

PVC como recubrimiento anticorrosión salina del acero AISI-304

Santiago Hernández Rubí¹, Espinoza Vázquez Araceli², Martínez Jiménez Anatolio¹, Ángeles-Beltrán Deyanira^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

²Universidad Veracruzana, Boca del Río, Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Veracruz, México

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx

ORCID : 0000-0001-6352-5267

Recibido:

15/mayo/2023

Aceptado:

24/octubre/2023

Palabras clave:

PVC,
corrosión,
AISI 304

Keywords:

PVC,
corrosion,
AISI 304

RESUMEN

La corrosión ocasionada por iones cloruro provenientes, por ejemplo, del agua salada, es una de las principales causas de deterioro de muchos materiales, los aceros no son la excepción. Con el propósito de crear protección anticorrosión, se han empleado sustancias orgánicas, capas cerámicas y otros mecanismos para atenuar el proceso. El PVC es un polímero común en nuestra vida cotidiana, pero, que como residuo sólido genera grandes problemas que actualmente son el centro de la atención grupos de investigación multidisciplinarios. En el presente trabajo, se implementó, caracterizó y estudió un recubrimiento de PVC para proteger al acero AISI 304 en un medio salino, usando microscopía electrónica de barrido (SEM), de fuerza atómica (MFA) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).

ABSTRACT

Corrosion caused by chloride ions coming from, for example, salt water, is one of the main causes of damage to materials, and steels are no exception. In order to create anti-corrosion protection, organic substances, ceramic layers, and other mechanisms have been used to mitigate the process. PVC is a common polymer in our daily lives, but as a solid waste, it generates major problems that are currently the center of attention of multidisciplinary research groups. In the present work, a PVC coating was implemented, characterized, and studied to protect AISI 304 steel in a saline environment, using scanning electron microscopy (MEB), atomic force microscopy (AFM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Introducción

El PVC

El Policloruro de Vinilo (PVC), por sus siglas en inglés y fórmula (C_2H_3Cl), es un polímero que se obtiene por reacciones de adición en cadena, catalogado como un termoplástico de uso común con propiedades características como: dureza, rigidez, bajo coste y buena resistencia química, además de ser flexible y blando si se le adiciona algún plastificante. El PVC ha desempeñado un papel clave en el desarrollo de la industria del plástico debido a su enorme versatilidad y rango de aplicación, pues podemos encontrarlo desde películas decorativas y hules, hasta materiales con aplicaciones médicas, y comúnmente en productos rígidos como tuberías y piezas para construcción. La figura 1 muestra diversos productos de PVC (Patrick, 2005).



Figura 1. Productos de PVC de uso común.

El PVC al igual que otros polímeros, puede degradarse de distintas formas, aunque está diseñado para soportar diversos tipos de ambientes, se ve afectado al con la exposición prolongada a la radiación ultravioleta, ya que, al contener de aditivos con distintos grupos funcionales, estos absorben la radiación, sufriendo reacciones iniciadoras de su degradación, lo que provoca cambios en las propiedades físicas y químicas del material, como la pérdida de peso y la aparición de rugosidad superficial. Después de su vida útil, el reciclaje del policloruro de vinilo es complejo, puesto que los centros de recolección deben asumir costos de transporte, clasificación y separación, por lo que usualmente termina en cualquier otro lugar sin ningún tratamiento previo, además de que sus altas concentraciones de Cl no permiten un efectivo procesamiento, pues al incinerarlo se generan gases ácidos.

Los residuos de PVC, polipropileno (PP) y poliestireno (PS) representan en México un promedio del 2.8 % en peso total de la basura doméstica (Secretaría del Medio Ambiente, 2021). Por ello, se buscan alternativas que disminuyan el impacto ambiental generado por este polímero.

La corrosión

La corrosión es un proceso químico que afecta las propiedades de los metales o aleaciones causando deterioro, como resultado de su interacción con el medio, ya sea bajo condiciones de ambientes agresivos en medios gaseosos o acuosos de carácter ácido, básico o alcalino, o bien por la exposición prolongada de los metales a la intemperie durante largos periodos tiempo, generando daños irreversibles en sus superficies y pérdidas económicas debido a la reparación, mantenimiento o reposición de estructuras, tuberías, maquinaria y demás. Se han descrito distintas formas de corrosión como la generalizada, por picado, galvánica, intergranular entre otras y con el propósito de disminuir el proceso de corrosión en los metales se han explorados diversos métodos o tratamientos como recubrimientos, compuestos orgánicos y capas protectoras, entre otras. Los inhibidores de la corrosión son sustancias que se añaden en las superficies de los metales con la finalidad de disminuir la velocidad de reacción ante el medio corrosivo, actuando en la interfase entre el metal y la solución abrasiva. La resistencia a la corrosión es una propiedad que depende del ambiente al que esté expuesto el metal, sin embargo, la presencia de algunas sales en el agua promueve el proceso corrosivo, tal es el caso del cloruro de sodio, debido a la afinidad que presentan los iones de cloro (Cl^-) con el hierro (Fe^{2+}) presente de la aleación. La corrosión ocasionada por iones cloruro es una de las principales causas de deterioro, ya que el agua que se dispersa entre los intersticios del metal genera que algunos iones de Fe^{2+} se disuelvan y queden atrapados, siendo atraídos los iones de Cl^- por los cationes de Fe^{2+} , dando paso a la dispersión por el intersticio de una solución ácida la cual genera corrosión por picaduras (Valdez, 2023).

Acero 304 (AISI-304)

Por su nomenclatura -American Iron and Steel Institute- (AISI), este acero inoxidable de tipo austenítico es el grado de acero inoxidable de uso común, el cual se compone químicamente de Cr (entre un 16% y 24%), Ni (hasta un 35%), pequeñas cantidades de Si, Mn y C y el resto es principalmente Fe.

El acero 304 tiene aplicaciones en diversos sectores como la farmacéutica, la industria química, aeronáutica, arquitectura, entre otras, en aplicaciones concisas como maquinarias (equipos químicos), estructuras y electrodomésticos, además de utensilios, tuberías, revestimientos y un sin número más, que además por sus propiedades, son la serie de aceros más rentables económicamente. Aunque en general los aceros destacan por ser resistentes a la corrosión, el AISI-304 es susceptible a la corrosión en soluciones de cloruro o ambientes salinos, puesto que los iones de cloruro crean áreas localizadas de corrosión, formando picaduras (Mendoza, 2012).

En este trabajo de investigación se propone el empleo de una película protectora de PVC de desecho como inhibidor de la corrosión de un acero en presencia de una solución salina. Para evidenciar las propiedades de inhibición de la corrosión de la aleación, se utilizó Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Fuerza Atómica (AFM).

Metodología

Obtención de la película protectora de PVC

Se pesaron 15 g de una película comercial de PVC (Hule PVC) recuperado como polímero de desecho, la cual posteriormente, se cortó en pequeñas láminas que se colocaron en un matraz al cual se añadieron 150 mL tetrahidrofurano (THF). La mezcla se colocó en una parrilla de calentamiento con agitación con las siguientes condiciones: T_{ambiente} , 750 rpm, y $t=24$ h. Transcurrido el tiempo de agitación programado, la solución se etiquetó y guardó para su posterior análisis. La solución de PVC se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) utilizando un espectrómetro Bruker Alpha II en modo reflectancia total atenuada.

Preparación de las probetas

Se emplearon cuatro probetas cilíndricas de 5 mm × 20 mm × 30 mm de acero inoxidable 304 (AISI304), las cuales se lijaron con papeles abrasivos de carburo de silicio de tamaños de grano de 600, 1000 y 1200, removiendo con etanol las impurezas generadas sobre las superficies. Una de las probetas se utilizó tal cual (testigo) y a la otra se le colocaron 0.3 mL de solución de PVC de desecho, posteriormente se le sometió a secado en una estufa universal marca Mermmet durante 24 h a 100°C. Las probetas se prepararon por duplicado.

Para el estudio de inhibición de la corrosión, dos las probetas se sumergieron en una solución 3.5% wt de NaCl durante 24 h una con la película de PVC y la otra sin protección. Las pruebas electroquímicas se realizaron empleando un potencióstato/galvanostato Gill AC con un arreglo experimental de tres electrodos. Al término de los experimentos, las probetas se extrajeron de la solución y se observaron en el microscopio electrónico de barrido Zeiss SUPRA 55 VP usando el detector de electrones secundarios y en el de microscopio de fuerza atómica Digital Instruments (Bruker), con controlador Nanoscope III A y escáner E en modo de contacto intermitente. El barrido de la superficie se realizó con una punta de silicio monolítico (10 nm, 300 kHz y 40 N/m).

Resultados y discusión

Caracterización de la solución del PVC

Mediante el análisis por FT-IR de la solución de PVC, fue posible observar las bandas características en 3500 cm^{-1} correspondientes a la humedad del disolvente al que no se le realizó secado previo, otra en 1064 cm^{-1} que corresponde al grupo éster del furano la cual es una banda de estiramiento del enlace C-O típica de los ésteres alifáticos, entre 300 y 2500 cm^{-1} se observan las vibraciones de los CH_2^- del disolvente, en 1720 cm^{-1} del carbonilo del aditivo y alrededor de los 730 cm^{-1} se aprecian las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-Cl del PVC, esto se muestra en la figura 2.

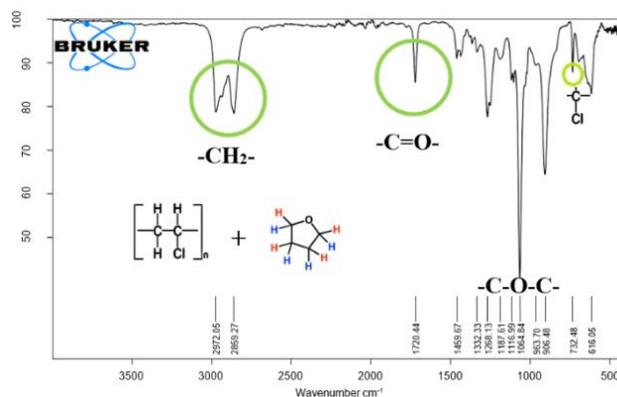


Figura 2. Espectro de FT-IR de la solución de PVC.

Resultados de las pruebas de corrosión

Las imágenes que se muestran a continuación corresponden a las probetas (a) pulida testigo, (b) pulida y sumergida en la solución salina corrosiva, (c) pulida y protegida con la película de PVC y (d) pulida, protegida con la película de PVC y sumergida en la solución salina.

En la imagen **c** de la figura 3 se muestra la placa de acero recubierta con la solución obtenida del residuo polimérico, en la que se formó una película uniforme como medio de protección contra la corrosión. En la imagen **d** se observa la placa con la película protectora de PVC después de estar expuesta en el ambiente salino, en la que se observó la formación de puntos característicos de corrosión por picadura, en menor proporción comparada con la placa sin recubrir de la imagen **b** de la misma figura, en la que se aprecia la formación de una superficie rojiza y rugosa del óxido de hierro y del cloruro del metal como productos de corrosión. En cambio, la capa de PVC que se obtuvo como protección se adhirió de manera eficiente a la superficie metálica como se aprecia en la imagen **c**. Al observar las probetas después del ataque químico, se puede destacar que la película de PVC sí actuó como una protección contra el ataque por la solución salina sobre el acero, pues el color rojizo y textura rugosa en la muestra sin recubrir (imagen **b**) confirman la formación de una capa de óxido, misma que se ve en mucho menor intensidad en la probeta con la película protectora (imagen **d**).

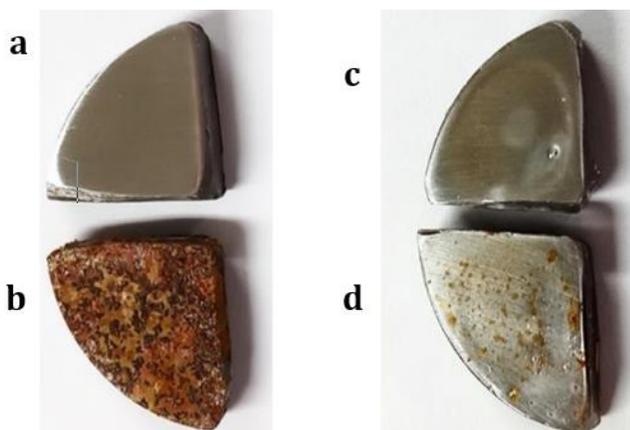


Figura 3. Imágenes de las probetas de acero antes y después del experimento de corrosión sin (a) y (b) y con (c) y (d) recubrimiento de película de PVC.

En la micrografía obtenida por SEM de la muestra testigo de acero pulido de la figura 4 (a) se observan solo las líneas del pulido unidireccional y en la (B) se observa la superficie con los productos de corrosión después de haber expuesto a la muestra de metal a la solución salina sin la protección de PVC.

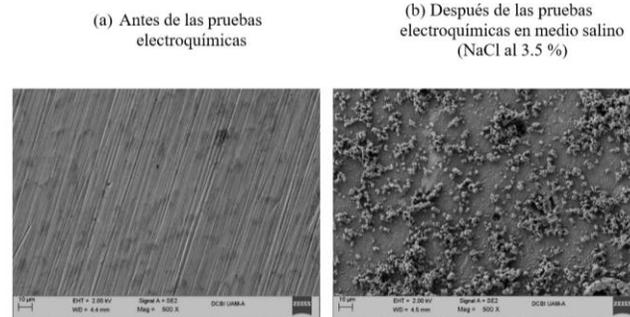


Figura 4. Micrografías de las probetas de acero AISI-304 antes y después de la prueba de corrosión a 500X.

En los espectros de emisión (figura 5) obtenidos por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X de la probeta testigo (a) se detectaron C, Si, Mn y Fe que son característicos de la aleación. En el espectro de la muestra que se sometió al proceso de ataque químico (b) después de sumergirla en la solución salina y secarla adecuadamente, se detectaron además de los elementos antes mencionados se observaron oxígeno, cloro y sodio corresponden a los productos de corrosión formados.

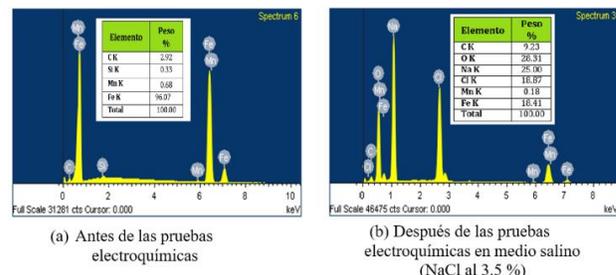
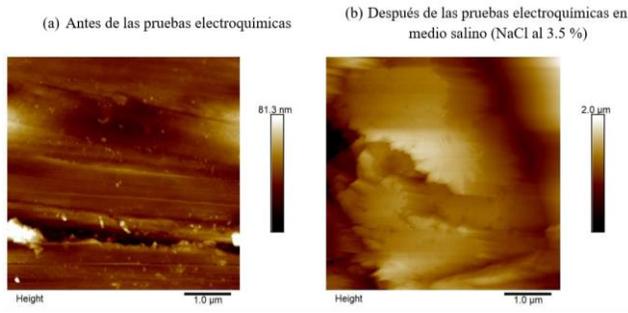


Figura 5. Espectros de emisión y composición de las probetas antes y después de la prueba de corrosión a 500X.

En la figura 6 (a) correspondiente a la imagen topográfica obtenida por AFM de una parte representativa de la superficie del metal después de pulir y antes de realizar las pruebas electroquímicas, solo se observan irregularidades en forma lineal, atribuidas a los granos de los papeles abrasivos durante el alisamiento, alcanzando alturas de 81.3 nm. En la figura 6 (b), corresponde a la superficie del metal después de las pruebas de EIS, en la cual observó una morfología similar a dendritas y canales los cuales resultan de la formación de productos de corrosión sobre la aleación, que de acuerdo con lo observado en el metal pertenece a la corrosión por picadura, la altura representativa fue de 2000 nanómetros.



Topografías 3D de la Aleación AISI-304

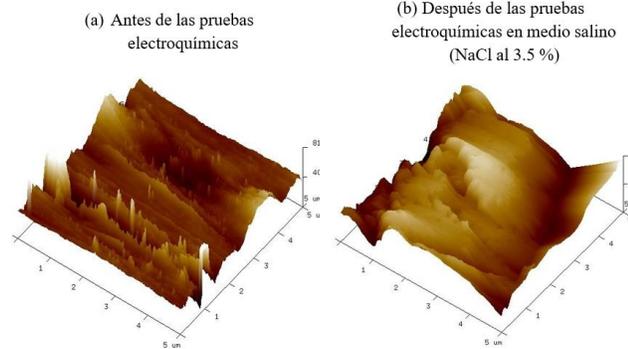
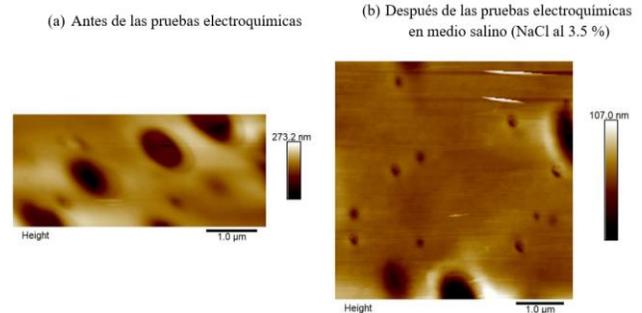


Figura 6. Imágenes-AFM 3D de la aleación AISI-304 sin recubrimiento antes y después de las pruebas EIS.

Las imágenes de AFM de la figura 7 corresponden a los recubrimientos de la solución polimérica de PVC sobre la placa de acero, antes (a) y después (b) de las pruebas electroquímicas. Se observa que los recubrimientos obtenidos fueron uniformes. Ambas superficies de las películas muestran porosidad propia de la evaporación del disolvente, además de presentar protuberancias como la formación de valles o algún otro tipo de irregularidades como la rugosidad debida a la corrosión.

En la figura 7 (a) la altura máxima de la superficie protectora fue de 273.2 nm, mientras que en la figura 7 (b) fue de 107.0 nm, lo cual nos indica que sólo se presentó una disminución del espesor, destacando que la película de PVC obtenida mantiene las propiedades características del material, pues la eficiencia obtenida fue considerable al resultar estable frente al ataque químico de la solución expuesta, lo cual corresponde con lo esperado.



Topografías 3D del recubrimiento de la solución de PVC de desecho

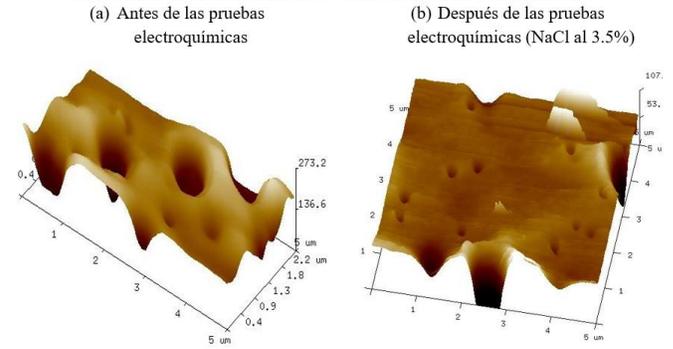


Figura 7. Imágenes-AFM 3D de la aleación AISI-304 con recubrimiento antes y después de las pruebas de corrosión.

Los diagramas de Nyquist de las pruebas EIS que se presentan en la figura 8, son los resultados obtenidos de las dos condiciones evaluadas.

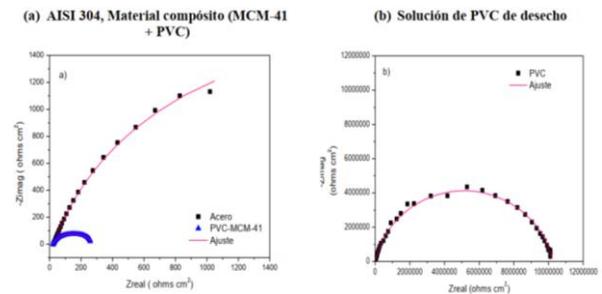


Figura 8. Diagrama de Nyquist (a): Placa de acero y material compuesto (MCM-41 + PVC) y (b): Recubrimiento de la solución de PVC de desecho.

En el diagrama (a) se observan dos semicírculos, uno correspondiente a la lectura de la placa de Acero Inoxidable sin recubrir, la cual alcanzó un valor de Z real de 3772.3 Ohms cm^2 y la otra al material compuesto, donde el sistema no mostró algún efecto positivo en la protección contra la corrosión, ya que el semicírculo obtenido es menor a los otros sistemas.

Mientras que en el diagrama (b) correspondiente a la solución de PVC de desecho, se observa un aumento significativo en el diámetro del semicírculo, proponiendo dos constantes de tiempo: una relacionado con la transferencia de carga y la otra con la película del recubrimiento. Siendo ésta, el mejor sistema contra la corrosión.

Para la interpretación de los diagramas de Nyquist es necesario utilizar circuitos eléctricos equivalentes que nos proporcionan información acerca de las contribuciones del sistema, como la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), resistencia del recubrimiento (R_{mol}), resistencia de la solución (R_s), ya que el metal se evaluó en una solución acuosa de NaCl al 3.5% y elementos de fase constante asociados a cada resistencia (Q). En general, para que un sistema esté protegido contra la corrosión se espera que la R_{tc} aumente en comparación con el metal sin ningún recubrimiento y viceversa para el caso de la Cdl, el cual indica que no hay transferencia de electrones para que el metal se disuelva con mayor facilidad. Las resistencias contenidas en la tabla 1 se obtuvieron mediante la aplicación de los circuitos equivalentes (Figura 9), utilizando el programa Z Sim. En los cuales se puede notar la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) en aumento con la solución de la película de PVC de desecho, donde la capacitancia de la doble capa electroquímica (Cdl) se ve disminuida como resultado de la protección contra la corrosión.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos.

Sistema	R_s (Ωcm^2)	(n)	Cdl ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} (Ωcm^2)	R_{mol} (Ωcm^2)	R_{total} (Ωcm^2)
Placa de Acero 304	24.7	0.8	613.6	3680.0	92.3	3772.3
Material compósito	22.2	0.8	3612.7	149.3	102.8	252.1
Solución de PVC de desecho	25.0	0.9	175.8	10,200 000	-	10, 200 000

Los valores de Cdl se obtuvieron mediante la ecuación 1.

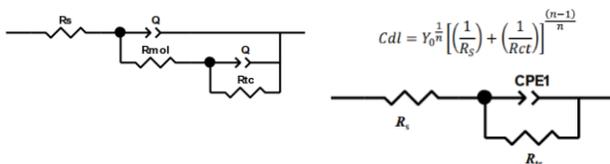


Figura 9. Capacitancia de la doble capa electroquímica (Cd) y circuito equivalente.

La eficiencia de inhibición del sistema se calculó mediante la ecuación 1, la cual resulta de restar las resistencias de transferencias de carga del blanco y del

inhibidor como recubrimiento empleado, entre el blanco multiplicado por cien, como se muestra a continuación. Obteniendo así, que el mejor inhibidor fue el recubrimiento de la solución obtenida del polímero de desecho, con un 99.97 % de eficiencia.

$$EI(\%) = \left(\frac{\frac{1}{R_{tc\text{ blanco}}} - \frac{1}{R_{tc\text{ inh}}}}{\frac{1}{R_{tc\text{ blanco}}}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Conclusiones

Se obtuvo una película de PVC de desecho que fue eficiente como inhibidor de la corrosión de un acero en medio salino. Se caracterizó la película por técnicas ópticas, electrónicas y químicas, que evidenció la creación de una capa protectora de una pieza metálica de acero ante un medio corrosivo salino. Se contribuyó al campo de la inhibición de la corrosión y al uso de un material de desecho para una aplicación de utilidad de interés en ingeniería.

Agradecimientos

Al Laboratorio Divisional del Microscopía Electrónica de Barrido por el uso del microscopio Zeiss SUPRA 55 VP. Al I.Q. Luis Antonio Bello García por el apoyo en la caracterización por FT-IR. Al Mtro. Eric Fernando Hernández Molina, a la Dra. Paola Roncagliolo Barrera, a la Dra. Vianey Torres Mendoza de la UNAM, a la Dra. Edelmira Rodríguez Clemente UAM-A por el apoyo en la parte experimental y teórica de la evaluación por EIS. DAB y AEV agradecen al CONAHCYT por la distinción SNI. Al Proyecto de Servicio Social CBI-1567.

Referencias

- Antala Specialty Chemicals ¿Qué es la corrosión y por qué se produce? (2020). Recuperado el 26 de octubre de 2023 <https://www.antala.es/que-es-la-corrosion-tipos/>
- Mendoza C. (2012). Caracterización y resistencia a la corrosión de la ZAC de una unión de acero inoxidable 304 soldada bajo una interacción electromagnética. Tesis de Maestría. Universidad Michoacana de San Nicolás Hidalgo, México.
- Patrick S.G., (2005). Practical Guide to Polyninyl Chloride. Rapra Technology Limited, United Kindom. 174 pp.
- Valdez S B, Cheng N., Moe P. (2023). An Overview of Corrosion, Inhibitors and Journals. Partridge publishing. 561 pp.