

TRABAJO INTEGRADOR FINAL

ESPECIALIZACIÓN EN CALIDAD INDUSTRIAL

*Procedimiento para la determinación de la
Resistencia de Polarización Lineal.*

2do CUATRIMESTRE 2018

CECILIA CARNEVALI

INDICE

- 1. Descripción del INTI**
- 2. Centro INTI – Proceso Superficiales**
 - 2.1. Sistema de gestión de calidad del Centro INTI-Procesos Superficiales**
 - 2.2. Auditorías Internas**
- 3. Procedimiento para la determinación de la Resistencia de Polarización Lineal (RPL)**
 - 3.1. Alcance**
 - 3.2. Normas de Referencia**
 - 3.3. Significancia y uso**
 - 3.4. Terminología**
 - 3.5. Evaluación del Equipamiento Eléctrico**
 - 3.6. Ensayo**
 - 3.6.1. Preparación del electrodo de trabajo.**
 - 3.6.2. Preparación del electrolito**
 - 3.6.3. Verificaciones previas al ensayo**
 - 3.6.4. Procedimiento del ensayo**
 - 3.7. Cálculos**
 - 3.8. Informe**
 - 3.9. Precisión y Sesgo según ASTM G59**
 - 3.10. Incertidumbre.**
- 4. Conclusiones**
- 5. Anexo**
 - 5.1. PLANILLA DE REGISTRO DE VERIFICACIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO DE MEDICIÓN**
 - 5.2. PLAN INTERLABORATORIO RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN**

INCALIN Especializaciones en Calidad Industrial - Trabajo Integrador Final (TIF)
Cecilia Carnevali – 2º Cuatrimestre 2018

1. Descripción del INTI

El Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) es un organismo del estado creado el 27 de diciembre de 1957, mediante el Decreto Ley 17.138.

Se trata de un ente autárquico que funciona bajo la órbita del Ministerio de Producción, cuya misión es acompañar e impulsar el crecimiento de las pymes argentinas, promoviendo el desarrollo industrial federal mediante la innovación y la transferencia de tecnología y asegurar, como organismo certificador de estándares y de especificaciones técnicas, que la calidad de los procesos, bienes y servicios producidos se ajusten a las normas y tendencias mundiales.

Cuenta con 52 centros de investigación y desarrollo distribuidos en el territorio argentino, brindando asistencia en todas las áreas de la industria. El INTI tiene asimismo centros sectoriales y regionales en las 24 provincias argentinas. Las grandes áreas temáticas en las que se divide el INTI son:

- Agroalimentos
- Calidad, diseño, extensión y desarrollo
- Construcción, materiales y procesos
- Electrónica y metrología
- Química
- Recursos naturales y medio ambiente

2. Centro INTI – Procesos Superficiales

El Centro INTI - Procesos Superficiales (ex CIEPS) se inició como centro temporario en 1985 para llevar adelante un proyecto de desarrollo tecnológico con la industria privada. En 1989 se transformó en centro permanente, con una estructura similar al resto de los centros del Sistema INTI.

El plantel del Centro está integrado por aproximadamente 30 profesionales y técnicos, la mayoría de ellos con un alto nivel de capacitación y formación de posgrado. A continuación se presenta un organigrama del centro (Figura 1).

La misión de este centro es alcanzar el mejor nivel de asistencia tecnológica a las empresas en el campo de los materiales y superficies, en particular en recubrimientos, corrosión metálica y protección, a través de:

- Investigaciones y desarrollos
- Asesoramiento técnico
- Análisis y ensayos de control de materias primas, productos y procesos
- Participación en la redacción de normas
- Compromiso en el mejoramiento de la calidad y el ambiente



Figura 1: Organigrama del Centro Procesos Superficiales - INTI

Dentro de la Coordinación Materiales y Envases Metálicos, se realiza el estudio de la resistencia a la corrosión de distintos materiales, para este análisis se utiliza el ensayo de la Resistencia de Polarización lineal; que en el presente trabajo se desarrollará el procedimiento del ensayo.

2.1. Sistema de gestión de calidad del Centro INTI-Procesos Superficiales

El sistema de gestión de calidad (SGC) de nuestro centro, cubre la realización de procedimientos de ensayo, calibraciones internas y de certificación de personas en áreas de incumbencia de sus Unidades Técnicas.

En la Tabla 1, figuran los 20 procedimientos, que se desglosan en 15 procedimientos específicos de ensayo (cada uno con una o más determinaciones), un procedimiento específico de ensayo in-situ, dos procedimientos de certificación de personas y dos procedimientos de calibración de equipos propios del centro.

Además el SGC comprende 12 PG (Procedimientos Generales) y el Manual de la Calidad.

INCALIN Especializaciones en Calidad Industrial - Trabajo Integrador Final (TIF)
Cecilia Carnevali – 2º Cuatrimestre 2018

Tabla 1: Lista de ensayos incluidos en el alcance del SIG, sin acreditar

Procedimiento (Código en el SGC del centro)	Ensayo
PE-01	Ensayo de niebla salina de metales y recubrimientos
PE-03	Determinación de la viscosidad Stormer en recubrimientos orgánicos
PE-04	Medición de espesor en recubrimientos
PE-05	Medición de adherencia de recubrimiento por resistencia a la tracción
PE-07	Determinación de masa de estaño en hojalata
PE-08	Medición de densidad en recubrimientos orgánicos
PE-09	Medición de espesores por fluorescencia de rayos X (parte I) en recubrimientos metálicos Determinación de composición de aleaciones por fluorescencia de rayos X (parte II)
PE-12	Ensayo de descarga de pilas y baterías
PE-13	Materiales volátiles en recubrimientos orgánicos
PE-15	Cámara de humedad, metales y recubrimientos
PE-19	Determinación de resistencia a la oxidación de líquidos para frenos
PE-20	Determinación de corrosividad de líquidos para frenos
PE-21	Evaluación eléctrica de baterías plomo-ácido de arranque
PE-22	Determinación de los efectos corrosivos de líquidos refrigerantes anticongelantes

INCALIN Especializaciones en Calidad Industrial - Trabajo Integrador Final (TIF)
Cecilia Carnevali – 2º Cuatrimestre 2018

Procedimiento (Código en el SGC del centro)	Ensayo
PE-23	Procedimiento específico para la gestión administrativa de la calificación y/o renovación de la certificación de aplicadores de pinturas industriales
PE-24	Procedimiento específico para la calificación de preparadores de superficies especializados en fosfatizado por inmersión
PE-25	Procedimiento específico para la calibración de hornos y muflas
PE-26	Procedimiento específico para la calibración de dinamómetros para ensayo de adherencia por tracción

El nexo común de todas esas actividades es la realización de desarrollos aplicados, mejoras de procesos y productos, y prestación de servicios con base en la tecnología electroquímica.

El sistema de gestión de la calidad del centro INTI- Procesos Superficiales está alineado con los requisitos y criterios establecidos en el Manual del Sistema Integral de Gestión de INTI y documentos anexos SIG de INTI.

2.2. Auditorías Internas

El Centro INTI - Procesos Superficiales realiza periódicamente auditorías internas con el fin de asegurar que las actividades de la calidad y sus resultados satisfacen los requerimientos preestablecidos, que se aplican en forma efectiva y que son los apropiados para alcanzar los objetivos.

El Responsable de Calidad elabora y el Director Técnico aprueba el programa cuatrienal de auditorías internas del sistema de gestión. Dichas auditorías se llevarán a cabo por integrantes del Centro INTI-Procesos Superficiales o de otras unidades técnicas de INTI.

También se pueden realizar auditorías no programadas, y autorizadas por la Dirección, cuando se presenten circunstancias particulares que pongan en duda la conformidad del laboratorio con los documentos del Sistema de Gestión de la Calidad del Centro.

El Centro INTI-Procesos Superficiales participa del programa de auditorías cruzadas de INTI.

3. Procedimiento para la determinación de la Resistencia de Polarización Lineal (RPL)

3.1. Alcance

Este procedimiento se utiliza para la determinación de la resistencia de polarización de un sistema metal-electrolito, aplicando la técnica electroquímica de polarización lineal, siguiendo los lineamientos de la ASTM G59.

3.2. Normas de Referencia

- ASTM G59: Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- ASTM G3: Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- ASTM G102: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- ASTM G5: Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- ASTM G31: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.

3.3. Significancia y uso

Mediante la determinación de la RPL se puede calcular la velocidad de corrosión de un metal en contacto con un electrolito.

La técnica de resistencia de polarización lineal, se basa en que, bajo determinadas condiciones, en el entorno del potencial de corrosión se verifica una relación lineal entre el potencial aplicado al metal y la corriente que circula en el sistema polarizado.

La pendiente de la recta en el potencial de corrosión, $\Delta E/\Delta I$, descontada la resistencia óhmica del medio, se denomina resistencia de polarización (R_p).

La densidad de corriente de corrosión (y por lo tanto la velocidad de corrosión) es inversamente proporcional a la resistencia de polarización, según la siguiente expresión:

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{k * B}{R_p}$$

donde la constante k depende de las unidades con que se quiera expresar la velocidad de corrosión y la constante B depende del sistema metal/medio corrosivo.

Las mediciones de RPL son una manera rápida y precisa de medir la tasa de corrosión general. Suele utilizarse como monitoreo de la corrosión en tiempo real, para clasificar

INCALIN Especializaciones en Calidad Industrial - Trabajo Integrador Final (TIF)
Cecilia Carnevali – 2º Cuatrimestre 2018

aleaciones, inhibidores, etc., en orden de resistencia a la corrosión general y para realizar ensayos de aptitud de materiales.

3.4. Terminología

- Electrolito: solución de trabajo conductora. Se utiliza una muestra del líquido provisto por el solicitante, o una solución preparada en el laboratorio.
- Probeta metálica: muestra de metal que será el electrodo de trabajo. Se utilizan probetas con superficie plana.
- Potencial de corrosión: valor de potencial electroquímico que adquiere el material en estudio en contacto con el electrolito, sin circulación de corriente eléctrica externa, medido respecto del electrodo de referencia. También se denomina potencial de reposo (E_{OC}).
- Polarización anódica y catódica: variación de potencial de modo potencioestático o potenciodinámico, en dirección positiva y negativa, respectivamente. La convención de signos de potencial y corriente anódicos y catódicos siguen las recomendaciones de la norma ASTM G3 – 89.
- Polarización lineal: variación del potencial en función del tiempo, que en el método potenciodinámico, se efectúa con una velocidad de barrido baja, en un rango de potenciales donde la respuesta en corriente tiene un comportamiento lineal. La variación de potencial se aplica a la muestra de metal a partir de un potencial catódico respecto del potencial de corrosión.
- Resistencia de polarización: está definida como la pendiente de la curva potencial-corriente en el rango de comportamiento lineal.

$$R_p = \Delta E / \Delta i$$

Esta relación se cumple en un rango de ΔE de ± 5 mV a ± 20 mV a partir de E_{OC} .

3.5. Equipamiento necesario para el ensayo

El equipamiento necesario es descrito en el Método de Ensayo ASTM G5.

- Celda electroquímica

Debe ser de un material que no se corroiga, no se deteriore, ni contamine a la solución de ensayo.

En la Figura 2, se presenta un diagrama de la celda de polarización con todos sus elementos.

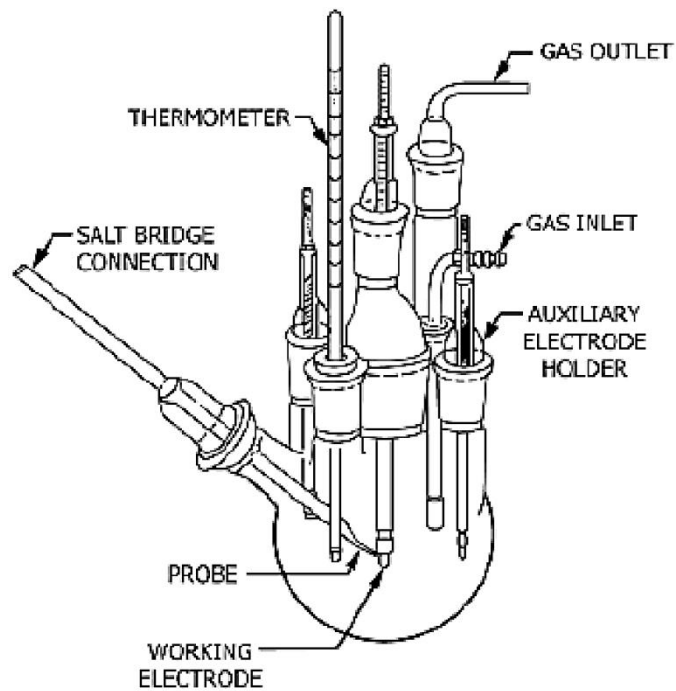


Figura 2: Diagrama esquemático de la celda de polarización.

La celda que se utilizará en el durante el ensayo es presentada en la Figura 3. Al no ser exactamente igual a la recomendada por el Método de ensayo ASTM G5, deberá realizarse la validación de la celda. El método de ensayo antes mencionado, determina cómo debe realizarse la validación de la celda de trabajo.

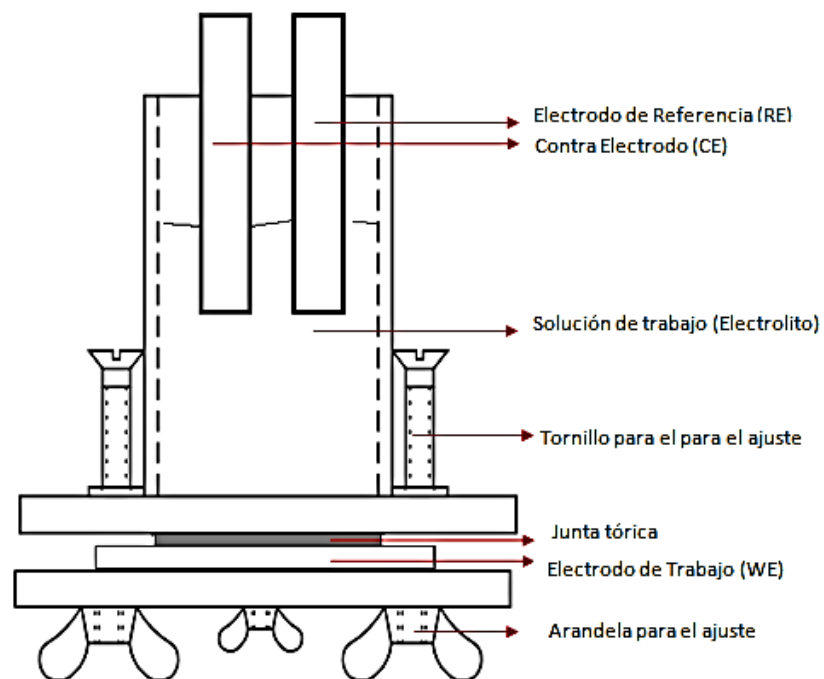


Figura 3: Celda de trabajo

- Potenciostato:

Se debe poder variar el potencial a una velocidad de barrido constante y medir la corriente necesaria.

Es necesario un método para registrar la variación del potencial y la corriente utilizada.

3.6. Evaluación del Equipamiento Eléctrico

Para el control de la medida de resistencia, debe conectarse el potenciostato a un circuito eléctrico de control (Figura 4), con una resistencia calibrada. Puede usarse una resistencia de 10,0 Ohm. Cuando en la medida de resistencia de polarización se esperan corrientes de corrosión en el rango de los microamperios, es conveniente utilizar resistencias eléctricas de 1kOhm a 10 kOhm.

Para esta medición se conecta un extremo de la resistencia con el cable del electrodo de trabajo y en el otro extremo los cables de conexión correspondientes al electrodo de referencia y contraelectrodo.

Se procede según se describe en el punto 3.5.3 (Procedimiento de ensayo) para la medición de resistencia de polarización.

Se establece el potencial de inicio en $E_0 = -20,0$ mV y el potencial final en $E_f = +20$ mV, con una velocidad de barrido de 10 mV/min ($0,166$ mV/s) \pm 5%.

El valor de la pendiente es el valor de la resistencia de polarización y deberá coincidir con el valor de la resistencia eléctrica utilizada para la verificación.

La medición debe efectuarse una vez por día de medición de resistencias de polarización. Los valores se deben registrar en la "Planilla de registro de Verificación del Funcionamiento del equipo de medición", que figura en el anexo. .

Si los resultados obtenidos son diferentes a los esperados, el equipamiento necesita ser calibrado o un mantenimiento siguiendo las recomendaciones del manual del fabricante.

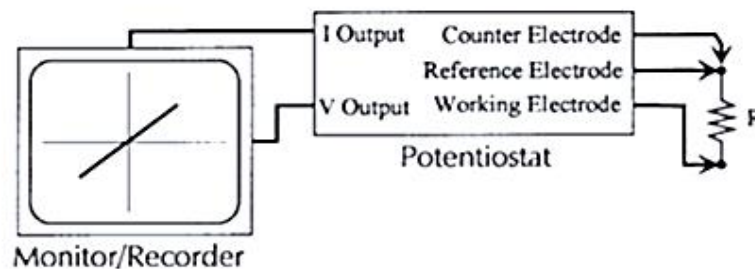


Figura 4: Sistema eléctrico de prueba

3.7. Ensayo

El ensayo consiste en una polarización lineal en sentido anódico, partiendo de un potencial más catódico (más negativo) que el potencial de corrosión del sistema. La amplitud total del barrido de potencial es $40 \text{ mV} \pm 20 \text{ mV}$, considerando el potencial de reposo.

Para la aplicación del potencial y registro de la corriente resultante se utiliza el potencióstato marca Gamry modelo 600, el mismo, cuenta con un software para el registro del potencial de corrosión en función del tiempo, previo al ensayo y de las mediciones densidad de corriente en función del potencial.

Gráficamente se obtiene la variación del potencial en función de la densidad de corriente.

3.7.1. Preparación del electrodo de trabajo.

Se trabajará con muestras planas, de tamaño acorde a la celda a utilizar. El electrodo de trabajo debe prepararse de acuerdo a los lineamientos del método ASTM G5. La preparación incluye un lijado secuencial desde 240 a 600.

Las probetas metálicas serán desengrasadas con un solvente adecuado y luego serán enjuagadas con agua desionizada. Posteriormente debe evitarse tocar con los dedos la superficie a medir en las muestras.

3.7.2. Preparación del electrolito

Se prepara la solución de trabajo a utilizar, la misma es definida por normas o por el solicitante del ensayo.

Se deben utilizar reactivos clase PA (para análisis) y agua desionizada (ASTM G5)

3.7.3. Verificaciones previas al ensayo

1. Cables y conectores: Revisar los conectores y visualmente comprobar que están libres de óxidos, ésta operación debe repetirse una vez terminado el ensayo. También verificar que las conexiones eléctricas tengan continuidad

2. Electrodos auxiliares:

- *Contraelectrodo:* verificar que la superficie esté limpia y seca
- *Electrodo de referencia:* comprobar que la solución interna de cloruro de potasio esté saturada.

INCALIN Especializaciones en Calidad Industrial - Trabajo Integrador Final (TIF)
Cecilia Carnevali – 2º Cuatrimestre 2018

3. Celdas: Se debe realizar una limpieza superficial y calcular el área de la celda, para esto se utiliza un calibre para medir el diámetro interior.

3.7.4. Procedimiento del ensayo

Colocar la celda sobre la superficie del electrodo de trabajo y ajustar convenientemente las tuercas, comprobando que no haya pérdidas.

Introducir los electrodos auxiliares (electrodo de referencia y contraelectrodo) dentro de la celda.

Colocar un volumen de electrolito hasta la marca de la celda, de modo tal que todos los electrodos queden sumergidos.

Conectar los tres electrodos al potencióstato

Registrar el valor del potencial de reposo (E_{corr}) leído en la pantalla del potencióstato después de 5 min y 55 min de inmersión.

Elegir la técnica correspondiente, en este caso, LINEAR POLARIZATION.

Completar los datos que se solicitan en la pantalla correspondiente a polarización lineal:

- Tiempo de medición del potencial de reposo (EOC): 55 minutos
- Área del electrodo de trabajo: El área teórica correspondiente a la celda utilizada,
- Valor del potencial inicial del rango de barrido: - 20 mV respecto al EOC (55 min)
- Valor del potencial final del rango de barrido: + 20 mV respecto al EOC (55 min)
- La velocidad de barrido de potencial será 10 mV/min ($\Delta 5\%$).

Dibujar la curva de polarización como una recta potencial vs densidad de corriente, siguiendo los lineamientos de método G3. Determinar R_p como la tangente de la curva en $i=0$.

Las medidas deben efectuarse por lo menos por duplicado, seleccionando zonas diferentes de la misma probeta.

3.8. Cálculos

Para obtener el valor de la pendiente (resistencia de polarización) en el entorno del potencial de corrosión, deberá trazarse la tangente a la curva. Se debe copiar los datos obtenidos de las mediciones a EXCEL y graficar el Potencial en función de la densidad de corriente y trazar la línea de tendencia.

INCALIN Especializaciones en Calidad Industrial - Trabajo Integrador Final (TIF)
Cecilia Carnevali – 2º Cuatrimestre 2018

Para el trazado de la curva se utiliza el mayor rango de potencial sugerido por ASTM G102. Para el cálculo de R_p se toma un entorno menor alrededor del potencial de corrosión, comprendido entre $\Delta 5$ mV y $\Delta 15$ mV, donde se puede asegurar el comportamiento lineal de i y E .

3.9. Informe

Se debe informar los potenciales de corrosión de 5 y 55 min y el valor de resistencia a la polarización. Puede incluirse el gráfico de potencial en función de la densidad de corriente.

Las ejecuciones duplicadas pueden promediarse.

Cualquier desviación del procedimiento o las condiciones de prueba establecidas en este método de prueba debe ser observada.

3.10. Precisión y Sesgo según ASTM G59

La precisión en este método se refiere a la cercanía de acuerdo entre los valores medidos seleccionados al azar. Hay dos aspectos de precisión: repetitividad y reproducibilidad.

La Repetitividad se refiere a la cercanía de la concordancia entre las mediciones realizadas por el mismo laboratorio, con probetas metálicas idénticas, siguiendo el mismo procedimiento y condiciones de ensayo. En cambio, la Reproducibilidad se refiere a la cercanía entre mediciones realizadas entre distintos laboratorios utilizando iguales probetas metálicas, procedimientos y condiciones de ensayo.

Para esto se establecerá un programa de prueba interlaboratorio donde los laboratorios participantes deberán realizar cuatro mediciones repetidas para establecer la precisión. Los valores medidos incluyen el potencial de corrosión medido después de 5 y 55 min y la resistencia a la polarización (Anexo – Plan Interlaboratorio Resistencia de polarización – Tabla 1).

Repetitividad: la falta de repetitividad se mide por la desviación estándar de repetitividad s_r . El intervalo de confianza del 95% se considerará como $\pm 2,8 s_r$. El intervalo de confianza del 95% se refiere al intervalo alrededor de la media del 95% de los valores que se deben encontrar. (Anexo – Plan Interlaboratorio Resistencia de polarización – Tabla 2).

Reproducibilidad: la falta de reproducibilidad se mide mediante la desviación estándar de reproducibilidad S_R . El intervalo de confianza del 95% se considerará como $\pm 2,8 S_R$. (Anexo – Plan Interlaboratorio Resistencia de polarización – Tabla 3).

Sesgo: la resistencia de polarización medida según los lineamientos del presente procedimiento tiene dos fuentes de sesgo. El método potenciodinámico incluye un efecto

INCALIN Especializaciones en Calidad Industrial - Trabajo Integrador Final (TIF)
Cecilia Carnevali – 2º Cuatrimestre 2018

de carga de capacitancia de doble capa que puede causar el efecto de resistencia de polarización sea sobreestimada. La polarización dependerá de la colocación del electrodo de referencia y la resistencia del electrolito en las mediciones de resistencias de polarización.

Para minimizar el efecto de la carga de capacitancia de la doble capa sobre la resistencia de polarización, la celda de trabajo cuenta con una marca donde indica la altura de electrolito a volcar y el electrodo de referencia se debe colocar en la celda de forma tal que quede sumergido en el electrolito 3 cm. Para asegurar estas distancias, se diseñará una tapa acrílica con orificios para los electrodos auxiliares.

3.11. Incertidumbre

Como se mencionó anteriormente, la Norma ASTM G59 presenta resultados de precisión y sesgo, pero no hace referencia a cálculos de incertidumbre.

En la mayoría de las aplicaciones prácticas, como la selección de materiales, se basa en grandes diferencias en la resistencia a la corrosión, de modo que no suele resultar imprescindible una elevada exactitud de los métodos de medida.

La experiencia de distintos investigadores indicó que el método de resistencia de polarización es un procedimiento sensible y rápido, de fiabilidad comparable a los métodos gravimétricos clásicos de medida directa de la corrosión. De hecho, las tablas de comportamiento de materiales metálicos frente a diferentes agresivos presentan rangos de corrosividad, en diferentes órdenes de magnitud.

Más allá de todo esto, se debería calcular la incertidumbre del ensayo, identificando todas sus fuentes para ver si realmente no es relevante para la validez de los resultados de ensayo.

Actualmente, en nuestro laboratorio, se informa el resultado del promedio de las medidas realizadas, siempre y cuando sus valores se encuentren dentro del mismo orden de magnitud, sin informar incertidumbre alguna.

4. Conclusiones

En el procedimiento establecido según los lineamientos de la norma ASTM G59, falta realizar la validación de la celda de trabajo y el cálculo de la incertidumbre del ensayo, que podría ser trabajo de estudio de una tesis de maestría.

Para la validación de la celda de ensayo se puede seguir el método de ensayo establecido en la norma ASTM G5. Y para la determinación de la incertidumbre seguir los lineamientos de la norma ISO 17.025 ya que la norma de referencia ASTM G59 es insuficiente en este punto.

ANEXO

INCALIN Especializaciones en Calidad Industrial - Trabajo Integrador Final (TIF)
Cecilia Carnevali – 2º Cuatrimestre 2018

5.2. PLAN INTERLABORATORIO RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN – TABLA 1

Probeta metálica:

Solución de Trabajo:

Temperatura:

LABORATORIO	Ecorr [5min] (mV)	Ecorr [55min] (mV)	Rp (Ω/cm^2)
1			
2			
3			
4			
5			

REPETITIVIDAD – TABLA 2

	PROMEDIO	Sr	Intervalo de Confianza 95%
Ecorr [5min] (mV)			
Ecorr [55min] (mV)			
Rp (Ω/cm^2)			

REPRODUCIBILIDAD – TABLA 3

	PROMEDIO	S _R	Intervalo de Confianza 95%
Ecorr [5min] (mV)			
Ecorr [55min] (mV)			
Rp (Ω/cm^2)			