



Asociación Argentina de Corrosión

Córdoba 1765 - 1er. Piso - Of. C

2000 Rosario



JORNADAS NACIONALES DE CORROSION Y PROTECCION

Santa Fe, 24 al 26 de octubre de 1990

RESUMENES DE TRABAJOS

Auspicio de:

Secretaría de Ciencia y Técnica (SECYT)

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas
y Técnicas (CONICET)

Comisión de Investigaciones Científicas de la
Provincia de Buenos Aires (CIC)

Centro Nacional de Investigación y Desarrollo
Santa Fé (CERIDE)

OBJETIVOS Y ANTECEDENTES

El propósito de las Jornadas de Corrosión es el de reunir a profesionales y técnicos de las industrias afectadas por el fenómeno corrosivo con especialistas de organismos de investigación, a fin de exponer ideas, intercambiar experiencia e información, rever y discutir el estado del arte en lo relativo a técnicas, procedimientos, materiales y sistemas de protección anticorrosivos, y proponer medidas para su implementación.

La Asociación Argentina de Corrosión (AAC), creada en 1978 con el objetivo de nuclear a profesionales e investigadores de la especialidad, ha venido organizando estas Jornadas con periodicidad bienal; además lleva a cabo otras actividades, tales como cursos y seminarios y realiza publicaciones, a fin de crear conciencia sobre la importancia de la corrosión y sus efectos técnicos y económicos y difundir los métodos de prevención.

RESUMENES

V JORNADAS NACIONALES DE CORROSION Y PROTECCION

Santa Fe, 22 al 24 de octubre de 1990

Organizador:

Asociación Argentina de Corrosión (AAC)

Córdoba 1765, 1er. piso. Oficina C

2000 - Rosario

Diagramación Srta. Mónica Baldo

PREFACIO

Resultaría falso afirmar que no nos tembló el pulso a más de uno de los miembros de la Comisión Directiva de la AAC y del Comité Organizador de estas V Jornadas, cuando llegó el momento de lanzarnos de lleno a la organización de las mismas.

Esta vacilación no requiere abundancia de explicaciones para los habitantes de esta Argentina contemporánea. Para el corto lapso entre la primera circular con su llamada a presentación de trabajos y la fecha fijada para concreción de las Jornadas, octubre de 1990, las perspectivas de todo tipo resultaban inciertas: el apoyo y participación que habitualmente recibimos por parte del sector industrial aparecía seriamente condicionado por las condiciones económicas generales; los organismos académicos que, desde la inicial han venido presentando en estas reuniones sus avances y resultados, se encontraban dramáticamente limitados en sus posibilidades de desplazamiento, debido a las restricciones presupuestarias del sector público; los costos asociados a organización y funcionamiento de este tipo de encuentros no tenían un techo visible, con lo cual su presupuestación y correspondiente obtención de recursos, se asemejaba a una tarea de ciencia ficción.

Sin embargo, finalmente privó el impulso positivo. Después de todo el bautismo de fuego de estas Jornadas tuvo lugar, literalmente, el año de nuestras Malvinas. En aquel momento, y a pesar de semejantes condiciones de entorno, conseguimos iniciar un camino, si no brillantemente, al menos concreta y decorosamente. Además, nos apuntalaban los otros antecedentes de estas V JNCP: el mantenimiento, durante una década de condiciones tan variables, de la periodicidad bienal fijada; el incremento continuo de trabajos presentados a cada una de las sucesivas jornadas; el prestigio brindado por varios de los más destacados especialistas nacionales en esta temática, a través de su participación como conferencistas plenarios e invitados; el continuo aprendizaje de las reglas del juego, hasta llegar a la concreción del I Encuentro Binacional Argentino Brasileño, simultáneo con las IV JNCP; el reconocimiento ajeno hacia esta trayectoria, evidenciado a través de la designación de la AAC como organizadora del IV Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección para 1992; el auspicio y apoyo económico para anteriores emprendimientos por parte de los máximos organismos de ciencia y técnica del país (SECyT, CONICET, CIC) y, fundamentalmente, el voluntarioso aporte de expositores y participantes en todas aquellas ocasiones.

Así llegamos al momento de redactar este prefacio, cuando, como es obvio, las V Jornadas aún no han comenzado. Sin embargo, es posible predecir un resultado satisfactorio. La cantidad y calidad de trabajos recibidos superó las expectativas de mínima (y aún casi las de máxima) de los miembros del Comité Organizador. El

intercambio de experiencias y conocimientos no se limitará a la exclusiva exposición de trabajos, ya que se han previsto sesiones especiales, dentro de la filosofía iniciada en las III Jornadas, que en este caso comprenden la reactivación, con un llamado a participación amplia, del Comité de Pinturas de la AAC, y además un panel de discusión que integrará a disertantes provenientes de la industria y de los organismos de investigación y desarrollo, conjuntamente con la esperada participación de los asistentes, sobre la temática de corrosión en sistemas de aguas. Por último, los trabajos que serán presentados constituyen un enfoque abarcativo y diversificado de temas de corrosión y protección: discusiones básicas de mecanismos, planteo de distintos tipos de corrosión (inducida por microorganismos, atmosférica, en entornos particulares como hormigón o aguas, etc.), casos prácticos presentados bajo la forma de análisis de fallas y distintas alternativas de protección (recubrimientos, inhibidores, protección catódica).

Sólo resta confiar en que el resultado del esfuerzo comprometido por todos los que han participado directamente en la organización de este encuentro, a quienes la AAC extiende su sincero agradecimiento, fructifique en el afianzamiento de la integración entre los miembros de la comunidad de corrosionistas (tanto los estudiosos del tema como los afectados directamente por el problema en sus empresas), que venimos promoviendo desde los mismos orígenes de la AAC.



Gerardo D. López
Presidente AAC

INDICE

| | | |
|-----|--|----|
| 1. | Inhibición del Fe y acero por sales de amonio cuaternario aromáticas en soluciones de HCl. S.L. Granese, B.M. Rosales y J.O. Zerbino. CITEFA..... | 1 |
| 2. | Comportamiento de Zn en atmósferas poluidas por dióxido de azufre y cloruro. S.L. Granese, B.M. Rosales y A. Fernández. CITEFA..... | 3 |
| 3. | Influencia del Hongo <u>Cladosporum resinae</u> en la resistencia a la corrosión de Cu, acero AISI 316L y Ni químicamente depositado. B.M. Rosales, E.S. Ayllón, M. del C. Leiro y M.A. Estesó. CITEFA..... | 5 |
| 4. | Efecto de diferentes iones sobre la susceptibilidad al picado del Incoloy 800 en soluciones de cloruros. C. Alonso y M.G. Alvarez. Comisión Nacional de Energía Atómica..... | 7 |
| 5. | Movilidad superficial en el dealeado de aleaciones cadmio-plata. G.S. Duffó, M. Giordano y J.R. Galvele. Comisión Nacional de Energía Atómica..... | 9 |
| 6. | Corrosión bajo tensión de aleaciones Ag-Au. I.A. Maier, S.A. Fernández y J.R. Galvele. Comisión Nacional de Energía Atómica..... | 11 |
| 7. | Estudio de las fuentes de contaminación atmosférica en la industria. Juan O. Fumero. Empresa Asesores Industriales Asociados..... | 13 |
| 8. | Biofouling y corrosión de diversos aceros inoxidable en agua de mar. G.J. Brankevich, M.F.L. de Mele y H.A. Videla. DEBA e INIFTA. | 15 |
| 9. | Incidencia de los biofilms microbianos en la corrosión localizada del acero al carbono. Efecto del glutaraldehído. C.C. Gaylarde, P.S. Guiamet, S. Gómez de Saravia, A. Sautu, M.F.L. de Mele y H.A. Videla. City of London Polytechnic e INIFTA..... | 17 |
| 10. | Estudio de la interacción entre películas pasivas y biofilms en la corrosión de aleaciones de cobre-níquel en medio marino. S.G. Gómez de Saravia, M.F.L. de Mele y H.A. Videla. INIFTA..... | 19 |
| 11. | Estudio comparativo de la acción de dos contaminantes fúngicos de turbocombustibles en la corrosión localizada de acero al carbono y aleación de aluminio 2024. E.H. Reinoso, P.S. Guiamet y H.A. Videla. Fac.Cs. Veterinarias (UNLP) e INIFTA..... | 21 |
| 12. | Corrosión microbiológica y biofouling de metales y aleaciones de interés industrial. Su significado e importancia práctica. R.A. Silva y H.A. Videla. Aquatec Química S.A. e INIFTA. | 23 |
| 13. | Monitoreo del biofouling y la corrosión en el sistema de inyección de agua de un yacimiento de petróleo. R. Hitchcock, E. Echarte, D. Trujillo, M.M.S. Freitas, P.S. Guiamet, O.R. Pardini y H.A. Videla. Occidental Development Co. of Argentina e INIFTA.... | 25 |

| | | |
|-----|---|----|
| 14. | Limpieza química de intercambiadores de calor. S. Ceré, A. Steckinger, C. Manfredi, S. Rosso de Sánchez. INTEMA..... | 27 |
| 15. | Limpieza química de generadores de vapor. Experiencias prácticas con agentes orgánicos: EDTA y ácido cítrico. A. Rivas, A. Steckinger y S. Rosso de Sánchez. INTEMA..... | 29 |
| 16. | Influencia de los aniones en la disolución y pasivación de los metales de transición activos en soluciones acuosas. A.E. Bohe, E.B. Castro y J.R. Vilche. INIFTA..... | 31 |
| 17. | Aplicaciones de la espectroscopía de impedancia electroquímica en estudios de corrosión y protección de metales. L.M. Gassa, S.G. Real, E.B. Castro, A.E. Bohe, F.E. Varela y J.R. Vilche. INIFTA..... | 33 |
| 18. | Utilización de un ensayo acelerado para determinar la corrosividad de adiciones en la preparación de hormigón armado. C. Valentini y I.L. Alanis. INTI..... | 35 |
| 19. | Corrosión por picado en un intercambiador de calor de acero inoxidable. M. Pinto y N. De Cristofaro. INTI..... | 37 |
| 20. | Influencia del método de obtención sobre la performance de ánodos de sacrificio de base aluminio. D.R. Salinas, D. Ziegler, A. Sáenz López y J.B. Bessone. Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, UNS..... | 39 |
| 21. | Ensayos a escala piloto de rellenos para ánodos de sacrificio. S. García, R. Suárez Baldo y J. Bessone. Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, UNS..... | 41 |
| 22. | Pinturas antiincrustantes tipo alto espesor basadas en resinato de calcio. C.A. Giúdice y V. Rascio. CIDEPINT..... | 43 |
| 23. | Parámetros que condicionan el rendimiento de diferentes tipos de arena empleados en operaciones de arenado. J.J. Caprari, O. Slutzky, P.L.Pessi y R. E. Pavlicevich. CIDEPINT y LEMIT... | 45 |
| 24. | Influencia de algunos parámetros de formulación sobre el nivelado y el escurrimiento de pinturas para superestructura. B. del Amo y V. Rascio. CIDEPINT..... | 47 |
| 25. | Influencia de la pigmentación sobre la capacidad protectora de pinturas intermedias (selladores) con óxido de hierro micáceo. B. del Amo, A. Di Sarli y C. Gervasi. CIDEPINT..... | 49 |
| 26. | Formulación y elaboración de pinturas vinílicas pigmentadas con óxido de hierro micáceo. C.A. Giúdice y B. del Amo. CIDEPINT..... | 51 |
| 27. | Influencia de algunas variables sobre el comportamiento de pinturas ricas en cinc basadas en silicato de etilo y en ligantes epoxídicos. B. del Amo y C.A. Giúdice. CIDEPINT..... | 53 |
| 28. | Influencia de la composición del ligante sobre el comportamiento de pinturas antiincrustantes erosionables. J.C. Benítez y C.A. Giúdice. CIDEPINT..... | 55 |

| | | |
|-----|--|----|
| 29. | Dispersión del óxido cuproso en pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble. Reología y eficiencia. C.A. Giúdice y J.C. Benítez. CIDEPINT. | 57 |
| 30. | Estudio de las características de pinturas ricas en cinc aplicando técnicas electroquímicas. R.A. Armas, C.A. Gervasi y A. Di Sarli. CIDEPINT e INIFTA..... | 59 |
| 31. | Evaluación de propiedades de piezas de aluminio anodizado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. S.G. Real, C.A. Gervasi y J.R. Vilche. CIDEPINT e INIFTA. | 61 |
| 32. | Falla de soportes de tanque de combustible en vehículo automotor. J. Gaitán y G.D. López. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Santa Fe e INGAR..... | 63 |
| 33. | Análisis de falla en tubo de generador de vapor acuatubular. H. Maldonado. AGUAS Y PROCESOS. | 65 |
| 34. | Transformación de un programa base cromato a no poluente en una industria petroquímica. E. Echarte y O. Amor. AQUATEC ARGENTINA. | 67 |

INHIBICION DEL Fe Y ACERO POR SALES DE AMONIO CUATERNARIO AROMATICAS EN SOLUCIONES DE HCl

S.L.Granese, B.M. Rosales* y J.O. Zerbino**

CITEFA, Departamento de Investigaciones en Corrosión. Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Teléfono 761-0031/0131, Int. 142; Télex 26057 CITEFA AR.

Se realizaron ensayos de polarización de hierro puro y acero SAE 1008 en solución de decapado a base de ácido clorhídrico con y sin adición de sales de amonio cuaternario de compuestos heterocíclicos. Las medidas revelaron incremento de la eficiencia inhibitoria con la disponibilidad electrónica de la molécula del catión orgánico, tanto por efecto de los sistemas aromáticos como alifáticos.

Se ensayaron compuestos piridínicos (P), quinolínicos (Q) y acridínicos (A), así como n-alkil derivados de diversa longitud de cadena, encontrándose la mayor interacción con los sustratos metálicos para el derivado de la acridina de la máxima longitud de cadena hidrocarbonada y la mínima para el piridínico sin cadena.

Mediante técnicas de análisis de superficie (XPS) se pudo apreciar el efecto bloqueante que estos compuestos ejercen sobre la superficie metálica y la distribución de los elementos que forman las capas adsorbidas con sus respectivos espesores. En solución se realizaron estudios elipsométricos preliminares que resultaron compatibles con los obtenidos mediante esta técnica "ex-situ".

Se realizaron espectros de impedancia, determinándose tres lazos capacitivos, lo que implicaría la existencia de dos posibles intermediarios adsorbidos.

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

** Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC, INIFTA. C.C. 16, Suc. 4 (1900) La Plata, Buenos Aires.

COMPORTAMIENTO DE Zn EN ATMOSFERAS POLUIDAS POR DIOXIDO DE AZUFRE Y CLORUROS

S.L. Granese, B.M. Rosales* y A. Fernández.

CITEFA, Departamento de Investigaciones en Corrosión, Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Teléfono 761-0031/0131, Int. 142; Télex 26057 CITEFA AR.

El propósito de este trabajo fue evaluar las características protectoras de las películas de productos de corrosión formadas sobre Zn puro en diferentes atmósferas naturales y simuladas en laboratorio. Las naturales seleccionadas para esta presentación fueron dos ambientes subtropicales, uno urbano y uno marino, llevándose a cabo ensayos de larga duración.

Se realizó la caracterización de los diferentes productos de corrosión formados empleando técnicas electroquímicas, analíticas y microscopía electrónica de barrido.

Mediante las primeras, polarización y decaimiento de potencial, se determinaron diferentes poderes pasivantes de los productos formados en presencia de distintos poluentes.

Las técnicas de análisis de superficie aplicadas, XPS y EDAX, así como las espectroscopías de difracción de rayos X y de emisión, XRD y XES, sobre el polvillo retirado de las muestras expuestas en las diferentes condiciones ambientales, permitieron proponer las hipótesis con que se justificaron las diferentes velocidades de corrosión medidas en los ambientes para exposición ensayados durante diversos períodos.

Mediante fluorescencia de rayos X y por vía húmeda se determinaron los contenidos en cloruro y sulfato en los productos de corrosión, que permitieron proponer un análisis no realizado hasta el presente del efecto de los poluentes sólidos en el poder protector de los productos formados en ambientes naturales.

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

INFLUENCIA DEL HONGO CLADOSPORIUM RESINÆ EN LA RESISTENCIA A LA CORROSION DE Cu, ACERO AISI 316L y Ni QUIMICAMENTE DEPOSITADO

Blanca M. Rosales*, Eduardo S. Ayllón, María del C. Leiro y Miguel A. Estesó.**

CITEFA, Departamento de Investigaciones en Corrosión. Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Teléfono 761-0031/0131, Int. 142; Télex 26057 CITEFA AR.

Para analizar el efecto del metabolismo del hongo *Cladosporium resinæ* sobre la resistencia a la corrosión de tres superficies metálicas distintas se utilizaron dos tipos de cultivos, uno líquido y uno sólido.

Se realizaron curvas de polarización en solución Bushnell Haas 1:10 determinándose que por sustancias producidas o consumidas del cultivo en "batch," éste se tornaba pasivante sobre Cu, agresivo sobre acero AISI 316L y poco pasivante sobre Ni químicamente depositado sobre un acero de bajo carbono.

Del análisis por microscopía electrónica de barrido de las superficies metálicas luego de haberse realizado sobre ellas un cultivo en extracto de malta agarizada, se encontró una buena concordancia con los resultados electroquímicos.

* Miembro de la Carrera del Investigador del CONICET.

** Dirección: Departamento de Química-Física - Universidad de La Laguna, Tenerife, España.

EFECTO DE DIFERENTES IONES SOBRE LA SUSCEPTIBILIDAD AL PICADO DEL INCOLOY 800 EN SOLUCIONES DE CLORUROS

C. Alonso y M.G. Alvarez.

Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia de Desarrollo, Departamento Ciencia de Materiales. Av. del Libertador General San Martín 8250, (1429) Buenos Aires.

Se utilizó el trazado de curvas de polarización anódicas potenciocinéticas y de curvas densidad de corriente vs. tiempo a potencial constante para determinar el comportamiento anódico y la ruptura de la pasividad del Incoloy 800 en soluciones acuosas de bicarbonato, fosfato y en soluciones mezcla de cloruro-bicarbonato y cloruro-fosfato. El material estudiado fue Incoloy 800 de grado nuclear, efectuándose ensayos en los siguientes electrolitos: NaHCO_3 0,1M, NaH_2PO_4 0,6M + Na_2HPO_4 0,4M y NaCl 0,1M con el agregado de concentraciones variables de ion fosfato o ion bicarbonato. Las experiencias se realizaron a 60°C , en soluciones deaireadas con nitrógeno purificado.

Los resultados obtenidos mostraron que, a concentración de cloruro y temperatura constantes, la presencia de ion bicarbonato o de ion fosfato produce un corrimiento del potencial de picado del Incoloy 800 hacia valores más altos. Comparando los valores del potencial de picado obtenidos en las distintas soluciones ensayadas se comprobó que el efecto más marcado corresponde al ion fosfato.

Respecto a la morfología del ataque, en las probetas expuestas a potenciales superiores al de picado en soluciones mezcla de cloruro-bicarbonato, se observó la presencia de picaduras de contorno irregular en el interior de las cuales la disolución tiene características cristalográficas. En las soluciones mezcla de cloruro-fosfato, el aumento en el valor del potencial de picado es acompañado por variaciones en la morfología del ataque, observándose la formación de picaduras de contorno redondeado con el fondo cubierto por productos de corrosión. Finalmente, en solución de bicarbonato de sodio y fosfato de sodio no se observó ataque localizado ni corrosión generalizada significativa al finalizar la polarización anódica.

MOVILIDAD SUPERFICIAL EN EL DEALEADO DE ALEACIONES CADMIO-PLATA

Gustavo S. Duffó, Mabel Giordano y José R. Galvele

Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia de Desarrollo, Departamento Ciencia de Materiales. Av. del Libertador General San Martín 8250, (1429) Buenos Aires.

Diferentes mecanismos han sido propuestos para explicar el dealeado de aleaciones binarias. Marshakov et al. [1] adoptaron el modelo de disolución-redeposición para explicar la depleción de zinc en α -latones; sin embargo, Gardiazábal y Galvele [2] no encontraron evidencias de este mecanismo durante el dealeado de aleaciones Cd-Mg. Según Gerischer y colaboradores [3,4], el mecanismo actuante es la difusión superficial del metal más noble y Pickering et al. [5] postulan difusión en volumen. Finalmente, Pryor [6] y Rambert [7] sugieren que los cambios superficiales son debidos a reacomodamientos atómicos de corto alcance.

De acuerdo con Delamare y Rhead [8], la movilidad superficial de un metal o aleación está fuertemente afectada por la presencia de contaminantes superficiales y postulan que el coeficiente de difusión superficial depende del punto de fusión del compuesto superficial; cuanto menor sea la temperatura de fusión, mayor será el coeficiente de difusión. Si durante el proceso de dealeado, el paso controlante fuera la movilidad superficial, debería esperarse que las velocidades de dealeado medidas experimentalmente sean función del punto de fusión del compuesto superficial formado en cada medio.

En el presente trabajo se estudió la velocidad de dealeado de aleaciones Ag-30Cd y Ag20Cd en soluciones de KCl, KBr y KI 1M a potencial controlado. La elección de dichos sistemas obedece al hecho que los puntos de fusión de los compuestos formados son bajos (AgCl 455°C, AgBr 432°C y AgI 558°C); estos compuestos son insolubles por lo que su presencia puede ser confirmada por análisis "ex situ" de la superficie y finalmente los potenciales standard (E°) de formación de dichos compuestos son conocidos y su presencia puede ser controlada mediante la adecuada selección del potencial de trabajo.

Los resultados obtenidos muestran que la velocidad de dealeado es lineal con el coeficiente de difusión superficial calculado a partir de la ecuación propuesta por Delamare y Rhead [8], y que dicha velocidad es mayor si durante el proceso electroquímico las probetas son tensionadas en tracción. Esta última observación es similar a la informada por Polan et al. [9] en α -latones.

Las conclusiones del presente trabajo son que el paso controlante en el proceso de dealeado de aleaciones Ag-Cd es la movilidad superficial del metal más noble. Tal como fue informado previamente [10], cuando la movilidad superficial es atribuida al metal menos noble predomina la corrosión bajo tensión, mientras que cuando dicha movilidad es debida al metal más noble, el dealeado transcurre más rápidamente, por lo que se infiere que dichos procesos no son consecutivos como sugieren algunos autores [11], sino competitivos.

REFERENCIAS

- [1] A.V. Polunin, A.P. Pchel'nikov, V.V. Losev and I.K. Marshakov, **Electrochimica Acta**, **27**, 467 (1982).
- [2] J.I. Gardiazábal and J.R. Galvele, **J. Electrochem. Soc.**, **127**, 255 and 259 (1980).
- [3] H. Gerischer and H. Rieckert, **Z. Metallkunde**, **46**, 681 (1955).
- [4] R.P. Tischer and H. Gerischer, **Z. Electrochemie**, **62**, 50 (1955).
- [5] H.W. Pickering and C. Wagner, **J. Electrochem. Soc.**, **114**, 698 (1967).
- [6] M.J. Pryor and J.C. Fister, **J. Electrochem. Soc.**, **131**, 1230 (1984).

- [7] S. Rambert and D. Landolt, **Electrochimica Acta**, **31**, 1421 (1986).
- [8] F. Delamare and G.E. Rhead, **Suf. Sci.**, **28**, 267 (1971).
- [9] N.W. Polan, J.M. Popplewell and M.J. Pryor, **J. Electrochem. Soc.**, **126**, 1299 (1979).
- [10] G.S. Duffo and J.R. Galvele, **Corros. Sci.**, **30**, 249 (1990).
- [11] K. Sieradzki and R.C. Newman, **Phil. Mag.**, **51**, 95 (1985).

CORROSION BAJO TENSION DE ALEACIONES Ag-Au

I. A. Maier, S. A. Fernández, J.R. Galvele.

Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia de Desarrollo, Departamento Ciencia de Materiales. Av. del Libertador General San Martín 8250, (1429) Buenos Aires.

De acuerdo al mecanismo de corrosión bajo tensión basado en la movilidad superficial [1], la propagación de fisuras en un metal o aleación tensionados se debe a la captura de vacancias en la punta de la fisura. El paso controlante del proceso es la movilidad de vacancias o adátomos sobre la superficie de la fisura. El papel del medio es el de modificar la autodifusión superficial del metal o aleación, ya que si sobre la superficie se forman compuestos de bajo punto de fusión, éstos poseen alta movilidad superficial y pueden inducir la fisuración.

Para verificar el mecanismo propuesto se decidió trabajar con aleaciones de plata, ya que este metal forma gran número de compuestos de bajo punto de fusión. En el presente trabajo se eligió como aleante al oro porque no forma hidruros y por lo tanto no puede atribuirse la fisuración de la aleación a fragilización por hidrógeno.

Se ensayaron alambres de 0,075 cm de diámetro, de aleación Ag-15Au y Ag-25Au (% at). Se trazaron las curvas de polarización anódica de Ag-15Au en soluciones 1M Na₂SO₄ y 1M KI y de Ag-25Au en soluciones 1M Na₂SO₄ y 1M KCl. En las Figuras 1 y 2 se representan los resultados obtenidos.

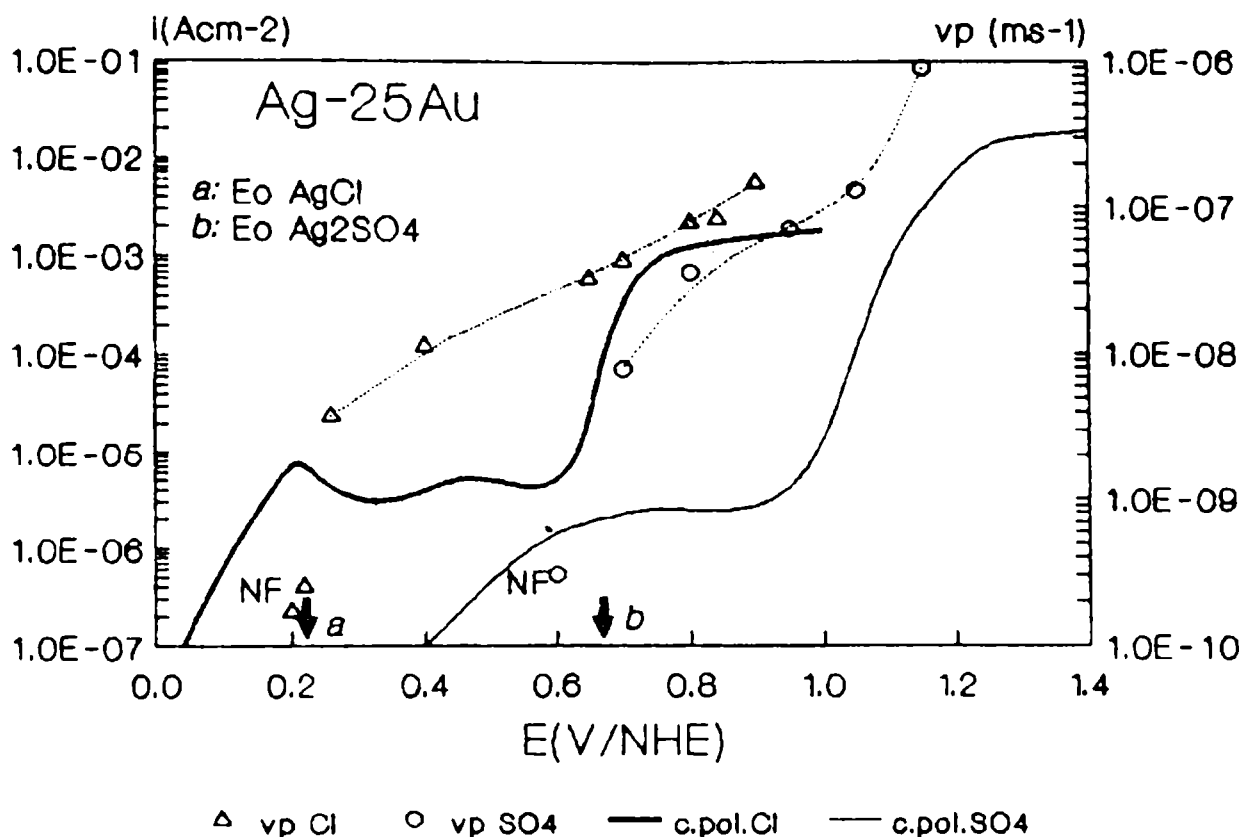


Figura 1.

Asimismo se efectuaron ensayos de tracción, a potencial constante, utilizando una velocidad de deformación inicial de $2,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Al finalizar las experiencias los alambres fueron examinados en un microscopio electrónico de barrido y luego montados y seccionados metalográficamente para ser observados en corte. Los valores de las velocidades de fisuración v_p , para ambas aleaciones, están representadas también en las Figuras 1 y 2. Como se observa en la Figura 1, no se encontró fisuración de los alambres de Ag-25Au traccionados a potenciales inferiores a los potenciales de equilibrio de formación de AgCl y de Ag₂SO₄. Tal como lo predice el mecanismo de corrosión bajo tensión basado en la movilidad superficial, es necesario que se forme un compuesto de bajo punto de fusión en el fondo de la fisura incipiente para que ésta

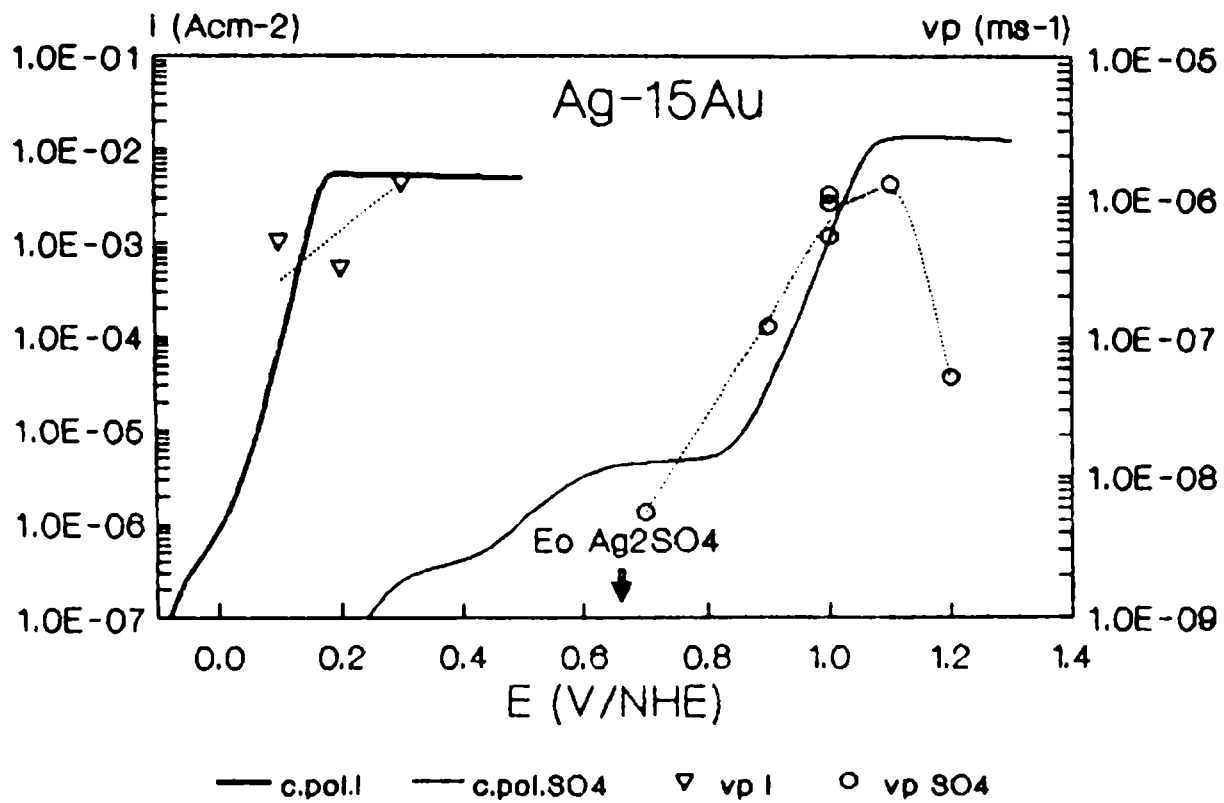


Figura 2.

se propague. La velocidad de formación de la sal aumenta con el sobrepotencial positivo respecto al potencial de equilibrio E_o , y esto favorecerá la fisuración. En efecto, las Figuras 1 y 2 muestran que v_p aumenta con el potencial aplicado en todos los casos estudiados. Sin embargo, si el sobrepotencial es muy alto, la disolución generalizada es muy intensa y este tipo de ataque compite con la corrosión bajo tensión produciendo una disminución de v_p (ver Figura 2).

REFERENCIAS

- [1] J.R. Galvele. *Corros.Sci.*, vol. 27, p.1 (1987).

ESTUDIO DE LAS FUENTES DE CONTAMINACION ATMOSFERICA EN LA INDUSTRIA

Juan O. Fumero

Asesores Industriales Asociados O.V. Andrade 743. 2000 Rosario. TE (041) 830816.

Se revisa la clasificación de los ambientes conforme a su agresividad.

Se consideran las fuentes de contaminación atmosférica en la industria, fundamentalmente chimeneas y torres de enfriamiento.

Se efectúan consideraciones sobre la contaminación atmosférica por SO₂ proveniente de la combustión y aplicación de la ecuación de Bosanquet y Pearson.

Se estudia la contaminación atmosférica originada por las torres de enfriamiento y la extensión del uso de la ecuación de Bosanquet y Pearson.

Se presentan resultados obtenidos en casos específicos.

BIOFOULING Y CORROSION DE DIVERSOS ACEROS INOXIDABLES EN AGUA DE MAR

G.J. Brankevich (DEBA, Dirección de Energía de la Prov. de Buenos Aires), M.F.L. de Mele y H.A. Videla.

INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Sección Bioelectroquímica. Sucursal 4, C.C. 16, (1900). La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 33204/37396. Télex BULAP AR 31151/CESLA AR 31216. FAX: 021-30907/021-255004.

En los últimos años la necesidad de aumentar la oferta de energía eléctrica y de optimizar la actualmente existente, ha llevado a la Dirección de Energía de la Provincia de Buenos Aires a incorporar al parque térmico nacional la central eléctrica de Bahía Blanca y mejorar el rendimiento de las centrales en operación (Mar del Plata y Necochea). En todas ellas, por tratarse de plantas ubicadas sobre el litoral marítimo, se utiliza agua de mar como refrigerante. Uno de los factores que más perjudica el buen rendimiento de una planta energética, tanto directa como indirectamente, es la baja performance de los sistemas de refrigeración. El biofouling, y una de sus consecuencias directas, la corrosión microbiológica de las tuberías de los intercambiadores, constituye un serio problema a controlar en las centrales costeras.

El biofouling sobre las superficies metálicas expuestas al agua de mar está en gran parte condicionado por la naturaleza del sustrato y por la época del año en que se realiza la exposición. El objetivo de este trabajo es estudiar las características del biofouling formado sobre aceros inoxidable del tipo AISI 430, 304L y 316T y su relación con la corrosión de esos metales luego de varias semanas de exposición al agua de mar, en distintas épocas del año. Se realizaron medidas de potencial de circuito abierto "in situ" en el canal de acceso del agua de mar a la central térmica de Mar del Plata y curvas de polarización potenciodinámicas "ex-situ", así como observaciones de microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB) de las superficies expuestas, antes y después de la remoción de los depósitos biológicos e inorgánicos. Estas observaciones fueron complementadas con análisis superficial por energía de dispersión de rayos X (EDAX).

A través de la comparación de medidas de potencial de corrosión realizadas "in situ" con otras obtenidas usando agua de mar filtrada por membrana semipermeable de 0,2 μm , pudo establecerse que la adherencia del material biológico provoca un ennoblecimiento del potencial promedio, existiendo marcadas fluctuaciones en el registro asociables al proceso de picado de las muestras. Observaciones obtenidas por MEB mostraron la existencia de pequeñas ampollas sobre la superficie de los aceros, que al desprenderse daban lugar a micropits.

La estructura del biofouling varía de acuerdo al período del año en el cual se realizaron las exposiciones, detectándose por MEB bacterias, microalgas y protozoos. Dentro de estos últimos, los ciliados pedunculados del género *Zoothamnium* fueron los predominantes. El desprendimiento del pedúnculo de estos organismos puede ocasionar el arrastre de la capa pasiva del acero con el consecuente incremento de la corrosión localizada por aireación diferencial. En general los aceros inoxidable, como superficies relativamente exentas de productos de corrosión, en los primeros instantes de exposición al agua de mar, son fácilmente colonizados por microorganismos. La formación del biofouling facilita la iniciación del ataque localizado por picado por dos mecanismos principales: efectos de aireación diferencial debidos a una distribución no uniforme del biofouling sobre la superficie metálica y por la alteración de la difusión de oxígeno en la interfase metal/solución. La presencia de sulfuros, debido a la polución del agua proveniente del puerto, juega un papel relevante al facilitar la iniciación del ataque localizado por picado, a través de la alteración de la composición de las películas pasivas que cubren el metal.

INCIDENCIA DE LOS BIOFILMS MICROBIANOS EN LA CORROSION LOCALIZADA DEL ACERO AL CARBONO. EFECTO DEL GLUTARALDEHIDO.

C.C. Gaylarde (City of London Polytechnic, Gran Bretaña), P.S. Guimet, S. Gómez de Saravia, A. Sautu, M.F.L. de Mele y H.A. Videla.

INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Sección Bioelectroquímica. Sucursal 4, C.C. 16, (1900). La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 33204/37396. Télex BULAP AR 31151/CESLA AR 31216. FAX: 021-30907 /021-255004.

Los procesos de adherencia microbiana conducen a la formación de biofilms sobre las superficies metálicas que resultan en un notable incremento de la corrosión localizada del metal base, principalmente a través de la acción de consorcios microbianos estructurados en el espesor del biofilm. Este último está formado no sólo por células microbianas sino también por material polimérico extracelular (MPE), material particulado de naturaleza diversa y principalmente agua, que constituye más del 80% de la composición del biofilm.

La interacción entre los depósitos biológicos y las películas pasivas inorgánicas provenientes del proceso de corrosión condicionan el comportamiento electroquímico del metal base. Para lograr una adecuada prevención y control de estos procesos se emplean diversos biocidas orientados a combatir la población sésil microbiana que constituye los biofilms. En los últimos años uno de estos biocidas, el glutaraldehído, ha sido utilizado con buen resultado para el control de los biofilms microbianos en diversos tipos de actividades industriales, como la industria extractiva del petróleo, torres de enfriamiento, etc.

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto del glutaraldehído sobre biofilms microbianos en superficies de acero al carbono a través de ensayos de laboratorio. Las dos cepas de microorganismos utilizados han sido aisladas de emulsiones de corte empleadas para el maquinado de metales, donde son contaminantes habituales: *Pseudomonas fluorescens* y *Desulfovibrio vulgaris*. Para observar el efecto de los biofilms se exponen varias muestras de acero al carbono durante diversos períodos (1 a 10 días) a cultivos puros de cada uno de los microorganismos señalados o a cultivos mixtos de ambos.

La relación entre los biofilms microbianos y el ataque localizado es evaluado mediante ensayos de polarización potenciostáticos a través de la determinación de potenciales de picado (E_p) y de repasivación (E_r) y medidas de potencial de circuito abierto en función del tiempo. La observación del biofilm y del ataque al metal base se efectuó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) antes y después de la remoción del biofilm, respectivamente. El impacto del glutaraldehído se evalúa a través del efecto de diversas concentraciones de biocida (50, 100, 200 y 500 ppm) sobre el biofilm mediante conteos de la población sésil viable, luego de efectuado el desprendimiento de la misma mediante técnicas específicas y por observación a través de MEB. También se estudia el efecto del glutaraldehído sobre el comportamiento electroquímico del acero al carbono.

Los resultados del presente trabajo muestran que ambas cepas de microorganismos son capaces de adherir a la superficie formando biofilms microbianos en sólo 5 horas de exposición de las muestras, facilitando la ruptura de la pasividad y demorando la repasivación metálica. Esta acción se logra principalmente a través de la interferencia de los biofilms en la formación de películas pasivas protectoras, como puede observarse por MEB. Los potenciales de circuito abierto y condiciones redox favorables producidas por el desarrollo microbiano favorecen el inicio del ataque por picado en áreas localizadas debajo del biofilm.

ESTUDIO DE LA INTERACCION ENTRE PELICULAS PASIVAS Y BIOFILMS EN LA CORROSION DE ALEACIONES DE COBRE-NIQUEL EN MEDIO MARINO.

S.G. Gómez de Saravia, M.F.L. de Mele y H.A. Videla.

INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Sección Bioelectroquímica. Sucursal 4, C.C. 16, (1900). La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 33204/37396. Télex BULAP AR 31151/CESLA AR 31216. FAX: 021-30907/021-255004.

La formación de biofilms microbianos en los tubos de intercambiadores de calor de las centrales termoeléctricas costeras y de otras instalaciones industriales que emplean agua de mar como líquido refrigerante causa serios problemas relacionados con un aumento de la resistencia al flujo, a la disminución en la transferencia calórica y a un aumento de la corrosión localizada de origen biológico. El ataque por picado de los tubos es una de las causas más frecuentes de las fallas presentadas por los sistemas intercambiadores alimentados por agua de mar en presencia de depósitos biológicos.

En el presente trabajo se efectúa un estudio comparativo del efecto de los biofilms microbianos sobre la corrosión de las aleaciones de cobre-níquel expuestas "in situ" al agua de mar y a cultivos puros de un vibrio marino (*Vibrio alginolyticus*) o cultivos mixtos de este último con *Desulfovibrio vulgaris* en ensayos de laboratorio.

Para simular el grado de polución del agua de mar natural, se adicionó a las soluciones cloruradas artificiales empleadas en el laboratorio, una concentración similar de sulfuro. Los ensayos electroquímicos para el seguimiento de la corrosión consisten en medidas del potencial de circuito abierto "in situ", medidas potenciodinámicas de polarización "ex-situ" en agua de mar filtrada por membrana semipermeable (0,2 μm), agua de mar artificial y medio de Postgate C modificado. Las observaciones del biofilm y del ataque localizado al metal base se efectúan por microscopía electrónica de barrido (MEB) complementado en algunos casos por análisis superficial por energía de dispersión de rayos X (EDAX).

A través de los resultados obtenidos puede apreciarse un marcado efecto de los biofilms microbianos sobre el comportamiento electroquímico de las aleaciones de cobre-níquel tanto en agua de mar natural como en medios artificiales de laboratorio. Este efecto se manifiesta a través de una activa interacción de los biofilms y los productos metabólicos de los organismos con las películas pasivas de naturaleza inorgánica. Se puede constatar un marcado sinergismo de los iones cloruro y sulfuro sobre la ruptura de la pasividad de las muestras. Esta acción se desarrolla a través de una interferencia del sulfuro biogénico en la formación de la película de óxido cuproso pasivante sobre la aleación.

Las características estructurales de las películas pasivas pueden ser modificadas por la mezcla con el material polimérico extracelular (MPE) constituyente del biofilm, formando estructuras estratificadas de productos de corrosión, MPE y células microbianas. En estas condiciones el desprendimiento de las películas superficiales de los depósitos se ve facilitada por efectos mecánicos derivados del flujo líquido. La presencia de protozoos ciliados pedunculados, predominantes en la composición del biofouling de las experiencias "in situ", facilita estos procesos de desprendimiento en las zonas de fijación de los pedúnculos, facilitando la corrosión localizada por aireación diferencial.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACCION DE DOS CONTAMINANTES FUNGICOS DE TURBOCOMBUSTIBLES EN LA CORROSION LOCALIZADA DE ACERO AL CARBONO Y ALEACION DE ALUMINIO 2024.

E.H. Reinoso (Cátedra de Micología, Fac. Cs. Veterinarias), P.S. Guiamet y H.A. Videla.

INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Sección Bioelectroquímica. Sucursal 4, C.C. 16, (1900) La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 33204/37396. Télex BULAP AR 31151/CESLA AR 31216. FAX: 021-30907/021-255004.

En diversos aislamientos efectuados en sistemas de distribución y almacenamiento de turbocombustibles de aviación se ha encontrado, además del contaminante fúngico más frecuente de estos sistemas, el *Hormoconis resinæ* (*H.resinæ*), otros hongos capaces de crecer a expensas de las cadenas hidrocarbonadas del combustible JP1. Entre estos contaminantes, puede mencionarse al género *Trichosporon sp.*, del cual no existen referencias en la literatura sobre su acción en la corrosión microbiológica de los metales y aleaciones más comúnmente usados en la construcción de tanques de almacenamiento (acero al carbono y aleación de aluminio 2024).

El propósito del presente trabajo es comparar la acción corrosiva del *H. resinæ*, sobre cuyo conocimiento existe una larga experiencia en nuestro grupo de investigación, con la acción que podría desarrollar el *Trichosporon sp.* sobre los sustratos metálicos antes mencionados. Para ello se utilizan técnicas electroquímicas de polarización en la evaluación de la corrosión localizada, técnicas micológicas específicas de cultivo y medidas de la evolución del potencial redox para el seguimiento del crecimiento fúngico, observaciones por microscopía de barrido de electrones (MEB) para el estudio de los procesos de adherencia al sustrato y evaluación de la morfología e intensidad del ataque corrosivo y finalmente análisis por cromatografía gaseosa del combustible para evaluar la capacidad degradativa del *Trichosporon sp.* sobre las cadenas hidrocarbonadas del combustible JP1.

Los resultados obtenidos revelan que el *Trichosporon sp.* es capaz de crecer a expensas del combustible como única fuente de carbono, mostrando características de crecimiento similares al *H. resinæ*. El efecto sobre la corrosión de los sustratos ensayados revela no obstante ser algo menor que el debido al *H. resinæ* en condiciones experimentales similares, a pesar de mostrar una idéntica capacidad de adherencia a las superficies metálicas estudiadas en el presente trabajo.

Los mecanismos de corrosión microbiológica debidos al *Trichosporon sp.* son en todo coincidentes con los formulados para el *H. resinæ* en nuestras publicaciones más recientes. Estos mecanismos transcurren principalmente a través de varios efectos sinérgicos: a) consumo de inhibidores de corrosión presentes en el medio (nitratos), b) disminución del pH en zonas localizadas, acompañado por un aumento del potencial redox del medio y c) modificaciones drásticas en la composición del medio en zonas restringidas correspondientes a los puntos de fijación del micelio al sustrato metálico.

CORROSION MICROBIOLOGICA Y BIOFOULING DE METALES Y ALEACIONES DE INTERES INDUSTRIAL. SU SIGNIFICADO E IMPORTANCIA PRACTICA

R.A. Silva (Aquatec Química S.A., Sao Paulo, Brasil) y H.A. Videla.

INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Sección Bioelectroquímica. Sucursal 4, C.C. 16, (1900). La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 33204/37396. Télex BULAP AR 31151/CESLA AR 31216. FAX: 021-30907/021-255004.

Todas las superficies metálicas en contacto con aguas naturales o industriales interaccionan con el medio a través de dos tipos de procesos (biológicos e inorgánicos), que ocurren simultáneamente después de la inmersión del metal en el líquido y que modifican marcadamente las características de la interfase metal/solución. La secuencia de procesos biológicos conduce a la formación de depósitos denominados genéricamente como biofouling, constituidos por células microbianas, material polimérico extracelular (MPE), material particulado de naturaleza diversa y un porcentaje de agua mayor del 80 %. Estos depósitos crean así una barrera difusional al intercambio de elementos entre el metal y la solución. Los cambios inorgánicos corresponden a otra secuencia de procesos relacionados al fenómeno de disolución metálica (corrosión) y a la formación de productos inorgánicos sobre la superficie metálica (pasivación). Como el biofouling y la corrosión ocurren en forma simultánea, el futuro comportamiento pasivo o activo de un metal en el medio líquido dependerá en gran parte de la interacción entre los biofilms microbianos y las películas pasivas formadas en la interfase metal/solución.

El presente trabajo presenta evidencia práctica de la influencia del biofouling sobre la corrosión de acero inoxidable, acero al carbono y aleaciones de cobre-níquel utilizados en equipamientos industriales y marino. El estudio del biofouling se realiza por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), ocasionalmente complementado con conteos de la población microbiana (sésil y planctónica). El estudio del comportamiento electroquímico del metal base es realizado a través de técnicas de polarización potenciodinámicas en el laboratorio y medidas de potencial de circuito abierto en campo y en laboratorio. La morfología e intensidad del ataque se estudia a través de MEB y el análisis de los productos de corrosión por técnicas de dispersión de energía de rayos X (EDAX).

El acero inoxidable, a pesar de su mayor resistencia a la corrosión uniforme, presenta una tendencia al ataque localizado debido a la abundante formación de depósitos biológicos que favorecen la iniciación del picado.

El acero al carbono presenta una compleja interacción entre los biofilms y los productos de corrosión. La reducción metabólica de las películas inorgánicas pasivantes causa su disolución en el medio exponiendo al metal a la acción corrosiva de especies agresivas como los sulfuros producidos por bacterias sulfato-reductoras.

Las aleaciones de cobre-níquel, a pesar de su reconocida acción tóxica sobre los organismos, son colonizadas luego de períodos de exposición prolongados. La interacción entre las películas pasivas iniciales y el biofouling depositado sobre las mismas conducen a la corrosión localizada por efectos de aireación diferencial.

A pesar de la distinta naturaleza de los metales y aleaciones utilizados, en todos los casos los procesos de corrosión microbiana y biofouling causan un marcado incremento del ataque al metal base.

MONITOREO DEL BIOFOULING Y LA CORROSION EN EL SISTEMA DE INYECCION DE AGUA DE UN YACIMIENTO DE PETROLEO

R. Hitchcock (Occidental Development Co. of Argentina), E. Echarte, D. Trujillo, M.M.S. Freitas (Aquatec Química S.A.), P.S. Guiamet, O.R. Pardini y H.A. Videla.

INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Sección Bioelectroquímica. Sucursal 4, C.C. 16, (1900). La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 33204/37396. Télex BULAP AR 31151/CESLA AR 31216. FAX: 021-30907/021-255004.

La interacción entre el biofouling y la corrosión de los materiales en contacto con aguas de alto contenido salino, como las utilizadas en la recuperación secundaria del petróleo, es uno de los aspectos más importantes para entender el papel relevante de la corrosión microbiológica en la industria extractiva tanto en tierra como fuera de costa.

En el presente trabajo se utiliza un enfoque actualizado para el seguimiento de los depósitos biológicos y la corrosión basado en un sistema muestreador multi-propósito para el monitoreo de ambos procesos en un yacimiento de la provincia de Mendoza, Argentina.

El esquema empleado se basa en ensayos de campo de seguimiento de la corrosión (pérdida de peso y resistencia lineal de polarización) y de la población microbiana (conteos de distintos tipos de microorganismos sésiles y planctónicos).

El estudio de los biofilms microbianos, de los productos de corrosión y del ataque al metal base se realiza "ex-situ" a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) complementada con análisis superficial por dispersión de energía de rayos X (EDAX). Ocasionalmente se realizan medidas de potencial de circuito abierto y potencial redox en campo y en el laboratorio, complementadas en este último caso por medidas de polarización potenciodinámica, para evaluar potenciales de picado y repasivación.

Mediante este esquema de trabajo se monitorea el biofouling y la corrosión de muestras de acero al carbono, utilizándose acero inoxidable para el estudio comparativo de los biofilms. Se realizan diversos tratamientos con biocidas selectivos y se evalúan sus efectos sobre el biofouling y la corrosión. La comparación entre los resultados de campo y laboratorio muestra un marcado efecto de los procesos biológicos en el incremento del ataque localizado por picado del acero al carbono.

LIMPIEZA QUIMICA DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

Silvia Ceré, Andrés Steckinger, Carlos Manfredi, Susana Rosso de Sánchez

División Corrosión, INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata. Av. Juan B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata.

Se presentan resultados de disolución química de depósitos en intercambiadores de calor de aleaciones de cobre que operan con agua de mar. Se utilizaron cuproníqueles y latones.

Se seleccionaron dos soluciones limpiantes: 1) ácido clorhídrico 0,5M, 2) EDTA 0,1M. Se ensayaron diferentes inhibidores entre los que figuran algunos preparados en el laboratorio a partir de sustancias naturales abundantes en nuestro país.

Para la evaluación de la capacidad inhibidora de las sustancias estudiadas se utilizaron técnicas electroquímicas y de pérdida de peso.

LIMPIEZA QUIMICA DE GENERADORES DE VAPOR. EXPERIENCIAS PRACTICAS CON AGENTES ORGANICOS: EDTA Y ACIDO CITRICO

A. Rivas, A. Steckinger y S. Rosso de Sánchez.

División Corrosión, INTEMA, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata. Av. Juan B. Justo 4302, (7600) Mar del Plata.

Para realizar el lavado químico de los tubos hervidores de las calderas de centrales térmicas se utilizan básicamente dos tipos de soluciones: en base de ácidos inorgánicos u orgánicos (algunos de ellos con características quelantes).

La selección de la mejor solución limpiante dependerá de las características existentes en cada caso particular. Se deberá evaluar, entre otros aspectos, la agresividad de la solución hacia el metal base, la capacidad de disolución del óxido presente, el valor óptimo de concentración del agente pasivante.

Además es muy importante poner a punto técnicas analíticas y electroquímicas para realizar el seguimiento del proceso de lavado en planta, a lo largo de sus distintas etapas.

El presente trabajo describe las tareas realizadas por la División Corrosión sobre el tema, en las calderas de las centrales térmicas de la Dirección de la Energía de la Provincia de Buenos Aires (DEBA). Se detalla el estudio realizado para la selección de la solución limpiante para cada generador (EDTA o cítrico), en base a estudios previamente hechos sobre las características de los óxidos existentes.

Asimismo se muestran los resultados obtenidos en planta, durante el lavado de dos calderas.

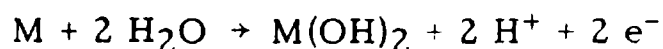
INFLUENCIA DE LOS ANIONES EN LA DISOLUCION Y PASIVACION DE LOS METALES DE TRANSICION ACTIVOS EN SOLUCIONES ACUOSAS

A.E. Bohe, E.B. Castro y J.R. Vilche

INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Sucursal 4, C.C. 16, (1900), La Plata, Argentina.

En el presente trabajo se analiza el comportamiento de electrodos de Fe y Ni de alta pureza en soluciones con diferentes aniones a distintos pH y concentraciones, en la región de potencial correspondiente a la disolución activa y prepasivación, empleando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), voltametría, técnicas galvanostáticas y potencioestáticas y disco anillo.

Los voltamperogramas de Fe y Ni en soluciones de carbonato y bicarbonato muestran en esta zona dos picos anódicos, el primero prácticamente independiente de ω ; la evaluación de sus parámetros cinéticos permite asociarlo con la reacción global:



Los resultados de Fe con disco anillo y las cargas de reducción de Ni revelan que la formación de $M(OH)_2$ compite con la especie soluble $M(II)$. Resultados similares se obtuvieron en soluciones de borato a igual pH.

La EIE permitió calcular los valores de las constantes formales de reacción y los coeficientes de transferencia de cada etapa de la disolución activa de Fe en condiciones de estado estacionario en soluciones de carbonato/bicarbonato.

El segundo pico más anódico presenta dependencia con $\omega^{1/2}$ y con la concentración de los aniones bicarbonato y fosfato, indicando la difusión de especies solubles, que en el caso de Fe se pudieron captar en el anillo de Au, mientras que en soluciones de boratos no presenta dependencia con la condición hidrodinámica ni con la concentración de los aniones.

APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA EN ESTUDIOS DE CORROSION Y PROTECCION DE METALES

L. M. Gassa, S.G. Real, E.B. Castro, A.E. Bohe, F.E. Varela y J.R. Vilche.

INIFTA, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Sucursal 4, C.C. 16, (1900). La Plata, Argentina.

El uso de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) como uno de los métodos de análisis dinámico de sistemas se ha incrementado considerablemente en el curso de los últimos años para estudiar los procesos de corrosión, pasivación e inhibición de la disolución metálica en diferentes medios agresivos. A diferencia de otras técnicas de estado no estacionario, en EIE se emplean perturbaciones de pequeña amplitud para mantener las condiciones de linealidad de las funciones características que gobiernan el sistema, manteniéndose al término de la excitación el estado estacionario inicial. Analizando la respuesta de frecuencias se obtiene la función de transferencia basada en un modelo físico apropiado.

En el presente trabajo, mediante la aplicación de la técnica de EIE en el entorno de frecuencias 10^{-3} y 10^5 Hz, se analizan los siguientes sistemas:

1. Películas pasivantes formadas sobre hierro a distintos potenciales, en soluciones levemente alcalinas de carbonato-bicarbonato.
2. Películas pasivas formadas sobre aceros inoxidable austeníticos en soluciones de borato y carbonato-bicarbonato, a fin de analizar sus propiedades semiconductoras.
3. Películas pasivas formadas sobre plomo en soluciones de ácido sulfúrico.
4. Aleaciones amorfas de composición general $Fe_z Co_{80-z} Si_{10} B_{10}$ en soluciones conteniendo el par carbonato-bicarbonato.

UTILIZACION DE UN ENSAYO ACELERADO PARA DETERMINAR LA CORROSION DE ADICIONES EN LA PREPARACION DE HORMIGON ARMADO

Ing. C Valentini y Lic. I.L. Alanis

**Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Sector Electroquímica Aplicada.
C.C. 157, (1650) San Martín, Buenos Aires.**

En el Sector Electroquímica Aplicada de INTI se emplean diversas técnicas para el control de la corrosión del acero embebido en morteros y hormigón, tales como medida del potencial de corrosión, o determinación de la velocidad de corrosión instantánea. Debido a que estos métodos perturban muy ligeramente al sistema, son de gran utilidad para conocer la evolución del comportamiento de un sistema, pero los ensayos requieren tiempos de exposición relativamente largos.

Frente a una consulta acerca del efecto sobre el acero, del agregado de un "barro de planta" en la preparación de un hormigón armado, se decidió utilizar una técnica de pulso galvanostático.

Se construyeron probetas con acero liso de construcción y mortero, utilizando la máxima concentración de barras admitida por los ensayos físicos que se habían efectuado previamente. Se utilizó barro húmedo, y barro secado en estufa. Las probetas incluían dos barras de acero para ensayo y una tercera para ser utilizada como contraelectrodo.

Las probetas se mantuvieron durante 30 días en dos condiciones de almacenamiento: a 100% de humedad relativa, y parcialmente sumergidas. Las medidas de potencial y corriente de corrosión se efectuaron diariamente. El ensayo acelerado de pulso galvanostático se aplicó a probetas con 1 y 30 días de almacenamiento.

Sólo los resultados obtenidos con la aplicación del pulso galvanostático permitieron detectar la agresividad potencial para el acero que presentaba una de las mezclas ensayadas.

CORROSION POR PICADO EN UN INTERCAMBIADOR DE CALOR DE ACERO INOXIDABLE

Lic. Mónica Pinto e Ing. Norma De Cristofaro

Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Sector Electroquímica Aplicada. C.C. 157, (1650) San Martín, Buenos Aires.

Los aceros inoxidable se usan con un muy buen desempeño en la industria alimenticia, pero la combinación de diversos factores puede hacer a éstos susceptibles de sufrir corrosión por picado.

En el presente trabajo se analizan las causas de corrosión localizada presentadas en la cara externa de los tubos de acero inoxidable AISI 316, de un intercambiador de calor.

Por los tubos circula aire y por la carcasa agua proveniente de una torre de enfriamiento a la cual se le suma parte del agua de proceso.

Los tubos presentaron del lado externo numerosas incrustaciones de coloración pardo-rojiza.

Los ensayos microbiológicos del agua de circulación, realizados en laboratorio, confirmaron la presencia de bacterias reductoras de sulfatos.

Se caracterizó el tipo de corrosión por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido y análisis superficial (EDAX).

Se estudió el comportamiento electroquímico del acero en las aguas de circulación, con y sin el agregado de sulfuro y cloruro de sodio, utilizándose técnicas potenciodinámicas.

Se analizan y discuten los factores que llevaron a la aparición de la corrosión localizada. Se efectúan recomendaciones para evitar el problema.

INFLUENCIA DEL METODO DE OBTENCION SOBRE LA PERFORMANCE DE ANODOS DE SACRIFICIO DE BASE ALUMINIO

D.R. Salinas, D. Ziegler, A. Saenz López, J.B. Bessone.

Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, División Corrosión, Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca; Teléfono (091) 28035, Int. 244/291/299; Télex 81712-AR DUJOR.

En este trabajo se demuestra la influencia que tienen las diferentes estructuras de solidificación, obtenidas durante el proceso de colada, sobre el potencial de operación y eficiencia de aleaciones Al-x% Zn y Al-5% Zn-0,1% Sn.

Se demuestra, a través de experiencias de laboratorio, que las zonas enriquecidas en cinc en las aleaciones binarias y en cinc/estaño, en la ternaria, controlan el proceso de activación, siendo responsables de la iniciación y propagación del ataque. De esta forma las variables controladas en la colada definen la macroestructura y microestructura de solidificación determinando la distribución final de los aleantes en la aleación.

Para la aleación ternaria el sistema cinc/estaño es segregado principalmente a bordes de grano y zonas interdendríticas. Esto hace que durante la propagación del estado activo, en operación, se produzca el desgranado o corte de las ramas dendríticas siendo esta la causa principal de la pérdida de eficiencia.

Por último se analiza el tamaño de grano y espaciado interdendrítico óptimos como así también la influencia de tratamientos térmicos de recocido posteriores a la colada.

ENSAYOS A ESCALA PILOTO DE RELLENOS PARA ANODOS DE SACRIFICIO

Silvana García, Rafael Suárez Baldo y Jorge Bessone

Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, División Corrosión, Departamento de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca; Teléfono (091) 28035, Int. 244/291/299; Télex 81712-AR DUJOR.

El presente trabajo tiene por finalidad la formulación de un relleno ("back-fill") para el lecho de ánodos de sacrificio de base aluminio que permita la utilización de tales ánodos en suelos de media y baja resistividad.

Los dos tipos de materiales empleados comúnmente como ánodos de sacrificio, Mg y Zn, utilizan rellenos compuestos por arcilla bentonítica, yeso y sulfato de sodio, mezclados en diferentes proporciones de acuerdo con el tipo de suelo. Los ánodos de aluminio, no obstante su buen comportamiento en agua de mar y su capacidad teórica superior, no permanecen electroquímicamente activos en rellenos de esa composición. Sin embargo, dado el bajo costo y la facilidad de preparación del relleno bentonítico, se intentaron modificaciones en su composición que mantuvieron activo al aluminio durante períodos prolongados.

Los ensayos se realizaron a escala piloto en celdas galvánicas que reprodujeron el sistema ánodo/lecho/suelo/estructura protegida, utilizándose ánodos de Al-5% Zn-0,2% In. A fin de reproducir las condiciones de largo plazo en ensayos de corta duración, la densidad de corriente anódica fue muy superior a la empleada en servicio, de modo de disolver gran cantidad de aluminio en poco tiempo.

Los resultados permitieron comprobar que relleno con sulfato de sodio produce la pasivación del ánodo y la formación de compuestos resistivos en la zona cercana a él. El reemplazo de sulfato de sodio por sales cloruradas y el agregado de solubilizantes del ion aluminio en el relleno mejoraron el comportamiento de los ánodos. En particular con una de las formulaciones se obtuvo un potencial anódico superior a -1,1 V vs electrodo de Cu/CuSO₄ durante toda la vida útil de ánodo.

PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO ALTO ESPESOR BASADAS EN RESINATO DE CALCIO

Carlos A. Giúdice y Vicente J.D. Rascio*.

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

En trabajos anteriores los autores han demostrado la significativa influencia que ejerce el ligante de las pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble sobre el "leaching rate" del tóxico. En el caso particular del óxido cuproso, el mismo se disuelve más rápidamente que el ligante; en consecuencia la velocidad de disolución del ligante controla la puesta en libertad del material bioactivo.

Estas pinturas antiincrustantes se basan en el empleo de resinas solubles en agua de mar, como la colofonia WW. El componente más importante de la colofonia es el ácido abiético, cuya molécula tiene un grupo carboxilo que es el responsable de la reacción con los iones sodio y potasio del agua de mar dando compuestos de alta velocidad de disolución, y con los iones calcio y magnesio formando resinatos que se disuelven a menor velocidad en el agua de mar que la resina original. Estas reacciones con los iones divalentes tienen lugar también durante la elaboración de las pinturas y en la operación de dispersión del pigmento; el óxido cuproso genera óxido cúprico y cobre metálico, formando resinato cúprico, con la consiguiente reducción de la velocidad de disolución.

En una etapa anterior se desarrollaron pinturas antiincrustantes eficientes, aptas para prolongados períodos de inmersión, usando colofonia WW o resinato de calcio como material soluble formador de película. El empleo de resinato de calcio en lugar de colofonia WW conduce a pinturas de similar eficiencia, con la ventaja que el óxido cuproso puede ser procesado en presencia de dicho resinato sin que ocurran las reacciones de neutralización que disminuyen la velocidad de disolución del ligante y por consiguiente el "leaching rate" del tóxico.

En este trabajo se formularon pinturas antiincrustantes tipo alto espesor, a base de óxido cuproso y óxido de cinc (tóxicos), carbonato de calcio (extendedor), resinato de calcio y resina vinílica VYHD plastificada con parafina clorada 42 % (formadores de película); en otra serie de muestras se empleó resina colofonia WW en lugar de resinato de calcio. Se utilizó una mezcla solvente constituida por acetato de cellosolve/metil isobutil cetona/xileno en la relación 60/10/30 en peso; la viscosidad final de las muestras se ajustó a 2,5 poise.

Como variables de formulación se consideraron el tipo de material resinoso (resinato de calcio o colofonia WW), la relación material resinoso/resina vinílica VYHD (1/1 y 2/1 en peso) y el contenido de ligante (27,4 y 36,6 % en peso, calculado sobre el total de sólidos de la pintura). Las muestras se prepararon en un molino de bolas de porcelana con ollas de 3,3 litros de capacidad.

Se realizaron determinaciones de velocidad de disolución del ligante, reducción del espesor de película y determinación del contenido de cobre residual, para diferentes períodos de inmersión; también se evaluó el grado de lixiviación de cobre y la bioactividad en agua de mar natural (ensayo en balsa).

Con respecto a este último ensayo, considerado como fundamental para el juzgamiento de la efectividad de una pintura antiincrustante, las pinturas, aplicadas sobre paneles de acero arenados y protegidos con una pintura anticorrosiva de resistencia comprobada, se examinaron luego de 13, 19 y 24 meses.

Los valores de fijación correspondientes a la última observación fueron sometidos a un tratamiento estadístico estableciéndose que la mayor eficiencia correspondió a las muestras formuladas con resinato de calcio (con una relación resinato/resina vinílica 2/1 y con 27,4 % de ligante). Como complemento se realizó un estudio estadístico por separado sobre las muestras formuladas con resinato de calcio, encontrándose

que la mayor bioactividad correspondió a la muestra elaborada con relación 2/1 y 36,6 % de ligante, es decir aquella formulada con el mayor contenido de resinato de calcio.

Las conclusiones más importantes obtenidas son:

a) Los valores de la velocidad de disolución de los ligantes presentaron relación con la reducción de espesor de película durante la inmersión.

b) La cantidad de cobre residual luego de la inmersión y el valor del "leaching rate" estuvieron relacionados con el contenido de óxido cuproso de las formulaciones.

c) Algunas de las pinturas desarrolladas tuvieron alta efectividad antiincrustante luego de 19 y 24 meses de exposición en la balsa. De acuerdo con los resultados, una satisfactoria bioactividad se observó con un "leaching rate" de cobre inferior de $10 \mu\text{g Cu}_2\text{O}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$.

d) Las pinturas formuladas con resinato de calcio alcanzaron rápidamente una velocidad de disolución estacionaria, evitándose así una alta disolución inicial de tóxico y una rápida reducción de espesor de película, como ocurrió en los casos en que se empleó colofonia WW como material formador de película.

* Miembros de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

PARAMETROS QUE CONDICIONAN EL RENDIMIENTO DE DIFERENTES TIPOS DE ARENA EMPLEADOS EN OPERACIONES DE ARENADO.

Juan J. Caprari*, Oscar Slutzky y Pedro L. Pessi (CIDEPINT) y Roberto E. Pavlicevich (LEMIT).

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

La limpieza de superficies metálicas para obtener grados comparables a Sa 2½-3 de la Norma Sueca SIS 05 59 00/1967, se realiza en Argentina (tanto en taller como en trabajos de campo) empleando granallas metálicas o arena como material abrasivo, el que es impulsado por aire comprimido.

Los usuarios realizan sus pedidos de arena solicitando que la misma contenga 95-98 % de sílice (SiO₂), parámetro que es usado como determinante de la aptitud del material para ser empleado como abrasivo por impacto. Puesto que la mayoría de las arenas están formadas por cuarzo, cuarzo impuro o una mezcla de ambos, tal criterio resulta erróneo. En realidad el determinante de la aptitud es su "historia geológica", durante la cual se producen transformaciones que le confieren dureza y tenacidad, evitando así que sus granos se rompan rápidamente bajo impacto o presión.

Las mejores condiciones para su empleo como abrasivo surgen de una solución de compromiso entre el tiempo requerido para obtener el grado de limpieza y la rugosidad deseada, lo que se logra seleccionando una arena geológicamente apta y con una buena distribución de tamaño de partícula. Esta premisa podría cumplirse para obtener un grado de limpieza y una rugosidad aceptables, usando arenas con granulometría comprendida entre 16-30 mallas (U.S. Sieves Series) según su composición relativa y con un índice de fragmentación menor al 10 %.

En el presente trabajo se establece el comportamiento de dos arenas de diferente procedencia. Una de las arenas se denominó argentina, proveniente de rocas ricas en sílice y basaltos, que es generada en Brasil y recogida en los yacimientos luego de realizar un largo recorrido por el río Paraná. Esta acción de transporte produce una sedimentación luego de las múltiples roturas sufridas por los componentes de menor dureza que la sílice. Las partículas finales son redondeadas, con una granulometría que varía entre pequeña y mediana (320-960 µm). La otra arena se denominó oriental y proviene del basamento granítico del Uruguay. Es transportada por el río del mismo nombre, con un recorrido más corto que el de la arena denominada argentina. Contiene clastos más angulosos y maclados y una composición completamente distinta a la de la arena argentina. Su granulometría oscila entre mediana y grande (700-1400 µm).

Se realizó el análisis químico y granulométrico y se prepararon cinco mezclas operativas, con las que se arenaron a grado Sa 2½ de la norma sueca chapas de acero al carbono doble decapado. Se trabajó con una arenadora en ciclo cerrado, que funciona por impulsión con aire comprimido.

Su estudio el desgaste sufrido por la arena, el tiempo necesario para la limpieza, la rugosidad conferida al acero, el tamaño de grano y su relación con la superficie específica, así como también la relación existente entre rugosidad, longitud y superficie específica.

Como resultado del análisis estadístico de los valores obtenidos se lograron las siguientes conclusiones:

a) El desgaste que sufre la arena durante la operación está íntimamente relacionado con la composición mineralógica del material antes que con su composición química. A diferencias relativamente bajas (no mayores de 10 %) en el contenido de sílice total, se puede confirmar que la arena argentina tiene menor pérdida de material por destrucción de sus granos debido al impacto. Esto se debe a que contiene una alta proporción de cuarzo, con partículas más estables y continuas que las que se observan en la arena oriental, constituida por granos de mayor tamaño, rica en feldespato

potásico y de alta discontinuidad estructural.

b) El tiempo de limpieza es función del tamaño de grano promedio ponderado. Es mayor para aquellas granulometrías muy gruesas o extremadamente finas y óptimo para las granulometrías intermedias. Por ello es recomendable una primera selección por tamizado para acotar los límites de tamaño de grano óptimo a utilizar, sobre todo en aquellos casos como el de centrales nucleares, donde la exigencia de calidad de limpieza de la superficies es alta.

c) El aumento de superficie específica que se verifica durante la operación es función directa del tamaño de grano promedio ponderado, tal como lo demuestran los altos coeficientes de correlación obtenidos. Se ha demostrado también que es independiente de las características del material abrasivo y del tipo de equipo utilizado para realizar la operación.

d) La distribución granulométrica tiene gran influencia sobre el perfil de rugosidad obtenido y por lo tanto sobre el aumento de la superficie específica. Un adecuado balance de estos parámetros permite obtener un óptimo rendimiento en cantidad de pintura, compatible con una buena adhesión de la película al sustrato.

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.

INFLUENCIA DE ALGUNOS PARAMETROS DE FORMULACION SOBRE EL NIVELADO Y EL ESCURRIMIENTO DE PINTURAS PARA SUPERESTRUCTURA.

Beatriz del Amo y Vicente J.D. Rascio*.

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

Las pinturas para superestructura están sometidas a condiciones de alta agresividad ambiental que pueden influir desfavorablemente sobre su vida útil en servicio si no están correctamente formuladas. La resistencia a la intemperie es la condición fundamental que deben reunir los pigmentos y el ligante, dado que sufren la acción conjunta del calor, oxígeno, agua y luz, siendo particularmente la fracción ultravioleta de esta última la que ejerce una importante acción de deterioro.

En el presente trabajo se estudiaron las siguientes variables: concentración de pigmento en volumen (PVC), tipo de mezcla solvente y contenido de agente tixotrópico.

Para la preparación de las muestras se empleó una resina alquídica comercial, mediana, solubilizada en un hidrocarburo aromático (C₉) y se empleó como coligante caucho clorado grado 20, en la relación 3/1 en peso. La pigmentación estuvo constituida fundamentalmente por dióxido de titanio variedad rutilo, empleándose sulfato de bario como extendedor y negro de humo como entonador. Las muestras se prepararon en un molino de bolas de porcelana.

En la actualidad, con el fin de reducir costos de mano de obra de aplicación se ha intensificado el empleo de pinturas tixotrópicas. Estas se obtienen mediante el agregado de un agente reológico, adecuadamente dispersado y activado que imparte a la pintura la capacidad de proporcionar alto espesor de película seca por capa aplicada. A bajas velocidades de corte la masa presenta alta resistencia estructural, la que desaparece cuando se aplican altas velocidades de corte; cuando cesa la perturbación el sistema recupera las características originales. En este trabajo se realizaron ensayos reológicos mediante el empleo de un Rotovisco Haake RV2, con diferentes cabezales y sistemas de medida, trabajando a $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Se efectuó además un ensayo para evaluar el nivelado, mediante un aparato Erichsen modelo 419.

Se determinó el brillo inicial y luego de diferentes períodos de exposición y además el tizado de la película. Estas medidas otorgan información sobre el deterioro sufrido por el "film".

Los valores del esfuerzo de corte τ se determinaron a velocidad $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$ y los correspondientes valores de fluencia (τ_0) se calcularon a partir de la ecuación de Casson. Se observó un incremento del valor del esfuerzo de corte τ y τ_0 con el aumento de la concentración de pigmento en volumen y también con la cantidad de aditivo reológico incorporado. El mayor valor del esfuerzo de corte τ_0 correspondió a la muestra que proporcionó el mayor espesor de película sin escurrimiento. Si bien esto resulta satisfactorio cabe recordar que debe lograrse una adecuada nivelación y que para esto es importante que el valor de fluencia τ_0 sea bajo o nulo. La determinación del tiempo empleado para el nivelado considerando un espesor de película de 250 μm mostró que el aumento del PVC y del contenido de aditivo reológico produce un incremento del tiempo necesario para alcanzar el nivelado. En general el lapso requerido fue bajo en todos los casos para el espesor de película considerado, si se tiene en cuenta que el nivelado ocurre entre los 2 ó 3 minutos de aplicada la película.

Las muestras elaboradas con Solvesso 100/aguarrás mineral (relación 4/1 en peso) presentaron un tiempo de nivelación ligeramente menor que el de las muestras con xileno/Solvesso 100 (1/1 en peso); esto se debe a que la primera de las mezclas citadas queda retenida por más tiempo en la película, manteniendo el sistema a menor viscosidad durante el lapso de nivelado.

La retención de brillo observada luego de 24 meses de exposición a la intemperie fue, en general, superior al 80 %. El aumento del PVC y del contenido de aditivo reológico, para el tipo de pinturas utilizado, condujo a un descenso de los valores de brillo.

Con respecto al tizado, todas las muestras elaboradas presentaron buena resistencia. Los valores más bajos al cabo de 24 meses (máximo tizado) correspondieron a las muestras con mayor proporción de aditivo reológico. Se observó una disminución de la resistencia al tizado al aumentar el PVC.

El presente trabajo permitió el desarrollo de pinturas de terminación para superestructura de buques que permiten alcanzar un mayor espesor crítico de película por capa aplicada (65-70 μm). Los valores de PVC, contenido de agente gelante y mezcla solvente considerados permitieron la obtención de pinturas con las propiedades de nivelado, retención de brillo y resistencia al tizado requeridas.

* Miembros de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

INFLUENCIA DE LA PIGMENTACION SOBRE LA CAPACIDAD PROTECTORA DE PINTURAS INTERMEDIAS (SELLADORES) CON OXIDO DE HIERRO MICACEO

Beatriz del Amo*, Alejandro Di Sarli y Claudio Gervasi**.**

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

Las pinturas intermedias pigmentadas con óxido de hierro micáceo se utilizan a nivel mundial para proteger estructuras metálicas contra la corrosión cuando se encuentran expuestas a la acción de ambientes agresivos tales como el marino y/o industrial. La protección ejercida por este pigmento se debe a la forma laminar de sus partículas y a su alta inercia química. Durante la aplicación y secado de la película las partículas del pigmento se solapan formando estratos laminares con su sección transversal más delgada paralela al sustrato.

En el presente trabajo se desarrollaron formulaciones basadas en caucho clorado adecuadamente plastificado, empleando óxido de hierro micáceo como único pigmento o bien mezclado con barita y talco micronizado. Se consideraron las siguientes concentraciones de pigmento en volumen (PVC): 25,0; 30,0; 35,0 y 40,0 %.

Las muestras se elaboraron en un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad total, incorporándose luego, en un equipo de alta velocidad, el agente tixotrópico.

Con el propósito de evitar una dispersión excesiva del pigmento, con gran reducción del tamaño de partícula, se determinó el color de la película transcurridos los tiempos de dispersión prefijados (entre 120 y 240 minutos).

Para establecer la concentración crítica de pigmento en volumen se realizó la determinación de brillo de la película de las diferentes muestras empleando para tal fin un Hunter Lab Glossmeter.

La resistencia a la niebla salina se determinó aplicando las muestras sobre chapa de acero SAE 1020 arenadas al grado Sa 2½ (SIS 05 59 00/67), según lo especificado en la norma ASTM B 117/79.

Se realizaron ensayos electroquímicos para distintos tiempos de inmersión de las muestras, midiéndose el módulo de impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase (ϕ) en el potencial de corrosión.

De acuerdo al incremento de los índices cromáticos con el tiempo de dispersión, se consideró 180 minutos como el tiempo óptimo de dispersión ya que hasta ese lapso la variación de los índices citados no resultó importante.

El brillo de la película disminuye al aumentar el PVC. Se estableció la concentración crítica de pigmento en volumen ajustando la curva de brillo a un polinomio y calculando el punto de inflexión. Los valores hallados fueron 34,3 % para las muestras pigmentadas con óxido de hierro micáceo solo y 33,9 % para las que contenían óxido de hierro micáceo y extendedores.

Los resultados del ensayo acelerado de corrosión en cámara de niebla salina mostraron una aceptable correlación con las determinaciones electroquímicas, llegándose a la conclusión que una concentración de pigmento en volumen del 30 % resultaba la más adecuada para la obtención de pinturas intermedias eficientes. El reemplazo de 20 % de óxido de hierro micáceo por extendedores trae como consecuencia una disminución de la capacidad protectora.

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

** Miembros de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.

FORMULACION Y ELABORACION DE PINTURAS VINILICAS PIGMENTADAS CON OXIDO DE HIERRO MICACEO

Carlos A. Giúdice y Beatriz del Amo*.

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

El óxido de hierro micáceo es un mineral cuyas partículas poseen forma laminar semejante a la de la mica. Cuando una pintura conteniendo óxido de hierro micáceo como pigmento se aplica sobre una superficie, las partículas se disponen en un plano paralelo al sustrato. El pigmento ejerce así una acción protectora por efecto barrera (disminuye la permeabilidad al vapor de agua y a iones agresivos) y contribuye a proteger al ligante del efecto degradante de la radiación solar.

Para las formulaciones incluidas en este estudio se empleó la resina vinílica VYHD (copolímero de cloruro de vinilo, 86 % y acetato de vinilo, 14 %) como material formador de película y óxido de hierro micáceo como pigmento fundamental, a fin de obtener una pintura intermedia (sealer) apta para ser aplicada sobre el fondo anticorrosivo en un esquema destinado a proteger superficies metálicas en inmersión continua.

Se estudiaron variables de formulación (seis concentraciones de pigmento en volumen: 30, 35, 40, 45, 50 y 55 %), de elaboración (ocho tiempos de dispersión: 15 minutos y 1, 2, 3, 5, 8, 10 y 12 horas) y de aplicación (dos espesores de película seca: 50-60 y 100-110 μm).

Las muestras se prepararon en un molino de bolas de porcelana de 3,3 litros de capacidad. Durante la dispersión del óxido de hierro micáceo se extrajeron alícuotas a los tiempos de dispersión necesarios para alcanzar un diámetro medio de partícula de 25, 28, 31, 34, 42 y 50 μm . Para esta determinación se empleó la técnica de microscopía óptica.

Sobre las películas libres de las pinturas experimentales se evaluó la permeabilidad al vapor de agua según el método de Gardner.

Con respecto a la dispersión del óxido de hierro micáceo se observó una disminución rápida del tamaño de partícula del pigmento en las primeras horas de dicho proceso y una reducción más atenuada en las horas subsiguientes. Un análisis más exhaustivo indicó que tiempos de dispersión más altos que los considerados en este trabajo (superiores a 12 horas) no afectaban sensiblemente el tamaño de la partícula. Se observó también que para obtener un determinado diámetro medio de partícula se requiere en general un tiempo de dispersión mayor a medida que se incrementa la concentración de pigmento en la composición.

El análisis de los resultados permite inferir que para una pintura intermedia (en la que se requiere reducida permeabilidad al vapor de agua) formulada y elaborada con las materias primas empleadas, es conveniente para obtener un espesor de película seca de 50-60 μm seleccionar una concentración de pigmento en volumen de 40-42 % y un diámetro medio de partícula de 31 μm (CPVC aproximadamente 48,3 %); para un espesor de 100-110 μm resultan más adecuados valores de PVC de 45-47 % y un tamaño medio de partícula de 34 μm (CPVC aproximadamente 49,3 %). Entre las dos alternativas estudiadas, la menor permeabilidad por unidad de espesor de película se observa para el espesor de 100-110 μm .

Como conclusión puede indicarse que se produce una ligera reducción de la permeabilidad al incrementarse los valores de PVC y para valores del mismo superiores a la concentración crítica de pigmento en volumen la permeabilidad se incrementa significativamente.

El tamaño de partícula más reducido proporciona una película de menor permeabilidad hasta alcanzarse un óptimo; luego la permeabilidad se incrementa ligeramente.

El diámetro medio de partícula de pigmento y el espesor de película seca influ-

yen sobre el valor de la concentración crítica de pigmento en volumen.

* Miembros de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE PINTURAS RICAS EN CINC BASADAS EN SILICATO DE ETILO Y EN LIGANTES EPOXIDICOS

Beatriz del Amo y Carlos A. Giudice*.

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

Las pinturas a base de polvo de cinc son eficientes para proteger el acero contra la corrosión. El pigmento está constituido por cinc metálico, en forma de partículas aproximadamente esféricas con una determinada distribución de tamaño. Un denso empaquetamiento en la película, que permita el contacto de las partículas de cinc entre sí y con el sustrato metálico hace que la misma sea conductora eléctricamente, protegiendo al acero catódicamente. Se ha sugerido el empleo de diferentes ligantes para estas pinturas, orgánicos o inorgánicos; en el presente trabajo se han desarrollado formulaciones a base de silicato de etilo o de resinas epoxídicas, estudiándose las siguientes variables: influencia del diámetro promedio de la partícula de cinc, contenido de cinc, tipo de ligante, tiempo de dispersión y espesor de película.

Las pinturas se ensayaron aplicadas sobre probetas de acero SAE 1010, arenadas al grado Sa 2½ (SIS 05 59 00/67), con una rugosidad máxima de 40 micrometros. Los paneles pintados, luego del curado, se sumergieron en solución 0,1 M de cloruro de sodio, a 25°C y pH 7,0. Se determinó el potencial de electrodo en función del tiempo de inmersión y se evaluó el grado de oxidación de los paneles al final de la experiencia.

Después de estar sumergidas durante un lapso de 5 a 8 días en la citada solución, las pinturas a base de cinc silicato de etilo aparecieron con un recubrimiento de productos de ataque del cinc más intenso que en el caso de las formulaciones epoxídicas, lo que indica mayor actividad catódica de aquellas pinturas. La medida del potencial de electrodo en función del tiempo de inmersión indica que durante los primeros 20 días las formulaciones epoxídicas exhibieron en general un mayor desplazamiento de dicho potencial hacia valores más positivos que las formuladas con silicato de etilo. Al cabo de un período de inmersión más prolongado las pinturas con silicato de etilo mostraron mayor protección catódica que las epoxídicas.

En ambos tipos de pinturas se observó una significativa influencia del espesor de película sobre el potencial de electrodo, correspondiendo los valores más negativos a los mayores espesores. Además, pequeñas diferencias en el potencial de electrodo tienen relación con el diámetro promedio de las partículas de cinc; la mayor actividad galvánica corresponde a las muestras elaboradas con el polvo de cinc de menor tamaño de partícula.

En relación con el tiempo de dispersión, sólo se apreció influencia en las muestras a base de silicato de etilo; el mejor tiempo de dispersión fue de 30 segundos.

Con respecto al contenido de polvo de cinc en la película seca, las muestras elaboradas con 90 % de pigmento mostraron valores de potencial de electrodo más negativos; se observó mayor protección catódica al incrementarse el contenido de cinc en la película.

El grado de oxidación fue establecido aplicando la norma ASTM D 610-68, que establece valores que van desde 0 (100 % de superficie oxidada) hasta 10 (sin oxidación u oxidación inferior al 0,01 % de la superficie metálica). Los valores determinados fueron tratados estadísticamente aplicando un diseño factorial 2x2x2x2x5 (80 muestras elaboradas y ensayadas por duplicado); como consecuencia de este estudio se estableció la significativa influencia de las diferentes variables estudiadas.

Las conclusiones más importantes que surgen de este trabajo son las siguientes:

a) La tendencia al ataque de las partículas de cinc en la superficie de la película de las pinturas formuladas a base de silicato de etilo, en relación con el que se observó en las formulaciones epoxídicas, tiene relación con el carácter polar del ligante de estas

últimas, que facilita la dispersión del pigmento. Las pinturas a base de silicato de etilo proporcionan una película de mayor porosidad, con mayor capacidad de protección catódica que las pinturas epoxídicas. Estas características no polares del silicato de etilo explican que un mayor tiempo de dispersión conduce a una menor protección anticorrosiva. Por su parte los ligantes epoxídicos humectan rápidamente la partícula de cinc y el tiempo de dispersión no afecta la porosidad de manera significativa.

b) Con respecto al contenido de cinc las experiencias de laboratorio demostraron que un elevado contenido de cinc se corresponde con una mayor vida útil. Sin embargo es importante mencionar que la selección del contenido de cinc para una formulación debe hacerse considerando las características particulares que debe reunir la película para cada caso, ya que cuando la concentración de pigmento en volumen excede el valor crítico afecta negativamente propiedades tales como adhesión, flexibilidad y resistencia a la tracción.

c) La reducción del diámetro promedio de partícula del cinc incrementa el área superficial para un peso determinado. Como todas las superficies tienen una elevada energía libre, la relación de la energía superficial con respecto a la masa en las partículas pequeñas es tan grande que éstas se adhieren fuertemente entre sí. Por esta razón un menor tamaño de partícula, unido a una pobre dispersión produce flóculos (asociación de un elevado número de partículas unitarias) que conducen a películas de "zinc-rich" de alta porosidad y que, en consecuencia, proporcionan buena protección catódica. En los ensayos de inmersión se observó que las probetas protegidas con pinturas ricas en cinc basadas tanto en ligantes epoxídicos como a base de silicato de etilo mostraron mayor ataque localizado a medida que disminuyó el tamaño de partícula.

d) En las pinturas ricas en cinc, al ser porosa la película inicial, la protección es galvánica en una primera etapa. Luego los compuestos de cinc que se forman llenan los poros, aumentando el efecto barrera y la protección anticorrosiva. Una película de mayor espesor implica un mayor contenido de cinc metálico y de compuestos de cinc por unidad de superficie y por lo tanto proporcionan una mayor protección.

* Miembros de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL LIGANTE SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES EROSIONABLES

Juan C. Benítez* y Carlos A. Giúdice.**

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

Con el propósito de obtener pinturas antiincrustantes que exhiban prolongados períodos de protección fueron desarrollados vehículos erosionables basados en metacrilato de tributil estaño (TBTM) obtenido según el método de Montermoso. La copolimerización de radicales libres de ésteres no saturados de derivados organoestánnicos con monómeros acrílicos diversos proporciona un ligante macromolecular tóxico.

Por el particular mecanismo de funcionamiento de estas pinturas (combina la hidrólisis del biocida químicamente ligado al copolímero y su posterior reemplazo por grupos hidroxilo y carboxilo que facilitan la erosión de la película por el flujo del agua de mar) es necesario conocer en qué medida su composición afecta las propiedades características de la película y su rendimiento antiincrustante.

Por tal motivo, en primer lugar se elaboró el TBTM a partir de óxido de tributil estaño (TBTO) y ácido metacrílico (MMA) y luego fue copolimerizado con el metacrilato de metilo (MMA) en las relaciones molares TBTM/MMA 1/1, 1/2, 1/3 y 1/4.

Se seleccionaron tres contenidos diferentes de copolímero acrílico: 17,0; 20,0 y 25,0, valores expresados en por ciento en peso.

Los ligantes fueron elaborados incorporando en todos los casos parafina clorada 42 por ciento como plastificante, aceite de soja como estabilizante y aceite de ricino hidrogenado deshidratado ("castor oil") como aditivo reológico.

Se ensayaron dos relaciones resina (copolímero acrílico)/plastificante: 60/40 y 70/30 en peso.

La bioactividad de estos ligantes fue reforzada empleando óxido cuproso (25 % en peso sobre la pintura) y óxido de cinc de elevada pureza (10 % con respecto al tóxico anterior). La pigmentación se completó con el agregado de carbonato de calcio natural (tiza) como extendedor.

Se realizaron ensayos mecánicos sobre la película seca de pintura, por triplicado, con el objeto de determinar las características de flexibilidad, adhesión y resistencia a la abrasión.

Los valores obtenidos en los ensayos de elongación de las muestras experimentales oscilaron entre 18,9 y 32,0 por ciento, indicando un comportamiento satisfactorio para este tipo de pinturas. Se destacan los productos con alto contenido de copolímero, con registros superiores a 32,0 por ciento, es decir óptima flexibilidad.

De los resultados de la medición de la adhesión a través de un ensayo de tracción de la película de pintura, se observó razonable adhesión para las muestras con relación TBTM/MMA 1/1 M, buena en las relaciones intermedias y muy buena para aquéllas con TBTM/MMA 1/4 M.

Asimismo, se determinó un aumento en la resistencia a la abrasión con el incremento del contenido de MMA en el copolímero y una similar flexibilidad y resistencia a la abrasión de las pinturas formuladas con las relaciones resina/plastificante 60/40 y 70/30 en peso.

A fin de establecer el comportamiento tóxico de las pinturas estudiadas se llevó a cabo un ensayo de inmersión durante 25 meses en la balsa experimental fondeada en Puerto Belgrano. En este ensayo los paneles pintados fueron examinados y fotografiados periódicamente tomando como factor de contraste paneles inertes de acrílico colocados en condiciones y a profundidades similares.

Luego de 8 y 17 meses de inmersión la mayoría de las pinturas presentó satisfactoria bioactividad; al cabo de 25 meses las pinturas con bajo contenido de copolíme-

ros ricos en TBTM (relaciones TBTM/MMA 1/1 y 1/2 M) tuvieron mayor eficiencia que aquéllas con alto contenido de copolímeros en el ligante. En cambio las muestras con copolímeros pobres en TBTM (relaciones TBTM/MMA 1/3 y 1/4 M) requieren para los ensayos de larga duración altos contenidos de copolímero.

Los resultados experimentales expuestos indican que tanto la variable composición del copolímero (expresada por la relación entre los monómeros TBTM y MMA) como el contenido de copolímero en el ligante deben ser consideradas muy cuidadosamente para formular pinturas antiincrustantes erosionables eficientes.

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.

** Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

DISPERSION DEL OXIDO CUPROSO EN PINTURAS ANTIINCRUSTANTES TIPO MATRIZ SOLUBLE. REOLOGIA Y EFICIENCIA

Carlos A. Giúdice* y Juan C. Benítez.**

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

Los pigmentos tal como se los recibe en una planta de pinturas pueden formar agregados, es decir asociaciones de partículas primarias o individuales que se encuentran unidas entre sí por medio de sus caras, con una notable disminución del área superficial global.

La incorporación íntima de las partículas de pigmento en el vehículo de la pintura puede ser visualizada en tres etapas: humectación, molienda y dispersión.

En el caso de las pinturas antiincrustantes, la tecnología de elaboración (fundamentalmente la operación de dispersión) tiene gran significación ya que tanto un defecto como un exceso de molienda influyen sobre el comportamiento en servicio del producto obtenido.

En este trabajo se evalúa el grado de dispersión del pigmento en una pintura antiincrustante mediante la determinación del diámetro medio del agregado (D) y el posterior cálculo de un factor de forma y tamaño (Fa). Se establece una correlación experimental entre el grado de dispersión y la viscosidad de la pintura a bajas velocidades de corte.

Para tal fin fueron seleccionadas dos formulaciones de pinturas antiincrustantes tipo matriz soluble que mostraron una satisfactoria bioactividad en ensayos previos. Los aspectos de formulación más importantes son las siguientes:

- a) Se seleccionó una relación resina colofonia/caucho clorado grado 10, 2/1 en peso.
- b) Se formularon las muestras con 64,0 % de ligante, expresado en volumen.
- c) Se empleó óxido cuproso rojo como tóxico fundamental en dos concentraciones (9,8 y 15,2 % en volumen) y óxido de cinc como tóxico de refuerzo (10 % sobre el óxido cuproso).
- d) Se incorporó 2 % en peso de "castor oil" sobre pintura, como agente gelante.

Los equipos empleados para la elaboración de las pinturas fueron un molino de bolas con jarras de porcelana de 3,3 litros de capacidad total y un molino de arena continuo con un volumen útil de la cuba de 4400 cm³.

Se realizó la determinación del grado de dispersión con el objeto de establecer el tamaño actual de las partículas de pigmento o de los agregados presentes en el sistema, mediante fotomicroscopía (electrónica y óptica) y se determinó también el comportamiento reológico. Se calculó el diámetro medio volumétrico de la partícula discreta, la densidad absoluta y el área específica de los pigmentos empleados ya sea solos o mezclados entre sí en las relaciones contempladas en la formulación de las pinturas antiincrustantes.

Los resultados de los ensayos correspondientes a las muestras elaboradas en el molino de bolas de 3,3 litros de capacidad indican que los agregados o flóculos en la pintura están conformados por decenas de partículas individuales, ya que éstas presentan un diámetro sensiblemente inferior, lo que está corroborado por los altos valores del factor de forma y tamaño Fa. Este factor, calculado a partir de las correspondientes áreas específicas y diámetro medio D, se correlacionó con el tiempo de dispersión de los pigmentos.

Adoptando como satisfactorios los valores de D y Fa correspondientes a los productos procesados durante 21 horas en un molino de bolas, se determinó el tiempo de dispersión equivalente en el molino de arena, mediante interpolación gráfica de los resultados de D y Fa versus tiempo de residencia en dicho equipo.

Las pinturas antiincrustantes elaboradas en el molino de bolas y en el de arena (empleando los respectivos tiempos de dispersión que conducen a similares valores D y Fa de las partículas asociadas), mostraron en ensayos de inmersión en agua de mar (Base Naval Puerto Belgrano) una alta y similar bioactividad durante 31 meses. Los resultados obtenidos indican una eficiencia antiincrustante entre 90 y 100 %, presentando las pinturas muy poca o ninguna fijación de "fouling".

Las conclusiones más importantes son:

a) El factor de forma y tamaño de agregado (Fa) es directamente proporcional al grado de dispersión alcanzado por el sistema pigmento/ligante. Un factor Fa más bajo implica una dispersión más eficiente (el agregado está conformado por un menor número de partículas discretas). En el caso de partículas esféricas el valor del factor $Fa = 1$ indica que el agregado está formado únicamente por una partícula individual.

b) Diseñada la formulación de las pinturas y su tecnología de elaboración para alcanzar un producto de propiedades preestablecidas, se determinó una correlación experimental entre la eficiencia de la dispersión a través del diámetro medio (D) y el factor de forma y tamaño (Fa) con la viscosidad de la pintura medida a muy bajas velocidades de corte.

c) La preparación de una pintura en escala industrial o semiindustrial, a partir de una formulación optimizada previamente en escala de laboratorio, puede realizarse evaluando la eficiencia de la dispersión mediante la determinación de la viscosidad del sistema a bajas velocidades de corte.

d) El método empleado permitió la obtención de productos de similares propiedades partiendo de una misma formulación y utilizando equipos de características operativas diferentes, según pudo comprobarse en el ensayo en balsa experimental realizado.

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

** Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.

ESTUDIO DE LAS CARACTERISTICAS DE PINTURAS RICAS EN CINC APLICANDO TECNICAS ELECTROQUIMICAS

Ricardo A. Armas, Claudio A. Gervasi* y Alejandro Di Sarli*

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

Silvia G. Real y Jorge R. Vilche

INIFTA y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP; Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina.

Las pinturas ricas en cinc (orgánicas e inorgánicas) se usan ampliamente en una variedad de aplicaciones para proteger al acero contra la corrosión. Han probado ser efectivas como protección temporaria o como imprimación reactiva, en diferentes medios agresivos.

El presente trabajo intenta proveer mayor información acerca del mecanismo de acción anticorrosiva puesto en juego con este tipo de cubiertas. Dicho mecanismo se basa en la acción galvánica ejercida por la fracción efectiva de partículas de cinc con adecuado contacto eléctrico entre sí y con el sustrato, tanto como en el efecto de bloqueo que los productos de la disolución del pigmento puedan aportar a la cubierta, aunque esto último implica una disminución de la efectividad de la protección catódica.

Dos tipos de "primers" ricos en cinc (epoxiamina y silicato de etilo) se ensayaron mediante técnicas electroquímicas que incluyen la variación del potencial a circuito abierto y de los espectros de impedancia en corriente alterna estudiados en función del tiempo de inmersión en solución de cloruro de sodio 3 %. Con el primer tipo de pintura se estudiaron, además de los cambios dependientes del tiempo de inmersión, los relacionados con la concentración de pigmento, a fin de determinar un rango de valores adecuado para lograr la protección más efectiva y duradera.

La correlación de los datos obtenidos según las distintas técnicas empleadas es satisfactoria y permite identificar los períodos en los cuales la protección galvánica es tanto completa como parcial.

*** Miembros de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.**

EVALUACION DE PROPIEDADES DE PIEZAS DE ALUMINIO ANODIZADO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Silvia G. Real y Jorge R. Vilche

INIFTA y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP; Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900 La Plata, Argentina.

Claudio A. Gervasi*

CIDEPINT (CIC-CONICET). 52-121 y 122, 1900 La Plata, Argentina. Teléfonos (021) 31141/44 y (021) 216214; Télex CESLA 31216 AR; Fax 54-21-250471.

Electrodos de aluminio anodizados conteniendo manganeso y cobre han sido objeto de diferentes estudios con vistas a identificar la influencia de las especies dopantes en los procesos de transporte de los óxidos superficiales durante su polarización electroquímica.

En este sentido se han utilizado técnicas fotoelectroquímicas en estos materiales que incluyen medidas de fotocorriente luego de excitación laser y medidas de electroluminiscencia ante diferentes programas de perturbación del potencial eléctrico aplicado, quedando aún diversas cuestiones a esclarecer mediante el uso de otras técnicas de medida.

En el presente trabajo se discuten las propiedades electrónicas de las películas de óxido formadas electroquímicamente en electrodos de Al 99,99 y aleaciones Al-Mn y Al-Cu (hasta 0,4 % de la especie dopante) utilizando como electrolito una solución buffer de ácido bórico-borato de sodio de pH 7,4.

Se analiza la respuesta de estos óxidos barrera según medidas "in situ" de impedancia electroquímica a distintos niveles de polarización. Se determinan los cambios de capacidad de las películas superficiales para cada condición de medida derivándose una gráfica del tipo Mott-Schottky que permite relacionar el movimiento de las especies portadoras de carga en el film con esta capacidad como función del potencial aplicado. Se determina en cada caso el nivel de donores y el potencial de banda plana.

* Miembro de la Carrera del Investigador Científico de la CIC.

FALLA DE SOPORTES DE TANQUE DE COMBUSTIBLE EN VEHICULO AUTOMOTOR

Julio Gaitán

Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Santa Fe.

Gerardo Daniel López

INGAR - Avellaneda 3657 - 3000 Santa Fe. TE: (042) 34451/35568 - TELEX: 48186

INTEC AR - Fax: (042) 50944.

Se analizan las fallas ocurridas en flejes de soporte de tanque de combustible de un vehículo utilitario, perteneciente a la Universidad Tecnológica Nacional. Las mencionadas fallas resultaron en rotura total de dichos soportes y desprendimiento del tanque de combustible del vehículo en movimiento.

El análisis incluye inspecciones visuales y dimensionales; análisis químico del material de los flejes, de la pintura remanente sobre los mismos y de las costras de productos de corrosión presentes sobre el material; y análisis metalográfico de muestras tomadas de los componentes fallados.

La investigación realizada permite suponer con razonable certeza que el origen de la falla fue la corrosión generalizada en las zonas de rotura (ubicadas aproximadamente hacia la parte central de los flejes) por exposición al medio medianamente agresivo a que está sujeta en general la parte inferior de un vehículo (barros y aguas de distintas características).

El avance de la corrosión hasta llegar a la falla catastrófica se presume debida a una combinación de factores relacionados con el diseño y selección de materiales para el componente, sumado a una protección inadecuada.

En particular debe señalarse que:

a) El material utilizado no resulta especialmente apto para soportar cargas dinámicas del tipo de las probablemente provocadas tanto por el peso variable del tanque de combustible según su contenido, como las provenientes de vibraciones transmitidas por la estructura del vehículo. El adelgazamiento producido por corrosión incrementa así notoriamente la posibilidad de una rotura mecánica final en la zona más debilitada.

b) El diseño no resulta el más apropiado para una función como la correspondiente a estos flejes, considerando el riesgo involucrado en una eventual falla, por su delgado espesor y prácticamente nula resistencia adicional debida a factores de forma.

La pintura de protección empleada ha desaparecido en su totalidad en la zona de la falla, se encuentra escasamente adherida y desprendida por tramos en amplias zonas hacia ambos lados del lugar de rotura, es prácticamente inexistente en las zonas de los flejes cercanas a los bordes de los mismos. Sólo presenta un aspecto razonablemente preservado la capa remanente hacia los extremos de los flejes, en pequeñas zonas más alejadas de la falla (que a su vez resultan la parte del fleje menos comprometida desde el punto de vista funcional).

ANALISIS DE FALLA EN TUBO DE GENERADOR DE VAPOR ACUOTUBULAR, LADO FUEGO

Hugo Maldonado

Aguas y Procesos - J.B. Mitri 673, (2322) Sunchales, Santa Fe. Teléfonos: (0493) 20869/21648. Télex: 47139 AGUAS AR. Fax: (0493) 21519 y (042) 71361

Se analizan las fallas en tuberías de caldera acuotubular, consistentes en múltiples perforaciones, mayoritariamente de sección aproximadamente circular y, en menor número, en forma de fisuras pasantes transversales.

La investigación del problema se encara mediante inspecciones visuales y dimensionales, más análisis químicos y metalográficos.

Se concluye postulando dos mecanismos diferentes, según el tipo de falla:

Para perforaciones de sección circular, el mecanismo es corrosión pasante por sulfidación/oxidación, agravada por cloruros. La falla se produce por expulsión del tapón de productos de corrosión debido a la presión de vapor interna generada en la puesta en marcha.

Para las fisuras, el mecanismo de incubación es similar, pero además se presenta un efecto mecánico de tracción debida a la presión interna, que propaga la rotura bajo la forma de fractura dúctil.

TRANSFORMACION DE UN PROGRAMA BASE CROMATO A NO POLUENTE EN UNA INDUSTRIA PETROQUIMICA

Emilio Echarte y Oscar Amor

AQUATEC ARGENTINA S.A. - Av. del Libertador Gral. San Martín 8616; (1429) Buenos Aires. Teléfonos: 706169/701-7461; Télex: 18755; Fax: (00541) 111732.

Es ampliamente conocida la performance de los programas de tratamiento de agua de enfriamiento utilizando cromatos; igualmente lo es su efecto poluente sobre el medio ambiente. La planta, luego de consultas con el proveedor, decidió encarar un plan de conversión del programa a uno NO POLUENTE.

El trabajo muestra los resultados analíticos, tasas de corrosión, tasas de deposición y registros fotográficos de inspección de equipos en los períodos de tratamiento cromatos (30 ppm CrO_4^{2-}) y tratamiento minicromatos (5 ppm CrO_4^{2-}), y la implementación del programa NO POLUENTE (PBTC/Zn + Dispersante).

Se detallan también las medidas adicionales referentes a la operación y control del nuevo programa, así como los pasos del entrenamiento del personal de planta.

Edición realizada por la
Empresa Copias 55, calle 55 n° 609, 1900 La Plata
Impreso en el mes de agosto de 1990

CIDEPINT
Centro de Investigación y Desarrollo
en Tecnología de Pinturas
CIC - CONICET
52 e/ 121 y 122 (1900) La Plata

**ASOCIACION ARGENTINA
DE CORROSION**

Comisión Directiva

Presidente Honorario:
Dr. Vicente J. D. Rascio

Presidente:
Ing. Gerardo López

Vice Presidente:
Dr. Héctor Videla

Secretario:
Ing. Esteban Lagos

Prosecretario:
Ing. Ricardo Dovico

Tesorero:
Sr. Daniel Calenta

Protesorero:
Ing. Fernando Amor

Vocales titulares:
Ing. Fernando Martínez
Dr. Rogelio Stampella
Ing. Roberto Prieto

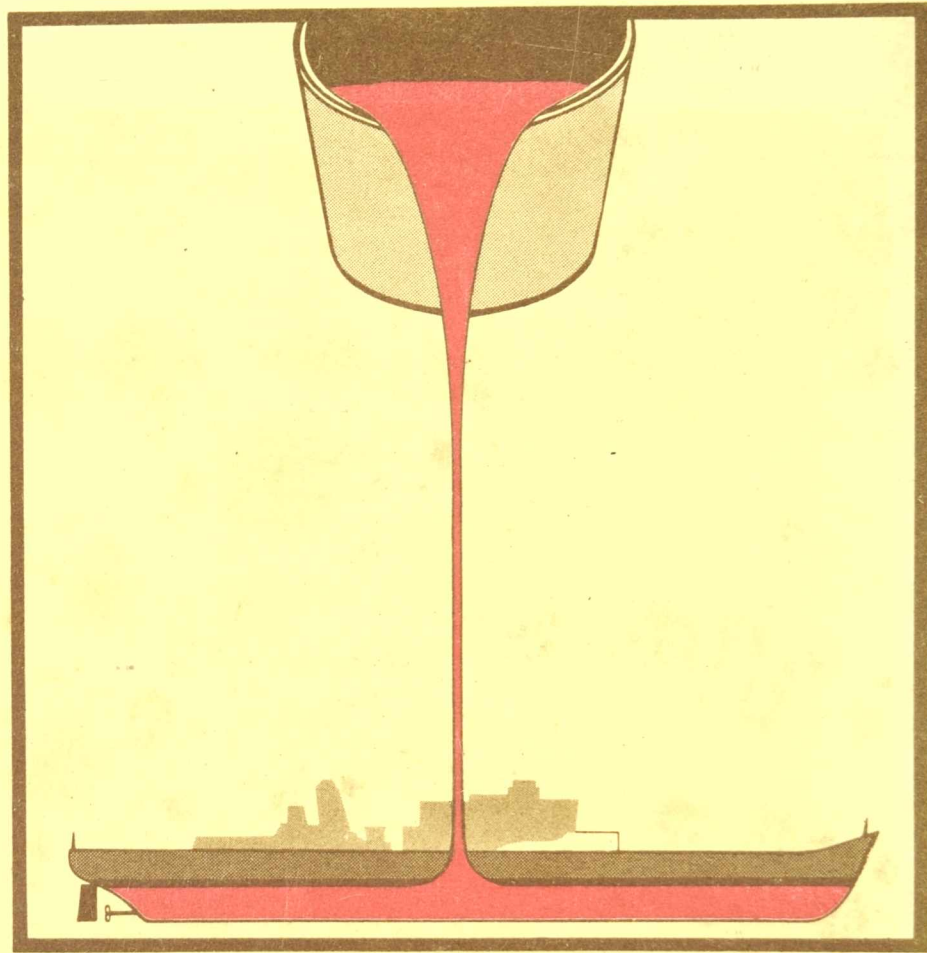
Vocales suplentes:
Ing. Juan Fumero
Ing. Adriana Capella
Ing. Juan C. Myszko

Revisores de cuentas:
Dr. Jorge Bessone
Ing. Jorge Baldo

ci de pint

**Centro de Investigación y
Desarrollo en Tecnología
de Pinturas (CIC-CONICET)**

52 entre 121 y 122
1900 La Plata (Argentina)
Teléfonos (021) 3-1141/44
(021) 21-6214
Télex: CESLA 31216 AR
FAX: 54-21-250471



Investigación y Desarrollo de pinturas anticorrosivas, antiincrustantes y productos especiales para protección industrial, en escala de laboratorio y planta piloto; estudios electroquímicos aplicados a problemas de corrosión de materiales y estructuras.

Control de calidad para la industria de pinturas y materiales afines, asesoramientos, peritajes, etc.