

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN LÁMINAS DE ACERO MR
ESTAÑADAS EN UN ELECTROLITO DE NaCl AL 3% POR MEDIO DE
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**LEIDY CAROLINA LÓPEZ RUEDA
MAYRA ALEXANDRA OCHOA URIBE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2005

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN LÁMINAS DE ACERO MR
ESTAÑADAS EN UN ELECTROLITO DE NaCl AL 3% POR MEDIO DE
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**LEIDY CAROLINA LÓPEZ RUEDA
MAYRA ALEXANDRA OCHOA URIBE**

Trabajo de grado presentado como requisito
Parcial para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

DIRECTOR

DÁRIO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ingeniero Metalúrgico Magíster. Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2005

DEDICATORIA

A Dios por darme tanta sabiduría y por haber
puesto en mi camino personas que me han ayudado
a ser quien soy.

A la persona que siempre ha estado
conmigo en los buenos y malos momentos mi Madre.

A mi Padre por haber contribuido
a que se llevara a cabo mi carrera profesional.

A toda mi familia sobre todo a mi tío Cristian
por ser como es y a Paola aunque no estemos tan cerca.

A todos mis amigos que cuando los necesite
estuvieron ahí, Adriana, Karol, Claudia, María Claudia, Milton
y sobre todo a la que aguanto todos mis mal genios Mayrita.

Al que me ha brindado tristezas y alegrías
que me han ayudado a surgir como persona "Diego".

A los de la esquina que son como mis hermanitos,
por todo lo que hemos vivido.

LEIDY CAROLINA LOPEZ RUEDA

DEDICATORIA

A Dios, por brindarme todo su amor y ser fuente de inspiración.

A mis Padres, por darme todas las enseñanzas
y apoyarme en todas mis ideas.

A la persona que siempre esta a mi lado a pesar
de los golpes que nos ha da la vida,
mi hermanita.

A todas las personas que hacen parte de mi familia, por ser tan locos
y compartir esa locura conmigo.

Al que me ha enseñado amar con pequeñas detalles
y que esta siempre muy cerquita, Félix.

Y sin duda a todos mis amigos,
con los que he pasado la mayor parte de mi vida.

MAYRA ALEXANDRA OCHOA URIBE

AGRADECIMIENTOS

Ante todo queremos expresar nuestra gratitud por la paciencia de todas las personas que nos apoyaron durante el desarrollo de nuestra investigación. Nos referimos en particular a nuestro director Darío Yesid Peña Ballesteros que nos brindo parte de su conocimiento, por sus incansables esfuerzos para que este proyecto cumpliera con todo lo previsto y porque permaneció siempre a nuestro lado.

A Ferney Vesga de CIC quien fue en todo momento nuestro asesor y nos dio una ayuda invaluable, sacándonos de muchos apuros.

A Nubia Mejia por su tiempo dedicado siempre a nuestra enseñanza.

A Ambrosio Carrillo le debemos nuestra gratitud, porque en todo momento creyó en nosotras y siempre estuvo pendiente de lo que necesitábamos.

A Felix Jaimes y Diego Bautista por estar con nosotras y brindarnos momentos de alegría cuando estábamos estresadas.

Y finalmente gracias a todas nuestras familias y amigos que creyeron en nuestro trabajo.

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN LÁMINAS DE ACERO MR ESTAÑADAS EN UN ELECTROLITO DE NaCl AL 3% POR MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.*

AUTORES: LÓPEZ, Leidy. C.
OCHOA Mayra. A, **

DIRECTOR: PEÑA, Darío. Y.

Palabras claves: Hojalata, Estañado, Recubrimiento Epóxi Fenólico y Epóxi Poliamida

La hojalata es un material heterogéneo, generalmente empleado en la industria para empacar comidas y aerosoles, entre otros; este puede corroerse por los productos envasados, debido a un proceso electroquímico que se desarrolla como consecuencia de la propia estructura del material.

En este presente estudio se realizaron pruebas electroquímicas como espectroscopia de impedancia electroquímica, curvas de tafel y curva de resistencia a la polarización, donde se obtuvieron diagramas que permitieron monitorear la evolución del comportamiento corrosivo en la hojalata y la resistencia de los recubrimientos epóxicos ante una solución de NaCl al 3%, involucrando como única variable el tiempo. Se evaluaron tres probetas diferentes, una sin recubrimiento con capa pasiva, otra con recubrimiento epóxi-fenólico y la última con recubrimiento epóxi poliamida.

La probeta que presentaba el recubrimiento epóxi fenólico presento mayor resistencia a la corrosión, mientras que la probeta con recubrimiento epóxi poliamida sufrió un daño severo.

A cortos tiempos de inmersión se pudo detectar la película pasiva de la hojalata mientras que a largos tiempos de inmersión fueron detectados procesos faradaicos.

A partir de los graficas de Bode y Nyquist se pueden obtener circuitos equivalentes, los cuales generan un modelo que describe eléctricamente las interfaces que se desarrollan con el paso del tiempo; estos circuitos se ajustaron adecuadamente a las condiciones de ensayo.

* Proyecto de grado

** Escuela de ingeniería metalúrgica
Facultad de ingeniería físico-químicas

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF CORROSION ON TINNED MR STEEL PLATES ON AN NaCl ELECTROLYTE AT 3% USING OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES*

AUTHORS: LÓPEZ, Leidy. C**.,
OCHOA M. A.,

DIRECTOR: PEÑA, D. Y.

Key Words: Tinplate, Tin, Epoxi phenolic & Epoxi polyamide Lacquer

Tinplate is a heterogeneous material, generally used in the industry for packaging food and sprays, among others; this system suffers corrosion because of the products that contain by an electrochemical process that develops as a consequence of the material structure.

In this study, electrochemical techniques as electrochemical impedance spectroscopy, Tafel curves and polarization resistance were used, obtaining diagrams that allowed monitoring the corrosive behavior evolution on the tinplate and the resistance of epoxic lacquers immersed in the NaCl at 3% solution, involving time as a unique variable. Three samples were tested, one without lacquer with passive film, another with epoxi phenolic lacquer and a last one with epoxi polyamide lacquer.

The epoxi phenolic lacquered sample presented a greater resistance to corrosion, while epoxi polyamide lacquered sample suffered severe damage.

Detection of passive film of tinplate was able at short immersion time periods, while detection of faradaic processes were obtained at longer periods.

Equivalent circuits were obtained from Bode and Nyquist plots, which generate a model that electrically describes interfaces developing in time; these circuits adjusted properly to test conditions.

* Degree project

** School of metallurgical engineering.

Faculty of engineering Physical - Chemistry

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEORICO	3
1.1 LA HOJALATA	3
1.1.1 Características de la hojalata	4
1.1.2 Ventajas de la hojalata	8
1.1.3 Otras ventajas que proporciona el estaño	9
1.2 RECUBRIMIENTO EPÓXICO	9
1.2.1 Recubrimiento epóxi-fenólico	10
1.2.2 Recubrimiento epóxi-poliamida	11
1.3 CORROSIÓN	11
1.3.1 Corrosión filiforme	13
1.3.2 Corrosión galvánica	14
1.3.3 Corrosión por picado	15
1.4 ESTUDIOS DE LA CORROSIÓN EN LAMINAS ESTAÑADAS	16
1.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	19
1.5.1 Resistencia a la polarización	20
1.5.2 Espectroscopia de impedancias electroquímicas	21
1.6 CIRCUITO EQUIVALENTE	23

2	DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
2.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y SOLUCIÓN	28
2.2	REALIZACIÓN DEL MONTAJE	30
2.3	ENSAYO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	33
2.4	ENSAYOS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN Y TAFEL	34
2.5	CRITERIOS DE EVALUACIÓN	34
2.5.1	Ensayo de espectroscopia de impedancia	34
2.6	ANÁLISIS DE RESULTADOS	35
2.6.1	Circuitos equivalentes	35
2.7	CONCLUSIONES E INFORME FINAL	36
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DATOS	37
3.1	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	39
3.1.1	Pruebas realizadas a la probeta sin recubrimiento	39
3.1.2	Pruebas realizadas a la probeta con recubrimiento epóxi- fenólico	43
3.1.3	Pruebas realizadas a la probeta, soldadura recubierta con epóxi-poliamida	49
3.1.4	Análisis de los datos obtenidos en las pruebas de espectroscopia de impedancia	52
3.2	COMPORTAMIENTO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN, TAFEL Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN	56
3.3	CIRCUITOS EQUIVALENTES Y SIMULACIÓN DE LAS GRÁFICAS DE IMPEDANCIA	59

3.3.1 Circuitos equivalentes y simulación de la probeta sin recubrimiento	60
3.3 CIRCUITOS EQUIVALENTES Y SIMULACIÓN DE LAS GRÁFICAS DE IMPEDANCIA	59
3.3.1 Circuitos equivalentes y simulación de la probeta sin recubrimiento	60
3.3.2 Circuitos equivalentes y simulación de la probeta con recubrimiento epóxi-fenólico	63
3.3.3 Circuitos equivalentes y simulación de la probeta soldada recubierta con epóxi-poliamida	66
3.4 PRUEBAS REALIZADA A LA HOJALATA CON SHAMPOO COMO ELECTROLITO	69
4. CONCLUSIONES	72
RECOMENDACIONES	74
BIBLIOGRAFIA	75
ANEXOS	

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición química típica de los aceros para la hojalata	5
Tabla 2. Tipos de Recubrimiento	7
Tabla 3. Composición química del acero MR	28
Tabla 4. Potencial de corrosión y constantes de tafel obtenidos de las gráficas	58
Tabla 5. Velocidades de corrosión de las probetas obtenidas por corriente directa después de una hora de exposición.	59
Tabla 6. Valores del circuito equivalente a las 0 horas de la probeta sin recubrimiento	60
Tabla 7. Valores del circuito equivalente a las 500 horas de la probeta sin recubrimiento	62
Tabla 8. Valores del circuito equivalente a las 0 horas de la probeta con recubrimiento	64
Tabla 9. Valores del circuito equivalente a las 500 horas de la probeta con recubrimiento	65
Tabla 10. Valores del circuito equivalente a las 0 y 500 horas de la probeta soldada con recubrimiento	67
Tabla 11. Potencial de corrosión y constantes de Tafel obtenidos de las gráficas	71

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Sección transversal de la hojalata	3
Figura 2. Latas corroídas	12
Figura 3. Diagramas a) Nyquist, b) Bode	22
Figura 4. Circuito equivalente de los diagramas de la figura 3	24
Figura 5. Diagramas de impedancia	25
Figura 6. Circuito equivalente para un sistema metal-recubrimiento	25
Figura 7. Diagrama de flujo del desarrollo experimental	27
Figura 8. Celda cilíndrica utilizada en pruebas con shampoo	31
Figura 9. Esquema del montaje de la celda electroquímica y el equipo utilizado.	32
Figura 10. Representación de los sitios de laminado	47
Figura 11. Circuito equivalente a las 0 horas de la probeta sin recubrimiento	60
Figura 12. Circuito equivalente a las 500 horas de la probeta sin recubrimiento	61
Figura 13. Circuito equivalente a las 0 horas de la probeta con recubrimiento	63
Figura 14. Circuito equivalente a las 500 horas de la probeta con recubrimiento	65
Figura 15. Circuito equivalente a las 0 y 500 horas de la probeta soldada con recubrimiento	67

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	pág.
Fotografía 1. Tamaño de las probetas para los ensayos	29
Fotografía 2. Celda plana	30
Fotografía 3. Montaje final de los ensayos	33
Fotografía 4. Probeta sin recubrir antes de realizar la prueba por medio de inspección visual y 50X	42
Fotografía 5. Probeta sin recubrir después de 500 horas	43
Fotografía 6. Probeta con recubrimiento antes de realizar la prueba por medio de inspección visual y 50X	47
Fotografía 7. Probeta con recubrimiento después de 500 horas	48
Fotografía 8. Probeta con recubrimiento después de 500 horas a 50X	48
Fotografía 9. Probeta soldada con recubrimiento antes de realizar la prueba	51
Fotografía 10. Probeta soldada con recubrimiento después de 500 horas	52

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Potencial de circuito abierto para las probetas ensayadas	38
Gráfica 2. Pruebas del blanco a las 0 y 1 hora	39
Gráfica 3. Pruebas del blanco a las 33 y 78 horas	40
Gráfica 4. Pruebas del blanco a las 219 y 288 horas	40
Gráfica 5. Pruebas del blanco a las 364, 431 y 507 horas	41
Gráfica 6. Pruebas del recubrimiento a las 0 y 1 horas	43
Gráfica 7. Pruebas del recubrimiento a las 32 y 75 horas	44
Gráfica 8. Pruebas del recubrimiento a las 149, 219 y 288 horas	44
Gráfica 9. Pruebas del recubrimiento a las 364, 432, 508 y 582 horas	45
Gráfica 10. Pruebas de la soldadura a las 0, 1 y 73 horas	49
Gráfica 11. Pruebas de la soldadura a las 144 y 213 horas	49
Gráfica 12. Pruebas de la soldadura a las 312, 356 y 432 horas	50
Gráfica 13. Pruebas de la soldadura a las 505 y 575 horas	50
Gráfica 14. Resistencias de poro obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas	53
Gráfica 15. Capacitancias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas	54

Gráfica 16. Velocidades de corrosión de las probetas obtenidas por corriente alterna	55
Gráfica 17. Resistencia a la polarización de las probetas después de una hora de exposición	56
Gráfica 18. Comportamiento de las curvas de polarización Tafel de las probetas después de una hora de exposición	57
Gráfica 19. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro) a las 0 horas de la probeta sin recubrimiento	61
Gráfica 20. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro) a las 500 horas de la probeta sin recubrimiento	62
Gráfica 21. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro) a las 0 horas de la probeta con recubrimiento	64
Gráfica 22. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro) a las 500 horas de la probeta con recubrimiento	66
Gráfica 23. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro) a las 0 horas de la probeta soldada con recubrimiento	68
Gráfica 24. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro) a las 500 horas de la probeta soldada con recubrimiento	68
Gráfica 25. Prueba de hojalata a las 0 y 1 horas. Nyquist y Bode	69
Gráfica 26. Prueba de resistencia a la polarización de la hojalata a la hora	70
Gráfica 27. Prueba de Tafel de la hojalata a la hora	71

LISTA DE ANEXOS

- ANEXO A* *Tablas de potenciales de circuito abierto para las probetas en las pruebas con corriente alterna*
- ANEXO B* *Gráficas de Bode para las probetas ensayadas a los diferentes tiempos de exposición*
- ANEXO C* *Valores de resistencia a la polarización y capacitancia obtenidos por medio del software utilizado para el análisis de los circuitos equivalentes*

INTRODUCCIÓN

Más de un tercio de las 250.000 toneladas anuales de estaño que se producen en el mundo se destinan a fabricar hojalata: acero recubierto con una delgada capa de estaño. La práctica de recubrir el hierro con estaño surgió en el siglo XIV en Bohemia (en la antigua Checoslovaquia), que fue el principal productor durante la Edad Media.

La hojalata es un material heterogéneo, cuya base está constituida por una lámina de acero dulce de bajo carbono, recubierta por ambas caras con una capa de estaño, que se utiliza en la fabricación de envases y partes para envases; el estaño actúa como una barrera protectora frente la corrosión causada por la atmósfera y el producto que va a almacenar. Entre otras cualidades que tiene el estaño es su buena soldabilidad y excelente base para litografiar y aplicar lacas.

A pesar de la protección contra la corrosión que le brinda el estaño al acero, la falta de continuidad de las capas metálicas que constituyen la hojalata, permite que el producto envasado entre en contacto con sus distintos metales constituyentes formando algunas veces pilas galvánicas; donde el producto que contienen actúa como electrolito.

Además, la presencia de la aleación para soldar utilizada en la costura lateral del envase convencional de tres piezas, así como el recubrimiento de la hojalata, con la conductividad propia de la película de barniz, contribuyen a la formación adicional de pilas galvánicas. Dada la presencia mayoritaria de hierro y estaño en la hojalata, en la práctica el sistema descrito puede compararse a una pila formada por ambos metales.

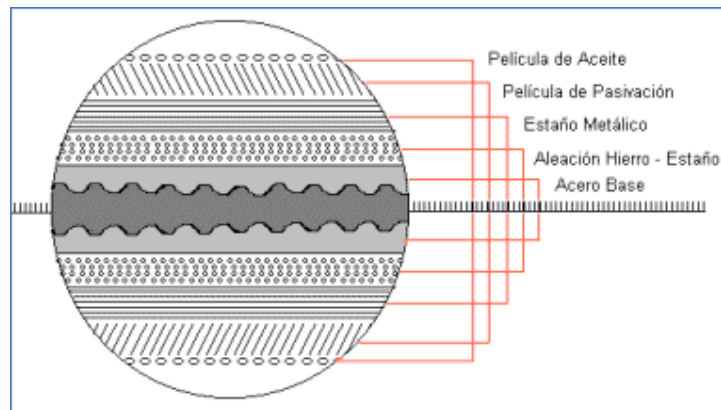
En esta investigación, se pretende evaluar, por medio de técnicas electroquímicas el comportamiento de la corrosión en un recubrimiento epóxi-poliámida de la hojalata de un aerosol y además, determinar los circuitos equivalentes que describen el comportamiento corrosivo de la interfaz hojalata-electrolito a temperatura ambiente.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 LA HOJALATA

La hojalata está constituida por cinco capas (ver figura 1), cada una de las cuales tiene una diferente función:

Figura 1. Sección transversal de la hojalata.



<http://www.holasa.com.co>

Acero base: proporciona rigidez al material, debido a su espesor y resistencia mecánica.^[5]

Aleación hierro-estaño: constituida por el compuesto intermetálico Fe-Sn₂. Por sus características electroquímicas, actúa como barrera contra la corrosión. Para su efectivo comportamiento, más que la cantidad, es importante su continuidad.

Estaño metálico: el estaño tiene innumerables ventajas, las cuales han hecho de éste, el elemento más importante en la protección del acero usado para envases; en muchos productos actúa como simple barrera contra la corrosión, ayuda a la soldabilidad, es una excelente base para litografiar y aplicar lacas. Con productos desestañadores actúa como elemento de sacrificio.

Película de pasivación: permite, según su naturaleza, la resistencia de la hojalata a la sulfuración, a la oxidación y la herrumbre. El objetivo del pasivado es: preveer el crecimiento del óxido de estaño en la superficie, mejorar la adhesión del recubrimiento a la superficie y aumentar la resistencia a la corrosión. La aplicación de estos tratamientos es relativamente sencillo y el más utilizado es el pasivado catódico con dicromato de sodio.^[16]

Película de aceite o laca: protege la lámina de la humedad del aire y facilita su manejo.

1.1.1 Características de la hojalata. Las características de la hojalata están muy definidas y pueden medirse. Entre los factores más importantes se destacan los siguientes:

- ❖ **Tipo de acero.** El acero utilizado para la fabricación de la hojalata puede ser producido por los sistemas de colada continua o por lingoteras. De acuerdo con su composición química los tipos de acero más usados se pueden observar en la tabla 1.

Acero tipo D: Acero apagado con aluminio (desoxidado). Se utiliza en embutidos profundos (envases de dos piezas, cuellos de aerosol) o en aquellos procesos, en los cuales las arrugas -de Luders- son propensas a aparecer en el mecanizado.

Acero tipo L: Contiene bajas cantidades de elementos metaloides y residuales, tales como: Cu, Ni, Cr, Mo. Se usa para mejorar la resistencia a la corrosión interna de envases para ciertos productos alimenticios.

Acero tipo MR: Contiene bajos porcentajes de elementos residuales y una buena resistencia a la corrosión. Es el más común en el mercado y utilizado para propósitos generales, incluyendo los envases.

Tabla 1. Composición química típica de los aceros para la hojalata

Elemento	Tipo D % máx.	Tipo L (1) % máx.	Tipo MR (1) % máx.
Carbono	0.12	0.13	0.13
Manganeso	0.60	0.60 (2)	0.60 (3)
Fósforo	0.02	0.015	0.02
Azufre	0.05	0.05	0.05
Silicio (3)	0.02	0.01	0.01
Cobre	0.20	0.06	0.20
Níquel		0.04	0.15
Cromo		0.06	0.10
Molibdeno		0.05	0.05
Otros, cada uno		0.02 (3)	

(1) Productos de doble reducción se obtienen en aceros tipo L y MR solamente

(2) A menos que haya un acuerdo distinto entre el fabricante y el consumidor

(3) Para acero de colada continua se permite hasta 0.08%

<http://www.holasa.com.co>

- ❖ **Espesor.** El espesor de la hojalata (Figura 1) está definido en los estándares convencionales como aquel que se encuentra en el rango de 0.15 mm a 0.50 mm en simple reducción y de 0.14 mm a 0.29 mm para la lámina de acero doblemente reducida. En el sistema métrico, el espesor se reporta en mm.

- ❖ **Recubrimiento de Estaño.** Hasta hace muy poco existían grandes limitaciones para los diferentes tipos de recubrimientos de estaño. Pero debido a investigaciones realizadas tanto por los productores de hojalata como por los usuarios de la misma, tendientes a rebajar costos, se pasó de recubrimientos de estaño de 5.6 g/m² a recubrimientos mínimos de 0.275 g/m². [5]

Debido a las propiedades de la película hierro-estaño fue posible pensar en la fabricación de hojalata de bajo estañado (L.T.S. o lighty tincoated steel), que son materiales con una bajísima película de estaño y alta pasivación. La película de estaño puede ser o no ser completamente aleada, siendo la primera la que mejores resultados ha dado en el mercado.

En Colombia se produce L.T.S. desde 1981 lo que representa grandes ahorros en la fabricación de envases debido a su bajo costo y alta versatilidad.

Las unidades más usadas para expresar el recubrimiento de estaño son g/m². A continuación se muestran los tipos de recubrimientos más comunes y

comerciales, así como los tipos diferencial y especial, con sus respectivas equivalencias, ver tabla 2.

Tabla 2. Tipos de Recubrimiento

TIPO	Designación inglesa recubrimiento numérico	PESO DE RECUBRIMIENTO		
		ICONTEC g/m ² equivalente a la ASTM A624 m		
		Designación	Total ambas caras	Por cara
Recubrimiento igual por ambas caras		* E 0.275 / 0.275	0.55	0.275 / 0.275
		* E 0.55 / 0.55	1.1	0.55 / 0.55
		* E 1.1 / 1.1	2.2	1.1 / 1.1
		* E 1.4 / 1.4	2.8	1.4 / 1.4
		* E 2.2 / 2.2	4.4	2.2 / 2.2
	# 25	E 2.8 / 2.8	5.6	2.8 / 2.8
	# 50	E 5.6 / 5.6	11.2	5.6 / 5.6
	# 75	E 8.4 / 8.4	16.8	8.4 / 8.4
	# 100	E 11.2 / 11.2	22.4	11.2 / 11.2
Recubrimiento diferencial		** D 1.1 / 0.55	-	1.1 / 0.55
		** D 2.2 / 1.4	-	2.2 / 1.4
		** D 2.8 / 0.55	-	2.8 / 0.55
		** D 2.8 / 1.1	-	2.8 / 1.1
		** D 2.8 / 1.4	-	2.8 / 1.4
		** D 2.8 / 2.2	-	2.8 / 2.2
	# 50 / 25	D 5.6 / 2.8	-	5.6 / 2.8
	# 75 / 25	D 8.4 / 2.8	-	8.4 / 2.8
	# 100 / 25	D 11.2 / 2.8	-	11.2 / 2.8
	# 75 / 50	D 8.4 / 5.6	-	8.4 / 5.6
# 100 / 50	D 11.2 / 5.6	-	11.2 / 5.6	
# 100 / 75	D 11.2 / 8.4	-	11.2 / 8.4	

* Recubrimientos especiales de bajos estañados, normalizados por el ICONTEC pero que no tienen equivalencias en normas internacionales

** Recubrimientos diferenciales especiales de bajos estañados.

<http://www.holasa.com.co>

1.1.2 Ventajas de la hojalata

- ❖ Hermeticidad: preserva el producto, por aislamiento total del ambiente externo.
- ❖ Resistencia: resistencia a los agentes externos y a la resistencia mecánica; ventajas convenientes en los procesos de envasado a presión o al vacío.
- ❖ Bajo peso: la hojalata es más liviana en comparación con otros materiales de empaque, por lo tanto se hace más fácil su manipulación y almacenamiento; además tiene bajos costos de transporte.
- ❖ Diversidad: con la hojalata se puede elaborar todo tipo de envases, en variados tamaños que pueden contener diversidad de productos sólidos, líquidos o gaseosos.
- ❖ Opacidad: evita la degradación de los alimentos causada por la acción de la luz.
- ❖ Larga vida: los productos naturales envasados en hojalata se conservan por largos períodos sin perder sus propiedades organolépticas, ni su valor nutricional. No requiere de preservantes para prolongar la conservación de los alimentos, ya que esto se logra en el proceso de envasado (vacío y esterilización).
- ❖ Fácil impresión litográfica: su superficie permite excelentes impresiones litográficas, a la vez que el envasador puede utilizarla como medio publicitario o de decoración.
- ❖ Reciclaje: el carácter magnético de la hojalata facilita su reciclaje y reutilización, pues permite rápidamente su aislamiento de otros desechos.

1.1.3 Otras ventajas que proporciona el estaño

- ❖ Es esencial en la conservación de las propiedades organolépticas de muchos productos.
- ❖ Facilita las diferentes operaciones de corte, formabilidad, estirado, deslizamiento y reduce al mínimo el desgaste de las herramientas.
- ❖ Puede ser usado en muchos productos sin la aplicación de recubrimientos orgánicos.
- ❖ Es mayor su resistencia a la corrosión cuanto mayor es su contenido de estaño.
- ❖ Permite excelente soldabilidad: estaño-plomo y eléctrica.

1.2 RECUBRIMIENTO EPÓXICO

La resina epóxica, es una resina orgánica que contiene un grupo químico específico conocido como *epoxi*; la cual, es un líquido viscoso o sólido quebradizo, que es útil al combinarse con aditivos específicos.^[6]

Las resinas vienen de manera líquida con base en solventes o de forma sólida. Existen diferentes maneras para su aplicación, dependiendo del uso de la pieza, las más representativas son mostradas a continuación:

- ❖ En capas de aproximadamente 40 μm , logradas por inmersión repetitiva o por spray, con horneados intermedio de 150°C para finalmente hornearse a 200°C.

- ❖ Por electrodeposición de una emulsión acuosa a un sustrato conectado al ánodo o cátodo, seguido de un horneado de 150 a 200°C. Se usa para bordes o espacios difíciles de acceder.

1.2.1 Recubrimiento epoxi-fenólico El epoxi fenólico, también llamado “novolaca”, es probablemente uno de los epóxi “más puros” actualmente disponibles en el mercado. Producto de altos sólidos formulado especialmente para ser utilizado como recubrimiento interior aplicado directamente sobre el metal, por inmersión, con resistencia a productos corrosivos, con o sin plomo y para varias clases de aguas (para embarcaciones) a elevadas temperaturas. No se recomienda para inmersión en ácidos corrosivos y oxidantes. ^[6]

Este recubrimiento debe poseer buena adhesión y alta elasticidad, para soportar procesos de conformado, buena resistencia al impacto, golpes y alta variedad de empaquetados; dependiendo de la naturaleza del catalizador, superficie en la que se aplica y condiciones de condensación se pueden lograr las anteriores propiedades.

Se usan resinas epóxi - fenólicas de alto peso molecular. La proporción de mezcla de las resinas es generalmente de 55:45 y 80:20, a condiciones de horneado 180-280°C y espesor de 6 a 8 µm.

1.2.2 Recubrimiento epoxi-poliamida La reacción entre la resina base y el agente de curado poliamida, forman la base de los recubrimientos epóxicos resistentes a la corrosión.

Este epoxi de alto brillo y de dos componentes ofrece una resistencia excelente al impacto y a la abrasión, además de una buena resistencia a los ácidos y a los álcalis. La película seca tolera compuestos de limpieza fuertes y no deja crecer moho ni hongos. Este producto forma una película firme, densa e impermeable que sirve como capa de barrera aislante. Puede usarse tanto en superficies interiores como exteriores.

1.3 CORROSIÓN

La corrosión es un fenómeno natural que ocurre de manera espontánea en la mayor parte de metales y aleaciones como consecuencia de su reacción con el medio que los rodea.

Los materiales metálicos se encuentran en servicio a condiciones de trabajo muy diferentes, dada su amplia utilización y propiedades. Ejemplos típicos son su exposición atmosférica, su utilización en contacto con soluciones diversas (agua corriente, agua de mar), insertados en el cuerpo humano, transportando o almacenando productos químicos, expuestos a altas temperaturas.

Cuando se guarda un bote o lata durante mucho tiempo, se puede tener la sorpresa de encontrarlo con un hinchamiento anormal, de tal manera que se desecha. Esta deformación abombada es debida a la acumulación de gas hidrógeno y es una manifestación extrema de la corrosión. Significa el final de la vida útil del producto y ocurre, por lo general, tras un prolongado período de almacenamiento, ver figura 2. ^[7]

Figura 2. Latas corroídas.



<http://www.ctnc.es:81/noticias/pdf/seminarioagua/PresentacionEsteriliz.pdf>

Antes de llegar a estos extremos tienen lugar otras consecuencias prácticas del fenómeno de corrosión, que afectan tanto al envase como al producto envasado, incidiendo más o menos desfavorablemente sobre la calidad de la producto, como por ejemplo:

- ❖ Cambios en los atributos sensoriales color, olor, sabor y características químicas del producto envasado,

- ❖ Desestañado de la hojalata con pérdida de su aspecto brillante, o bien un desestañado intenso localizado en los envases barnizados, que puede originar el rechazo del consumidor por presentación inadecuada,
- ❖ Incorporación de iones metálicos, particularmente estaño, hierro y plomo, al producto envasado.

La corrosión de la hojalata por los productos envasados es un proceso electroquímico que se desarrolla como consecuencia de la propia estructura del material.

1.3.1 Corrosión filiforme Es una forma especial de corrosión por celda de oxígeno que se presenta debajo de recubrimientos protectores. La corrosión filiforme ha sido observada sobre superficies de acero, aluminio y cinc recubiertos con materiales metálicos u orgánicos como estaño, plata, oro, fosfatos, esmaltes y lacas.^[8]

Esta corrosión ocurre generalmente debajo de películas semi-permeables en ambientes de alta humedad relativa (>60%). Este tipo de ataque provoca poco daño a la base metálica, solo afecta la apariencia de la superficie.

La corrosión filiforme se inicia en la interfaz metal-recubrimiento-aire húmedo, en la cual muchos ánodos levantan porciones semicirculares de película. La atmósfera corrosiva llega al área con una velocidad que esta controlada por la

permeabilidad de la película protectora. El ataque aparece en forma de filamentos, consistentes de un cabeza activa en forma de V.

El mecanismo que conlleva este proceso de corrosión está dado por la celda de concentración de oxígeno formada por la diferencia de concentración de éste; entre la cabeza activa y el cuerpo inactivo.

1.3.2 Corrosión galvánica La corrosión galvánica ocurre cuando dos metales o aleaciones diferentes están en contacto directo y expuestos a un electrolito corrosivo o conductor. La diferencia de potencial existente entre los metales o aleaciones disímiles produce el flujo de electrones entre ellos. El metal más activo o ánodo se corroe y el metal más noble o catódico se protege.

La velocidad de corrosión del metal más activo depende de los siguientes factores:^[8]

- ❖ Diferencia de potencial entre los metales o aleaciones que componen el par galvánico.
- ❖ La naturaleza del ambiente.
- ❖ La polarización del par galvánico en el respectivo medio.
- ❖ Las relaciones geométricas de los componentes metálicos.

Las distintas capas constituyentes de la hojalata presentan siempre una estructura discontinua como consecuencia de su propia porosidad y de los daños o defectos mecánicos derivados de las manipulaciones a que es

sometido el material. La falta de continuidad de las capas metálicas permite que el producto envasado entre en contacto con los distintos metales constituyentes de la hojalata, con la consiguiente formación de pilas galvánicas, actuando el producto como electrolito.

La presencia de la aleación para soldar utilizada en la costura lateral del envase convencional de tres piezas, así como el barnizado de la hojalata, con la conductividad propia de la película de barniz, significan una contribución adicional a la formación de pilas galvánicas. Dada la presencia mayoritaria de hierro y estaño en la hojalata, en la práctica el sistema descrito puede compararse a una pila formada por ambos metales.

1.3.3 Corrosión por picado El ataque se localiza en puntos o cavidades de la superficie metálica, propagándose hacia el interior del metal. Las cavidades o agujeros generalmente tienen la forma de canales cilíndricos y sus paredes son irregulares.^[8]

La corrosión por picado puede presentar las siguientes etapas: *Iniciación*, es la formación de celdas locales que se originan en sitios como impurezas, límites de grano, pequeños cortes o agujeros, rugosidades, etc., que son anódicos respecto al resto de la superficie metálica; *Propagación*, cuando la velocidad de corrosión se incrementa debido a los cambios en los ambientes anódicos y catódicos; *Terminación*, se debe al incremento de la resistencia interna de la celda local, causada por el relleno de la cavidad con los productos de

corrosión; *Reiniciación*, cuando los productos de corrosión se rompen y continua la propagación.

1.4 ESTUDIOS DE LA CORROSION EN LAMINAS ESTAÑADAS

El estudio de la corrosión de las láminas estañadas ha sido un tema amplio de investigación debido al desempeño y uso de este material en la industria. A pesar de la protección que brinda el estaño y el recubrimiento a las láminas, estas pueden presentar defectos de fabricación que causan un desmejoramiento en la resistencia de la lámina y al producto contenido, generando así grandes pérdidas económicas. Debido a esto se han realizado investigaciones de la lamina estañada con el fin de mitigar la posible corrosión.

A continuación se citan algunas investigaciones realizadas:

- *BASTIDAS, J. M., DAMBORENEA, J. J. (1990)*^[12] Sus investigaciones se realizaron sobre una lámina estañada, el estaño puro, la capa de aleación (FeSn_2) y acero descubierto. Los experimentos fueron llevados a cabo en soluciones de citrato con $\text{pH}=6$. Realizaron dos ensayos diferentes, uno aireado y otro desaireado con y sin inhibidor. Las técnicas experimentales fueron las curvas de polarización, R_p e impedancias. Los resultados que obtuvieron, mostraron que el oxígeno es de gran importancia en los procesos de corrosión de la lámina estañada. En las soluciones aireadas el inhibidor de corrosión es mucho más efectivo en el acero descubierto que en los demás materiales probados. En las soluciones desaireadas los valores de R_p y R_{ct} son mayores que en las

soluciones aireadas. Los diagramas de impedancia para todos los materiales estudiados en soluciones de citrato desaireadas con o sin inhibidor fueron semicírculos, los cuales exhibían un circuito equivalente en paralelo R-C.

- *MORITA J. YOSHIDA M. (1994) ^[13]* Comprobaron que la corrosión filiforme encontrada en capas de estaño delgadas retarda significativamente la polarización catódica en la parte donde la capa de estaño libre es mayor a 0.35 g/m^2 y en la parte donde el estaño libre es menor a 0.1 g/m^2 . En la región donde la capa de estaño libre está entre $0.1\text{-}0.35 \text{ g/m}^2$ las microceldas formadas por el par (estaño libre y la aleación de hierro-estaño), ubicado debajo del recubrimiento de película, aumentaron la corrosión filiforme. La resistencia a la corrosión filiforme LTS fue retardada por una alta polarización catódica en la región donde la capa de estaño libre fue mas gruesa y donde hubo poco o nada de estaño libre, sin embargo en la capa de cromo el efecto fue mayor.
- *DO NASCIMENTO, G. G., DOS SANTOS, J. L (1996) ^[2]* Realizaron investigaciones utilizando técnicas de impedancias electroquímicas. Las variables que tuvieron en cuenta en el análisis del recubrimiento fueron el número de capas y la temperatura; en el análisis del empaque, la esterilización y la deformación mecánica. Al inicio de los ensayos, los dos recubrimientos tuvieron un comportamiento igual (epóxi fenólico y epóxi phenolated urea) pero cuando se realizó la esterilización en un medio

acético los resultados fueron mejores en el recubrimiento epóxi-fenólico. Los resultados generales indicaron que las impedancias electroquímicas son una herramienta que dan una magnitud y no una información subjetiva de la calidad de los recubrimientos en la hojalata en un corto periodo de tiempo; que la de esterilización y los mecanismos de deformación son dos variables importantes en la protección que puede brindar el recubrimiento.

- En el año de 1999 ^[16] *DO NASCIMENTO, G. G., DOS SANTOS, J. L.* continuando con sus investigaciones, propusieron un circuito equivalente obtenido a través del análisis de los diagramas de impedancia del artículo anterior. Los diagramas fueron interpretados basados en las características básicas de los recubrimientos epoxi-fenólico y epoxi-phenolated urea después de ser expuestos; donde las zonas intactas y las áreas porosas, fueron asociadas con capacitancias en paralelo con la resistencia de poro, en el rango de altas frecuencias, mientras que a bajas frecuencias, otros procesos ocurrían en serie con la resistencia de poro.
- *BALLESTEROS, Bernardo, GONZALEZ, Carlota. (2003)* ^[1] Emplearon la técnica AC-SECM (Alternating Current Scanning Electrochemical Microscopy) en soluciones acuosas para evaluar la integridad y las propiedades de la interfaz (metal-recubrimiento) en los recubrimientos de la hojalata, hallando diferencias significativas entre las medidas que se obtienen mediante impedancias electroquímicas y dicha técnica. Con

esta investigación comprobaron que la técnica AC-SECM tiene la capacidad de distinguir entre dos regiones, por ejemplo, la superficie del metal con la película protectora. Además observaron que los dominios microscópicos pueden variar la conductividad y la actividad electroquímica, debido a la presencia de microcavidades, grietas y huecos siendo estos, sitios precursores para la corrosión localizada.

1.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Para evaluar los procesos corrosivos de un material se utilizan diferentes técnicas como: las curvas de polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización.

Cualquier material metálico sumergido en un medio corrosivo tiene un potencial característico en ausencia de influencias externas, que se conoce como el potencial de reposo, en circuito abierto o de corrosión y se denomina E_{corr} . Externamente se puede actuar sobre el sistema imponiéndole un potencial (E) y registrando la Intensidad o viceversa. La polarización, η , es la diferencia entre estos potenciales, $E - E_{\text{corr}}$ y a la relación que se establece entre el potencial y la intensidad se le conoce como curva de polarización.^[10]

En el potencial de corrosión, a causa de la electroneutralidad de la materia, los procesos de oxidación y reducción se compensan, ecuación (1):

$$i_a = i_c = i_{\text{corr}} \quad (1)$$

Siendo i_a e i_c las densidades de corriente anódica y catódica respectivamente, e i_{corr} la densidad de corriente de corrosión. Pero externamente no se aprecia ninguna corriente, por que al ser de distinto signo i_a e i_c se anulan y la i_{corr} no se puede medir directamente. Cuando se rompe este equilibrio la intensidad total que se aprecia instrumentalmente será la que se muestra en la ecuación (2):

$$i_t = i_a + i_c = i_{\text{corr}} \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\beta n F \eta}{RT} \right) \quad (2)$$

Partiendo de esta ecuación se consigue, a través de dos casos límites que se correspondan las rectas de Tafel y el llamado método de resistencia de polarización, una estimación de i_{corr} .

1.5.1 Resistencia a la polarización (Rp) Es una técnica de corriente directa. La Rp resulta de aplicar una pequeña perturbación eléctrica a los materiales y medir el cambio de potencial o intensidad que se produce. Estas perturbaciones no deben causar un cambio mayor a 20 mv. Los potencióstatos -galvanostatos son los instrumentos capaces de medir la resistencia a la polarización (Rp), que se relaciona con la i_{corr} a través de la fórmula de Stern y Geary, ecuación (3):

$$R_p = \beta / i_{\text{corr}} \quad (3)$$

Donde la R_p se da en Ωcm^2 y la i_{corr} se da en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, β es una constante Tafel.

La ventaja esencial de este método reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no se altera prácticamente el electrodo en el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables medidas y seguir la evolución del proceso de corrosión con el tiempo. Esta técnica tiene la ventaja de permitir determinar la velocidad de corrosión instantánea del material.

1.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica. La espectroscopia de impedancias, también conocida como EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) es una técnica relativamente moderna. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable.

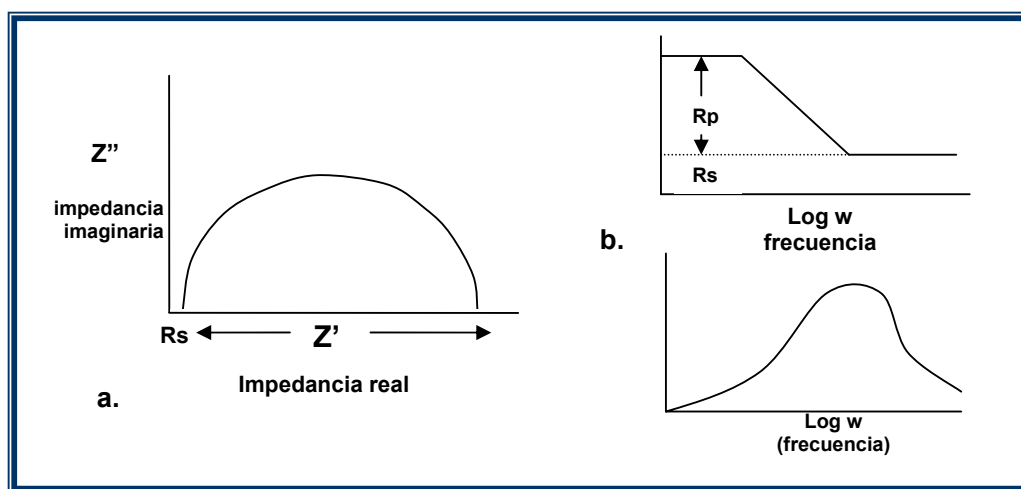
El método de impedancia es una técnica transitoria o pseudoestacionaria que proporciona información sin el requisito de que el sistema alcance el estado estacionario.^[4] La técnica de impedancia electroquímica consiste en la aplicación de una pequeña perturbación senoidal de potencial, $\Delta E(w) = |\Delta E| \sin(wt)$, en torno de un potencial estacionario (E_0), y el análisis de su respuesta en corriente, $\Delta i(w) = |\Delta i| \sin(wt + \varphi)$, siendo φ una diferencia de fase entre el potencial y la corriente. La impedancia se define según la ecuación (4):

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta i(\omega) \quad (4)$$

Donde $2\pi f = \omega$ frecuencia de onda senosoidal. La impedancia Z medida para un sistema se puede dar como un número complejo de tipo $Z = a - jb$, donde a es la parte real, b es la parte imaginaria, y j es un número imaginario $(-1)^{1/2}$.

Existen diversas maneras de representar gráficamente los valores de impedancia obtenidos a lo largo de un espectro de frecuencias. Los métodos más utilizados son el diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode (figura 3). El diagrama de Nyquist reporta valores de componente resistiva Z' (real) y Z'' (imaginario) de impedancia; en cuanto el diagrama de Bode reporta los valores logarítmicos de los módulos de impedancia, r , y su ángulo de fase, θ , en función del logaritmo de frecuencia. ^[11]

Figura 3 Diagramas (a)Nyquist y (b)Bode.



Artículo: SILVERMAN, D. C. ^[11]

1.6 CIRCUITO EQUIVALENTE

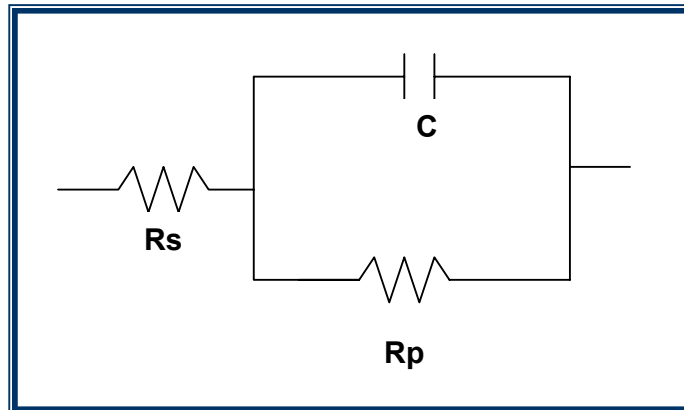
Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia en una pila o celda electroquímica es de gran importancia recurrir al concepto de circuito equivalente, que es un circuito constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos que da un comportamiento similar al del electrodo estudiado (por ejemplo, la corrosión de un metal). El circuito equivalente propuesto por Randles que se observa en la Figura 4, donde la interfaz electroquímica está representada por: ^[4]

- a) Un condensador, asociado principalmente a la doble capa, C ,
- b) En paralelo, la impedancia faradaica, R_P , que depende de la reacción electroquímica.

Además en este circuito se ha incluido una resistencia en serie, R_S , simulando la resistencia del electrolito; cuando el metal se corroe, la corriente alterna se descompone en dos partes: la corriente asociada con la reacción de transferencia de carga, que constituye la corriente faradaica, la cual está en fase con el potencial aplicado, y la corriente resultante de la carga y descarga de la doble capa, que es capacitiva por naturaleza.

Utilizando componentes eléctricos, resistores, capacitores e inductores, como una herramienta para obtener parámetros eléctricos; en la figura 4 se muestra un modelo de circuito equivalente para la figura 3.

Figura 4. Circuito equivalente de los diagramas de la figura 3 .



Artículo: SILVERMAN, D. C.^[11]

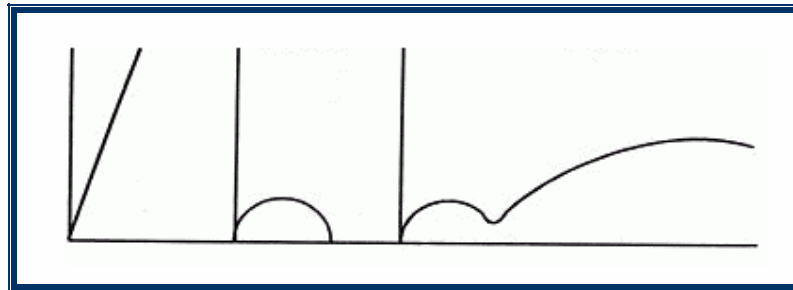
Siempre se asume que las propiedades del sistema material-electrodo son invariables con el tiempo, y uno de los propósitos básicos de la espectroscopia de impedancia es determinar estas propiedades, sus interrelaciones y su dependencia con cada una de las variables controlables tales como: temperatura, presión parcial de oxígeno, presión hidrostática aplicada y voltaje estático aplicado o polarización negativa de corriente.

La velocidad de flujo de partículas cargadas (corriente) depende de la resistencia óhmica de los electrodos y el electrolito y de las velocidades de reacción en las interfaces electrodo-electrolito.

En recientes trabajos donde se evalúa el recubrimiento de la hojalata, usando técnicas electroquímicas, se ha encontrado que al comienzo de las pruebas los diagramas de impedancia tienen un comportamiento puramente capacitivo, al pasar del tiempo aparece un domo a altas frecuencias y en tiempos mayores

se observa un segundo domo a bajas frecuencias. El domo a altas frecuencias se relaciona usualmente con el recubrimiento, la interpretación del segundo domo no es clara, puede deberse a procesos faradaicos o defectos en el recubrimiento, ver figura 5.^[16]

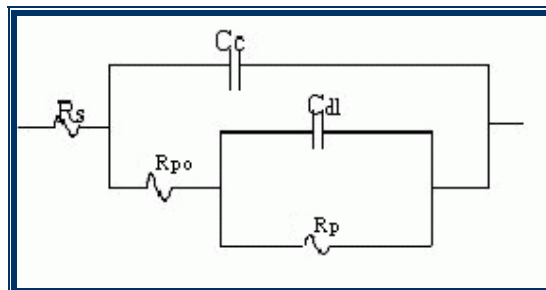
Figura 5. Diagramas de impedancia.



Tesis de pregrado: OVIEDO, Carlos y GOMEZ, Javier.^[17]

El circuito equivalente con los parámetros utilizados en la evaluación del daño de recubrimientos y extensión de la corrosión en la interfaz metal/recubrimiento se visualiza en la figura 6.

Figura 6. Circuito equivalente para un sistema metal / recubrimiento.



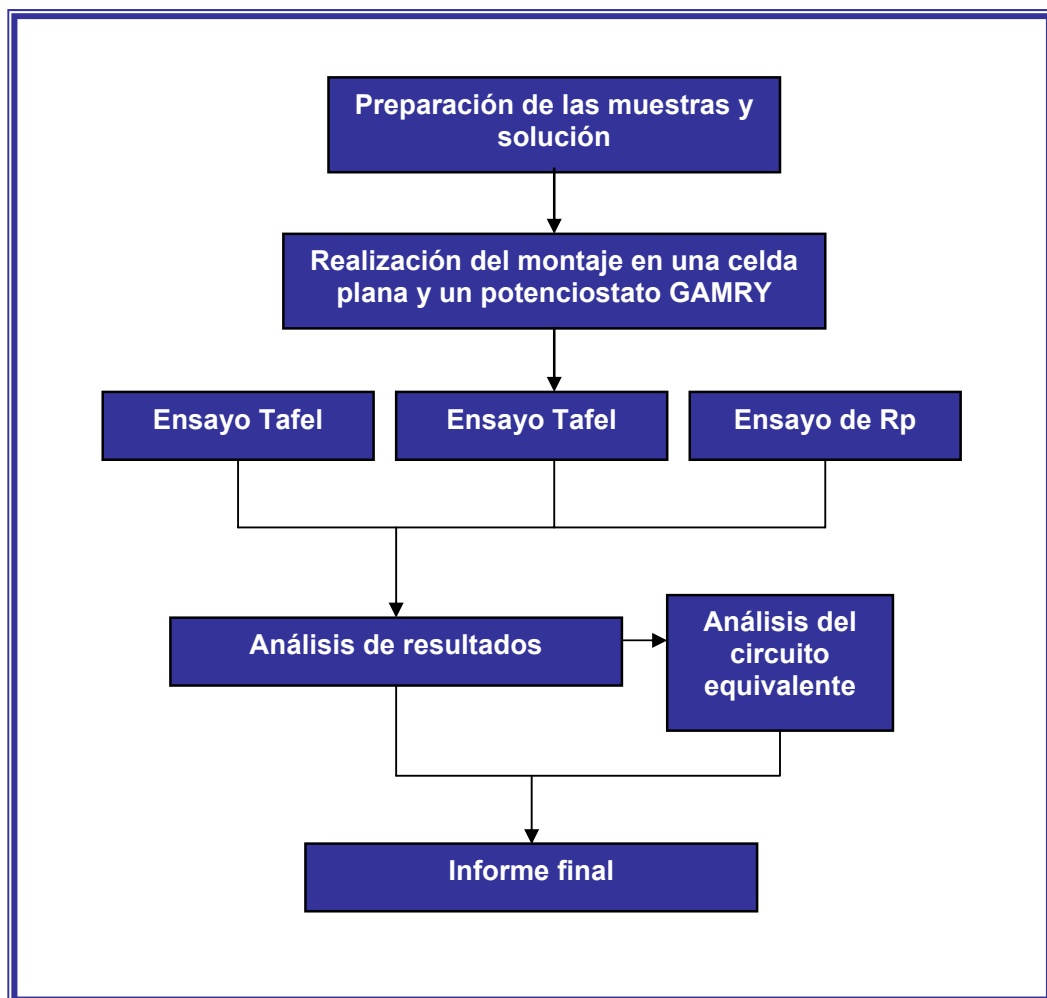
Artículo: PÉREZ, C.^[14]

En el circuito se representan la resistencia de poro, R_{po} , relacionada con la formación de caminos conductores de iones en el recubrimiento; la resistencia de la solución, R_s , entre el electrodo de referencia y el de trabajo; la capacitancia del recubrimiento, C_c , relacionada con la absorción del electrolito dentro de la matriz polimérica; R_p señalada por diferentes investigadores como la resistencia a la polarización, inversamente proporcional a la corriente de corrosión metálica y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa eléctrica, como resultado del contacto entre la superficie del metal y los agentes oxidantes (agua, oxígeno, hidróxidos).^[14,15]

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental adoptado en este trabajo investigativo, se encuentra dividido como se muestra en el siguiente diagrama de flujo:

Figura 7. Diagrama de flujo del desarrollo experimental



En este diagrama se puede ver las etapas necesarias implementadas para llevar a cabo el análisis de la corrosión de un acero MR utilizado en la fabricación de hojalatas.

2.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y SOLUCIÓN

Como material de análisis se utilizó un acero MR, el cual es empleado en la fabricación de hojalatas, cuya composición química es la siguiente:

Tabla 3. Composición química del acero MR

Elemento	% según fabricante del producto
Carbono	0.13
Manganeso	0.60
Fósforo	0.02
Azufre	0.05
Silicio	0.01
Cobre	0.20
Níquel	0.15
Cromo	0.10
Molibdeno	0.05

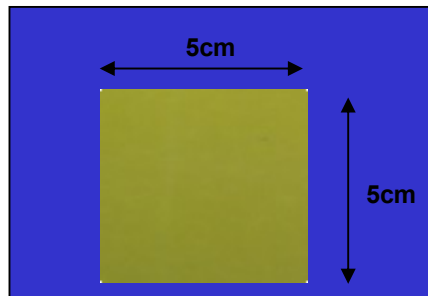
Las probetas fueron tomadas a partir de láminas y envases de aerosol del acero MR, las cuales estaban recubiertas con estaño por ambas caras, luego presentaban un pasivado catódico con dicromato de sodio y por último tenían un recubrimiento, epoxi fenólico en el interior del cilindro y accesorios (fondo y

boquilla) y epóxi catalizado con poliamida en la soldadura interior. El espesor de todo el sistema fue de 0.23 mm.

Las probetas fueron cortadas en secciones cuadradas de 5cm X 5cm como se muestra en la fotografía 1. Para todos los ensayos las muestras fueron limpiadas con acetona y aire caliente antes de cada ensayo.

Se preparó un solución de NaCl al 3% con agua destilada y por último, las pruebas fueron expuestas en un ambiente simulado constituido por un electrolito de NaCl al 3%, a temperatura y presión ambiente con tiempos variables.

Fotografía 1. Tamaño de las probetas para los ensayos.

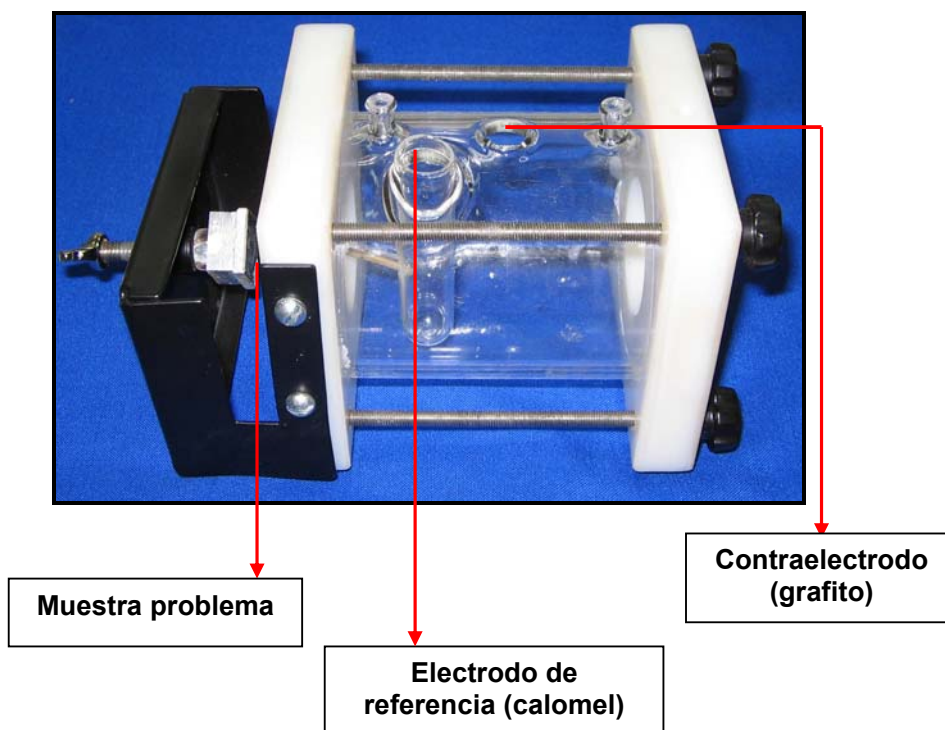


Además se realizó una prueba usando como electrolito un shampoo, a iguales condiciones, es decir, a temperatura y presión ambiente.

2.2 REALIZACIÓN DEL MONTAJE

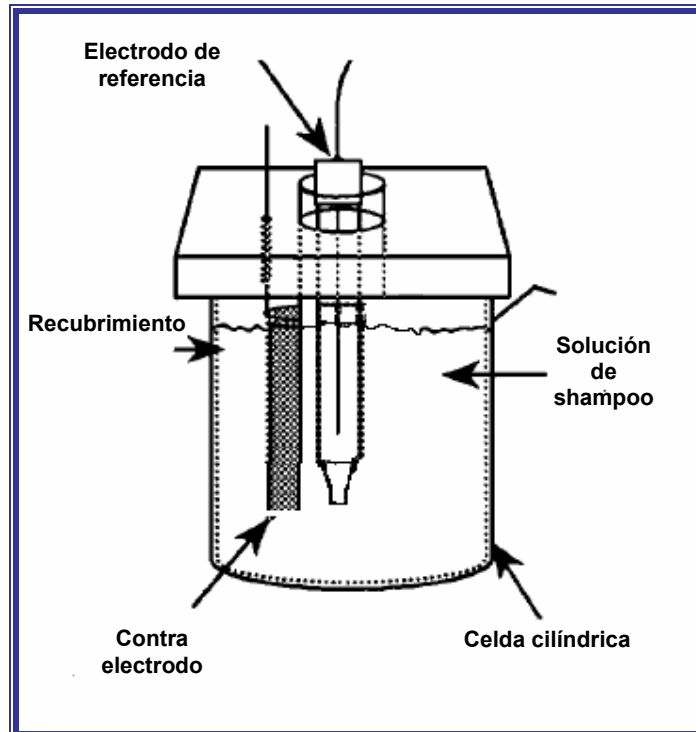
La celda utilizada en los ensayos con NaCl fue una celda plana que se muestra en la Fotografía 2 y la empleada con el shampoo se muestra en el figura 8. La celda plana posee dos orificios en donde se ubican el electrodo de referencia y el contra-electrodo. Al lado derecho se ubica la probeta a ensayar (electrodo de trabajo) la cual es ajustada por medio de una rosca. Durante el desarrollo de la prueba fue necesario tapar todos los orificios alternos para evitar corrosión por aireación diferencial.

Fotografía 2. Celda Plana .



Para la prueba con shampoo el electrodo de referencia fue el grafito, mientras que el Contraelectrodo fue acero inoxidable.

Figura 8. Celda cilíndrica utilizada en pruebas con shampoo.



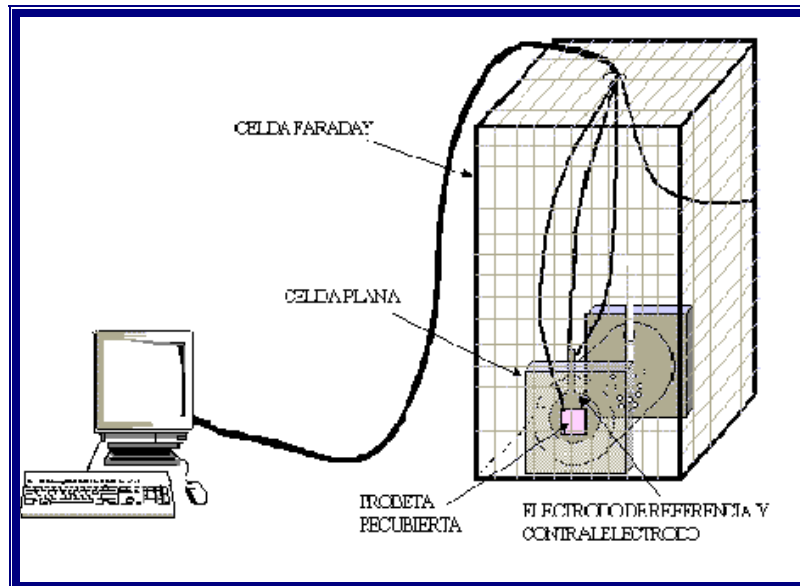
El sistema de adquisición de datos constó de un computador el cual contenía un software que permite llevar a cabo todos los ensayos electroquímicos tanto los que usan corriente alterna como corriente continua denominado GAMRY. Para la obtención de datos el equipo posee cinco cables con un color característico que se conectan de la siguiente manera:

- a. Blanco al electrodo de referencia.
- b. Rojo al Contra - electrodo.

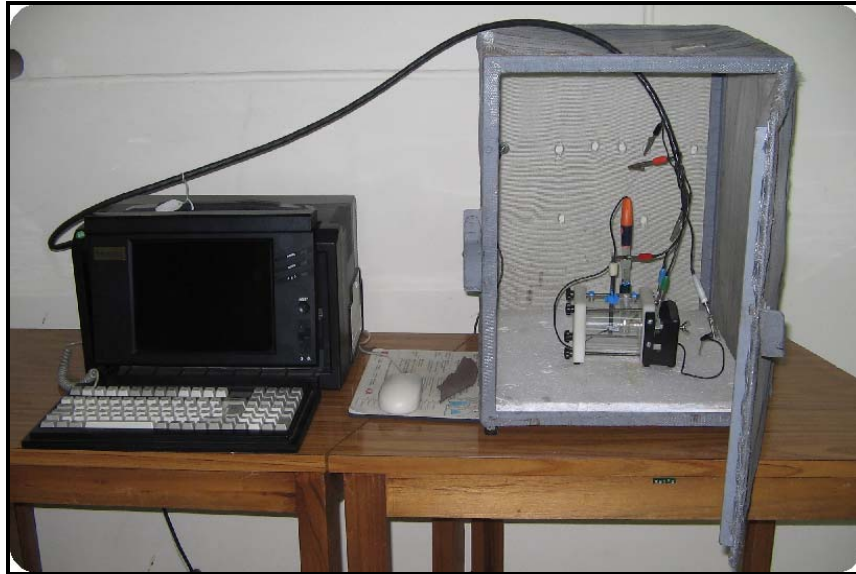
- c. Verde a la muestra problema.
- d. Azul a la muestra problema.
- e. Negro polo a tierra.

Las celdas planas y la celda cilíndrica fueron colocadas en una celda de Faraday, para evitar interferencias por ruido electromagnético que pudiera alterar la frecuencia de trabajo. El montaje para las medidas electroquímicas se muestra en la Figura 9 y en la Fotografía 3.

Figura 9. Esquema del montaje de la celda electroquímica y el equipo utilizado



Fotografía 3. Montaje final de los ensayos



2.3 ENSAYO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

Se realizó tres montajes:

- a. Probeta sin recubrimiento con capa pasiva (blanco)
- b. Probeta con recubrimiento epóxi fenólico
- c. Soldadura recubierta con epóxi poliamida

Fue necesario al inicio de cada ensayo electroquímico realizar la estabilización del potencial para evitar errores en el desarrollo de la prueba.

Los tres montajes se evaluaron a través del tiempo a las 0, 1, 33, 77, 150, 218, 287, 364, 431, 507 horas o hasta que el sistema alcanzara el equilibrio. Se

trabajó con frecuencias desde 100000 hz. hasta 0.1 hz., y una amplitud de señal de 5mv. La temperatura del ensayo fue $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y presión atmosférica.

La celda cilíndrica fue evaluada en un tiempo de 0 y 1 hora, con frecuencias desde 100000 hz. hasta 0.1 hz., y una amplitud de señal de 5mv. La temperatura del ensayo fue T. ambiente y presión atmosférica.

2.4 ENSAYOS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN Y TAFEL

Se realizó los mismos montajes que para la prueba de EIS y el tiempo del ensayo fue una hora después del montaje. Estos ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de escaneo de 0.16 mv/s en un rango de potencial de -0.02 v a 0.02 v en el caso de resistencia a la polarización (R_p) y para Tafel un rango de potencial varió entre -250 mv a 250 mv. Versus E_{corr} . La temperatura del ensayo fue T. ambiente y presión atmosférica

2.5 CRITERIOS DE EVALUACIÓN

2.5.1 Ensayo de Espectroscopia de Impedancia Los parámetros y ecuaciones empleadas para el análisis de los recubrimientos fueron los siguientes, ecuaciones (5 a 7)

$$B = \beta_a \beta_c / 2.3 * (\beta_a + \beta_c) \quad (5)$$

$$i_{\text{corr}} = B / R_p \quad (6)$$

$$V_{\text{corr}} (\text{mpy}) = 0.13 * i_{\text{corr}} * \text{PE} / \rho \quad (7)$$

Donde,

β_a, β_c = Constante de Tafel anódica y catódica respectivamente (mv) obtenidas mediante análisis gráfico.

R_p = Resistencia a la polarización ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) obtenida mediante el análisis de circuitos equivalentes de las probetas analizadas.

i_{corr} = Corriente de corrosión ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$).

PE = Peso específico de la matriz metálica = 27.9235 g/equiv.

ρ = Densidad del material = 7.87 g / cm^3 .

2.6 ANALISIS DE RESULTADOS

En esta etapa se evaluaron los resultados obtenidos y se observó la influencia de la corrosión en las láminas de acero estañadas, con el fin de desarrollar cada uno de los objetivos propuestos en esta investigación.

2.6.1 Circuitos equivalentes Se empleó un Software especializado en el análisis de circuitos equivalentes y se realizó la simulación de la interfaz hojalata / electrolito. Estos circuitos se analizaron a las 0 horas y 500 horas para las siguientes probetas:

- a. La probeta sin recubrimiento con capa pasiva (blanco)
- b. La probeta con recubrimiento epoxi – fenólico.
- c. La probeta con soldadura recubierta con epoxi – poliamida.

2.7 CONCLUSIONES E INFORME FINAL

Al final del trabajo se escribe un informe con sus respectivas conclusiones y recomendaciones.

3. RESULTADOS Y ANALISIS DE DATOS

En este capítulo, se muestran y analizan los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas desarrolladas. Siguiendo el orden adoptado en la metodología, primero se presentarán los resultados de impedancias de cada una de las probetas y las fotografías de las capas formadas en las probetas ensayadas, seguida de la resistencia a la polarización, Tafel y por último, los circuitos obtenidos de los diagramas de impedancia.

Las muestras analizadas fueron las siguientes:

- a. Probeta sin recubrimiento con capa pasiva (blanco)
- b. Probeta con recubrimiento epóxi fenólico
- c. Soldadura recubierta con epóxi poliamida

En las graficas 1 a la 13 se muestran los comportamientos de las diferentes muestras analizadas a diferentes tiempos de exposición con corriente alterna.

Los siguientes parámetros son iguales para todos los ensayos de espectroscopia de impedancia:

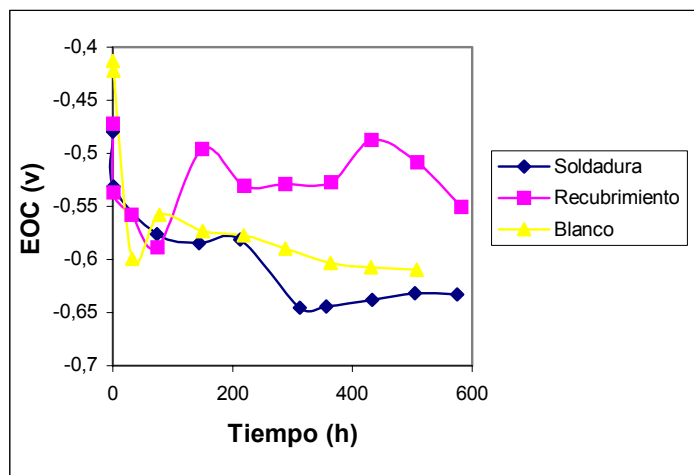
- a. Frecuencia máxima: 100000 Hz

- b. Frecuencia mínima: 0.1 Hz (para la soldadura en las gráficas finales fue de 0.01 Hz)
- c. Amplitud: 5 mv (rms)
- d. Area: 1 cm²
- e. Peso Equivalente: 27.92 g/equiv.
- f. Densidad: 7.87 g/cm³.
- g. Puntos por década: 7

Para cada tiempo de exposición se obtuvieron diferentes potenciales de circuito abierto (EOC) que se muestran en el anexo A, Tablas 1, 2, 3.

A continuación en la grafica 1 se presenta la variación del potencial de circuito abierto versus el tiempo de cada una de las probetas ensayadas.

Grafica 1. Potencial de circuito abierto para las probetas ensayadas.

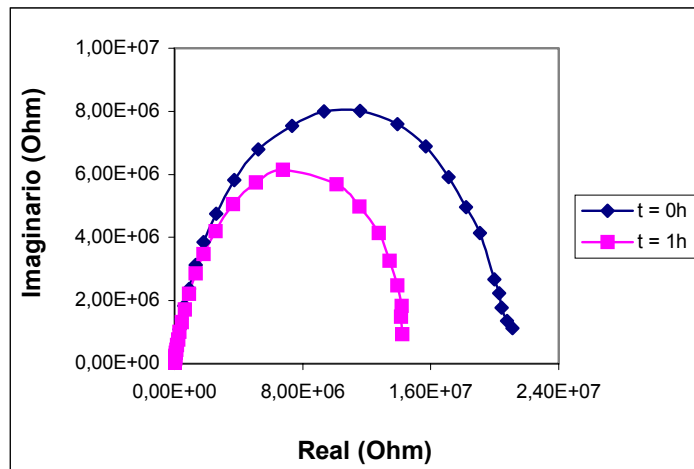


Donde se observa que a medida que aumenta el tiempo, el potencial de circuito abierto disminuye para las probeta sin recubrir y para la soldadura recubierta con epoxi-poliamida, mientras que para la probeta recubierta con resina epoxi-fenólica presenta un comportamiento oscilatorio, pero dentro de un rango entre -0.50 y $0.55v$

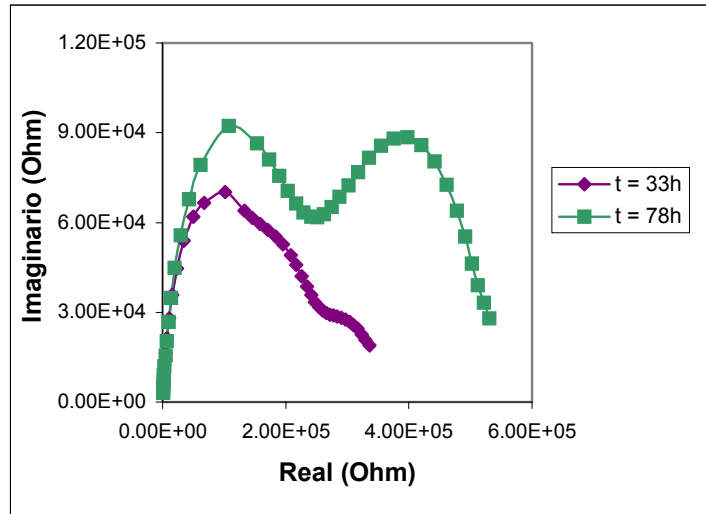
3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

3.1.1 Pruebas realizadas a la probeta sin recubrimiento.

Gráfica 2. Pruebas del blanco a las 0 y 1 horas

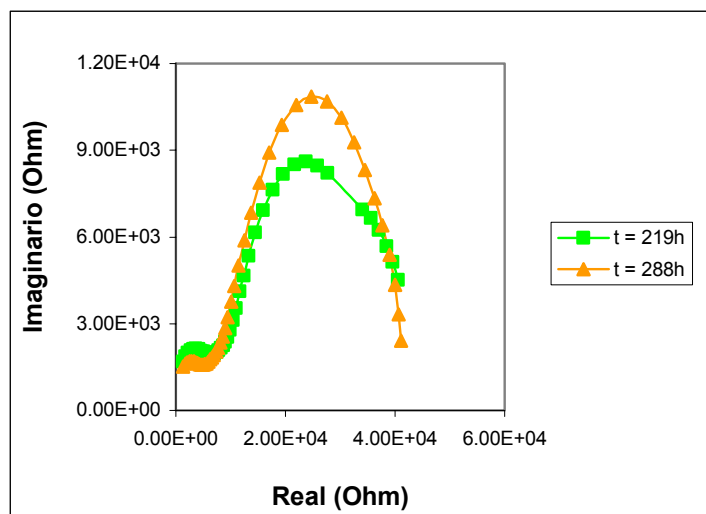


Gráfica 3. Pruebas del blanco a las 33 y 78 horas.

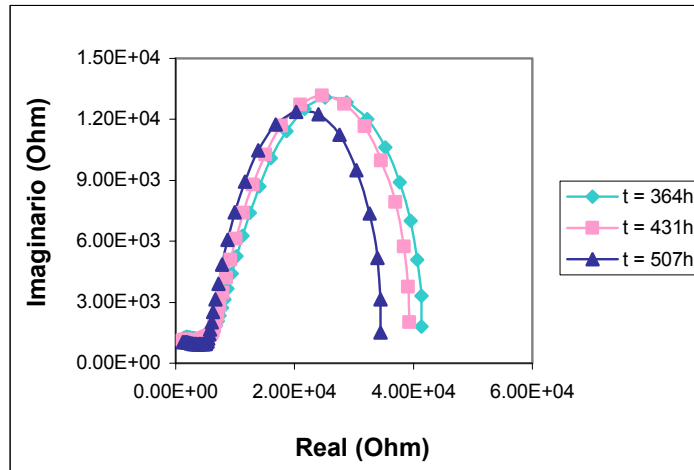


En las gráficas anteriores, para los tiempos mayores de ensayo, los valores de R_p (diámetro de la circunferencia) son notablemente menores en comparación con los iniciales. Esto se debe a que el pasivado de la superficie empieza a disminuir su resistencia a la corrosión, debido a que el electrolito comienza a ingresar a su estructura.

Gráfica 4. Pruebas del blanco a las 219 y 288 horas.



Gráfica 5. Pruebas del blanco a las 364, 431 y 507 horas.

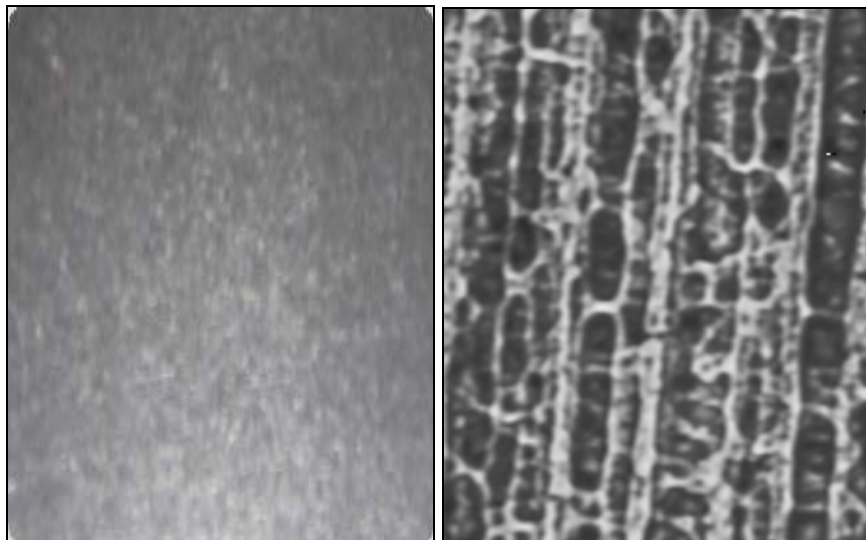


En los diagramas de Nyquist presentados respecto a la probeta sin recubrimiento, se evidencia la formación de un solo domo al inicio de las pruebas, que indica la existencia de una protección del material base, en este caso, el estaño pasivado que previene el crecimiento de óxidos de estaño sobre la superficie del material. A medida que transcurre el tiempo se evidencia la presencia de dos domos donde el segundo domo representa la interfaz del estaño / acero MR, lo que indica que el pasivado no está protegiendo totalmente y por lo tanto, el estaño se ha puesto en contacto con el electrolito causando la formación de óxidos de estaño (SnO y SnO_2) lo que origina una decoloración rojiza en el material. En la gráfica 4 se sigue presentando dos domos, donde el domo a altas frecuencias es casi imperceptible, por lo que hay que recurrir al análisis de los cambios de pendiente que se observan en las gráficas de Bode (Anexo B), para corroborar su formación. Al final del ensayo el pasivado aun ofrece una resistencia al electrolito.

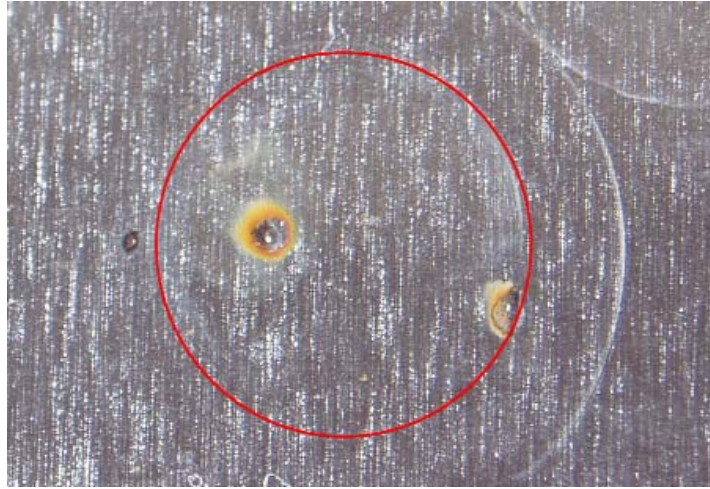
Con el paso del tiempo se pudo observar en los diagramas de Nyquist que el diámetro de las semicircunferencias disminuyó, mostrando un comportamiento poco resistivo en la interfaz metal – estaño, lo cual está de acuerdo con lo establecido en la literatura, donde se afirma a que medida que transcurre el tiempo disminuye la resistencia del sistema a la corrosión.

En la fotografía 4 y 5 se pueden observar las probetas antes y después de realizar el ensayo respectivamente. La fotografía 4 con un aumento de 50X muestra líneas características del proceso de laminado. En la fotografía 5 se pueden apreciar los productos de corrosión por picado que se formaron después de 500 horas de exposición de la probeta sin recubrir en la solución utilizada para el desarrollo del proyecto.

Fotografía 4. Probeta sin recubrir antes de realizar la prueba por medio de inspección visual y 50X

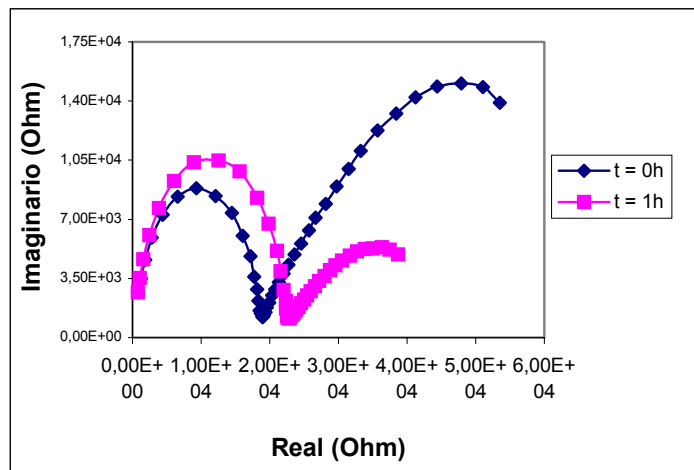


Fotografía 5. Probeta sin recubrir después de 500 horas

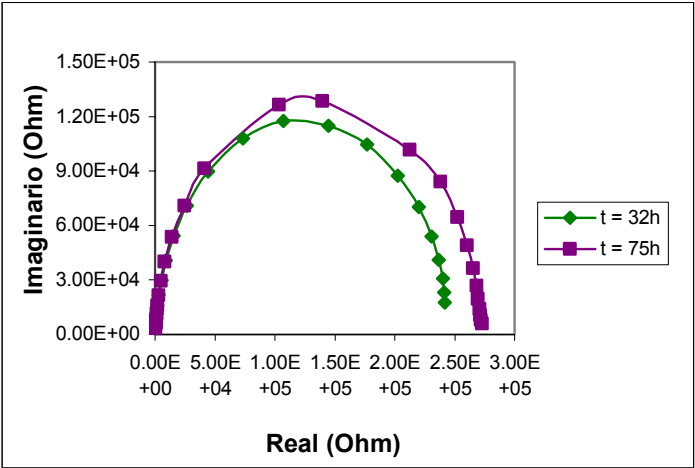


3.1.2 Pruebas realizadas a la probeta con recubrimiento epoxi-fenólico.

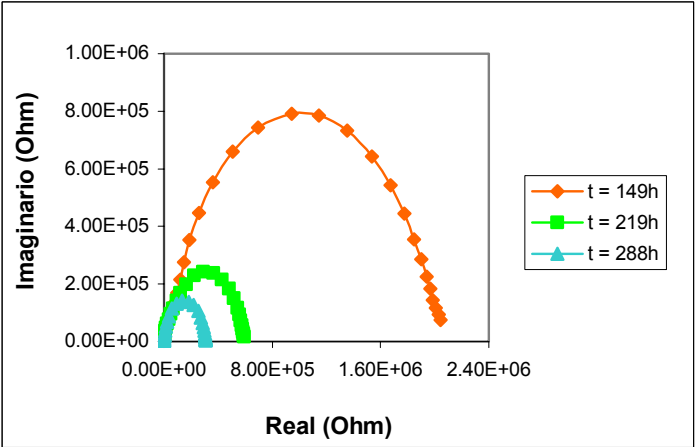
Gráfica 6. Pruebas del recubrimiento a las 0 y 1 horas



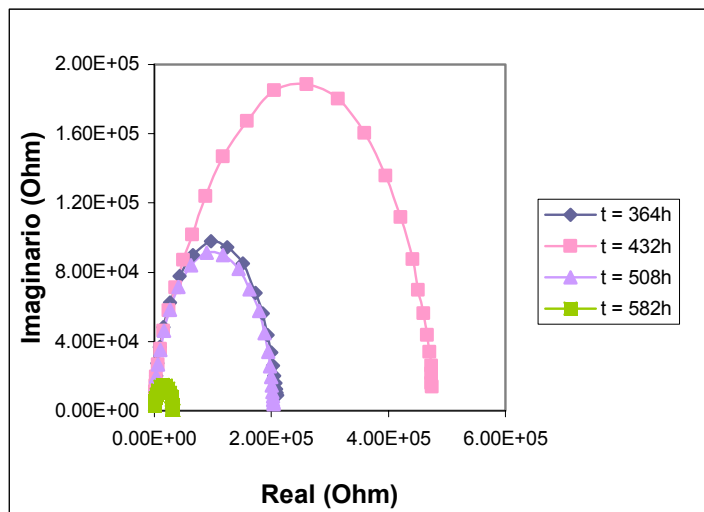
Grafica 7. Pruebas del recubrimiento a las 32 y 75 horas.



Grafica 8. Pruebas del recubrimiento a las 149, 219 y 288 horas.



Gráfica 9. Pruebas del recubrimiento a las 364, 432, 508 y 582 horas.



El recubrimiento al comienzo se comporta como un material dieléctrico y esta resistencia decrece debido a la penetración del electrolito a través del recubrimiento inorgánico.

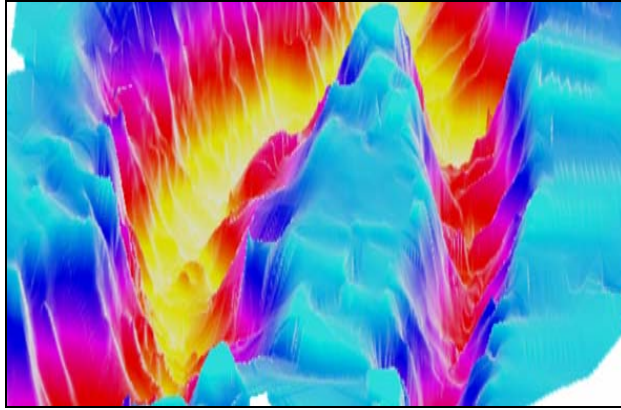
En los diagramas de Nyquist que se presentaron anteriormente respecto a la probeta con recubrimiento, se evidencia la formación de dos domos al inicio de las pruebas. A altas frecuencias (HFA) se observan las propiedades del recubrimiento y a bajas frecuencias (LFA) se observan las propiedades de la interfaz. Con el tiempo ($t = 32$ horas) la presencia de los dos domos desapareció debido a la penetración del electrolito a través del recubrimiento orgánico, facilitando el paso de la corriente eléctrica; dejando como protección solo la capa pasiva. A medida que transcurrió la prueba, el diámetro de los semicírculos empieza a oscilar con los diferentes tiempos de ensayo mostrando

un comportamiento inestable debido a la pasivación y un posterior rompimiento de la capa pasiva.

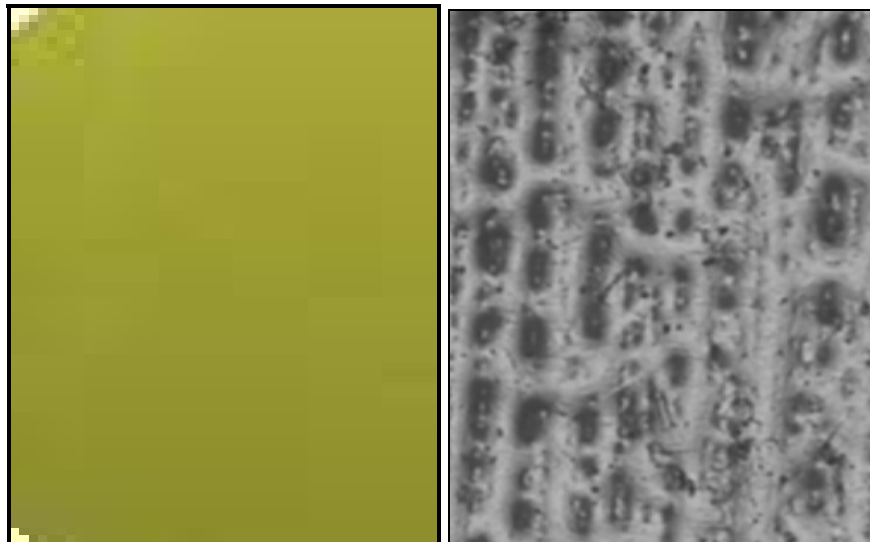
La poca resistencia que ofrece el recubrimiento epoxi-fenólico se debe a defectos que puede poseer el recubrimiento por los métodos empleados en su aplicación, por las deformaciones que se pueden generar en el momento de darle forma cilíndrica al material y por su bajo espesor.

En la fotografía 6 y 7 se pueden observar las probetas antes y después de realizar el ensayo respectivamente, las cuales no muestran ningún cambio aparente después de las 500 horas de exposición, debido a la buena adherencia del recubrimiento con la capa pasiva; sin embargo, esto no previene que el electrolito entre en contacto con la capa pasiva y forme productos de corrosión. Es necesario analizarla a mayores aumentos con el fin de corroborar los cambios drásticos que se notan en los diagramas de impedancia que comúnmente son generados por corrosión por picado; la probeta se analizó con un aumento de 50X revelando puntos de corrosión por picado y la formación de varios sitios activos de corrosión que no han evolucionado, ver fotografía 8. En la figura 10 los sitios altos del laminado (color azul) son los que no quedan recubiertos a un espesor óptimo (sitios activos), a diferencia de los valles ubicados entre estos sitios (color amarillo).

Figura 10. Representación de los sitios de laminado



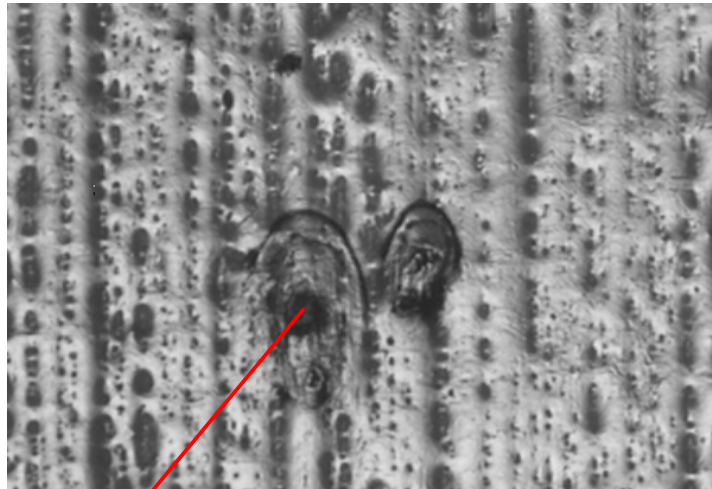
Fotografía 6. Probeta con recubrimiento antes de realizar la prueba por medio de inspección visual y 50X



Fotografía 7. Probeta con recubrimiento después de 500 horas



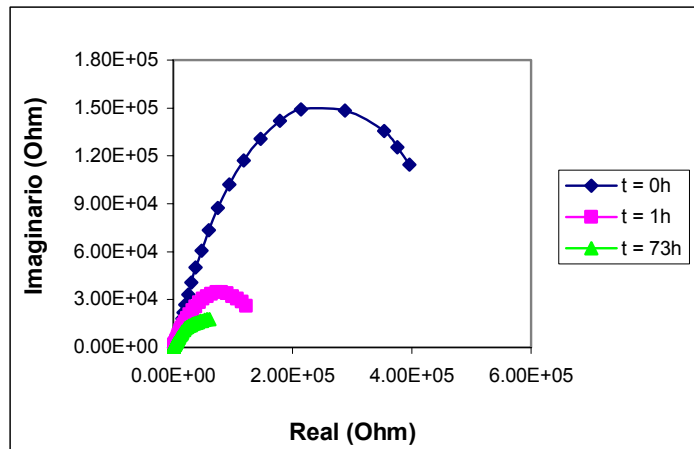
Fotografía 8. Probeta con recubrimiento después de 500 horas a 50X



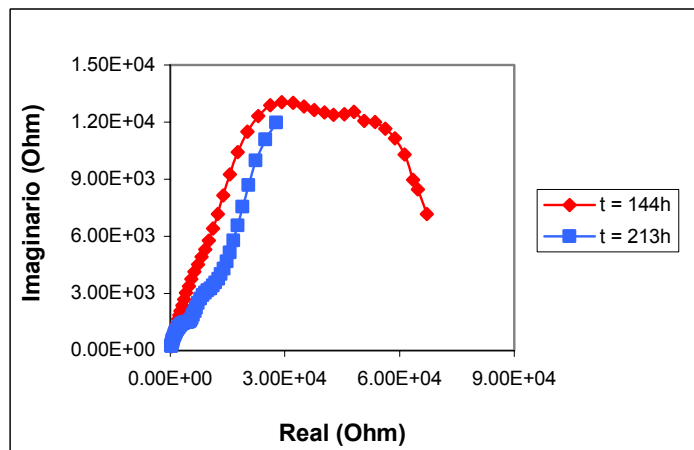
Inicio de la corrosión.

3.1.3 Pruebas realizadas a la probeta soldadura recubierta con epoxi poliamida.

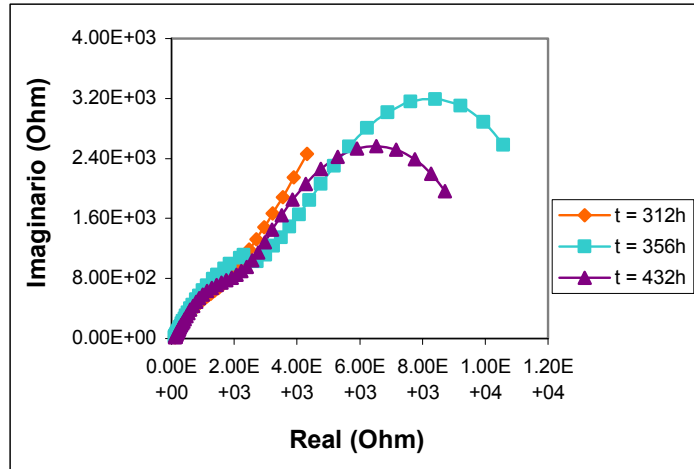
Gráfica 10. Pruebas de la soldadura a las 0, 1 y 73 horas.



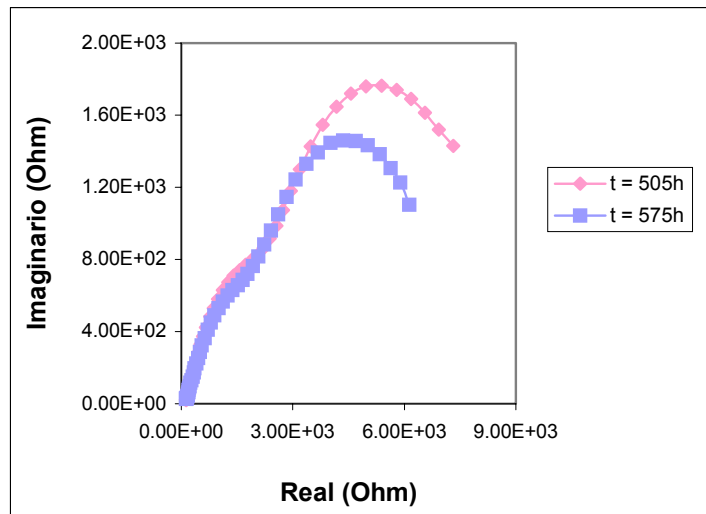
Gráfica 11. Pruebas de la soldadura a las 144 y 213 horas.



Gráfica 12. Pruebas de la soldadura a las 312, 356 y 432 horas.



Gráfica 13. Pruebas de la Soldadura a las 505 y 575 horas.



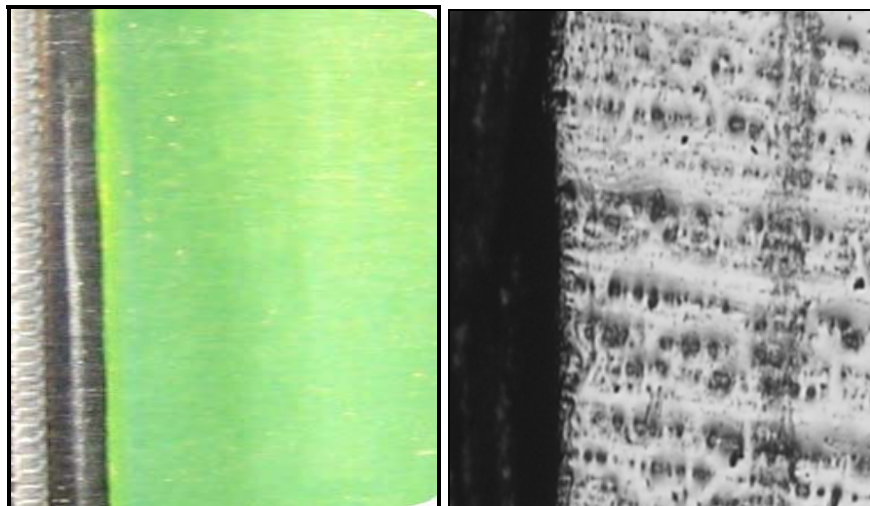
En los diagramas de Nyquist que se presentaron respecto a la probeta con soldadura recubierta, se observa la formación de dos domos al inicio de las

pruebas. El primer domo es muy pequeño respecto al segundo indicando que el recubrimiento no es muy resistente al entrar en contacto con el electrolito.

Al final de las pruebas se presentaron dos domos, el primero indica una pequeña resistencia que opone la presencia de óxido formado sobre la superficie del cordón de soldadura, y el segundo es el resultado del contacto entre la superficie del cordón y el electrolito.

Comparando el cordón de soldadura de la fotografía 9 (antes del montaje) con la fotografía 10 (después de 500 horas de exposición) se observa claramente la formación de capas de óxido al final de la prueba, producido por corrosión galvánica, en el momento que el electrolito entra en contacto con la interfaz (estaño-cobre) facilitando el flujo de electrones del metal más activo (Cobre) al metal noble (Estaño). Este escenario es el más complejo, ya que sí la sustancia que se va almacenar en el recipiente contiene pequeñas cantidades de agua esta fácilmente puede corroer a la soldadura en un período de tiempo mínimo.

Fotografía 9. Probeta soldada con recubrimiento antes de realizar la prueba

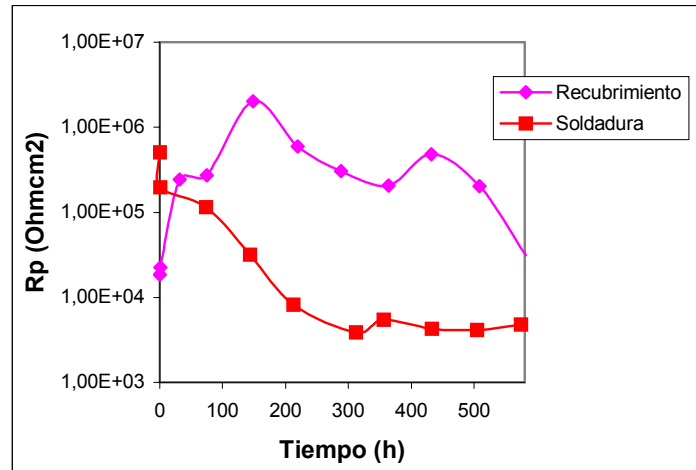


Fotografía 10. Probeta soldada con recubrimiento después de 500 horas



3.1.4 Análisis de los datos obtenidos en las pruebas de espectroscopia de impedancia En las gráficas siguientes se indica la variación de las capacitancias y resistencias respecto al tiempo para las probetas analizadas durante el desarrollo de la investigación. En el anexo C se muestran los valores de la resistencia a la polarización y capacitancias a través del tiempo con corriente alterna.

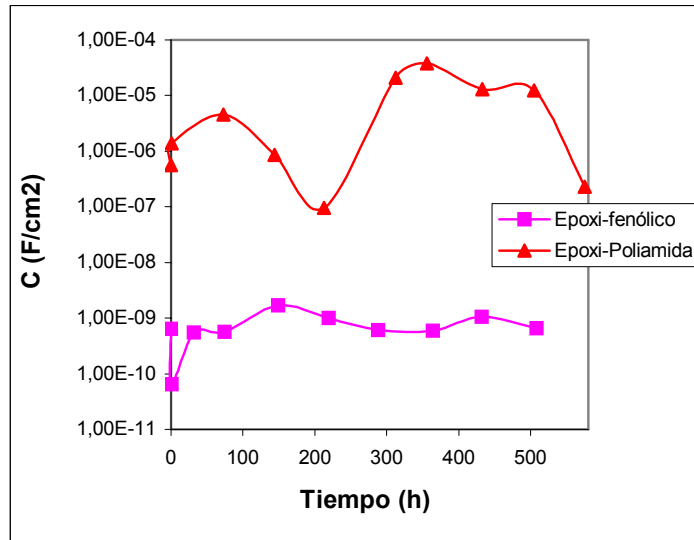
Gráfica 14. Resistencias de poro obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas



En la gráfica 14 se aprecia un descenso significativo en el recubrimiento epoxi-poliamida desde las 80 horas hasta las 300 horas aproximadamente, debido a que el electrolito está permeando con mayor facilidad el recubrimiento; posteriormente este parámetro se estabiliza indicando el comienzo de una acción directa del electrolito sobre la superficie metálica.

La variación de la resistencia con el tiempo permite clasificar los recubrimientos según su rendimiento en el transcurso de la exposición con el electrolito empleado, en donde el recubrimiento que tenga mayores valores de resistencia (R_{poro}) presentará mayor resistencia a la corrosión; observándose claramente una gran diferencia entre las dos clases de recubrimiento donde el de mejor rendimiento es el epoxi-fenólico, claro está, esto no quiere decir que sea el óptimo en su aplicación y espesor para proteger el envase.

Gráfica 15. Capacitancias obtenidas por corriente alterna de las probetas analizadas

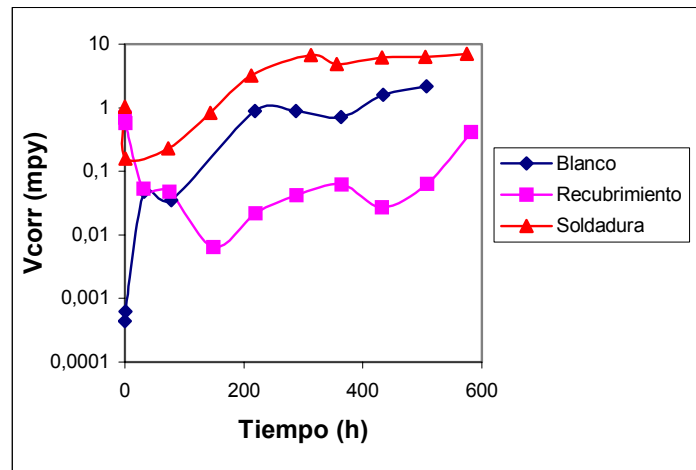


Los valores de las capacitancias del epoxi fenólico son aproximadamente iguales a $1e-9$ después de 150 horas de inmersión. Para el epoxi-poliamida durante todo el tiempo tuvo un comportamiento inestable.

Mediante el análisis de las capacitancias también es posible determinar qué recubrimiento será más resistente a la corrosión; pero a diferencia de la grafica de resistencia (R_{poro}) el que este más abajo del eje de abcisas, será el que tenga mayor resistencia a la corrosión, en este caso es el epoxi-fenólico, debido a que el recubrimiento mantiene menos electrolito ingresando a la interfaz, recubrimiento-metal.

Se utilizaron los valores de resistencia de impedancia, para calcular las velocidades de corrosión, determinándose que material es el más apropiado y resistente al ambiente agresivo simulado

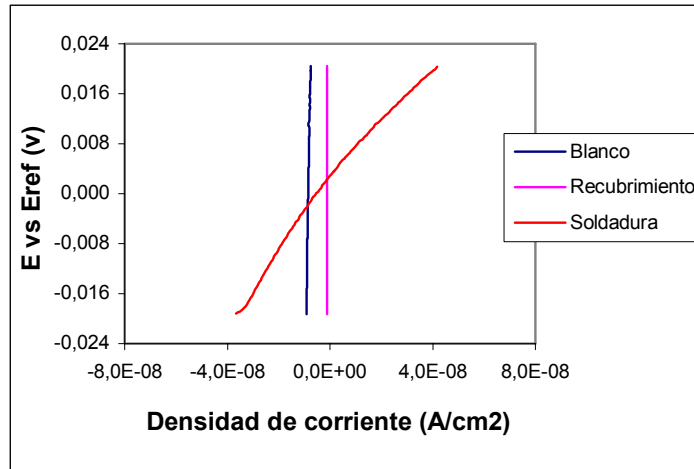
Gráfica 16. Velocidades de corrosión de las probetas obtenidos por corriente alterna



La muestra más afectada por el electrolito empleado es la soldadura recubierta con epoxi-poliamida, exhibiendo un alto valor en su velocidad de corrosión, la cual es atribuida al progresivo deterioro del recubrimiento, ver fotografía 10.

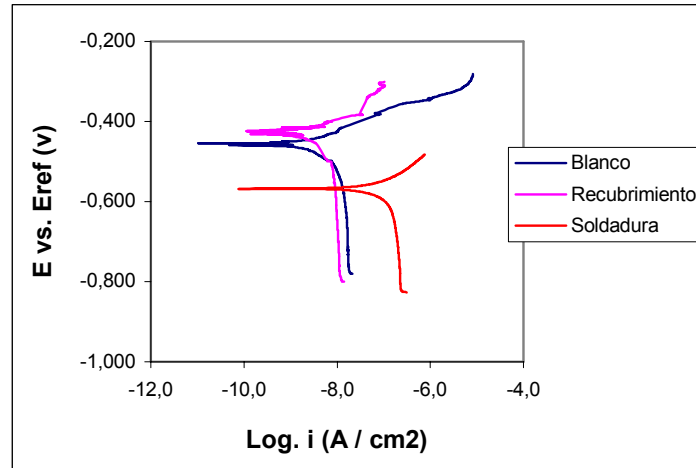
3.2 COMPORTAMIENTO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACION, TAFEL Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Gráfica 17. Resistencia a la polarización de las probetas después de una hora de exposición.



En la gráfica 17 se observa claramente que la probeta de la soldadura recubierta presenta un valor de pendiente menor comparado con las otras probetas; este valor en las gráficas de resistencia a la polarización, se define como R_p y según la ecuación (6), es inversamente proporcional al i_{corr} , por ende la velocidad de corrosión en la soldadura recubierta será mayor.

Gráfica 18. Comportamiento de las curvas de polarización Tafel de las probetas después de una hora de exposición.



En la gráfica 18 se observa que la curva de tafel de la soldadura recubierta está desplazada a la derecha y hacia abajo, lo que indica una i_{corr} alta y un potencial de corrosión bajo en comparación con el blanco y el recubrimiento.

En la curva también se puede observar una corriente límite indicando que puede existir un proceso de difusión en el recubrimiento. Aunque esto no fue ratificado en los ensayos de impedancia.

Como se ha mencionado anteriormente en la ecuación (7) la i_{corr} es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, ratificando que el recubrimiento epoxi-fenólico y el blanco poseen menor velocidad de corrosión que la soldadura recubierta, siendo más resistentes a la exposición con el electrolito.

En la tabla 4 se encuentran los valores del potencial de corrosión y las constantes de tafel calculadas para cada una de las muestras utilizadas en el desarrollo de las pruebas.

Tabla 4. Potencial de corrosión y constantes de Tafel obtenidos de las gráficas

PROBETA	E_{Corr} (mv)	R_p (ohm cm²)	β_c (mv / década)	β_a (mv / década)
Sin recubrimiento	-452.5	6.02e6.	364.5	53.2
Recubierta	-421.2	1.008e7	507.2	74.1
Soldadura recubierta	-567.8	2.426e5	598	168.2

Los valores de R_p , β_a y β_c de la tabla anteriores fueron calculados mediante técnicas de corriente directa (resistencia a la polarización y curvas de polarización Tafel).

Haciendo uso de las ecuaciones (5, 6 y 7) se determinó que la velocidad de corrosión en mpy para cada una de las probetas fue prácticamente cero, como se indica en la tabla 5.

Tabla 5. Velocidades de corrosión de las probetas obtenidas por corriente directa después de una hora de exposición

V_{corr} (mpy) Probeta sin recubrimiento	V_{corr} (mpy) Probeta con recubrimiento	V_{corr} (mpy) Probeta de soldadura recubierta
1.443e-3 ~ 0	1.28e-3~ 0	0.1

A partir de los datos de la tabla que fueron tomados teniendo en cuenta 1 cm² del área expuesta se confirma que el recubrimiento epoxi-fenólico presenta menor velocidad de corrosión, seguido de la lamina sin recubrimiento y por último la soldadura recubierta con epoxi-poliamida. Aunque estos valores son prácticamente cero, para el caso de la soldadura, según lo que se observó, la corrosión galvánica es el mecanismo dominante, y este tipo de corrosión no se detecta con lo ensayos de corriente directa al cabo de una hora de exposición, cabe anotar que con esta técnica fue difícil determinar valores de corrosión confiables.

3.3. CIRCUITOS EQUIVALENTES Y SIMULACIÓN DE LAS GRÁFICAS DE IMPEDANCIA

En el circuito el CPE es un elemento de fase constante, que se puede deber a las irregularidades que presenta la superficie de la probeta, este se ve influenciado por el valor de n, cuando n~1 tendrá un comportamiento capacitivo, si n~0.5 presentará procesos por difusión y si n~0 tendrá un comportamiento resistivo.

En todos los circuitos equivalentes hallados R_s , indica la resistencia de la solución al paso de la corriente.

3.3.1 Circuitos equivalentes y simulación de la probeta sin recubrimiento

Figura 11. Circuito equivalente a las 0 horas de la probeta sin recubrimiento.

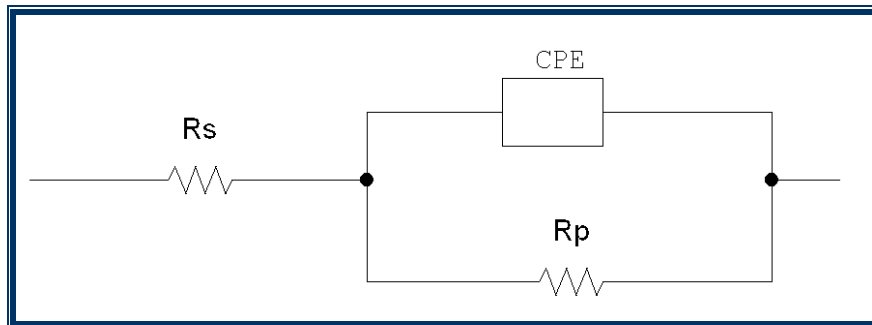
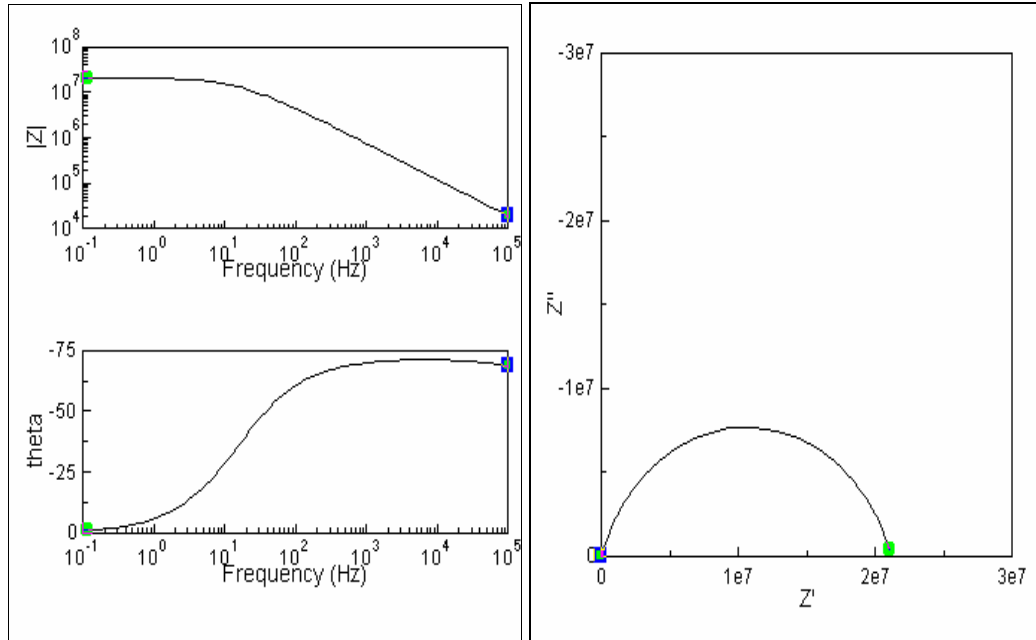


Tabla 6. Valores del circuito equivalente a las 0 h de la probeta sin recubrimiento

	R_s	R_p	CPE	n
Blanco	1240	2.1136e7	1.2065e-9	0.8
% Error	8.36e-5	1.9967e-6	5.094e-6	6.864e-7

**Gráfica 19. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro)
a las 0 horas de la probeta sin recubrimiento**



La simulación realizada del circuito anterior esta totalmente superpuesta sobre la gráfica obtenida experimentalmente, indicando un buen ajuste de los datos.

Figura 12. Circuito equivalente a las 500 horas de la probeta sin recubrimiento

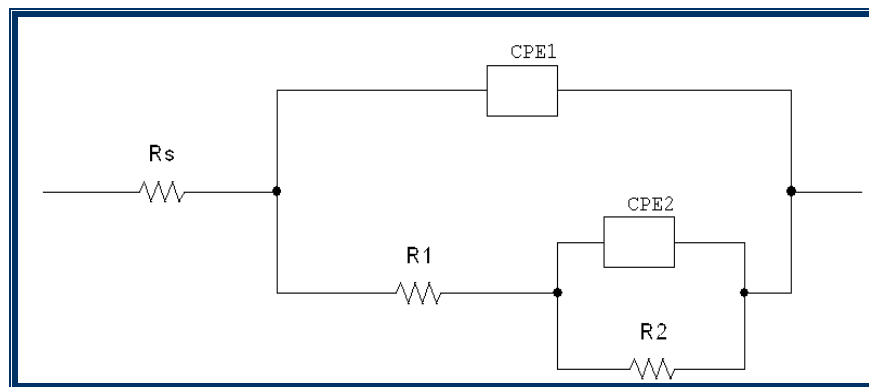
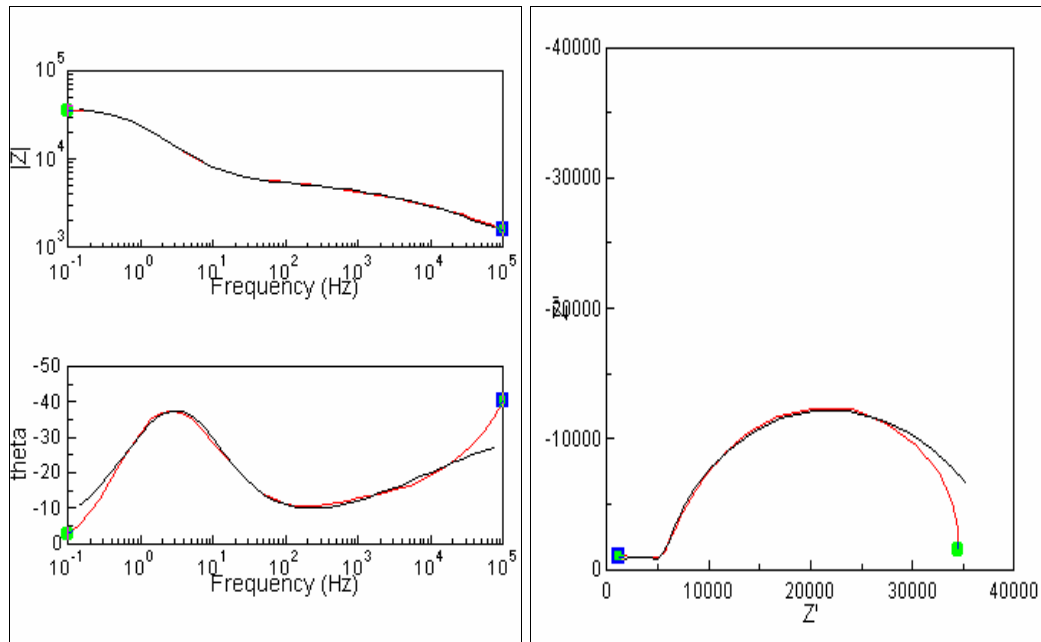


Tabla 7. Valores del circuito equivalente a las 500 h de la probeta sin recubrimiento

Blanco	Rs	R1	R2	CPE1	CPE2	n CPE1	n CPE2
	0.005	6099	34520	2.16e-6	6.36e-6	0.40865	0.83872
% Error		1.844	1.837	11.75	4.114	2.238	1.35

El circuito encontrado para la probeta a las 0 horas (Figura 11) es totalmente diferente al encontrado a las 500 horas (Figura 12). El primer circuito presenta un comportamiento aparentemente capacitivo ($n=0.8$) donde la resistencia de poros (R_p) es elevada. El segundo circuito también presenta un comportamiento capacitivo ($n=0.838$) pero con una resistencia de poros (R_2) menor y además se observa posibles procesos por difusión ($n=0.408$).

Gráfica 20. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro) a las 500 horas de la probeta sin recubrimiento



El ajuste de los datos del circuito anterior sobre la gráfica obtenida experimentalmente no es muy precisa, ésto se puede comprobar observando el porcentaje de error (Tabla 7) que presentan los datos, especialmente CPE1.

Aunque cabe decir que estos porcentajes están dentro del límite permitido (<15%) y solo aparecen a bajas frecuencias donde el sistema es muy susceptible, a interferencias ambientales y el mismo equipo.

3.3.2 Circuitos equivalentes y simulación de la probeta con recubrimiento epoxi-fenólico

Figura 13. Circuito equivalente a las 0 horas de la probeta con recubrimiento

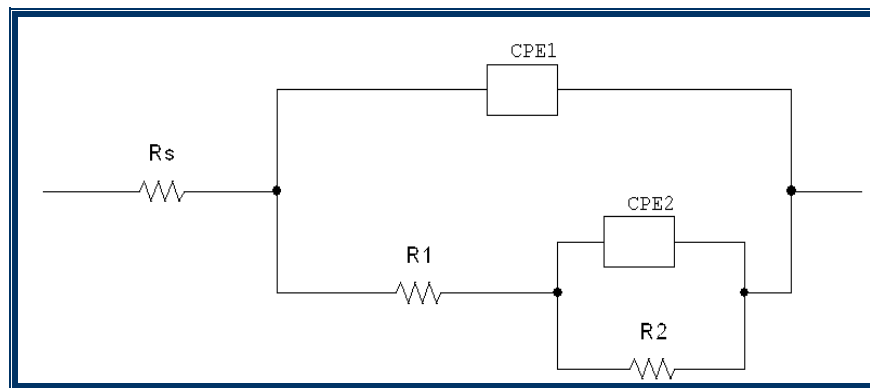


Tabla 8. Valores del circuito equivalente 0 horas de la probeta con recubrimiento

Recubrimiento	Rs	R1	R2	CPE1	CPE2	n CPE1	n CPE2
	439	17688	76925	7.12e-10	1.73e-5	0.9891	0.4941
% Error	8.84	0.4796	3.805	4.625	1.911	0.41567	1.259

El circuito equivalente hallado es el más empleado para la simulación de un sistema que presenta diferentes capas. En este caso el CPE2 en paralelo con R2 representa el comportamiento de las propiedades del recubrimiento a bajas frecuencias, mientras que CPE1 y R1 la interfaz entre el recubrimiento y el estañado.

Gráfica 21. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro) a las 0 horas de la probeta con recubrimiento

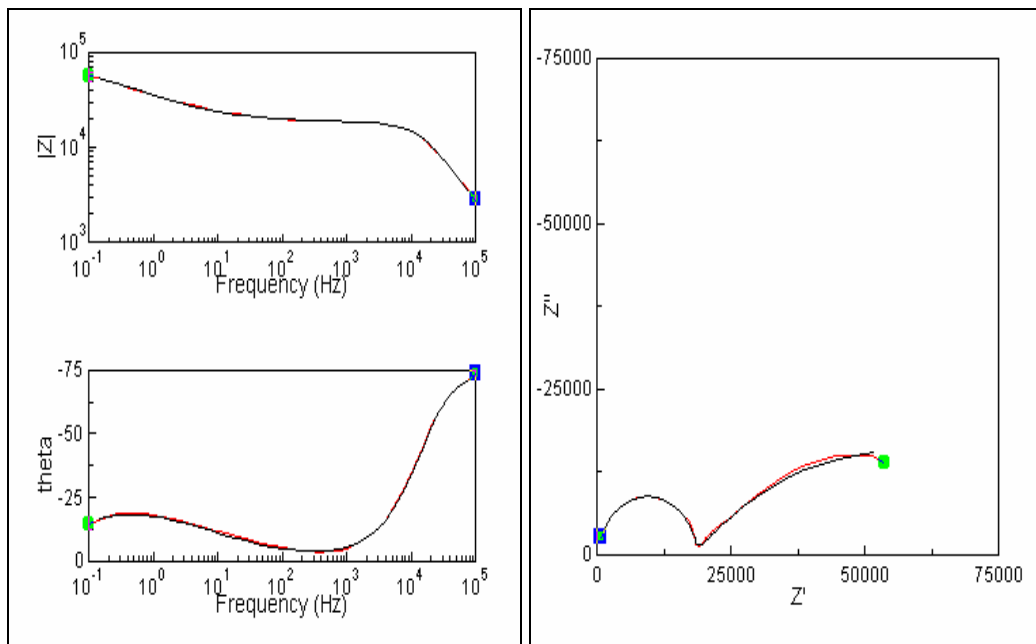


Figura 14. Circuito equivalente a las 500 horas de la probeta con recubrimiento

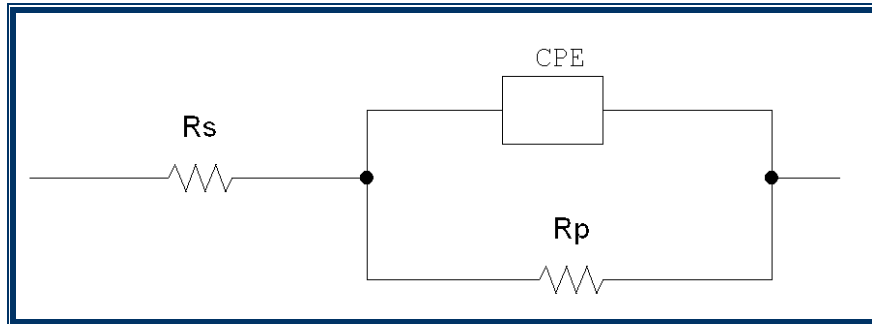
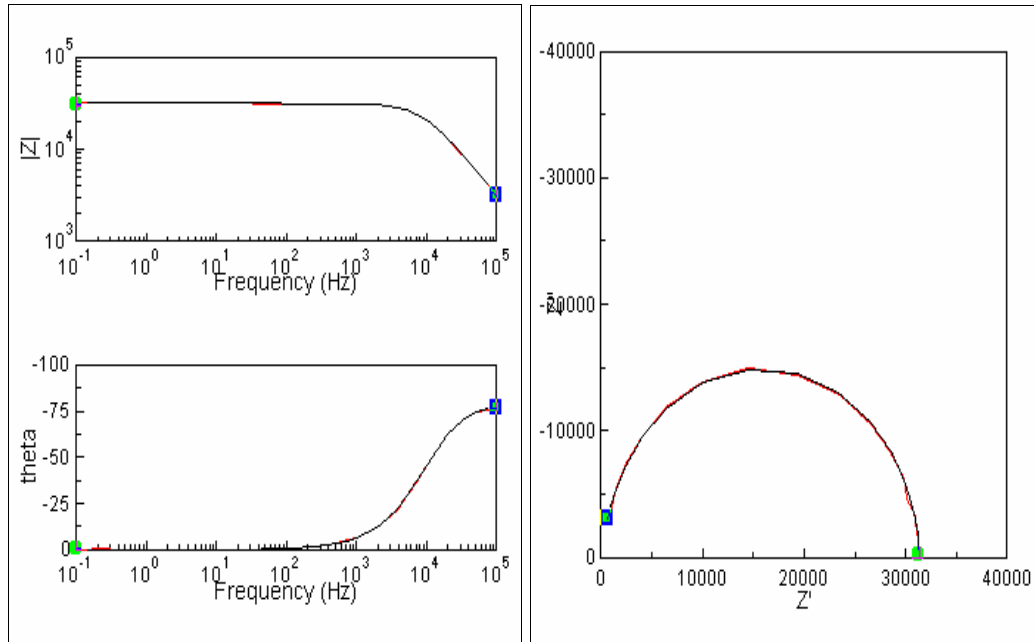


Tabla 9. Valores del circuito equivalente 500 horas de la probeta con recubrimiento

Recubrimiento	R_s	R_p	CPE	N
	236.64	3.11371e4	7.547e-10	0.97243
% Error	4.565	0.075861	1.187	0.10793

El comportamiento a las 500 horas cambió drásticamente, volviéndose totalmente capacitivo ($n=0.9724$), donde la resistencia de poro ha disminuido considerablemente, debido posiblemente a que se formaron canales que ayudaban a la penetración del electrolito a través del recubrimiento, ver fotografía 8.

**Gráfica 22. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro)
a las 500 horas de la probeta con recubrimiento**



En las simulaciones a las 0 y 500 horas para la probeta con recubrimiento epoxi-fenólico se observa un ajuste adecuado de los datos, obtenidos por corriente alterna, con el circuito propuesto.

3.3.3 Circuitos equivalentes y simulación de la probeta de soldada recubierta con epoxi-poliamida

La probeta soldada recubierta con epoxi-poliamida presenta el mismo circuito equivalente a la 0 y 500 horas pero su resistencia a la corrosión es muy diferente.

Figura 15. Circuito equivalente a las 0 y 500 horas de la probeta soldada con recubrimiento

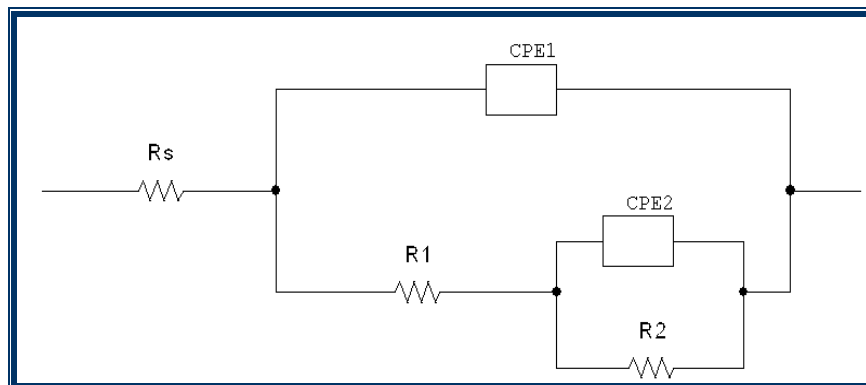
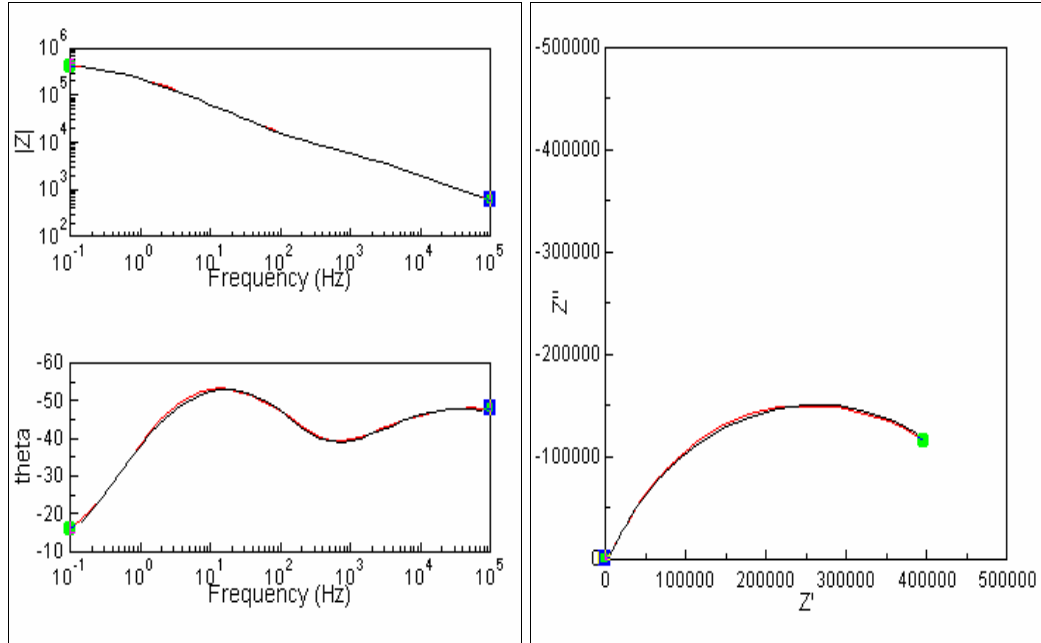


Tabla 10. Valores del circuito equivalente a las 0 y 500 h de la probeta soldada con recubrimiento

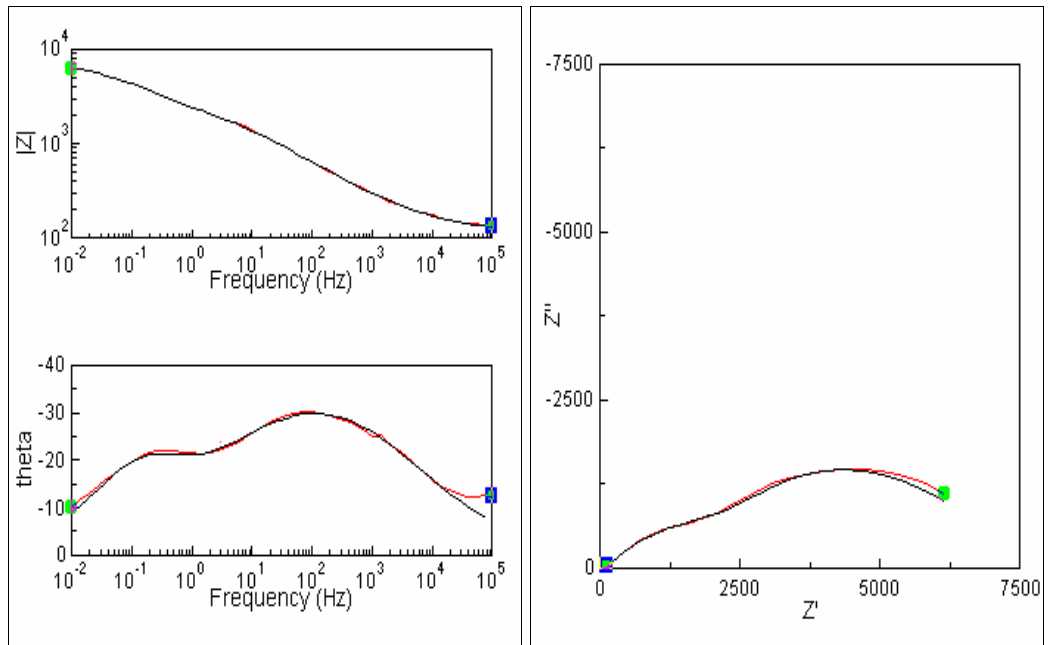
Soldadura	R_s	$R1$	$R2$	CPE1	CPE2	n(CPE1)	n(CPE2)
0 h	70.62	13103	514480	6.00e-7	3.64e-7	0.6031	0.7523
% Error	12.37	4.481	0.875	6.212	7.577	0.898	1.227

Soldadura	R_s	$R1$	$R2$	CPE1	CPE2	n(CPE1)	n(CPE2)
500 h	112.9	3245	3958	7.64e-5	0.00035	0.469	0.707
% Error	0.834	3.016	3.825	2.688	3.743	0.7347	3.386

Gráfica 23. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro)
a las 0 horas de la probeta soldada con recubrimiento



Gráfica 24. Simulación del circuito equivalente (línea de color negro)
a las 500 horas de la probeta soldada con recubrimiento

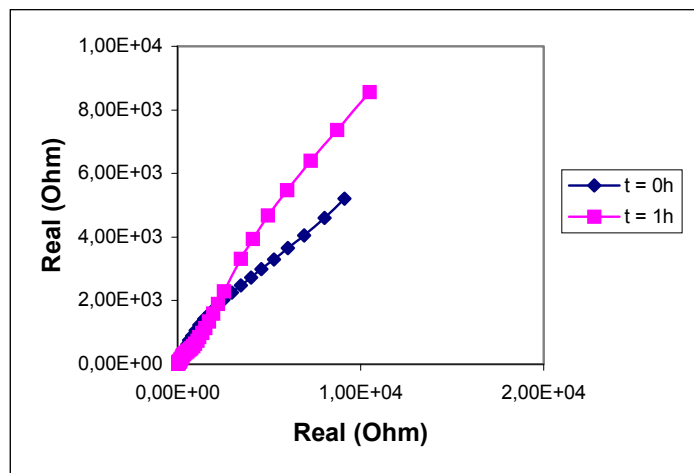


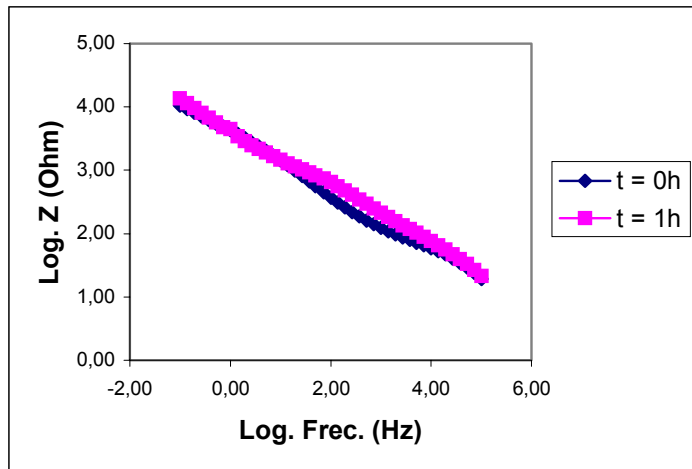
Al igual que todas las anteriores simulaciones, se encontró un arreglo adecuado de los datos experimentales obtenidos por corriente alterna.

3.4 PRUEBAS REALIZADAS A LA HOJALATA CON SHAMPOO COMO ELECTROLITO

En la gráfica 25 se observa un aumento en la resistencia de polarización del mismo modo que ocurrió en la probeta con recubrimiento epoxi-fenólico, mostrando la capa pasiva está reaccionando a la exposición con el electrolito.

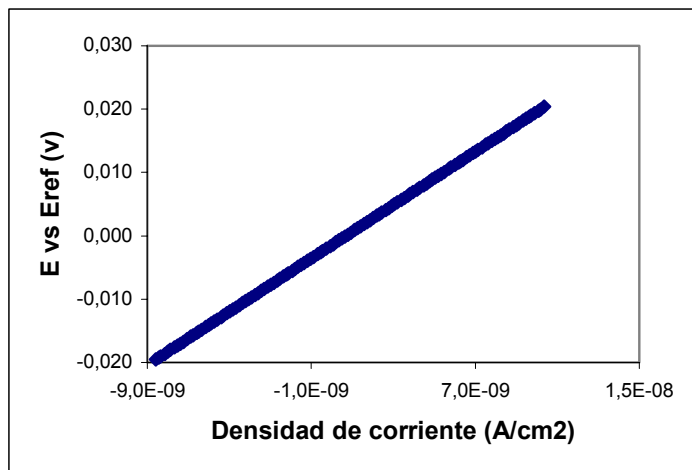
Gráfica 25. Prueba de la hojalata a las 0 y 1 horas. Nyquist y Bode





Las siguientes gráficas muestran el comportamiento del envase en contacto con el shampoo utilizando corriente directa.

Gráfica 26. Prueba de resistencia a la polarización de la hojalata a la hora



Gráfica 27. Prueba de Tafel de la hojalata a la hora

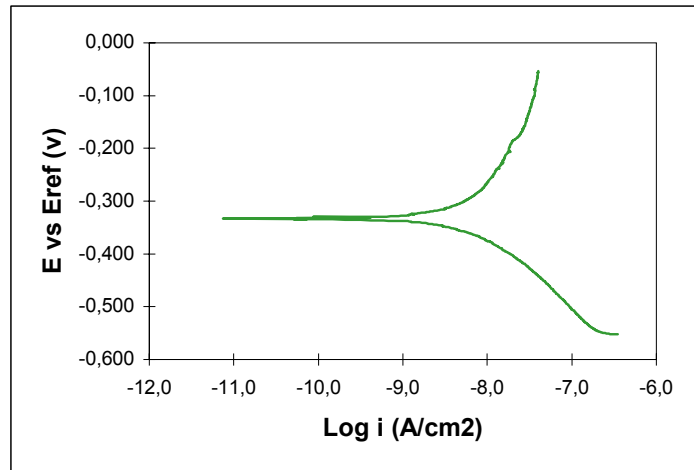


Tabla 11. Potencial de corrosión y constantes de Tafel obtenidos de las gráficas

PROBETA	E_{Corr} (mv)	R_p (ohm cm^2)	β_c (mv / década)	β_a (mv / década)
Hojalata con shampoo	-332.7	2.10 e6	155.8	372.1

A diferencia de las probetas anteriores, está no presentó un comportamiento de corriente límite, característico de los procesos de difusión. Donde la velocidad de corrosión en mpy es aproximadamente cero al cabo de un hora de exposición. Cabe anotar que en este tipo de soluciones donde el porcentaje de agua es bajo, toma más tiempo obtener el ataque corrosivo sobre la superficie metálica.

4. CONCLUSIONES

Los diagramas de impedancia (Nyquist) evidencian que el método electroquímico no destructivo empleado en este proyecto, puede ser utilizado para monitorear la evolución del comportamiento corrosivo en la hojalata y sus recubrimientos epóxicos.

Las medidas de corriente alterna para el acero estañado pasivado, para la soldadura recubierta con epoxi poliamida y para el acero con recubrimiento epoxi fenólico reflejan perfectamente el deterioro de la superficie del acero y del recubrimiento respectivamente. Este deterioro se muestra en la disminución de la resistencia de poro a medida que transcurre el tiempo.

En las áreas débiles del recubrimiento, es decir poros y rugosidades, sus propiedades resistivas tienden a deteriorarse con el tiempo disminuyendo así su resistencia, permitiendo que el electrolito difunda con mayor facilidad y se ponga en contacto directo con el metal base.

El tratamiento de pasivación aplicado a las láminas con el fin de prever el crecimiento de óxido de estaño en la superficie y para mejorar la resistencia a la corrosión no mostró un efecto significativo ante la exposición con un electrolito de NaCl al 3%.

La resina epóxi fenólica mostró una mayor resistencia a los efectos producidos por el electrolito en comparación con la resina epoxi poliamida, causado por la mala adherencia que presenta el segundo recubrimiento sobre el cordón de soldadura, y las posibles tensiones residuales causadas por la misma forma del cordón de la soldadura.

Mediante el empleo de los circuitos equivalente es posible generar un modelo que describa eléctricamente las interfaces, ajustándose adecuadamente a las condiciones de ensayo.

Los diagramas de impedancia de los sistemas hallados experimentalmente se ajustaron con buena exactitud a los circuitos equivalentes obtenidos, esto se evidencia en los porcentajes de error (0 – 12%) y en la simulación de dicho circuito.

Aunque la velocidades de corrosión fueron prácticamente nulas, se observó corrosión localizada en el material lo que indica que el recubrimiento sobre la soldadura es susceptible a un daño grave durante servicio si se pone en contacto con un electrolito acuoso corrosivo.

RECOMENDACIONES

Se sugiere el cambio total de la resina epoxi-poliámida la cual está protegiendo el cordón de soldadura, debido a que no es muy resistente cuando está en contacto con un electrolito acuoso.

También se recomienda que el electrodo utilizado para realizar la soldadura, tenga mayor compatibilidad con el material de la hojalata, con el fin de evitar una corrosión galvánica acelerada.

La protección del recubrimiento depende del tamaño de su espesor y de la homogeneidad que posea la capa, es por esto necesario que el espesor de los recubrimientos sea mayor, con el fin que oponga mayor resistencia al paso del electrolito.

BIBLIOGRAFÍA

1. BALLESTEROS, Bernardo, GONZALEZ, Carlota. "Precursor sites for localised corrosion on lacquered tinfoils visualised by means of alternating current scanning electrochemical microscopy". Science direct. 2003.
2. DO NASCIMENTO, G.G., DOS SANTOS, J.L "Lacquered tinplate: corrosion resistance in the function of lacquering conditions". Science direct, 1996.
3. BLUNDEN, S.J., HARRIS, P.G., NOTTER, I.M. "A re-evaluation of the surface composition and morphology of the tinplate D&I cans: the limitations of electrochemical porosity tests". Corrosion science, Vol 32, 1991.
4. BASTIDAS J. M. Técnicas electroquímicas de corriente alterna. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Ciudad Universitaria. Madrid España. 1984.

5. HOLASA HOJALATA Y LAMINADOS S.A. Productos y servicios hojalata electrolítica [en línea]. [Medellín, Colombia]: 10 de marzo 2003, [ref. agosto de 2005]. Disponible en Web: <<http://www.holasa.com.co/>>
6. SKERST I. Epoxy Resins. Renhold Ed. New Jersey, 1958.
7. http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec_6.htm
8. VILA CASADO, Gustavo. Corrosión, electroquímica, mecanismos y métodos de control. Bogotá, 1989.
9. GE Water Technologies. [en línea]. 18 de febrero 2004, [ref. agosto de 2005]. Disponible en Web: <http://www.ctnc.es:81/noticias/pdf/seminario_agua/PresentacionEsterilz.pdf>
10. AGUILAR, Lida, QUIROGA, Fady, Comportamiento a la corrosión del acero de refuerzo en el concreto fabricado a partir del cemento Pórtland tipo I mezclado con ceniza de cascarilla de arroz. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2001
11. SILVERMAN, D. C., "Primer on the AC impedance technique".

12. BASTIDAS, J.M., DAMBORENEA, J.J. “ An electrochemical study on the influence of oxygen in tinplate corrosion and inhibition”. Corrosion science. Vol 30, p. 171-182. 1990
13. MORITA J. YOSHIDA M. “Effects of Free Tin on Filiform Corrosion Behavior of Lightly Tin-Coated SteelK”. Corrosion science, 1994.
14. PÉREZ, C. “Study of Protection Systems for Metallic Surfaces in Atmospheric Exposure”. Corrosion science Vol.56 No. 12, 2000, p. 1117-1131.
15. PÉREZ, C; COLLAZO, A; IZQUIERDO, M; MERINO, P. “Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Process on Costed Galvanizad Stell in a Salt Spray Fog Chamber” corrosion science Vol. 56 No. 12 2000, p. 1220-1232.
16. DO NASCIMENTO, G.G., DOS SANTOS, J.L. “Impedance measurements on lacquered tinplate fitting with equivalent circuits” Journal of applied electrochemistry. 1999, p. 383-392.
17. OVIEDO, Carlos y GOMEZ Javier. Evaluación de la corrosión por CO₂ de un acero AISI – SAE 1020 protegido con recubrimientos epoxicos mediante técnicas electroquímicas. Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2003.

18. YFANTIS, D., YFANTIS A. "A new, chrome-free passivation method of tinplate used in the canning industry. Corrosion Science, July 2000, p. 700-708..
19. BARRILLI, F., FRAGNI, S. " Study on the adhesion of different types of lacquers used in food packing". Progress in organic coatings 46, 2003, p. 91-96.
20. MORA, N., CANO, E. "Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate". Corrosion science Vol 46, 2004, p. 563-578.
21. GRANDLE, J. A. y TAYLOR, S. R. "Electrochemical impedance spectroscopy of coated aluminum beverage containers: part 1- determination of an optimal parameter for large sample evaluation". Corrosion science, Vol 50, 1994, p. 792-803.

ANEXO A

Tablas de potenciales de circuito abierto para las probetas en las pruebas con corriente alterna.

Tabla A.1. Potenciales de circuito abierto para las probetas sin recubrir.

PROBETA	TIEMPO (h)	EOC (v)
Blanco 1	0	-0.413
Blanco 2	1	-0.422
Blanco 3	32.55	-0.600
Blanco 4	77.8	-0.558
Blanco 6	218.783	-0.577
Blanco 7	287.583	-0.589
Blanco 8	363.55	-0.604
Blanco 9	431.083	-0.607
Blanco 10	507.25	-0.610

Tabla A.2. Potenciales de circuito abierto para las probetas recubiertas.

PROBETA	TIEMPO (h)	EOC (v)
Recubrimiento 1	0	-0.472
Recubrimiento 2	1	-0.537
Recubrimiento 3	31.52	-0.558
Recubrimiento 4	74.8	-0.590
Recubrimiento 5	148.8	-0.496
Recubrimiento 6	219.33	-0.531
Recubrimiento 7	288.2	-0.529
Recubrimiento 8	364.15	-0.527

Recubrimiento 9	431.716	-0.488
Recubrimiento 10	508.3	-0.508
Recubrimiento 11	582.03	-0.550

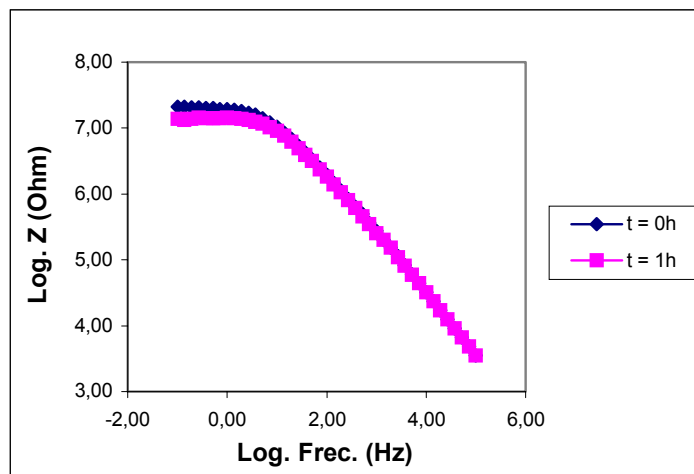
Tabla A.3. Potenciales de circuito abierto para las probetas con soldadura recubierta.

PROBETA	TIEMPO (h)	EOC (v)
Soldadura1	0	-0.477
Soldadura2	1	-0.531
Soldadura3	73.23	-0.576
Soldadura4	143.8	-0.584
Soldadura5	212.55	-0.581
Soldadura6	312.35	-0.645
Soldadura7	356.05	-0.644
Soldadura8	432.383	-0.638
Soldadura9	504.716	-0.631
Soldadura10	574.716	-0.633

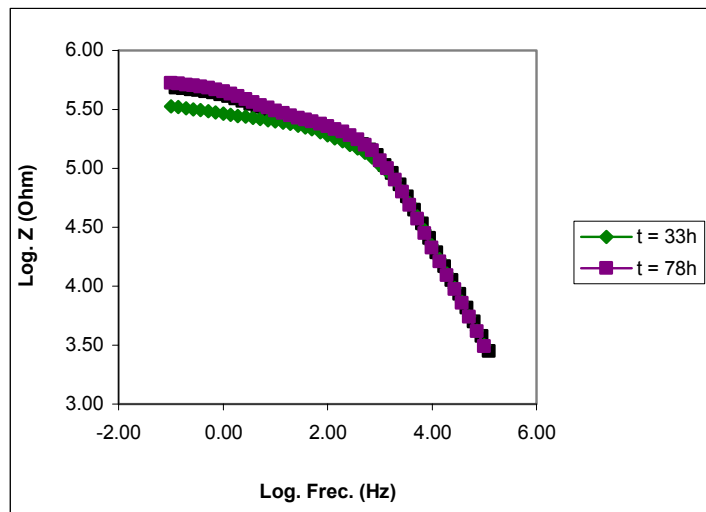
ANEXO B

Gráficas de Bode para las probetas ensayadas a los diferentes tiempos de exposición.

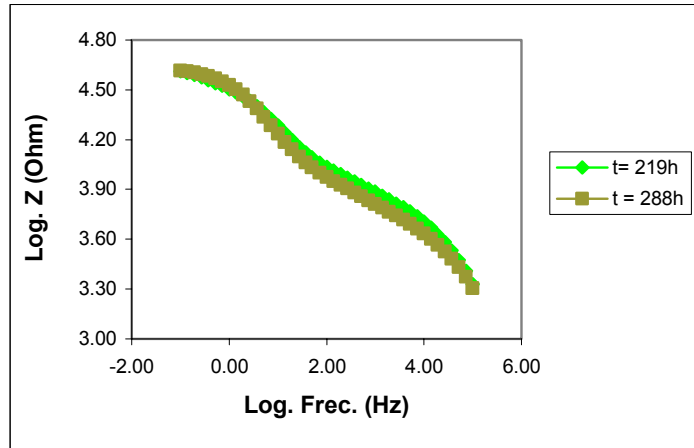
Gráfica B.1. Pruebas del blanco a las 0 y 1 horas.



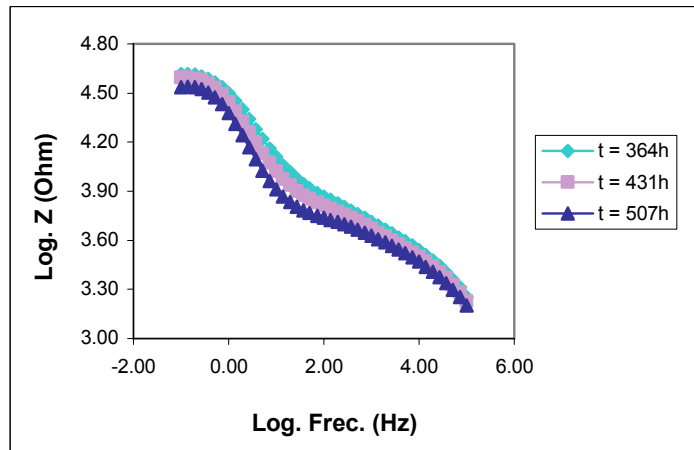
Gráfica B2. Pruebas del blanco a las 33 y 78 horas.



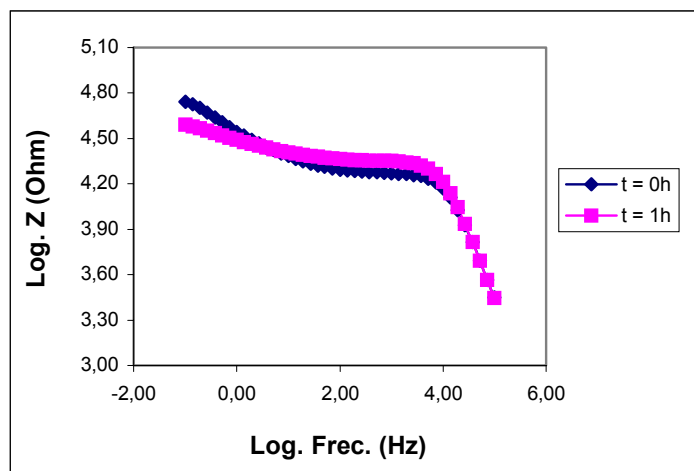
Gráfica B.3. Pruebas del blanco a las 219 y 288 horas.



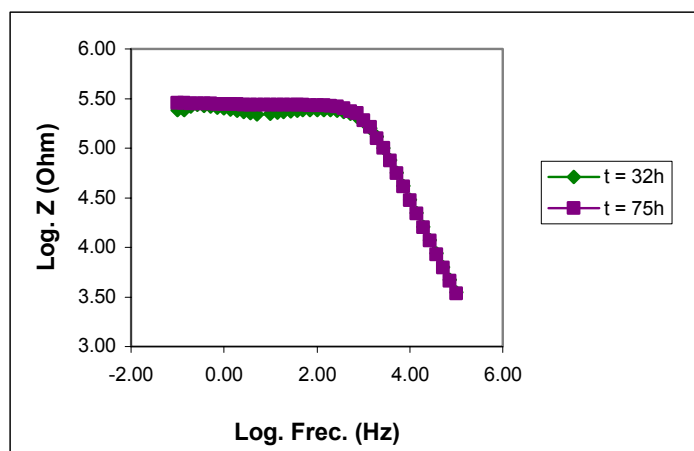
Gráfica B.4. Pruebas del blanco a las 364, 431 y 507 horas.



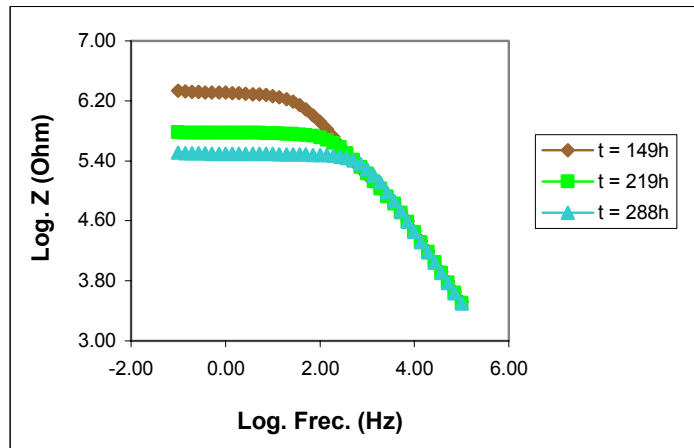
Gráfica B.5. Pruebas del Recubrimiento a las 0 y 1 horas.



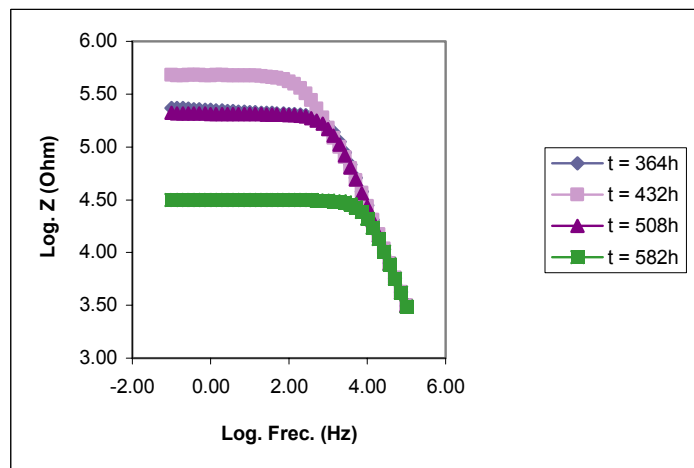
Gráfica B.6. Pruebas del Recubrimiento a las 32 y 75 horas.



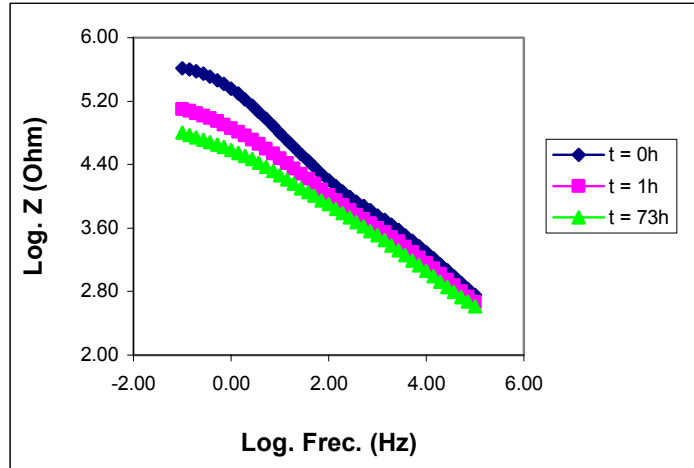
Gráfica B.7. Pruebas del Recubrimiento a las 149, 219 y 288 horas.



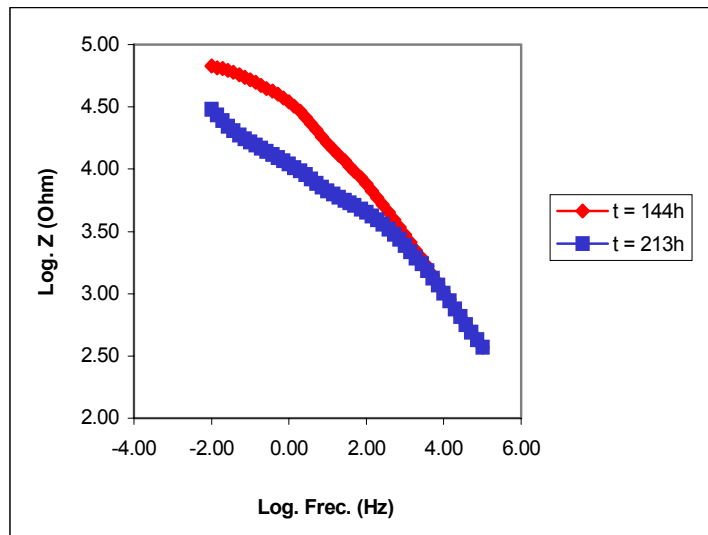
Gráfica B.8. Pruebas del Recubrimiento a las 364, 432, 508 y 582 horas.



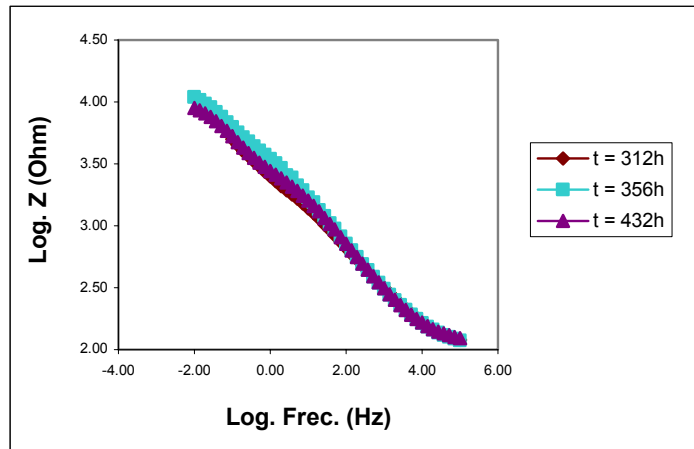
Gráfica B.9. Pruebas de la soldadura a las 0, 1 y 73 horas.



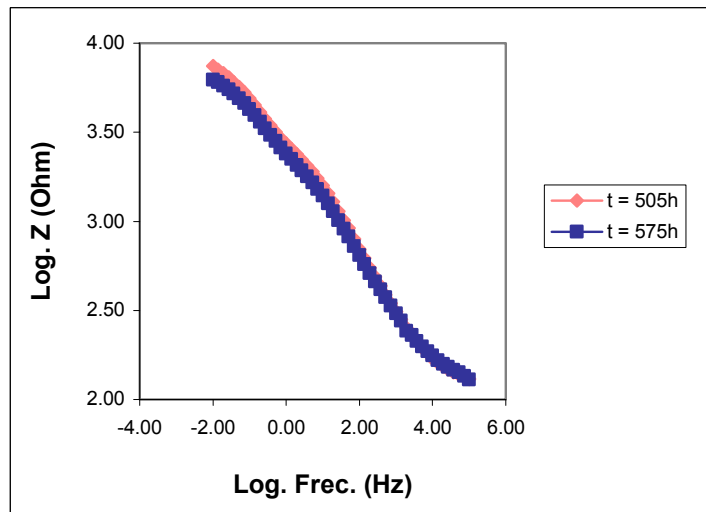
Gráfica B.10. Pruebas de la soldadura a las 144 y 213 horas.



Gráfica B.11. Pruebas de la soldadura a las 312, 356 y 432 horas.



Gráfica B.12. Pruebas de la soldadura a las 505 y 575 horas.



ANEXO C

Valores de resistencia a la polarización y capacitancia obtenidos por medio del software utilizado para el análisis de los circuitos equivalentes.

Tabla C.1. Resistencia a la polarización de las probetas ensayadas.

TIEMPO (Horas)			RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (Ohm cm ²)		
<i>Blanco</i>	<i>Recubrimiento Epóxi - fenólico</i>	<i>soldadura recubierta</i>	<i>Blanco</i>	<i>Recubrimiento Epóxi - fenólico</i>	<i>soldadura recubierta</i>
0	0	0	2.1136 e7	1.8462 e4	5.0164 e5
1	1	1	1.4940 e7	2.2323 e4	15964 e5
32.55	31.52	73.23	1.9247 e5	2.4446 e5	1.1438 e5
77.8	74.8	143.8	2.661 e5	2.7174 e5	3.1535 e4
218.783	148.8	212.55	1.0485 e4	2.0338 e6	8213.01
287.583	219.33	312.35	1.0420 e4	5.9658 e5	3858.90
363.55	288.2	356.05	1.2589 e4	3.0715 e5	5419.97
431.083	364.15	432.383	5870.75	2.0813 e5	4284.04
507.25	431.716	504.716	4276.98	4.7919 e5	4129.45
	508.3	574.716		2.0415 e5	4744.24
	582.03			3.1137 e4	

Tabla C.2. Capacitancias de las probetas ensayadas.

TIEMPO (Horas)			CAPACITANCIAS (F / cm²)		
<i>Blanco</i>	<i>Recubrimiento Epoxi - fenólico</i>	<i>soldadura recubierta</i>	<i>Blanco</i>	<i>Recubrimiento Epoxi - fenólico</i>	<i>soldadura recubierta</i>
0	0	0	1.2065 e-9	6.3461 e-10	5.6827 e-7
1	1	1	1.1997 e-9	6.435 e-11	1.3610 e-6
32.55	31.52	73.23	9.761 e-10	5.4532 e-10	4.5593 e-6
77.8	74.8	143.8	1.020 e-9	5.6738 e-10	8.5779 e-7
218.783	148.8	212.55	6.152 e-10	1.7072 e-9	9.4844 e-8
287.583	219.33	312.35	3.837 e-10	1.0093 e-9	2.1002 e-5
363.55	288.2	356.05	9.78 e-11	6.0976 e-10	3.7466 e-5
431.083	364.15	432.383	2.900 e-10	5.9025 e-10	1.3041 e-5
507.25	431.716	504.716	4.636 e-10	1.0662 e-9	1.2445 e-5
	508.3	574.716		6.5032 e-10	2.2847 e-7
	582.03			5.5993 e-10	

Tabla C.3. Velocidades de corrosión de las probetas analizadas mediante espectroscopia de impedancia

V_{corr} (mpy) Probeta sin recubrimiento	V_{corr} (mpy) Probeta con recubrimiento	V_{corr} (mpy) Probeta con soldadura recubierta
4.40 e-4	0.70	1.03
6.234 e-4	0.580	0.16
0.04837	0.05313	0.2302
0.0349	0.0477	0.834

0.888	6.37 e-3	3.20
0.891	0.0217	6.82
0.72	0.042	4.856
1.5856	0.062	6.14
2.176	0.027	6.37
	0.063	7.028
	0.4164	