

Contribución a los estudios de la corrosión atmosférica y los sistemas deprotección bajo la influencia del aerosol marino.

Unidad ejecutora principal: Centro de Estudios de Anticorrosivos y Tensoactivos (CEAT), Universidad de Matanzas ⁽¹⁾

Autor principal: Carlos A. Echeverría Lage ⁽¹⁾

Otros autores: Mayrén Echeverría Boan ⁽²⁾, Idaelsys López Arias ⁽¹⁾, Asael González Betancourt ⁽¹⁾, Ornán Méndez González ⁽¹⁾, Harold García Betancourt ⁽¹⁾, Carmen María Abreu Fernández ⁽²⁾, Francisco Javier Deive Herva ⁽³⁾.

Otras instituciones participantes: Grupo de Ingeniería de la Corrosión y Materiales (ENCOMAT) ⁽²⁾ y Grupo de Bioingeniería y Procesos Sostenibles ⁽³⁾ ambos de la Universidad de Vigo, Galicia, España.

Colaboradores:

Ing. Adel Ortega Echeverría, Lic. Antonio Espinosa Valdés, M. Sc. Carlos A. Echeverría Boan, Ing. Teresita Castellanos González, M. Sc. Jorge Rodríguez Pérez, Ing. Yisel Oquendo Torrecilla, Ing. Medardo Domínguez Limia, Ing. Juan E. Rodríguez Beltrán, Lic. Wilfredo Olivera Muñiz, M. Sc. Nelmis Rosales Cabrera, M. Sc. Arelis Molina Mellina, Ing. Noel Pérez de Medina Lantigua, Lic. Frambiel González Vega, Ing. Giselle García Jiménez, Ing. Numidiat Zulueta Fontén, Téc. Yuscely Bisset González, Dianelis Almeida Almodóvar, Ing. Sadiel Jones Fernández, Téc. Rolando Rodríguez Moreno, Téc. Orlaines Corbea Galarraga, Luis Mariano Mendoza Molina, Téc. Yasmany Castro Almeida, Cecilio Fernández Goberna, Jorge Almeida Almodóvar.

Resumen.

En Cuba se reportan agresividades corrosivas que ocasionan grandes pérdidas a la economía, más aún al no poseer soberanía tecnológica para la producción de anticorrosivos, que dependen de importaciones. En respuesta a esta demanda fue construida una Planta Piloto con capacidad productiva, para cerrar el ciclo de las investigaciones, introducir, generalizar resultados y transferir tecnologías, se realizaron estudios bajo la influencia del aerosol marino, en 4 estaciones de ensayo con experimentos de la corrosión atmosférica y de recubrimientos en exteriores e interior en 2 obras de alta protección. Como resultado se esclarece por primera vez, el origen de los compuestos de azufre presentes en los ensayos con el empleo de la relación iones cloruro/sulfato en el aerosol marino. Se demuestra la existencia de diferencias significativas, cuando se determinan por métodos de captación diferentes, según normas internacionales y por primera vez que ambos contaminantes (cloruro y sulfatos) deben ser determinados de manera conjunta en un mismo captador, lo que incidirá en una futura modificación de normas internacionales. Se desarrollan, ensayan y aplican nuevos recubrimientos anticorrosivos (disoluciones de fosfatado, grasas de conservación y mástiques asfálticos), que junto con los sistemas de

pinturas y el tratamiento a los problemas de diseño anticorrosivo, constituyen los Sistemas de Protección Anticorrosiva y Conservación (SIPAYC), únicos de su tipo introducidos en la técnica de transporte en Cuba. Se demuestra la idoneidad del fosfatado frente al chorreado abrasivo, como pretratamiento superficial previo a la aplicación de pinturas. La pintura híbrida de epoxi-siloxano evidencia excelentes propiedades protectoras y superioridad en su protección contra la corrosión frente a los recubrimientos tradicionales de poliuretano. Se comprueba también, por primera vez, la suficiencia de los líquidos iónicos para estudiar el proceso de difusión en las pinturas, así como su mecanismo de protección y se revela la influencia de los pigmentos de cinc en el proceso de deslaminación natural/catódica en sistemas multicapas. Como impactos se publican 6 artículos de primer nivel, se solicita una patente de tecnologías de fosfatado, que se comercializan como productos y servicios de las marcas DISTIN y DUCAR, avalada por la Dirección de Tanques y Transporte (MINFAR), la Unión Eléctrica (MINEM), establecimientos del MINDUS y el Museo de la Revolución, entre otras en proceso de cierre de ciclo.

3. Comunicación corta.

En las condiciones climáticas de Cuba, con presencia de una elevada humedad relativa y con predominio de la influencia del aerosol marino, se reportan agresividades corrosivas del acero de bajo contenido de carbono que clasifican de alta, muy alta y extrema, similares a las reportadas en unos pocos países. Lo anterior ocasiona grandes pérdidas a la economía del país, más aún cuando no se posee soberanía tecnológica (Lineamiento 135) para la producción de recubrimientos anticorrosivos, con los cuales se puedan elaborar sistemas protectores resistentes a estas condiciones, dependiendo para todos los casos de importaciones de productos o materias primas (Lineamiento 87). Para dar respuesta a estas demandas, fue creado en 1994 el Centro de Estudio de Anticorrosivos y Tensoactivos (CEAT), que contó desde sus inicios con una Planta Piloto con capacidad productiva, precisamente para cerrar el ciclo de las investigaciones (I + D + i) introducir, generalizar resultados y transferir tecnologías. Todo ello estuvo frenado durante años, por disposiciones vigentes y no estar creadas las condiciones organizativas y jurídicas que propiciaran la participación de las universidades (Lineamiento 129, 132). Con estos antecedentes se planteó como objetivo de las investigaciones desarrollar estudios de la corrosión atmosférica y de sistemas de protección, basados en el empleo de recubrimientos anticorrosivos (de producción nacional), bajo la influencia del aerosol marino. En correspondencia con ello se desarrollaron estudios en 4 estaciones de ensayo que incluyeron experimentos de la corrosión atmosférica y de recubrimientos con la influencia del aerosol marino en exteriores y en el interior de 2 obras de alta protección.

En las zonas de influencia del aerosol marino se reportan los mayores niveles de agresividad corrosiva y de pérdidas por corrosión del acero de bajo contenido de carbono aún estando protegido por sistemas anticorrosivos con pinturas u otros recubrimientos tanto en exteriores como en interiores. En estas condiciones se reconoce la acción determinante de los iones cloruro, al mismo tiempo que se asocia la presencia de compuestos de azufre a la contaminación antropogénica y no a los iones sulfato presentes en el aerosol marino. La investigación esclarece, por primera vez, el origen de los compuestos de azufre con el empleo de la relación iones cloruro/sulfato en el agua de mar. Se demuestra además la existencia de diferencias significativas en las velocidades de deposición de estos contaminantes, cuando se determinan por métodos de captación diferentes, según establecen las normas internacionales. El resultado anterior, alcanzado por primera vez, permite concluir que ambos contaminantes (cloruro y sulfatos) deben ser determinados de manera conjunta en un mismo captador, lo que incidirá en una futura modificación de la norma internacional ISO 9225. Para estas condiciones de alta y muy alta agresividad corrosiva se desarrollan, ensayan y aplican nuevos recubrimientos anticorrosivos (disoluciones de fosfatado, grasas de conservación y mástiques asfálticos con goma), que junto con los sistemas de pinturas y el tratamiento a los problemas de diseño anticorrosivo, constituyen los Sistemas de Protección Anticorrosiva y Conservación (SIPAYC), únicos de su tipo aplicados a la técnica de transporte en Cuba (Lineamiento 279) y propuesta su aplicación en la Generación Distribuida (Lineamiento 242). Constituyen aportes además, las investigaciones realizadas a diversos sistemas de pinturas (monocapas o multicapas) con y sin fosfatado (como

preparación superficial) mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), técnicas de caracterización superficial, entre otras. Se demuestra la idoneidad del fosfatado frente al chorreado abrasivo, como pretratamiento superficial previo a la aplicación de pinturas en ambientes marinos agresivos. La pintura híbrida de epoxi-siloxano evidencia excelentes propiedades protectoras, así como una evidente superioridad en su protección contra la corrosión frente a los recubrimientos tradicionales de poliuretano. Se comprueba también, por primera vez, la suficiencia de los líquidos iónicos para estudiar el proceso de difusión en las pinturas, así como su mecanismo de protección. Por otro lado, se revela la influencia de los pigmentos de cinc en el proceso de deslaminación natural/catódica en sistemas multicapas.

Para los ensayos a la atmósfera, en zonas de alta protección de la defensa (interior y exterior), en el período del 2002 al 2007 se dispuso de estaciones ensayo en zonas de Cárdenas y Limonar, donde se evaluó la corrosión atmosférica por métodos de pérdida de peso, la deposición de contaminantes iones cloruro e iones sulfato, además de la protección por recubrimientos de grasas. Las determinaciones por técnicas especiales de contaminantes se realizaron en los laboratorios de corrosión del Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC).

Para la ejecución de otros experimentos a la atmósfera en el período del 2003 al 2007 se dispuso de dos estaciones de ensayo, una en la Universidad de Matanzas y otra en Varadero., Se complementaron las pruebas de los recubrimientos a la intemperie con ensayos acelerados (niebla salina, humedad-temperatura, envejecimiento UV), así como evaluación de la adherencia, el impacto y el espesor, en el Laboratorio de Ensayos de Tropicalización (LABET) en Cuba y en los laboratorios del grupo ENCOMAT de la Universidad de Vigo. Se realizó además un estudio más profundo del mecanismo de protección y de las propiedades protectoras de los recubrimientos (pinturas y fosfatado) por medio de diversas técnicas electroquímicas (medidas de impedancia, mediciones potenciodinámicas, etc.). Todo lo anterior se reforzó con novedosas pruebas de caracterización superficial como son: la microscopía electrónica de barrido (MEB), la difracción de rayos X (DRX), la Fluorescencia de Rayos X (FRX), la espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (IR-TF), el análisis químico, etc., todos ellos realizados en laboratorios del grupo ENCOMAT y del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo. En el caso de los líquidos iónicos (LI) se midieron sus principales propiedades (densidad, viscosidad e índice de refracción) y se caracterizaron los recubrimientos con y sin LI mediante las técnicas antes referidas. Parte de esta evaluación se ejecutó en el grupo de Bioingeniería y Procesos Sostenibles, así como en los laboratorios de la Universidad de Vigo, ya mencionados.

Los resultados de evaluación de recubrimientos de producción nacional, propiciaron su producción en la Planta Piloto y el inicio de su introducción y generalización, cerrando ciclo y generando impactos, donde se destacan por sus resultados sostenidos hasta el momento, las tecnologías de producción y de aplicación de diferentes composiciones de fosfatado y la producción de anticorrosivos y su

aplicación en la tecnología SIPAYC introducida en el transporte, identificada con la Marca DUCAR.

Los resultados de los estudios de la corrosión del acero bajo contenido de carbono, la influencia del aerosol marino y protección con grasas en obras de alta protección, a la intemperie y en obras soterradas, obtuvo el premio a la mejor tesis de doctorado en ciencias técnicas en el año 2008. La aplicación de los resultados anteriores en la técnica militar, la generalización de los sistemas de protección anticorrosiva y conservación en el transporte identificado como tecnología DUCAR, conjuntamente con las transferencias de tecnologías, contribuyeron a la obtención de premios de ciencia y técnica por el MES en los años 2006, 2009 y 2012. La generalización de la tecnología DUCAR obtuvo premio de innovación tecnológica territorial 2011 y la generalización de las tecnologías de fosfatado premio de innovación tecnológica territorial 2013.

Los estudios de la corrosión atmosférica, de los métodos de determinación de contaminantes (iones cloruro y sulfato en un mismo captador), el esclarecimiento del origen de los compuestos de azufre en zonas marinas, de recubrimientos de pintura (con y sin fosfatado) y de los mástiques asfálticos con polímeros, se realizaron en gran parte en la Universidad de Matanzas. Lo antes mencionado, conjuntamente con el estudio de nuevos recubrimientos (sistemas de pinturas base epoxi-siloxano) con el empleo de líquidos iónicos, llevado a cabo en la Universidad de Vigo, forma parte de una tesis doctoral defendida en Marzo del 2015 en esta universidad que alcanzó la máxima calificación ("Sobresaliente Cum Laude") y le fue otorgada la Mención Internacional. Como resultado se han escrito 7 artículos, 5 de los cuales ya están publicados y otro en proceso de revisión, en revistas indizadas del Journal Citation Report (JCR).

Los principales artículos publicados que clasifican en el grupo 1 son los siguientes:

- 1) M. Echeverría, A. Rodríguez, C.M. Abreu, C.A. Echeverría, Unraveling the impact of chloride and sulfate ions collection on atmospheric corrosion of steel, *Corrosion*, 69 (2013): p. 1217-1224. Lugar de publicación: Houston, TX. USA. ISSN: 0010-9312. (Journal Citation Report JCR).
- 2) M. Echeverría, C.M. Abreu, C.A. Echeverría, Assessing pretreatment effect on the protective properties of different coating systems against marine corrosion, *Corrosion*, 70 (2014): p. 1203-1218. Lugar de publicación: Houston, TX. USA. ISSN: 0010-9312. (Journal Citation Report JCR).
- 3) M. Echeverría, F. J. Deive, M. A. Sanromán, A. Rodríguez, C.M. Abreu, C.A. Echeverría, An inert ionic liquid-based system for ascertaining electrolyte diffusivity in protective coatings, *Corrosion*, 71 (2015): p. 259-266. Lugar de publicación: Houston, TX. USA. ISSN: 0010-9312. (Journal Citation Report JCR).
- 4) M. Echeverría, C.M. Abreu, C.A. Echeverría, Spent tyres valorisation: new Polymer Modified Asphalts for steel protection under a marine aggressive environment, *RSC Advances*, 5 (2015): p. 76057-76064. Lugar de publicación: Cambridge, England. ISSN: 2046-2069. (Journal Citation Report JCR).
- 5) M. Echeverría, C.M. Abreu, K. Lau, C.A. Echeverría, On the role of zinc pigments against natural and cathodic overprotection disbondment of a multilayer system, *Corrosion* (2015) DOI: <http://dx.doi.org/10.5006/1719>. In-Press. Lugar de publicación: Houston, TX. USA. ISSN: 0010-9312. (Journal Citation Report JCR).
- 6) M. Echeverría, C. M. Abreu, K. Lau, C. A. Echeverría, Viability of epoxy-siloxane hybrid coatings for preventing steel corrosion, *Progress in Organic Coatings*. Under Review (2015). Lugar de publicación: Australia. ISSN: 0300-9440. (Journal Citation Report JCR).

La implementación en la Planta Piloto de las tecnologías propias de grasas de conservación y mástiques asfálticos, amparadas por las patentes 48/85 y 143/94. Composiciones de recubrimientos y procedimientos de obtención. Además las tecnologías de producción y de procedimientos de aplicación de fosfatados, amparadas por la solicitud de patentes: Composición de fosfatado y procedimientos de obtención y aplicación. No. Solicitud: MZ 2014/0008, conjuntamente con las marcas de productos DISTIN y de servicios DUCAR, contribuyen a la soberanía tecnológica en estos productos y servicios con ellos prestados. Destacándose los Servicios Científico Técnico (SCT) prestados, con transferencia de tecnologías a las FAR y con formación de capital humano de forma sostenida desde el 2009 y hasta el presente, como parte de la Tarea Triunfo.

Todos estos resultados en proceso de introducción y generalización, con cierre de ciclo (I + D + i), se agrupan en 3 áreas de impactos que tienen un desarrollo sostenidos de años y que son las siguientes:

- Generalización de las Tecnologías de Fosfatado. Constituye un paquete tecnológico. Premio de innovación tecnológica del CITMA territorial 2013, que incluye una línea de producción de fosfatado en planta piloto, que aplica diferentes productos de forma creciente en empresas, con tecnologías desarrolladas de aplicación.
- Generalización de las Tecnologías DUCAR, es un paquete tecnológico con un desarrollo sostenido que se aplica al transporte, con tecnologías específicas para cada tipo de carro y que incluye 5 productos que se producen en la planta piloto. Su proceso de transferencia se ejecuta durante años con la Dirección de Tanques y Transporte del MINFAR y más recientemente en la provincia. Premio innovación tecnológica CITMA territorial 2011.
- Generalización de Tecnologías para la Conservación del Patrimonio. Es un paquete tecnológico para el armamento, objetos y transporte con tecnologías específicas, que incluyen la aplicación de los productos desarrollados. Se ha aplicado desde hace años en museos de la provincia y más recientemente al transporte de alto valor patrimonial que se ubica en el Memorial Granma del Museo de la Revolución.

Se adjuntan acreditaciones de todos los resultados de investigación, desarrollo e innovación con cierre de ciclo, que se han relacionado y que se detallan en la descripción científico – técnica de los resultados propuestos a premio.