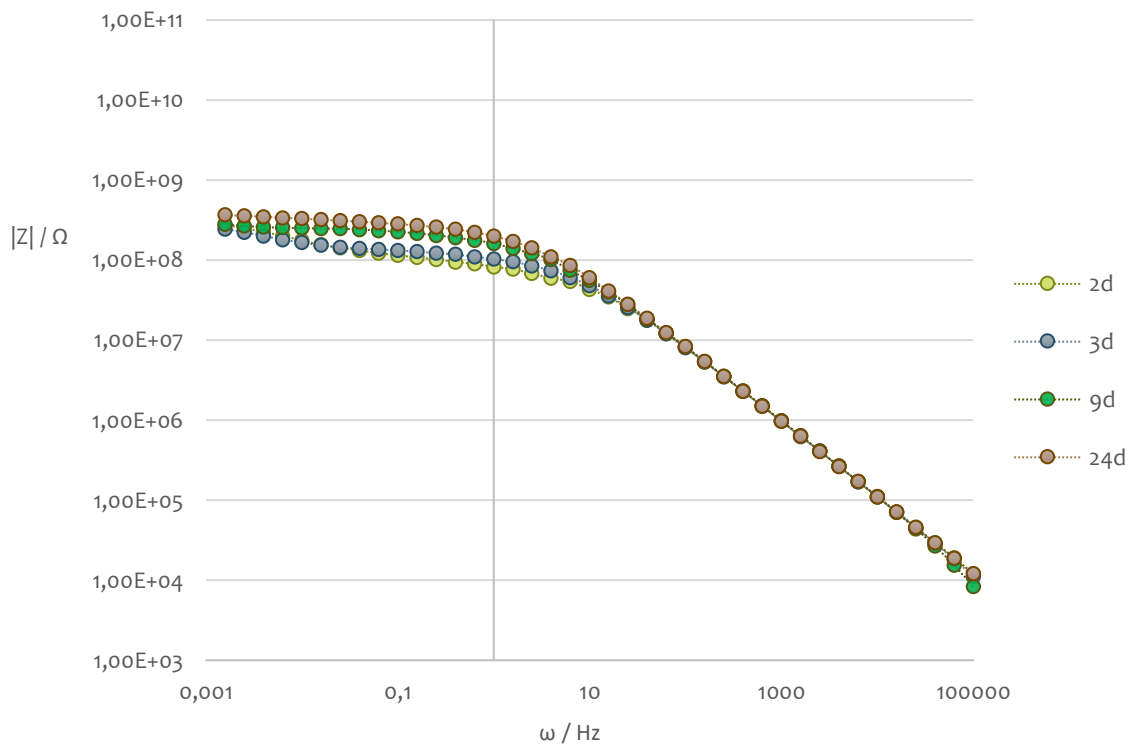


Figura 34. Diagramas Bode-módulo para la mezcla 35651-4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante distintos días



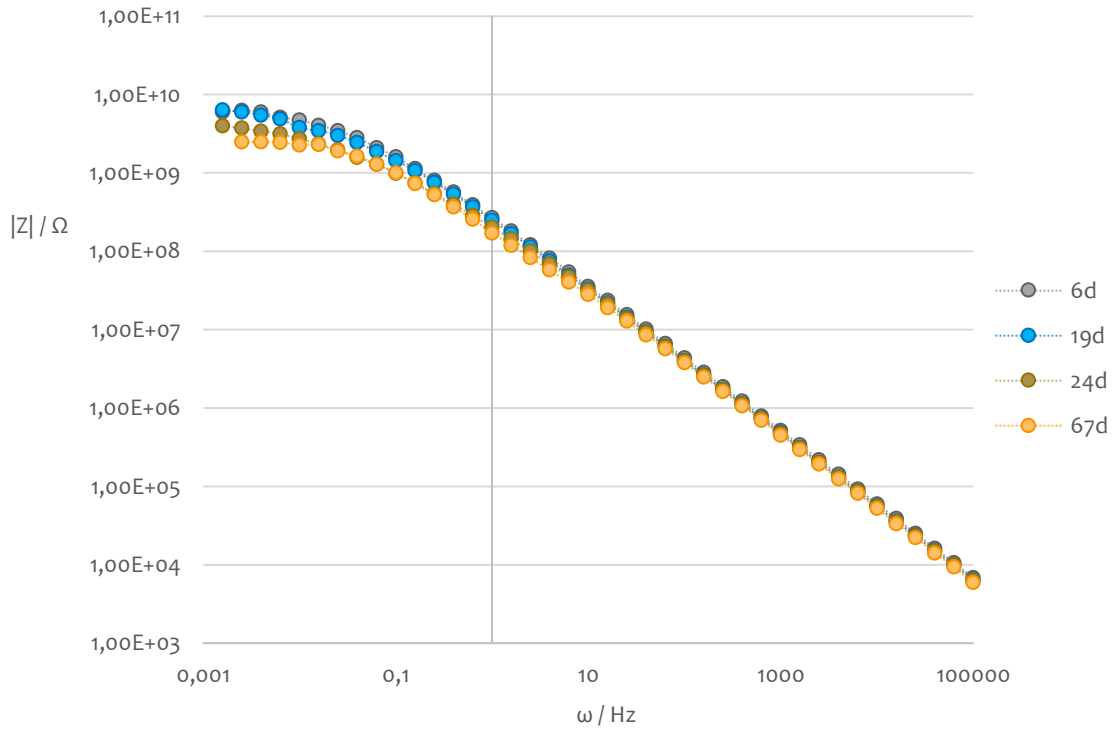


Figura 35. Diagramas Bode-módulo para recubrimiento 45551 durante distintos días.

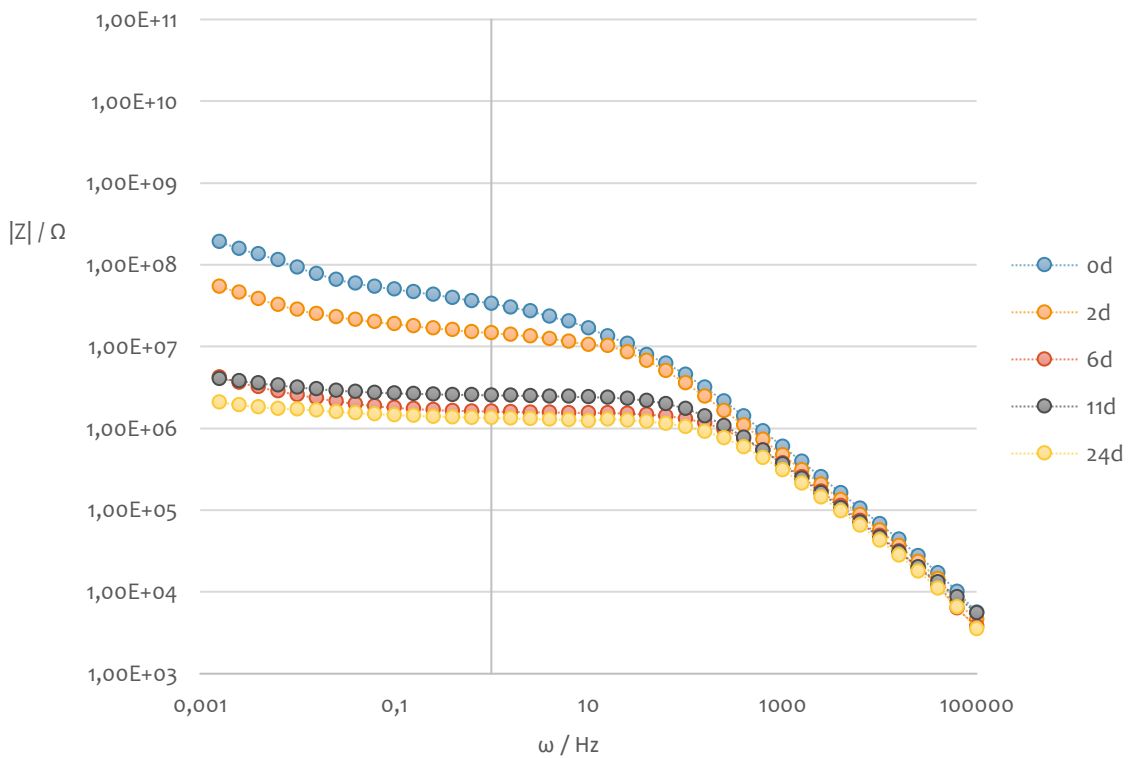


Figura 36. Diagramas Bode-módulo para la mezcla 45551-4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante distintos días.

### 4.3. Representaciones de Bode-fase

En las Fig. 37, 38, 39 y 40 se presentan los diagramas de Bode-fase seleccionados para los recubrimientos epoxídicos 35651, 35651 con un 4% de alúmina, 45551 y 45551 con un 4% de alúmina, respectivamente. Como se observa los diagramas Bode-fase son muy diversos, luego, su comportamiento capacitivo-resistivo también será dispar. En todos los sistemas se observan ángulos de fase próximos a - 90 grados para frecuencias por encima de 10 kHz, lo que está en consonancia con un módulo de la impedancia creciente en este intervalo, en lugar de una plataforma como la representada en la Fig. 18. A tan altas frecuencias, lo esperable es que los condensadores no lleguen a ofrecer impedancia alguna ya que la velocidad del cambio de polaridad es tan alta que nunca llegan a cargarse completamente, por lo que habitualmente en el intervalo  $10^4$ - $10^5$  Hz sólo se observa la resistencia no compensada. No obstante, es posible que la capacitancia de los recubrimientos sea tan baja que la impedancia ofrecida por los mismos sea muy alta, y ya la corriente comienza a repartirse entre ser transferida a través del condensador que supone el recubrimiento (detectando su impedancia asociada y ángulos de fase elevados) y ser transferida a través de otros elementos, variando la impedancia global a tan altas frecuencias (Fig. 33 a 36).

En lo referente a los sistemas 35651 con y sin alúmina (Fig. 37 y 38), a frecuencias bajas la impedancia es puramente resistiva, reflejado por unos ángulos de fase próximos a cero. Esto probablemente es debido a que la capacitancia de los condensadores es muy pequeña, y éstos completan su carga fácilmente cuando el cambio de polaridad de la perturbación de potencial es muy lento (frecuencias bajas), ofreciendo alta impedancia según la ecuación  $Z_c = \frac{1}{j\omega C}$ . Como consecuencia, la corriente debe circular por los elementos resistivos, de mucha menor impedancia en estos sistemas. El intervalo de frecuencias en los que este fenómeno ocurre es mucho más extenso en el recubrimiento sin alúmina (Fig. 37), sugiriendo un buen efecto dieléctrico del recubrimiento, que sin embargo tiene gran porosidad.

Por otra parte, en los sistemas 45551 la impedancia posee comportamiento mixto capacitivo-resistivo o puramente capacitivo en función de la frecuencia. En ausencia de alúmina dominan los elementos capacitivos (Fig. 39), mientras que en presencia de alúmina a frecuencias intermedias parecen predominar los resistivos (Fig. 40). Esto está en consonancia con unas buenas propiedades del recubrimiento, reducidas por la adición de agente externo.

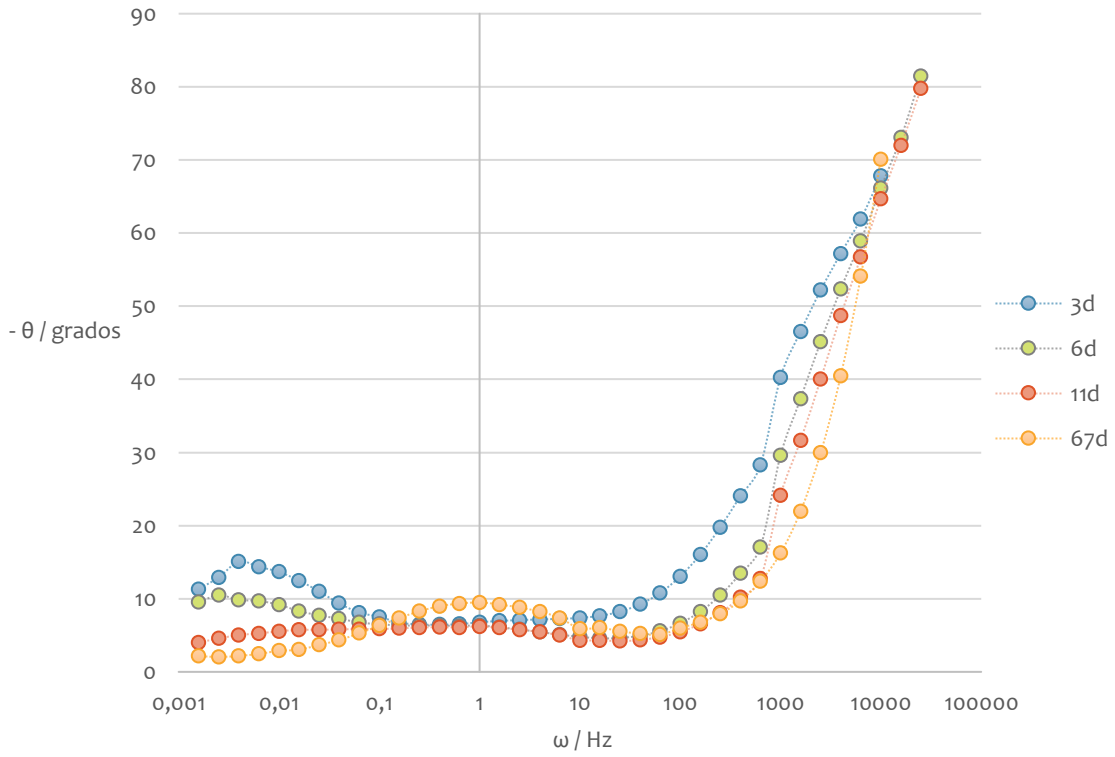


Figura 37. Diagramas Bode-fase para recubrimiento 35651 durante distintos días.

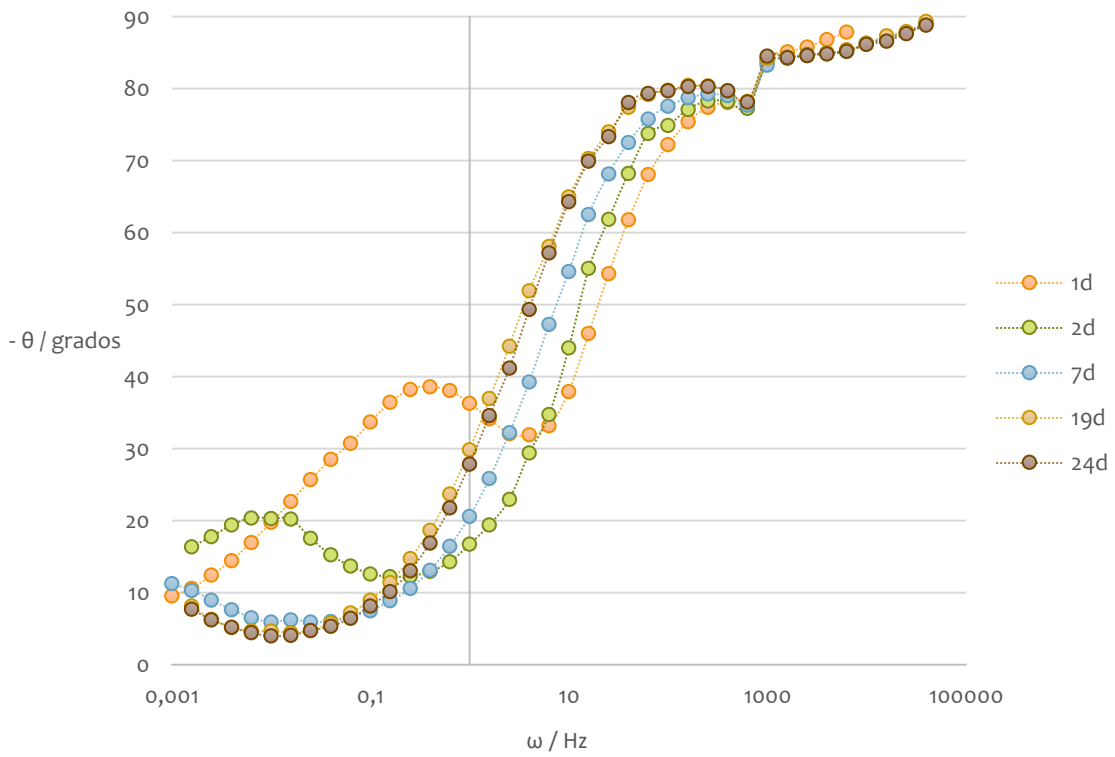


Figura 38. Diagramas Bode-fase para la mezcla 35651-4%  $Al_2O_3$  durante distintos días.

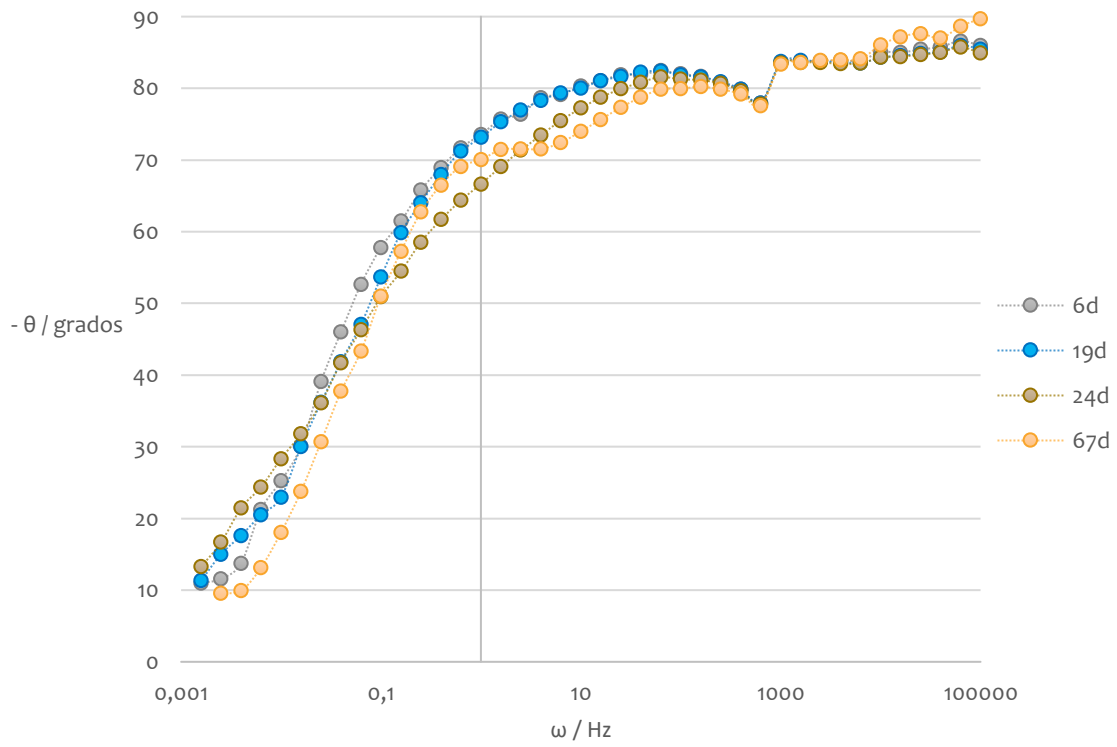


Figura 39. Diagramas Bode-fase para recubrimiento 45551 durante distintos días.

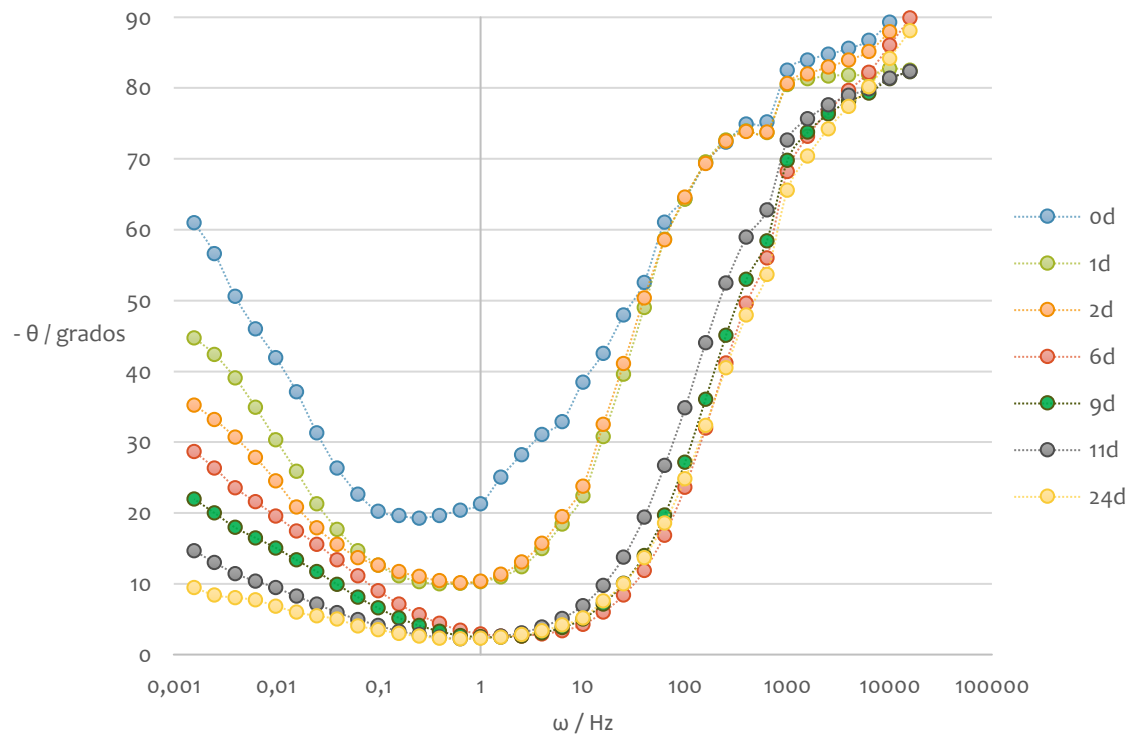


Figura 40. Diagramas Bode-fase para la mezcla 45551-4%  $Al_2O_3$  durante distintos días.

#### 4.4. Sistemas electroquímicos 35651

El sistema electroquímico 35651 está compuesto por las dos muestras que contienen la pintura epoxídica *Hempel's High Protect 35651* como componente principal. Esta pintura de base epoxídica presenta varios grupos polares en su composición, como fenoles, hidroxilos y aminas.

##### 4.4.1. Evolución temporal de la impedancia a bajas frecuencias para 35651

En la Fig. 41 se tiene la evolución temporal del módulo de la impedancia a baja frecuencia, 10 mHz (por ser la más baja reproducible) para ambas muestras. Este gráfico registra la resistencia que ofrece el recubrimiento ante una polarización en torno al OCP, reflejando la resistencia a ser polarizado en modo corriente continua [53]. Se trata de una buena aproximación a la resistencia global frente al proceso de corrosión a lo largo del tiempo, por lo que la mayor resistencia la ofrece la muestra con alúmina. Como se observa hay una disminución de impedancia a medida que avanzan los días, llegando a descender hasta un **89,7 %** para la muestra sin alúmina y un **98,7 %** para la muestra con alúmina. Sin embargo, la muestra con alúmina invierte la tendencia descendente a partir del día 3, indicando de este modo que la pérdida de protección inicial se está reduciendo, probablemente debido a la formación de compuestos derivados del entrecruzamiento con dicho óxido de aluminio o equilibrios de disolución-precipitación de la alúmina en los poros o interfaces.

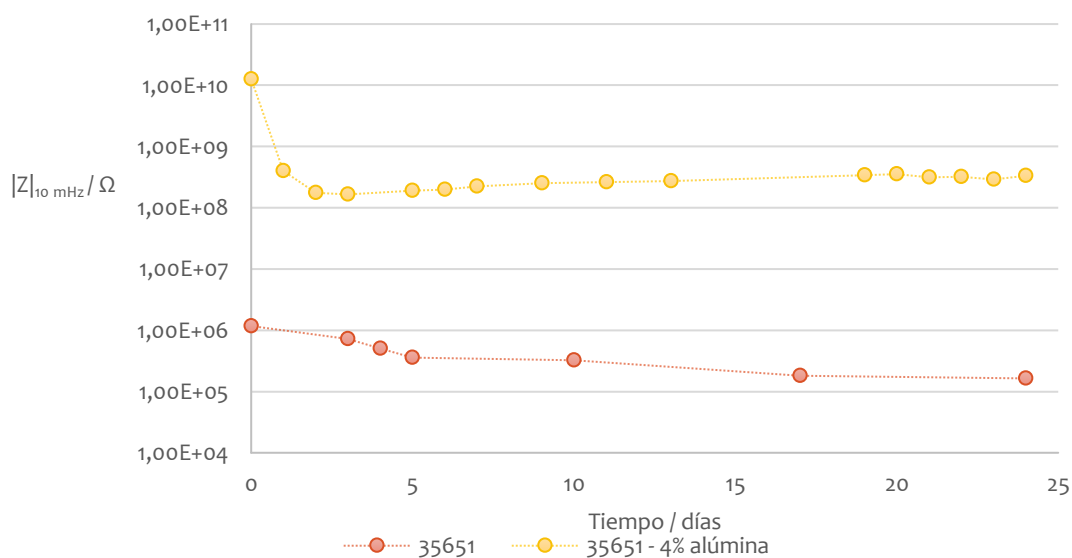


Figura 41. Evolución temporal del módulo de la impedancia a 10 mHz para el sistema 35651.

#### 4.4.2. Circuitos equivalentes propuestos para sistemas 35651

Para el análisis de datos de EIS mediante el uso de circuitos equivalentes eléctricos es necesario recalcar que suelen existir numerosas configuraciones de circuitos que puedan reproducir con la misma precisión la respuesta que se obtiene experimentalmente de la celda electroquímica. Sin embargo, no todas pueden dar una explicación fisicoquímica clara al sistema en estudio. Bajo esta premisa trabajaremos.

Hasta ahora se ha realizado un análisis cualitativo de los datos obtenidos para el sistema 36561. La interpretación de los espectros de impedancia se realiza en base a la asignación del circuito equivalente más probable mediante la observación de los gráficos de Nyquist y Bode. Por tanto, se va a determinar el circuito más sencillo capaz de reproducir de forma satisfactoria los espectros EIS obtenidos, que a la vez sea compatible con el comportamiento electroquímico de estos sistemas, es decir, metal con recubrimiento epoxídico con o sin alúmina.

Mediante el software ZSimpWin (v. 3.21) se han obtenido buenos ajustes para la muestra sin alúmina los circuitos eléctricos equivalentes de las Fig. 42 y 43, pues no se puede justificar el comportamiento de la celda mediante uno solo. Se ha preferido utilizar CPE en lugar de capacitancias porque permite simular mejor fenómenos reales, que tienen un comportamiento intermedio entre resistencia y condensador. Dichos circuitos son los que se ajustan más satisfactoriamente a los espectros obtenidos, siendo el primero para períodos de tiempo más avanzados (a partir del día 27) y el segundo para tiempos más prematuros (igual o menos de 27 días) teniendo en cuenta que se trata de un metal con recubrimiento polimérico sin inhibidores ni contenedores. Se considera que el ajuste mediante el software es adecuado si:

- i. El error estimado no supera el 20% en más de la mitad de los parámetros.
- ii. El error estimado no supera más del 1000% en ningún parámetro.
- iii. La prueba de menor error por el método de mínimos cuadrados ( $\chi^2$ ) está en el rango inferior o igual a  $10^{-3}$  (cuanto menor sea, mejor).

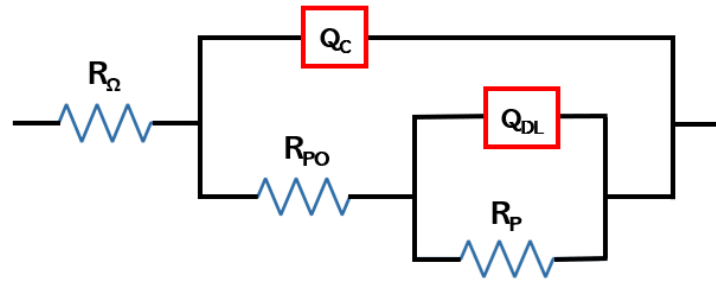


Figura 42. Circuito eléctrico equivalente para el recubrimiento 35651 sin alúmina a tiempos avanzados (mayores de 27 días).

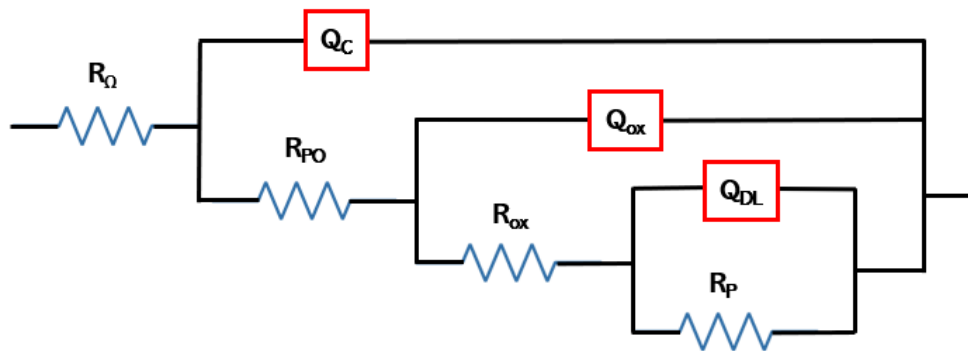


Figura 43. Circuito eléctrico equivalente para el recubrimiento 35651 sin alúmina a tiempos avanzados (iguales o menores de 27 días).

Es posible asignar para cada uno de los componentes eléctricos del circuito equivalente el significado que sigue a continuación [54]. En la Fig. 44 a modo ilustrativo se puede observar para el primer circuito la zona de la celda electroquímica que corresponde a cada componente. Por simplicidad, los elementos  $R_{ox}$  y  $Q_{ox}$  se han omitido en este diagrama, pues estarían también en una interfase metal-óxido metálico entre el recubrimiento y el acero.

- i.  $R_{\Omega}$  es la resistencia sin compensar de la disolución entre los electrodos de trabajo y contraelectrodo. Se espera que apenas varíe en el tiempo, salvo cambios significativos del área del electrodo.
- ii.  $R_{PO}$  es la “resistencia de poros”. Esta resistencia es debida a la formación de canales para la conducción de iones a través del recubrimiento, y por tanto, asociada con la resistencia de dicho recubrimiento a la penetración del electrolito conductor.

- iii.  $R_{ox}$  es la resistencia de la capa pasiva, debida a productos de la corrosión, generalmente óxidos, que se desarrollan en la interfase recubrimiento-metal e impiden la transferencia de carga por formación de una película protectora.
- iv.  $R_p$  es la resistencia de la transferencia de carga en la superficie del metal a causa del proceso de corrosión.
- v.  $Q_c$  es el condensador dieléctrico debido a la capa intacta del recubrimiento polimérico. Su comportamiento es intermedio entre una resistencia y un condensador eléctrico. Como  $R_{PO}$ , representa una medida de la porosidad del recubrimiento y de la capacidad aislante frente al medio.
- vi.  $Q_{ox}$  es el condensador dieléctrico de la capa pasiva. Del mismo modo que la resistencia de la capa pasiva dificulta fenómenos de reorganización de la doble capa y transferencia de carga, por formación de una barrera que aísla y protege al metal.
- vii.  $Q_{DL}$  es la constante de tiempo debida a la doble capa iónica en la superficie del acero, que se puede comportar como un condensador o una resistencia. Tanto este componente, como  $R_p$ , influyen notoriamente en la velocidad del proceso de corrosión.

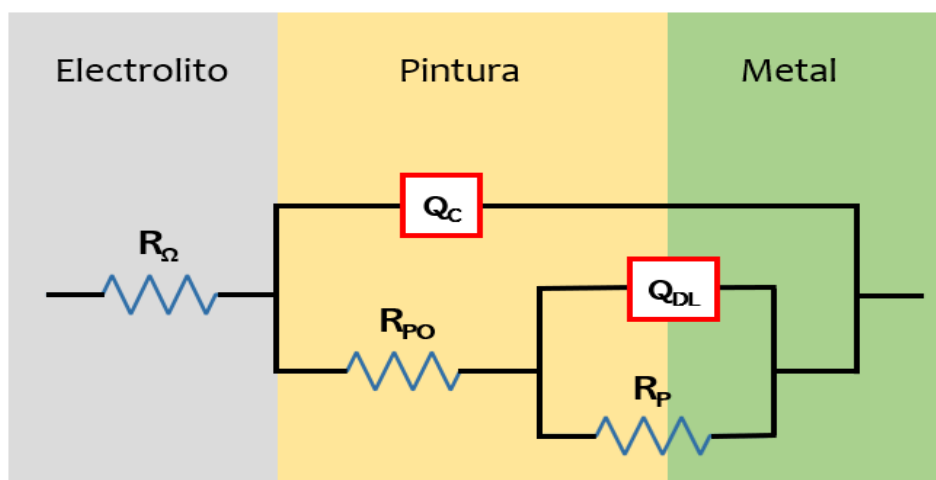


Figura 44. Circuito equivalente con dos constantes de tiempo y tres resistencias para el recubrimiento 35651, donde se observan los componentes del circuito en función de la zona de la celda electroquímica que desarrollan.



Por otra parte, para la muestra con alúmina el ajuste ha sido más complicado, ya que los diagramas de Nyquist (Fig. 29) sugerían la presencia de dos constantes de tiempo aunque una tercera intermedia, correspondiente a la capa de óxidos, podría estar solapada. Finalmente, por un mejor ajuste se ha interpretado que hay tres constantes de tiempo y cuatro resistencias en las que los dos primeros semicircunferencias, debidas al recubrimiento y la capa de óxidos, son muy similares y están solapados. Es decir, el circuito equivalente asignado es el mismo que el del recubrimiento 35651 sin alúmina para 27 días o menos (Fig. 43.)

#### 4.4.3. Análisis cuantitativo para sistemas 35651

El análisis de los espectros de impedancia en función de los circuitos equivalentes propuestos permite determinar los valores de las resistencias  $R_{\Omega}$ ,  $R_{PO}$ ,  $R_{ox}$  y  $R_P$ , y de las constantes de tiempo  $Q_C$ ,  $Q_{ox}$  y  $Q_{DL}$ , entre otros, para los dos sistemas electroquímicos y las cuatro muestras con recubrimientos poliméricos. Aunque para el objetivo de este trabajo, la comparación de la capacidad del recubrimiento para aislar el metal en función del tipo de pintura empleado como blanco, tendremos suficiente con comparar  $R_{PO}$  y  $Q_C$ , es decir, los componentes eléctricos del circuito asociados a la porosidad y a la capacidad aislante del recubrimiento. Hay que destacar que el ajuste de los sistemas electroquímicos se ha realizado mediante circuitos equivalentes diferentes, por lo que el análisis cuantitativo de los valores paramétricos obtenidos está sujeto a cierta controversia.

En la Fig. 45 y 46 se observan la variación de la resistencia de poro y la capacitancia de la capa de recubrimiento en función del tiempo, respectivamente, para el sistema electroquímico 35651. Como se observa, la resistencia de poro es mayor para la muestra con alúmina, aumentando con el paso de los días, por lo que tiene mayor resistencia a la penetración de electrolito, que incluso mejora con el tiempo. Este hecho era esperable tras observar los diagramas de Nyquist y Bode. Mientras, para la muestra sin alúmina la resistencia de poro es menor por lo que la porosidad es relativamente alta para el sistema blanco, lo que disminuye considerablemente la resistencia a la penetración de electrolito. La presencia de grupos polares en el recubrimiento puede explicar la alta afinidad de este con el electrolito, que disminuiría su resistencia y perjudicaría al recubrimiento. Sin embargo, en estos poros pueden incorporarse posteriormente partículas de alúmina, dando la clara mejora que se puede observar en el diagrama de resistencia de poro. La interacción con óxido de aluminio, un compuesto iónico, también puede favorecerse con la presencia de grupos polares.

El ajuste proporcionó un comportamiento prácticamente capacitivo para el elemento de fase constante, siempre con valores de  $n \geq 0,9$ . Sin embargo, la incorporación de la alúmina empeora el efecto barrera (dieléctrico) del recubrimiento, reflejado por el aumento de la capacitancia que disminuye, por tanto, la impedancia asociada (Fig. 46). No obstante, este efecto negativo queda compensado por el aumento de la resistencia de poro, y es probable que la presencia de inhibidores en las partículas de alúmina mejore aún más la resistencia anticorrosiva.

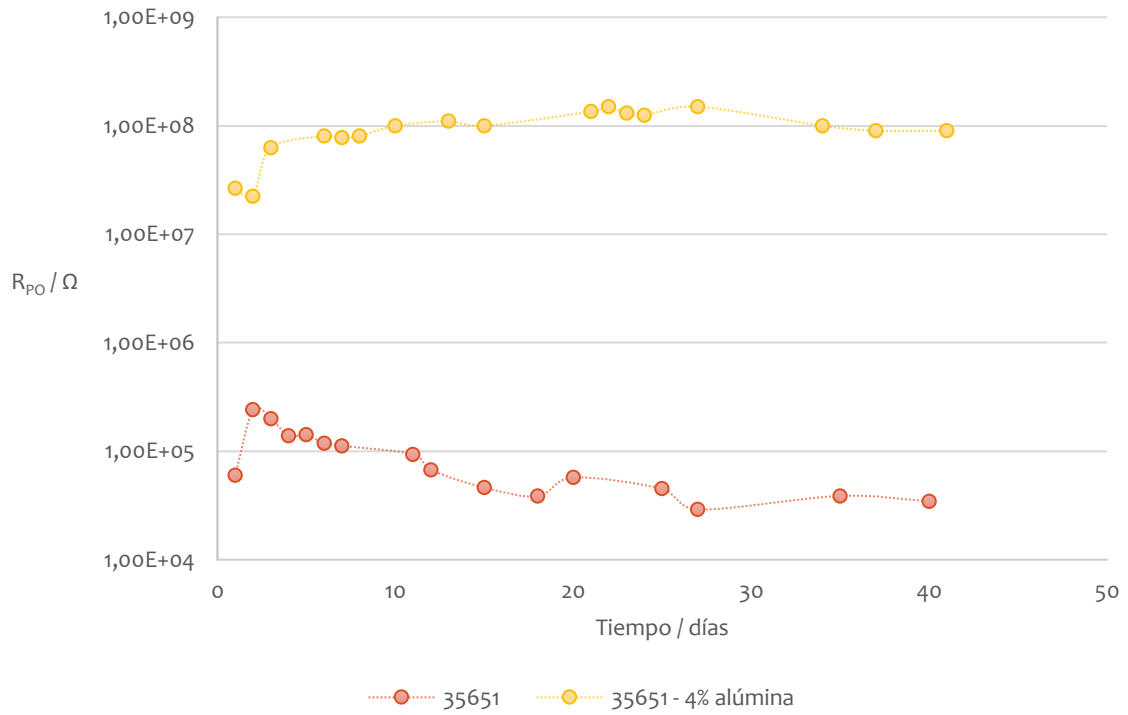


Figura 45. Resistencia de poro en función del tiempo para el sistema electroquímico 35651.

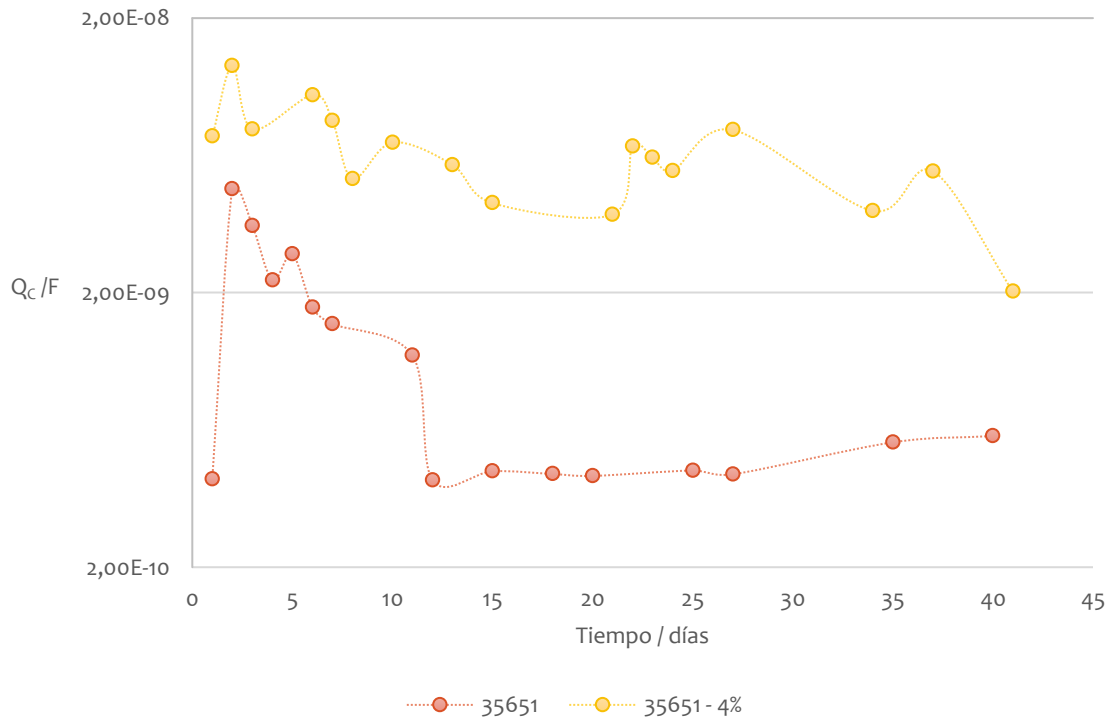


Figura 46. Constante de tiempo de la capa de recubrimiento en función del tiempo para el sistema electroquímico 35651.

#### 4.5. Sistemas electroquímicos 45551

El sistema electroquímico 45551 está compuesto por las dos muestras que contienen la pintura epoxídica Hempel's Light Primer 45551 como componente principal. Esta pintura está compuesta por distintos tipos de resinas, compuestos aromáticos y moléculas de cadena larga.

##### 4.5.1. Evolución temporal de la impedancia a bajas frecuencias para 45551

En la Fig. 47 se tiene la evolución temporal del módulo de la impedancia a baja frecuencia, 10 mHz, para ambas muestras. Como ya se comentó, este gráfico refleja la resistencia global que ofrece el recubrimiento ante el proceso de corrosión a lo largo del tiempo. Como se observa hay una disminución de impedancia a medida que avanzan los días, llegando a descender hasta un **86,6 %** para la muestra sin alúmina y un **96,0 %** para la muestra con alúmina. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre con el sistema electroquímico 35651, la muestra sin alúmina tiene valores de impedancia mayores, lo que indica una mayor resistencia a la corrosión que la muestra con alúmina, aunque ambas presentan una pérdida de protección inicial. Por otra parte, ambas muestras alcanzan pronto cierta estabilidad, pues no hay descensos bruscos a partir del segundo día para la muestra sin alúmina y a partir del tercer día para la muestra con dicho óxido.

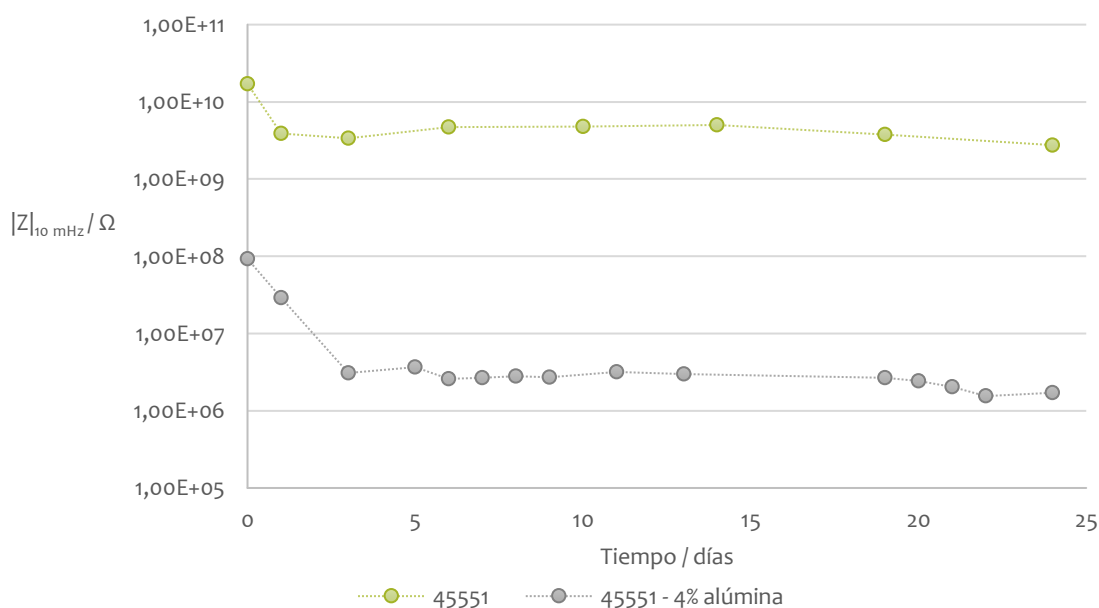


Figura 47. Evolución temporal del módulo de la impedancia a 10 mHz para el sistema 45551.

#### 4.5.2. Circuitos equivalentes propuestos para sistemas 45551

Mediante la observación de los espectros EIS obtenidos en formato Nyquist y Bode se asigna el circuito eléctrico equivalente más probable. Sin embargo, para las muestras del sistema electroquímico 45551 no ha resultado trivial asignar un circuito que satisfaga todas las condiciones, con transiciones entre ellos en función del tiempo, ya que por sí solos ninguno satisface completamente su uso al tratarlos con el software ZSimpWin:

- A. Con dos elementos de fase constante en paralelo y tres resistencias, como el del recubrimiento 35651 para más de 27 días (Fig. 42 ó 48).
- B. Como A, pero con un elemento Warburg en serie con la tercera resistencia (Fig. 49-superior).
- C. Con tres elementos de fase constante en paralelo y cuatro resistencias (Fig. 43 ó 49-central).
- D. Como C, pero con un elemento Warburg en serie con la cuarta resistencia (Fig. 49-inferior).
- E. Con tres elementos de fase constante, siendo el tercera en serie, y cuatro resistencias (Fig. 50-superior).
- F. Como E, pero con un elemento Warburg en serie con la tercera resistencia (Fig. 50-central).
- G. Como E, pero con un elemento Warburg en serie con la cuarta resistencia (Fig. 50-inferior).

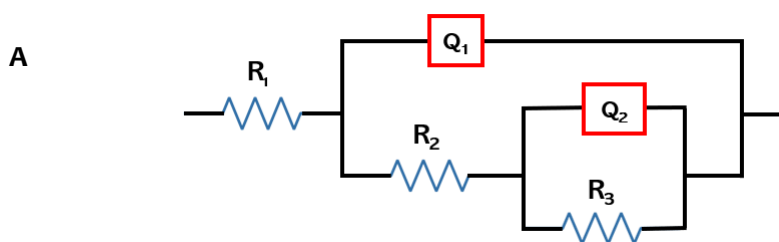


Figura 48. Circuito eléctrico equivalente propuesto A para el recubrimiento 45551.

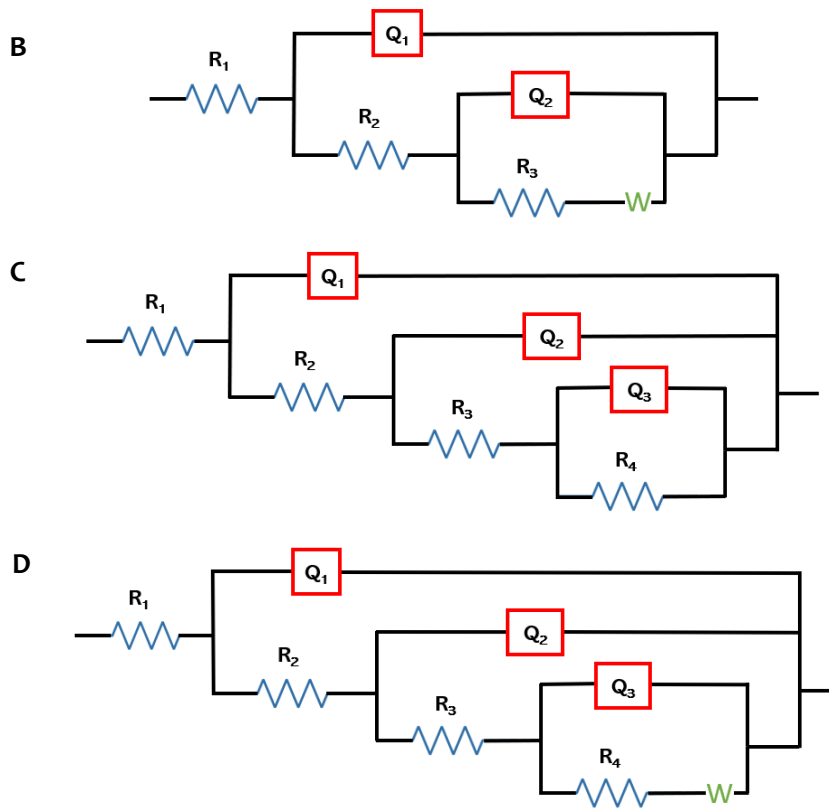


Figura 49. Circuitos electrónicos equivalentes propuestos B, C y D para el recubrimiento 45551.

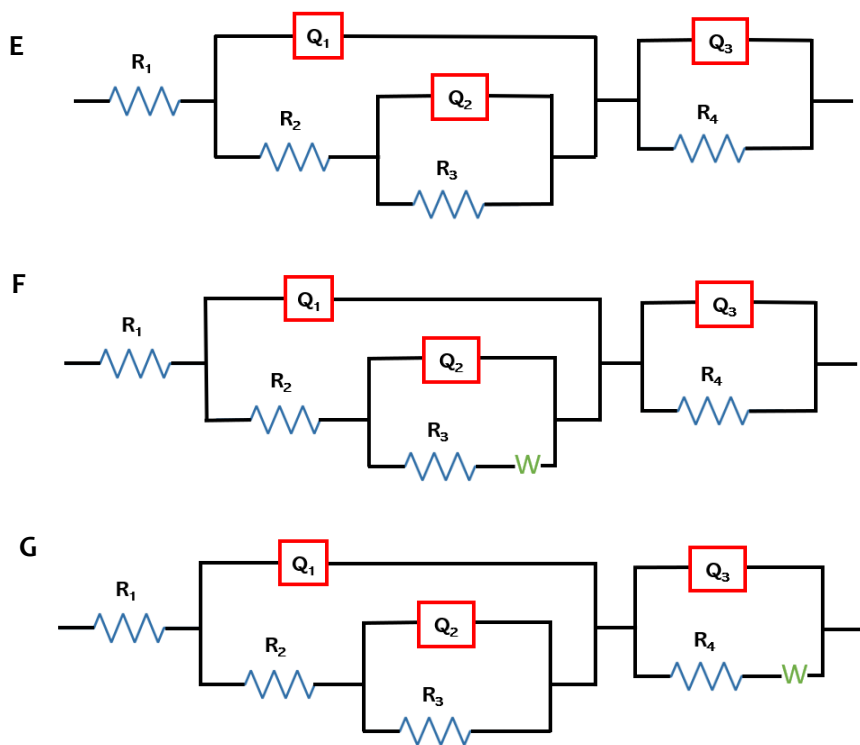


Figura 50. Circuitos electrónicos equivalentes propuestos E, F y G para el recubrimiento 45551.

Los componentes eléctricos para el sistema electroquímico 45551 difieren en número y disposición respecto al sistema 35651, salvo para el circuito equivalente A y C. Sin embargo, algunos de estos componentes pueden equipararse del siguiente modo:  $R_1 = R_{\Omega}$ ,  $R_2 = R_{PO}$ ,  $R_4 = R_P$ ,  $Q_1$  (con  $n = 1$ ) =  $Q_C$  y  $Q_3 = Q_{DL}$ . Por otra parte, se pueden asignar  $R_3$  y  $Q_2$  a la presencia de cambios producidos en la morfología del recubrimiento por transporte de masas,  $R_{TM}$  y  $Q_{TM}$ , como consecuencia de la precipitación de productos de corrosión sobre el recubrimiento o a la formación de una capa pasiva,  $R_{ox}$  y  $Q_{ox}$ , como ya se ha visto anteriormente. Estos cambios dificultan el paso de la corriente y, por tanto, los fenómenos de transferencia de carga a través de la pintura.

Como se puede observar en las Fig. 49 y 50, aparecen en los circuitos B, D, F y G el **elemento Warburg** en serie con una resistencia. Esta impedancia surge por la necesidad de incorporar un componente dominado por la transferencia de masa que tenga en cuenta el efecto de la difusión, es decir, del movimiento de partículas de especies participantes en el proceso desde la superficie del electrodo hacia el electrolito (o viceversa) con un espesor o longitud **finita**. Estos procesos dan lugar a un efecto de dispersión con la frecuencia que es característico del sistema electroquímico. La impedancia Warburg, para procesos difusivos de longitud finita y bajas frecuencias, se expresa del siguiente modo:  $Z_W(\omega) = \frac{1}{Y_0\sqrt{j\omega}}$ , donde  $Y_0$  es un parámetro ajustable que contiene el coeficiente de difusión, así como otros parámetros que dependen de las características del sistema electroquímico [44].

Finalmente, dada la alta complejidad de los circuitos y el dinamismo del sistema, y considerando que para ambos sistemas el objetivo del trabajo se centra en el estudio de las propiedades barrera, se ha optado por simplificar el análisis de estos sistemas a efectos de facilitar la intercomparación entre los distintos sistemas de pintado en términos de unos parámetros comunes, empleando un circuito Randles como el de la Fig. 51. Para ello se ha considerado todo el intervalo de frecuencias del sistema 45551, que dibuja una semicircunferencia distorsionada (Fig. 31), y únicamente el primer semicírculo del sistema 45551-4%  $Al_2O_3$ .

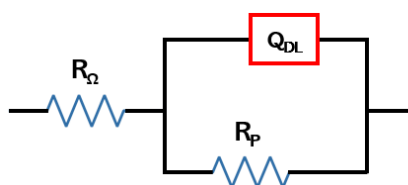


Figura 51. Circuito de Randles ajustado para el recubrimiento 45551 sin alúmina.

### 4.5.3. Análisis cuantitativo para sistemas 45551

Las Fig. 52 y 53 muestran la evolución de la resistencia de poro y capacitancia dieléctrica del recubrimiento, respectivamente. Se observa que la principal diferencia está en la resistencia de poro, tres órdenes de magnitud inferior al añadir alúmina al recubrimiento. La baja polaridad de esta resina, que inicialmente impide la penetración de electrolito, parece no proporcionar buenos resultados al combinarlo con un sólido iónico particulado como son los contenedores vacíos de óxido de aluminio. Aunque hay una caída sustancial a partir del día 20-25 de esta resistencia para el sistema sin alúmina, aún se supera la resistencia ofrecida en presencia de alúmina, que también disminuye su resistencia hasta el orden de  $10^4 \Omega$ . Por otro lado, la capacitancia del recubrimiento (Fig. 53), también con comportamiento mayormente capacitivo con  $n \geq 0,9$ , no proporciona grandes diferencias salvo para un par de medidas en torno al día 35 en presencia de alúmina, que sin embargo vuelve a mostrar la misma tendencia anterior a partir del día 41. En todo el intervalo se mantiene en valores suficientemente bajos como para que pueda considerarse que ambos sistemas, con y sin alúmina, presentan buenas propiedades dieléctricas [51-53].

Hay que tener en cuenta que la simplificación aplicada ajustando a un circuito Randles genera cierta controversia en el análisis, pero permite concluir que el recubrimiento tiene un peor comportamiento debido principalmente al aumento de la porosidad, o a una disminución de la hidrofobicidad del recubrimiento. Un análisis de ángulo de contacto, no realizado por limitación del tiempo, permitiría identificar si el efecto de la hidrofobicidad tiene consecuencias en la superficie del recubrimiento, pero no proporcionaría información veraz sobre el comportamiento en el interior del poro.



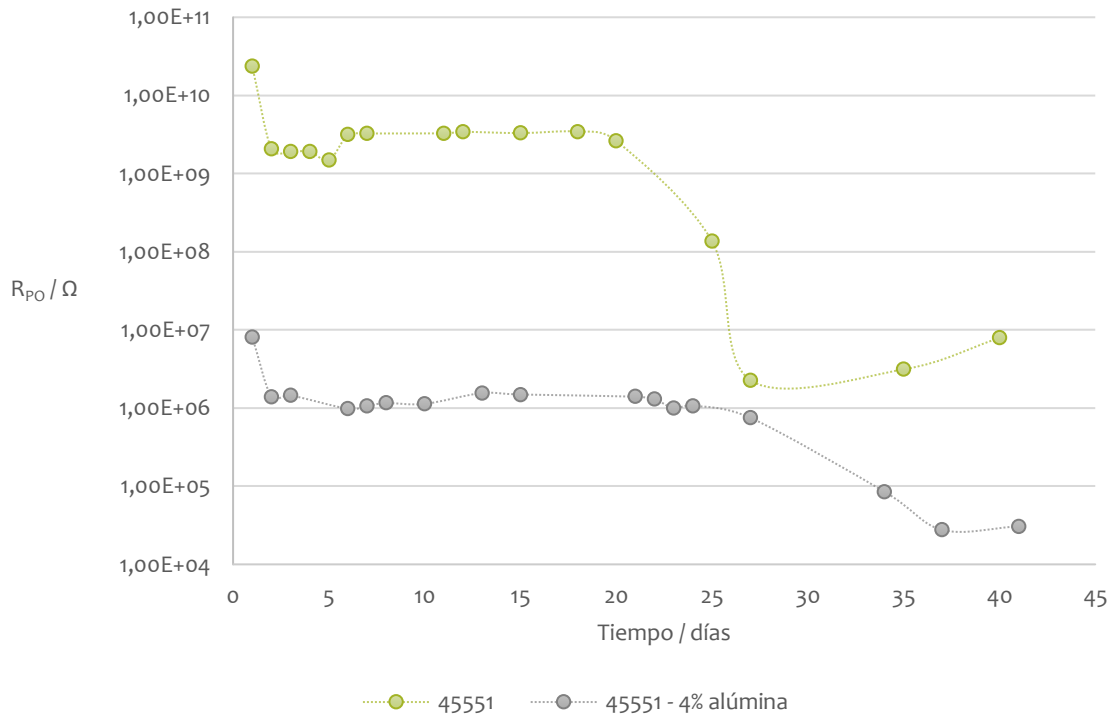


Figura 52. Resistencia de poro en función del tiempo para el sistema electroquímico 45551.

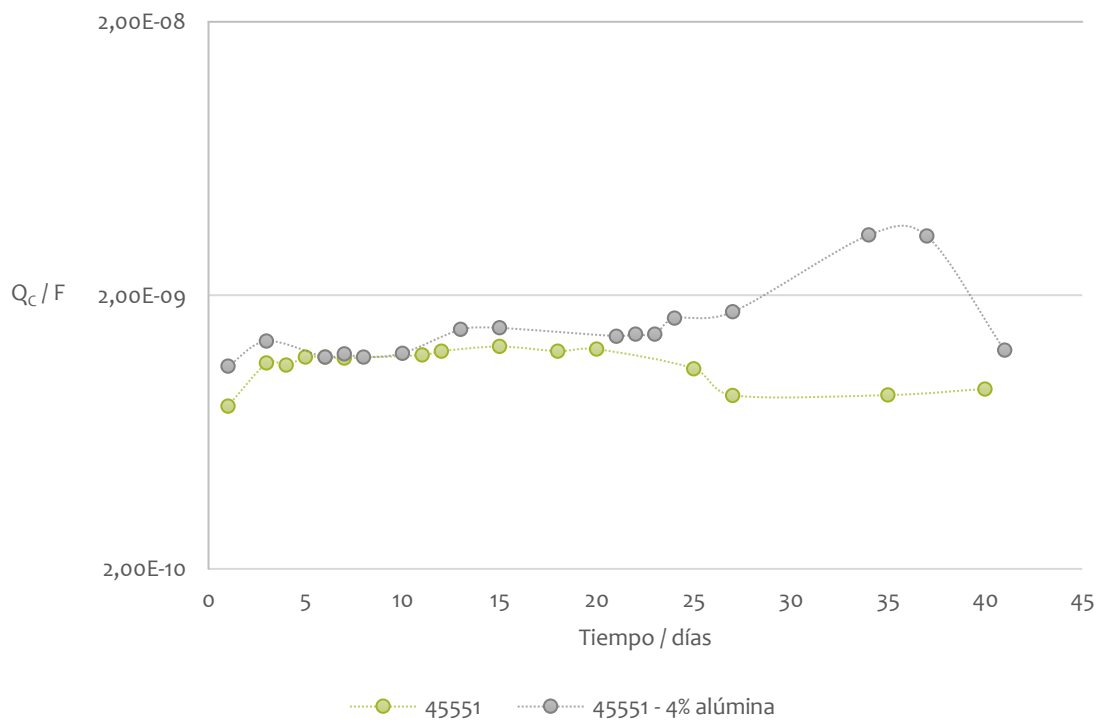


Figura 53. Constante de tiempo de la capa de recubrimiento en función del tiempo para el sistema electroquímico 45551.

## 5. Conclusiones

Como conclusión general del presente trabajo se puede concluir que aditivos, como las nanocápsulas de óxido de aluminio, modifican de forma decisiva las propiedades de protección a la corrosión de recubrimientos epoxídicos. Luego, se abre el camino a la modificación de los revestimientos mediante compuestos similares para alterar y mejorar sus propiedades. En un futuro, se plantea incluir en el interior de los nanocontenedores a moléculas con capacidades anticorrosivas, tales como el BTA y el 8-HQ.

Como conclusiones parciales relativas a la modificación de recubrimientos para mejorar su capacidad anticorrosiva:

- i. Se ha demostrado que la pintura epoxídica Hempel's High Protect 35651 que está compuesta por varios grupos polares en su composición mejora sus propiedades anticorrosivas por la adición de nanocontenedores de alúmina, como ponen de manifiesto las representaciones de los espectros EIS.
- ii. Se ha demostrado que la pintura epoxídica Hempel's Light Primer 45551 que está compuesta por varios grupos apolares en su composición empeora sus propiedades anticorrosivas por la adición de nanocontenedores de alúmina, como ponen de manifiesto las representaciones de los espectros EIS.
- iii. Se ha demostrado que entre las cuatro muestras objeto de este estudio, es el recubrimiento 45551 sin alúmina el que presenta mayores valores de impedancia durante la mayor parte del tiempo de exposición, y por tanto, es la muestra que presenta un mayor efecto barrera y que mejor protege al metal de la corrosión. Por el contrario, se ha puesto de manifiesto que la muestra 35651 sin alúmina es la que peor protege al metal de la corrosión y la que presenta un efecto barrera más pobre.
- iv. Se ha realizado un análisis cuantitativo de los componentes eléctricos asociados a la porosidad y a la capacidad aislante del recubrimiento, mediante la determinación de la  $R_{PO}$  y la  $Q_C$ . Con dicho análisis se ha demostrado para el sistema 35651 que la adición de alúmina dificulta la penetración del electrolito, este fenómeno es el causante de la mejora de la resistencia de este sistema a la corrosión. Por el contrario, dicho análisis para el sistema 45551 ha evidenciado que la adición de un sólido iónico como

es el óxido de aluminio facilita la penetración del electrolito, debido a un aumento de la porosidad o a una disminución de la hidrofobicidad del recubrimiento.

- v. Se ha verificado que sistemas reales pueden ser explicados mediante circuitos eléctricos equivalentes sencillos, como el circuito de Randles empleado para el sistema 45551.
  
- vi. Finalmente, se ha comprobado que la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica es una eficaz herramienta para el estudio de procesos de corrosión y para determinar el grado de protección en recubrimientos epoxídicos con y sin modificaciones.

## Glosario

8-HQ: 8-hidroxiquinoleína

AFM: Microscopía de fuerza atómica

BTA: Benzotriazol

C: Capacidad eléctrica o capacitancia

CA: Corriente alterna

CC: Corriente continua

$C_{DL}$ : Capacidad interfacial de la doble capa

CE: Contraelectrodo o electrodo auxiliar

EIS: Espectroscopía de impedancia electroquímica

F: Constante de Faraday

G: Conductancia

I: Intensidad de la corriente

L: Inductancia

LEIS: Espectroscopía de impedancia electroquímica local

OCP: Potencial a circuito abierto

Q o CPE: Elemento de fase constante. También llamado constante de tiempo

$Q_C$ : Condensador dieléctrico de la capa de recubrimiento intacta

$Q_{DL}$ : Condensador dieléctrico de la doble capa eléctrica

$Q_{ox}$ : Condensador dieléctrico de la capa pasiva

$Q_{TM}$ : Condensador dieléctrico asociada a la transferencia de masa

R: Resistencia eléctrica

RE: Electrodo de referencia

$R_{ox}$ : Resistencia de la capa pasiva

$R_P$ : Resistencia asociada a la transferencia de carga

$R_{PO}$ : Resistencia de poros

$R_{TM}$ : Resistencia asociada a la transferencia de masa

$R_{\Omega}$ : Resistencia no compensada u óhmica

SECM: Microscopía electroquímica de barrido

SEGAI-ULL: Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna

SEM: Microscopía electrónica de barrido

SPM: Microscopía de sonda de barrido

STM: Microscopía de efecto túnel

SVET: Técnica de electrodo vibratorio de barrido

TFM: Trabajo de fin de máster

UME: Ultramicroelectrodo

V: Diferencia de potencial eléctrico o voltaje

VCI: Inhibidores de corrosión volátiles

VPI: Inhibidores de fase de vapor

W: Elemento Warburg

WE: Electrodo de trabajo

Z: Impedancia

$Z'$ : Parte real de la impedancia

$Z''$ : Parte imaginaria de la impedancia

$\theta$ : Ángulo de fase

$\omega$ : Frecuencia

## Agradecimientos

A mis padres, hermanos y abuelos, especialmente a los que ya no están aquí. Gracias por el apoyo y la guía, siempre ha estado presente. A Él, sabes que lo intenté.

A mis tutores, el Dr. Javier Izquierdo y el Dr. Ricardo Souto, especialmente al primero por la dedicación y empeño que ha depositado en este proyecto. Nunca podré pagarte por el esfuerzo que has realizado y que ahora finaliza. A Abenchara por su inestimable ayuda, sin tu trabajo no hubiese sido posible. Al Laboratorio de Caracterización de Partículas y Microsuperficies del SEGAI-ULL y a todo el personal de la unidad departamental de Química Física, por su ayuda y alegría. Mil gracias.

*“Yo sé los planes que tengo para vosotros, planes para vuestro bien y no para vuestro mal, a fin de daros un futuro lleno de esperanza.”*

Jeremías 29:11.

## Referencias

1. Koch, G. Cost of corrosion. *Trends in oil and gas corrosion research and technologies*. 2017, 3-30.
2. Koch, G; Varney, J.; Thompson, N.; Moghissi, O.; Gould, M.; Payer, J. *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. Nace International Impact, Houston, TX, EEUU. 2016.
3. Hou, B.; Li, X.; Ma, X.; Du, C.; Zhang, D.; Zheng, M.; Xu, W.; Lu, D.; Ma, F. *The cost of corrosion in China*. *Npj Mater. Deg.* **2017**, 1, 4.
4. Biezma, M. V.; San Cristobal, J. R. *Methodology to study cost of corrosion*. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2005**, 40, 4.
5. Heusler, K. E.; Landolt, D.; Trasatti, S. IUPAC. *Electrochemical corrosion nomenclature (Recommendations 1988)*. *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1, 19-22.
6. Otero, E. *Corrosión y degradación de los materiales*. Síntesis, Madrid, España, 2012, pp 20-32.
7. Popov, B. N. *Corrosion Engineering Principles and Solved Problems*. Elsevier, Columbia, USA, 2015, pp 2-22.
8. <https://www.manmonthly.com.au/features/corrosion-eating-away-australian-industry/Jk> [Consultado el 20 de julio de 2020].
9. Lashgari, M.; Kianpour, E.; Mohammadi, E. *Aluminum Pitting Corrosion in Halide Media: A Quantum Model and Empirical Evidence*. *J. Mater. Eng. Perform.* **2013**, 22, 12, 3620–3625.



10. Grari, O.; Dhouibi, L.; Lallemand, F.; Lallemand, S.; Triki, E. *Effects of nitrate ions on the electrochemical synthesis and behavior of polypyrrole films*. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 1867–1873.
11. El Boraie, N. F.; El Rehim, S. S. A. *Electrochemical behavior of tin anode in ascorbic acid solutions*. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *215*, 332–338.
12. Msallamová, S.; Novák, P.; Kouril, M.; Stouilil, J. *The differential aeration cell and the corrosion paradox*. *Mater. Corros.* **2015**, *66*, 5, 498-503.
13. Gonzalo, P.; Celdrán, R. *Demonstration of Corrosion by Differential Aeration*. *J. Chem. Edu.* **1988**, *65*, 2, 156.
14. Otero, E.; González, J. A.; Chico, B.; Morcillo, M. *Measure of the driving forces of underfilm differential contamination cells and differential aeration cells*. *Prog. Org. Coat.* **2002**, *45*, 441–447.
15. Bockris, J.O.; Reddy, A. K. N. *Electroquímica moderna*, volumen 2. Reverté, Barcelona, España, 1979, pp 1344-1349, 1375-1398.
16. Callister, W. D; Rethwisch, D. G. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Reverté, Barcelona, España, 2016, pp 640-666.
17. Martyak, N. M.; McCaskie, J. E.; Harrison, L. *Corrosion behavior of zinc chromate coatings*. *Metal Finishing.* **1996**, *94*, 2, 65-67.
18. Park, R.M., Bena, J.F., Stayner, L.T., Smith, R.J., Gibb, H.J.; Lees, P.S.J. *Hexavalent Chromium and Lung Cancer in the Chromate Industry: A Quantitative Risk Assessment*. *Risk Anal.* **2004**, *24*, 5, 1099-1108.

19. Luippold, R.; Mundt, K.; Austin, R.; Liebig, E.; Panko, J.; Crump, C.; Crump, K.; Proctor, D. *Lung cancer mortality among chromate production workers*. *Occup. Environ. Med.* **2003**, *60*, 451–457.
20. <https://echa.europa.eu/es/authorisation-list> [Consultado el 31 de agosto de 2020].
21. Harris, D.; Casey, P. *Formulating Surface Coatings. Active Protective Coatings. New-Generation Coatings for Metals*. Springer Series in Materials Science. Springer, Dordrecht. 2016, vol 233, 85-89.
22. Montemor, M. F. *Fostering Green Inhibitors for Corrosion Prevention. Active Protective Coatings. New-Generation Coatings for Metals*. Springer Series in Materials Science. Springer, Dordrecht. 2016, vol 233, pp 107-108, 132-133.
23. Micciché, F.; Fischer, H.; Varley, R.; Van der Zwaag, S. *Moisture induced crack filling in barrier coatings containing montmorillonite as an expandable phase*. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 3346–3353.
24. Pokhmurskii, V.I.; Zin, I.M.; Bily, L.M.; Vynar, V.A. y Zin, Y.I. *Aluminium alloy corrosion inhibition by chromate-free composition of zinc phosphate and ion-exchanged zeolite*. *Surf. Interface Anal.* **2013**, *45*, 1474-1478.
25. Snihirova, D.; Lamaka, S. V.; Taryba, M.; Salak, A. N.; Kallip, S.; Zheludkevich, M. L.; Ferreira, M. G. S.; Montemor M. F. *Hydroxyapatite Microparticles as Feedback-Active Reservoirs of Corrosion Inhibitors*. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2010**, *2*, 11, 3011–3022.
26. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. *Recommendations for the characterization of porous solids*. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 8, 1739–1758.
27. <https://www.lifecoachcode.com/2014/02/16/zeolite-the-stone-of-health/> [Consultado el 20 de julio de 2020].

28. Montemor, M. F. *Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances*. Surf. Coat. Technol. **2014**, 258, 17-37.
29. González, S.; Laz, M. M.; Souto, R. M.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. *Synergistic Effects in the Inhibition of Copper Corrosion*. Corrosion. **1993**, 49, 450-456.
30. Izquierdo, J.; Nagy, L.; Santana, J. J.; Nagy, G.; Souto, R. M. *A novel microelectrochemical strategy for the study of corrosion inhibitors employing the scanning vibrating electrode technique and dual potentiometric/amperometric operation in scanning electrochemical microscopy: Application to the study of the cathodic inhibition by benzotriazole of the galvanic corrosion of copper coupled to iron*. Electrochim. Acta. **2011**, 58, 707– 716.
31. España. Real Decreto 463/2020, de 14 de marzo, por el que se declara el estado de alarma para la gestión de la situación de crisis sanitaria ocasionada por el COVID-19. Boletín Oficial del Estado, 14 de marzo de 2020, núm. 67, pp. 25390 a 25400. [consultado el 05 de agosto de 2020]. Disponible en: <https://www.boe.es/boe/dias/2020/03/14/pdfs/BOE-A-2020-3692.pdf>
32. Khadom, A. A. *Protection of Steel Corrosion Reaction by Benzotriazoles: A Historical Background*. J. Fail. Anal. Preven. **2015**, 15, 794–802.
33. Babic-Samardzija, K.; Hackerman, N. *Triazole, benzotriazole and substituted benzotriazoles as corrosion inhibitors of iron in aerated acidic media*. J. Solid State. Electrochem. **2005**, 9, 483–497.
34. Agafonkina, M. O.; Andreeva, N. P.; Kuznetsov, Y. I.; Timashev, S. F. *Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions*. Russ. J. Phys. Chem. A. **2017**, 91, 8, 1294–1301.
35. Obot, I. B.; Ankah, N. K.; Sorour, A. A.; Gasem, Z. M.; Haruna, K. *8-Hydroxyquinoline as an alternative green and sustainable acidizing oilfield corrosion inhibitor*. Sustain. Mater. Technol. **2017**, 14, 1–10.

36. Gerengi, H.; Mielniczek, M.; Gece, G.; Solomon, M. M. *Experimental and Quantum Chemical Evaluation of 8-Hydroxyquinoline as a Corrosion Inhibitor for Copper in 0.1 M HCl*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 9614–9624.
37. D. Tromans. *Aqueous Potential-pH Equilibria in Copper-Benzotriazole Systems*. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, L42-L45.
38. Yao, J. L.; Ren, B.; Huang, Z. F.; Cao, P. G.; Gub, R. A.; Tian, Z. *Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes*. *Electrochim. Acta.* **2003**, *48*, 1263-1271.
39. Kartsonakis, I; Daniilidis, I.; Kordas, G. *Encapsulation of the corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline into ceria nanocontainers*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *48*, 24–31.
40. Gonzalez-Garcia, Y.; Garcia, S. J.; Mol, J. M. C. *Electrochemical Techniques for the Study of Self Healing Coatings. Active Protective Coatings. New-Generation Coatings for Metals*. Springer Series in Materials Science. Springer, Dordrecht. 2016, vol 233, pp 205-207, 210-216, 224-233.
41. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Second Edition; John Wiley & Sons, New York, NY, EEUU, 2001; pp 19-24, 368-388, 669-677.
42. Bard, A. J.; Fan, F.-R. F.; Kwak, J.; Lev, O. *Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles*. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 2, 132-138.
43. Marques, A. G.; Izquierdo, J.; Souto, R. M.; Simões, A. M. *SECM imaging of the cut edge corrosion of galvanized steel as a function of pH*. *Electrochim. Acta.* **2015**, *153*, 238–245.

44. Santana, J. J.; González-Guzmán, J.; Izquierdo, J.; González, S.; Souto, R.M. *Sensing electrochemical activity in polymer-coated metals during the early stages of coating degradation by means of the scanning vibrating electrode technique*. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 3924-3931.
45. González, S.; Souto, R. M. *Investigación del comportamiento anticorrosivo de sustratos metálicos protegidos con recubrimientos orgánicos por medio de la espectroscopia de impedancia electroquímica*. *Materiales y procesos electródicos, INSDE.* **2002**, *1*, 85-130.
46. Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer Science, New York, USA, 2014; pp 15-17.
47. <https://corrosion.metrohmusa.com/> [Consultado el 20 de julio de 2020].
48. Moussa, D.T.; El-Naas, M. H.; Nasser, M.; Al-Marri, M. J. *A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges*. *J. Environ. Manag.* **2017**, *186*, 24-41.
49. Oliveira, J. D.; Rocha, R. C.; de Sousa-Galdino, A. G. *Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on the adhesion, wear, and corrosion performance of epoxy coatings for protection of umbilical cables accessories for subsea oil and gas production systems*. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8*, 2, 1729-1736.
50. Madhusudhana, A. M.; Mohana, K. N. S.; Hegde, M. B.; Nayak, S. R.; Rajitha, K.; Swamy, N. K. *Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.ZnO/GO-phenolic formaldehyde amine derivative nanocomposite: A new hybrid anticorrosion coating material for mild steel*. *Colloids Surf., A.* **2020**, *601*, 125036.
51. Deyab, M. A.; Ouarsal, R.; Al-Sabagh, A. M.; Lachkar, M.; El Bali, B. *Enhancement of corrosion protection performance of epoxy coating by introducing new hydrogenphosphate compound*. *Prog. Org. Coat.* **2017**, *107*, 37-42.

52. Yan, J.; Shi, J.; Zhang, P.; Tian, W.; Zhang, Y.; Sun, Z. Preparation and properties of epoxy/basalt flakes anticorrosive coatings. *Mater. Corros.* **2018**, *69*, 1669–1675.
53. Ramezanzadeh, B.; Bahlakeh, G.; Ramezanzadeh, M. *Polyaniline-cerium oxide (PAni-CeO<sub>2</sub>) coated graphene oxide for enhancement of epoxy coating corrosion protection performance on mild steel.* *Corros. Sci.* **2018**, *137*, 111–126.
54. Castilla-Silvestre, A.; Aplicaciones de la espectroscopía de impedancia electroquímica: estudio de la estabilidad de metales frente a la corrosión. Trabajo de fin de grado. Universidad de La Laguna. 2019.

