

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

5
2 y

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

EVALUACION DEL PROCESO DE CORROSION
EN ACERO GALVANIZADO PINTADO

TRABAJO QUE PRESENTA
EL I.Q. FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

MAESTRIA EN METALURGIA

ASESOR: DR. JOAN GENESCA LLONGUERAS

1990

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	pag.
Indice de figuras	
Abreviaturas	
Introducción	1
Capítulo 1.- Impedancia Electroquímica.	5
1.1.-Definición de Impedancia e Impedancia como técnica electroquímica.	5
1.2.-Ventajas y desventajas de la Impedancia Electroquímica.	15
1.3.-Representación de la Impedancia	16
1.3.1.-Diagrama de Nyquist	16
1.3.2.-Diagrama de Bode.	18
1.4.-Impedancia de Warburg	20
1.5.-Medición práctica de la Impedancia.	22
1.6.-Circuitos eléctricos equivalentes	22
1.6.1.-Importancia de los circuitos eléctricos equivalentes.	22
1.6.2.-Propuestas de circuitos eléctricos equivalentes para metales pintados (Re- visión bibliográfica)	23
Capítulo 2.-Técnica experimental.	26
Capítulo 3.-Resultados experimentales y Discusión de resultados.	36
3.1.-Acero galvanizado desnudo	36
3.2.-Acero galvanizado pintado	52
Capítulo 4.-Conclusiones y Recomendaciones.	58
Bibliografía.	61
Apéndice.	65

Índice de figuras.

- 1.1. Corriente alterna aplicada a una resistencia. p.6
- 1.2. Corriente alterna en un inductor. p.6
- 1.3. Corriente alterna en un capacitor. p.7
- 1.4. Esquema donde se muestran 2 señales sinusoidales en la cual la onda 1 se adelanta a la 2. p.8
- 1.5. Esquema de la manera en que se perturba en una curva de polarización para realizar medidas de impedancia. p.12
- 1.6. Diagrama de Argand. p.14
- 1.7. Circuito eléctrico de Randles y respuesta correspondiente de impedancia en la represent. de Nyquist. p.17
- 1.8. Diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles. p.19
- 1.9. Diagrama de Randles modificado y respuesta de impedancia mostrando la Impedancia de Warburg. p.21
- 1.10. Los 3 modelos más importantes al intentar evaluar el proceso de corrosión de un metal pintado según Kendig. p.25
- 2.1. Esquema de las probetas empleadas en el estudio. p.27
- 2.2. Esquema del circuito eléctrico empleado para las mediciones de impedancia. p.35
- 3.1. Esquema del diagrama de impedancia obtenido en las primeras horas para el sist. acero galvanizado desnudo (AGD) expuesto a sol. cloruros al 3%. p.37
- 3.2. Esquema del diag. de impedancia obt. el día 3 de exposición a solución de cloruros al 3% para el sist. AGD. p.38
- 3.3. Variación de C_1 respecto al tiempo para el sist. AGD exp. a sol. de cloruros al 3%. p.39
- 3.4. Variación de C_2 respecto al tiempo para el sist. AGD exp. a sol. de cloruros al 3%. p.40
- 3.5. Variación de R_1 respecto al tiempo para el sist. AGD exp. a sol. de cloruros al 3%. p.41
- 3.6. Variación de R_2 respecto al tiempo para el sist. AGD exp. a sol. de cloruros al 3%. p.42
- 3.7. Variación de R_3 respecto al tiempo para el sistema AGD exp. a sol. de cloruros al 3%. p.43
- 3.8. Circuitos eléctricos equivalentes propuestos para explicar el comportamiento del AGD: (a) En el primer momento de exposición, (b) luego de formarse la capa de gel de cinc y (c) al consumirse todo el cinc. p.47
- 3.9. Resultados de la simulación del circuito eléctrico equivalente desarrollado con datos reales y comparación con el diagrama real. p. 49 y 50
- 3.10. Efecto protector del cromatizado del acero galvanizado. p. 53
- 3.11. Esquema del comp. en impedancia de: (a) un recubrimiento nuevo y (b) un recubrimiento dañado. p.55
- 3.12. Variación de la capacitancia del rec. respecto al tiempo para el sist. acero galv. pintado expuesto a solución

de cloruros al 3%. p.56

A.1. Micrografía de un corte transversal de un recubrimiento galvanizado en caliente. p.67

Abreviaturas

C	Capacitancia
C_{dc} , C_{dl}	Capacitancia de la doble capa
C_{pel}	Capacitancia de la película de pintura
E	Potencial eléctrico
f	Frecuencia en Hertz
F	Faradios
i	Corriente
I_m	Amplitud de la onda de corriente
j	-1
L	Inductancia
q, Q	Carga eléctrica
R	Resistencia
R_p	Resistencia de polarización
R_{poro}	Resistencia del poro
R_t	Resistencia a la transferencia de carga
R_{Ω}	Resistencia del electrolito
t	Tiempo
V	Voltaje o potencial eléctrico
V_m	Amplitud de la onda de voltaje
W	Impedancia de Warburg
X_c	Reactancia capacitiva
X_L	Reactancia inductiva
Z	Impedancia
$ Z $	Modulo de la impedancia
$Z' = \text{Re}(Z)$	Parte real de la impedancia
$Z'' = \text{Im}(Z)$	Parte imaginaria de la impedancia
Z_C	Impedancia capacitiva
Z_L	Impedancia inductiva
Z_R	Impedancia resistiva
\angle	Angulo de defase
π	3.1416
Ω	ohms
σ	Coefficiente de Warburg
θ	Fracción de superficie cubierta por el gel
$\theta(\omega)$	Angulo de fase
ω	Frecuencia angular en radianes

INTRODUCCIÓN.

Es perfectamente conocido el hecho de que el acero al exponerse al ambiente sufrirá corrosión, de acuerdo con la agresividad del medio que se trate. Para evitar la corrosión de este material se recurre muy a menudo a un tratamiento llamado galvanizado. Este no es otra cosa más que un recubrimiento de cinc metálico que protege al acero.

Visto de esta manera puede pensarse que el cinc es la panacea a los problemas de corrosión atmosférica, pero está bastante lejos de serlo.

El acero galvanizado implica a fin de cuentas lo que en términos de Ingeniería de Corrosión se llama Protección Catódica, es decir, el cinc se oxidará sacrificándose con el objeto de que el acero permanezca como tal y no se oxide. Es lógico pensar que al terminarse la capa de cinc del galvanizado el acero quedaría expuesto al medio, pero no hay que olvidar que los productos de corrosión del cinc pueden proteger un poco a la estructura en cuestión.

Sin embargo, el hombre ha llegado a desarrollar procesos de transformación (básicamente en la industria que consume combustibles fósiles) que convierten el medio en que vive no solo más agresivo hacia su propio organismo sino también hacia las estructuras metálicas de sus alrededores. El acero galvanizado que durante años se empleó con eficiencia presenta fallas en tiempos menores a los esperados y eso es algo que no se pueden permitir las personas que viven cerca de los complejos industriales. Si a eso aunamos la presencia de aerosoles marinos en ciudades portuarias e industriales (Veracruz por ejemplo), el acero galvanizado se encuentra en dificultades para proporcionar el servicio que se le pide y las dificultades no son menores para las personas que deben cubrir el daño que esa atmósfera ocasiona sobre las estructuras metálicas.

El hecho de que el acero pueda ser galvanizado por varios métodos, involucra una variable más al estudio del

sistema, porque dependiendo de la forma en que se galvanizó, el recubrimiento resulta distinto en sus propiedades.

El problema es perfectamente claro: ya no basta con galvanizar el acero para protegerlo de la corrosión. La solución ... no parece ser muy simple.

Simultáneamente se han desarrollado también una serie de recubrimientos que son llamados comúnmente pinturas, ya de tipo orgánico ya inorgánico, que se pensó en un principio aislaban al metal del medio agresor y por ello evitaban la corrosión. Desgraciadamente las pinturas no son todo lo impermeables que se desea y permiten el paso de sustancias agresivas. Si bien las pinturas presentan una gran ayuda contra la corrosión, también es cierto que no la eliminan por completo.

Entonces surge la idea, cómo actuaría el sistema acero galvanizado + pintura?

La gente comenzó a pintar su acero galvanizado y con el paso del tiempo se han desarrollado sistemas de pintado cada vez más eficientes, pero dado que la corrosión es un fenómeno electroquímico, lo ideal resulta evaluar las pinturas mediante técnicas electroquímicas.

Las pinturas se han probado durante mucho tiempo empleando pruebas de intemperismo acelerado en cámara de niebla salina. No es la mejor prueba diseñada para evaluar un recubrimiento porque proporciona solamente datos cualitativos que junto con pruebas físicas sirven para comparar si un sistema de pintado es mejor o peor que el otro. Incluso no hay acuerdo acerca de la equivalencia de una hora en cámara de niebla salina, pero es la técnica más empleada al respecto.

En el Grupo de Corrosión de la Facultad de Química de la U.N.A.M. ya se ha estudiado el sistema acero + pintura mediante técnicas de corriente continua (1, 2, 3), pero en esos estudios se han visto las limitaciones de estas técnicas.

No es que las técnicas que durante años se han empleado

en el Grupo no sirvan sino que no son suficientemente sensibles a los fenómenos que se presentan y no permiten distinguir las partes que conforman todo el sistema electroquímico, porque existen resistencias tan altas que alcanzan a encubrir las pequeñas sin poder discriminar unas de otras con lo que nuestro diagnóstico de velocidad de corrosión se vuelve poco confiable.

Hay que dar el paso siguiente probando nuevas técnicas electroquímicas. En el Grupo de Corrosión se optó por desarrollar la técnica de Impedancia, aunque no era la única opción ya que se podría integrar un estudio mediante la técnica de relajamiento de potencial (4), pero ya se contaba con un buen antecedente bibliográfico acerca de Impedancia y por ello se optó por esta técnica.

Desde luego esta tesis no es un trabajo aislado sino que sigue el camino que prepararon algunas publicaciones anteriores, en las cuales se apoya para aprovechar la experiencia generada por éstas (5, 6).

Sin duda resulta interesante abordar un problema como es el sistema acero galvanizado + pintura a la luz de una nueva técnica. Es un sistema complejo y una técnica compleja también, por lo que el objetivo básico de esta tesis debe ser abrir brecha en el estudio de la técnica de Impedancia y comenzar a crear luces que aclaren un poco el comportamiento de este sistema. Es por esto, que en momentos la tesis podría parecer un libro de texto, pero ya se ha explicado que resulta ser el primer trabajo en Impedancia en este Grupo y más que solucionar problemas o contestar dudas, deberá dejar muchas cuestiones por resolver y planteamientos que abordar por la gente que viene detrás apoyados en la experiencia que se espera obtener de esta tesis.

Resumiendo, en esta tesis se pretende emplear la técnica de Impedancia Electroquímica con el fin de salvar las restricciones que las técnicas de corriente continua presentan y poder dilucidar las etapas del proceso de deterioro de los materiales pintados.

Los resultados de este trabajo descritos a grandes rasgos fueron los siguientes: El proceso de corrosión del acero galvanizado desnudo ha sido evaluado y se propone un modelo físico que describe dicho proceso. Para el acero galvanizado pintado se tuvieron algunos problemas, pero aunque no se llegó al deterioro del sistema, es cierto que esta técnica permite determinar la variación de las propiedades de la película de pintura, información que puede colaborar para conocer el proceso de corrosión del sustrato metálico debajo de la capa de pintura.

CAPÍTULO 1. IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

1.1. Definición de Impedancia e Impedancia como técnica electroquímica.

La Impedancia es, desde un punto de vista simplista, el equivalente a la resistencia definida en los circuitos de corriente continua para los circuitos de corriente alterna. Sin embargo hay bastante más detrás de esto. De hecho, la resistencia es un caso particular de la Impedancia que resulta ser un término muy amplio. Tal es el caso de la corriente continua, que puede suponerse un caso especial de la corriente alterna en el cual la frecuencia es casi cero o cero.

En algunos libros clásicos de Ingeniería Eléctrica (7, 8) mencionan que la impedancia de una rama simple puede expresarse como

$$R \angle 0^\circ \text{ ohms}$$

Si un voltaje, $V = V_m \sin \omega t$, en donde V_m es la amplitud de la señal sinusoidal de voltaje, ω es la frecuencia angular expresada en radianes y t es el tiempo, se aplica a una rama de resistencia R (figura 1.1), la ecuación de equilibrio dinámico es $V = Ri = V_m \sin \omega t$ de la cual se deduce que

$$i = \frac{V_m}{R} \sin \omega t = I_m \sin \omega t \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde i es la corriente, R es la resistencia e I_m es la amplitud de la señal sinusoidal de corriente.

De la ecuación 1.1 se sigue que $V_m/I_m = R$ y que la onda de corriente está en fase de tiempo con la onda de voltaje. Es posible indicar estos hechos mediante la expresión

$$Z_R = R \angle 0^\circ$$

en donde Z_R es la impedancia debida a la resistencia y 0° implica que el ángulo de defase es 0° .

FIGURA 1.1

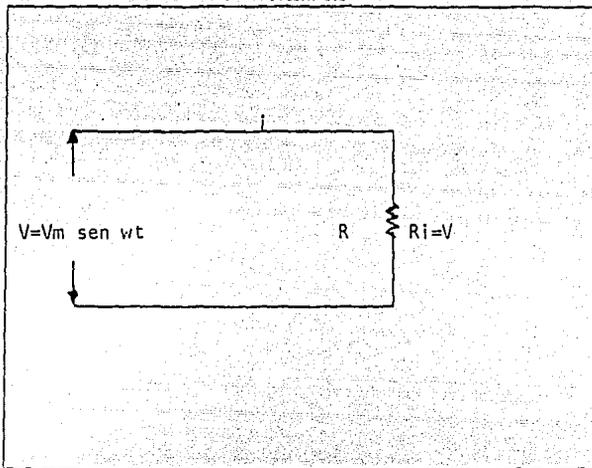


Figura 1.1. Corriente alterna aplicada a una resistencia.

FIGURA 1.2

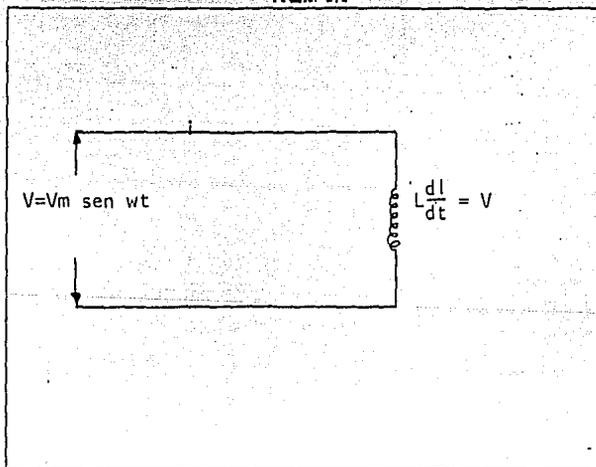


Figura 1.2. Corriente alterna en un inductor.

FIGURA 1.3

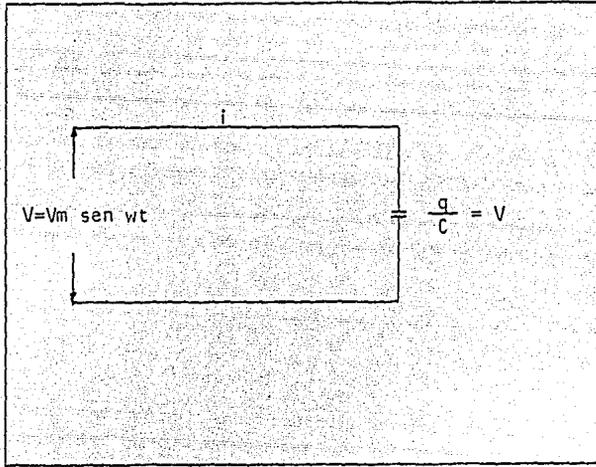


Figura 1.3. Corriente alterna en un capacitor.

La inductancia (figura 1.2) se opone a la velocidad de cambio de la corriente y por esa razón algunas veces se le da el nombre de inercia eléctrica. Puesto que la inductancia L limita la velocidad con que puede cambiar la corriente, de allí se sigue lógicamente que L determine de hecho el valor máximo de la corriente en un circuito de alterna que está energizado por un voltaje de determinada velocidad angular.

De acuerdo con la ecuación

$$i = \frac{V_m}{\omega L} \text{ sen } (\omega t - 90^\circ) = I_m \text{ sen } (\omega t - 90^\circ) \quad \text{Ec 1.2}$$

se ve que $V_m/I_m = \omega L$ y que i se retrasa con respecto de V un cuarto de ciclo. La impedancia de una rama de L pura es

$$Z_L = \omega L \angle 90^\circ$$

Es adecuado en este momento aclarar que cuando se menciona que una onda i se adelanta respecto de otra

onda 2, se refiere al hecho de que alcanza su máximo antes
la 1 que la 2 (figura 1.4).

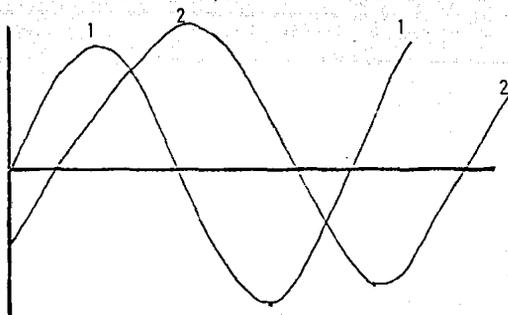


Figura 1.4. Esquema en que se muestran 2 señales
sinusoidales en la cual la onda 1 se adelanta a la 2.

La razón de asignar el ángulo positivo en relación con
la impedancia que causa corrientes retrasadas se debe a
convenciones en álgebra vectorial y los diagramas
vectoriales.

La magnitud de la impedancia, ωL , se llama reactancia
inductiva. En tanto que la reactancia inductiva es
directamente proporcional a la velocidad angular, $2\pi f$, del
voltaje aplicado, es obvio que la magnitud de la impedancia
opuesta al flujo de la corriente alterna de una
autoinductancia fija L , es directamente proporcional a la
frecuencia. Cuando ω se expresa en radianes por segundo y L
en henrios, la reactancia inductiva X_L , está en ohms.

$$X_L = \omega L = 2\pi fL$$

La relación entre V_m e I_m en una rama que está formada solamente por una Capacitancia pura es $1/\omega C$ y la corriente se adelanta al voltaje aplicado por un cuarto de ciclo, es decir 90° . La impedancia de la rama C es

$$Z_c = \frac{1}{\omega C} \quad -90^\circ$$

La magnitud de la impedancia, $1/\omega C$, recibe el nombre de reactancia capacitiva y escrita como se ha mostrado es claro que es inversamente proporcional a la frecuencia del voltaje y también inversamente proporcional a la capacitancia del capacitor C. Un circuito en serie que no incluya un condensador, tiene una capacitancia de valor infinito y, en consecuencia, reactancia capacitiva de valor cero.

Resulta entonces que la impedancia de un capacitor hace que la corriente se adelante al voltaje en 90° , mientras que la impedancia de una inductancia hace que la corriente se retrase en 90° con respecto al voltaje y dependiendo de los valores que tengan tanto el capacitor como el inductor en el circuito, será el valor que se observe de atraso o adelanto de la corriente respecto del voltaje. Si la capacitancia está dada en microfarads (μF), la notación para la capacitancia toma la siguiente forma:

$$X_c = \frac{10^6}{\omega C} \quad \text{ohms}$$

Si $\omega L < 1/\omega C$, θ es un ángulo negativo y en ese caso, el voltaje se retrasa con respecto de la corriente.

La forma cartesiana de la función impedancia de una rama dada o circuito es, en general:

$$Z = R + j(X_L - X_C)$$

Ec. 1.3

en la que R es la resistencia equivalente de la rama o circuito con respecto a las terminales consideradas, y $(X_L - X_C)$ es la reactancia equivalente de la rama o circuito, con respecto de las terminales consideradas.

En la realidad los sistemas electroquímicos y de corrosión no presentan capacitores, resistencias o inductores, pero sí se observa una respuesta en impedancia que corresponde a la que se obtendría por el hecho de tener circuitos en que estén involucrados los componentes eléctricos mencionados. Es decir, mediante el empleo de la impedancia como técnica electroquímica es posible visualizar los procesos que se llevan a cabo en una interfase electroquímica o en un proceso de corrosión y asignar valores de resistencias y capacitancias a ellos.

Es conveniente recordar que en Electroquímica el investigador se mueve ya sea en las técnicas de alto campo o en las de bajo campo y el empleo de la Impedancia la sitúa entre las de bajo campo como se describe posteriormente en este mismo trabajo. Debe quedar claro que dado que las perturbaciones que se manejan son mínimas, el electrodo no se encuentra perturbado grandemente con las ventajas que ello implica.

Las técnicas de corriente continua presentan, en algunos sistemas particularmente resistivos, limitaciones que casi llevan a considerarlas como incapaces de dar un buen diagnóstico en lo que a corrosión se refiere. Estas técnicas no permiten dilucidar la presencia de varias resistencias que existan en el sistema, de tal manera que si se presentan varias en serie, aparecerán en la respuesta como una sola, sin poder asignar cuál es la verdadera contribución de la resistencia de polarización, resistencia a la transferencia de carga, resistencia del electrolito, etcétera, lo cual lleva a un diagnóstico de velocidad de

corrosión que puede verse enmascarado por otros factores. Esto puede observarse por ejemplo en el circuito eléctrico llamado de Randles (figura 1.7) en el cual se aprecian varias resistencias las cuales no podrían discriminarse mediante el empleo de técnicas de corriente continua. Tal es el caso de los sistemas pintados en los cuales la resistencia de la película es tan grande que no permite averiguar la resistencia de polarización.

La forma de trabajar esta técnica es sencilla en principio si se cuenta con el equipo adecuado. Se trata de realizar una perturbación mediante una onda de voltaje sinusoidal que se superpone a una señal de continua. La amplitud de la perturbación debe ser mínima porque se sigue la sugerencia de Stern y Geary (9) respecto a la linealidad cerca del potencial de corrosión. Sin embargo, en una curva de polarización se pueden realizar medidas de impedancia siempre y cuando se mantenga la linealidad del sistema como se muestra en la figura 1.5, lo cual permite seguir los fenómenos electroquímicos que se presentan a distintos potenciales. Se aplica una se al de continua en el potencial alrededor del cual se desea medir y luego se superpone una señal de alterna que cumpla con las características que se han mencionado. Al introducir una señal sinusoidal de voltaje se obtiene una respuesta sinusoidal de corriente, pero es adecuado mencionar que también se puede perturbar en corriente y registrar la respuesta en potencial siempre y cuando se cumpla la linealidad del sistema en la zona de trabajo seleccionada. Las relaciones existentes entre la perturbación y la respuesta se obtienen mediante la medida de la impedancia haciendo una analogía con la ley de Ohm.

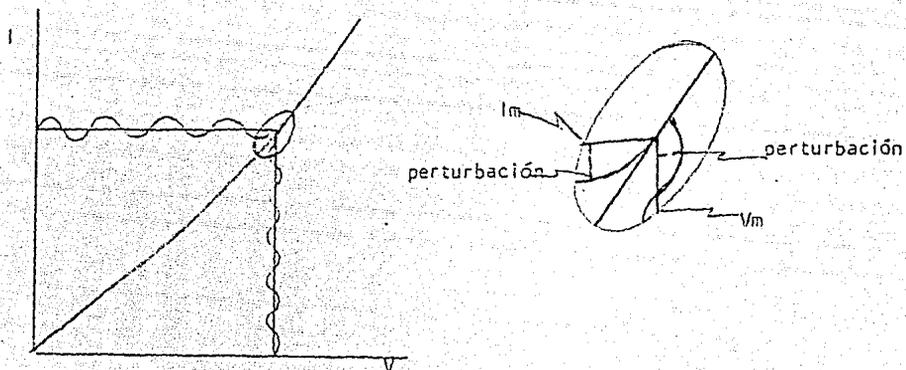


Figura 1.5. Esquema de la manera en que se perturba en una curva de polarización para realizar medidas de Impedancia .

La respuesta en corriente normalmente no muestra el mismo ángulo de fase que presenta la señal que se alimentó a un sistema y como ya se vió anteriormente ello da información sobre el comportamiento eléctrico de éste que a su vez permite modelar el comportamiento electroquímico.

Una señal $V(t) = V_m \sin(\omega t)$ que involucra la frecuencia $\nu \equiv \omega/2\pi$ se aplica a la celda y la corriente resultante en el estado estacionario es $i(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$. Aquí θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente y vale cero para el comportamiento simplemente resistivo. Se puede definir entonces la impedancia convencionalmente como $Z(\omega) = V(t)/i(t)$. La magnitud o módulo es $|Z(\omega)| = V_m/I_m$ y su ángulo de fase es $\theta(\omega)$.

El concepto de Impedancia eléctrica fue introducido por Oliver Heaviside aproximadamente en 1880 y se desarrolló

posteriormente en términos de diagramas vectoriales y representación compleja por A.E.Kennelly y especialmente por C.P.Steinmetz. La impedancia es un concepto más general que la resistencia, es decir, la resistencia es un caso particular de la impedancia. La magnitud y dirección del vector planar en un sistema ortogonal de ejes puede ser expresada por el vector suma de los componentes a y b a lo largo de los ejes, es decir, por el número complejo $Z = a + jb$. El número imaginario $j \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(j\pi/2)$ indica una rotación contraria a las manecillas del reloj por $\pi/2$ respecto al eje x. Así, la parte real de Z, a, está en dirección del eje real x y la parte imaginaria b a lo largo del eje y. La impedancia $Z(\omega) = Z' + jZ''$ (Ec. 1.4) es una cantidad vectorial y puede graficarse en un plano con coordenadas polares o rectangulares como se muestra en la figura 1.6. (10).

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \theta \quad \text{y} \quad \text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin \theta$$

con un ángulo de fase

$$\theta = \tan^{-1} (Z''/Z')$$

y el módulo

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$$

Así se define el diagrama de Argand o plano complejo ampliamente empleado en matemáticas e ingeniería eléctrica. En la forma polar, Z puede escribirse como $Z(\omega) = |Z| \exp(j\theta)$, que puede convertirse a la forma rectangular mediante el empleo de la relación de Euler $\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\text{sen}(\theta)$.

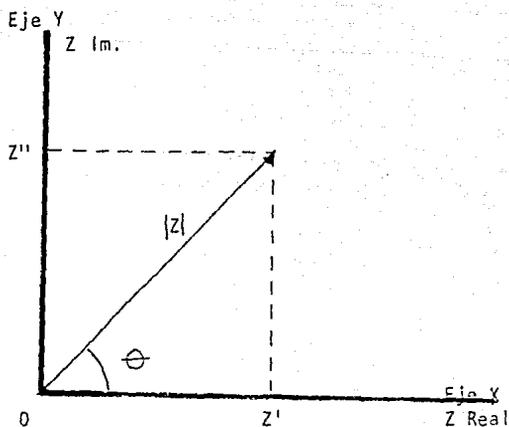


Figura 1.6. Diagrama de Argand.

Ya se mencionó en el apartado anterior que la respuesta de un sistema eléctrico varía al modificar la frecuencia. Los sistemas electroquímicos se comportan de igual manera y será lógico considerar que si bien la polaridad cambia conforme a la frecuencia que se establece, no podrán ser los mismos fenómenos los que se observan a frecuencias altas en donde el cambio de polaridad ocurre tan rápido que los procesos lentos no alcanzan a ocurrir, pero si se trabaja a frecuencias bajas, entonces se permite que ocurran aún los procesos lentos como puede ser adsorción antes de que la polaridad cambie. Con el objeto de apreciar todos los fenómenos que implica el proceso electroquímico se efectúa un barrido de frecuencias que va desde las altas hasta bajas (se elige este sentido por lo mencionado) obteniendo un espectro de impedancias. Por esto, no es extra o que a esta técnica también se le conozca como Espectroscopía de Impedancia (Electrochemical Impedance Spectroscopy).

1.2. Ventajas y desventajas de la Impedancia Electroquímica.

Resulta poco adecuado mencionar las "desventajas" de una técnica cuando en realidad las más de las veces no se trata de "desventajas" sino de limitaciones, por lo cual se mencionarán en este apartado algunas de las bondades de esta técnica y también algunas de sus limitaciones.

La principal característica de la Impedancia Electroquímica es la facilidad que tiene para poder discriminar los procesos y mostrar lo que ocurre momento a momento en el sistema al efectuar el barrido de frecuencias. De acuerdo con esto presenta la ventaja de que se puedan distinguir las resistencias implicadas en el sistema. No le afecta la resistencia del electrolito porque la puede distinguir a altas frecuencias, mientras que a medias o bajas frecuencias, según el sistema que se trate, puede mostrar la resistencia a la transferencia de carga y la de polarización.

Como la perturbación es mínima el sistema no se ve perturbado drásticamente y puede considerarse tan modificado de su equilibrio como un electrodo que haya sido examinado mediante Rp.

Sin embargo, la principal "desventaja" de la técnica es que si bien se ha dicho que hacer impedancia no es difícil, sí resulta sumamente difícil y causante de controversias la interpretación de los resultados obtenidos. La situación no es para menos porque resulta ser que los diagramas nunca resultan como se espera idealmente, pero ello no es extraño ya que en el mundo real nunca causan asombro estas desviaciones.

Una limitación no de la técnica sino de las instituciones del país es que los equipos que permiten realizar estos estudios no son accesibles a la mayoría de ellas y se encuentran muy por encima de los presupuestos destinados a investigación pese a la información tan valiosa

que puede llegar a proporcionar. No es extraño entonces que se trate de equipos muy escasos en el país a los cuales no se tiene acceso.

1.3. Representación de la Impedancia.

Aunque la Impedancia es susceptible de representarse de varias maneras, en este apartado sólo se hablará de las representaciones más comunes. Análogamente a lo mencionado en el inciso anterior, no es posible ni adecuado decir que un diagrama sea mejor que otro. Esto es casi "cuestión de gustos" y limitaciones de equipo. La experiencia que se pudo obtener de este trabajo lleva al Grupo de Corrosión a considerar que las más de las veces vale la pena no quedarse en una representación sino comparar varias de ellas en tanto sea posible, es decir, aprovechar las posibilidades de representar la impedancia de varias maneras para hacerlas complementarias.

1.3.1. Diagrama de Nyquist.

Se trata de la representación más empleada y conocida en el manejo de Impedancia. Se parte de la definición mostrada en la ecuación 1.4

$$Z = Z' + jZ''$$

Ec. 1.4

y se grafica la parte real contra la parte imaginaria. El punto que se obtiene en este plano se une con los otros obtenidos para todo el rango de frecuencias. Las gráficas obtenidas son idealmente medios círculos. La respuesta de Impedancia para un circuito eléctrico llamado de Randles se muestra en la figura 1.7. y también en ella se indican la manera de interpretar el diagrama. Se puede ver que a frecuencias altas la respuesta de impedancia interseca el

eje de la impedancia real y equivale a la resistencia del electrolito. El medio círculo intersecta de nuevo este eje a frecuencias muy bajas y ahí es posible leer el valor de la resistencia a la transferencia de carga. En el máximo del círculo se puede determinar la capacitancia del medio, en este caso, de la doble capa (11).

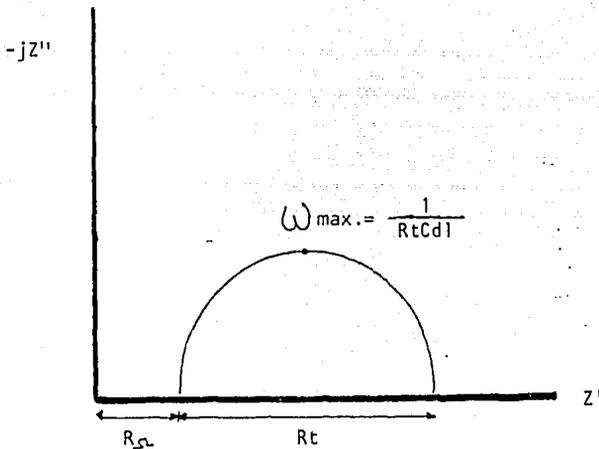
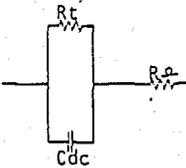


Figura 1.7. Circuito eléctrico de Randles y respuesta correspondiente de Impedancia en la representación de Nyquist (11).

En ocasiones los círculos no intersectan los ejes y se recurre a la extrapolación para poder determinar los

valores de resistencias y también de capacitancias. Esta extrapolación es hasta cierto punto "peligrosa" en tanto que los círculos rara vez están perfectamente definidos y normalmente se presentan deprimidos o unidos varios. La respuesta de impedancia para un sistema con problemas inductivos implica un medio círculo por debajo del eje de la impedancia real, pero el análisis es similar al realizado en la capacitancia para poder determinar la inductancia. En estos diagramas a veces se presenta una línea diagonal interrumpiendo el medio círculo. Esta línea corresponde a la llamada impedancia de Warburg, pero eso será tema de un inciso especial más adelante en este mismo trabajo.

1.3.2. Diagrama de Bode.

En esta representación se grafica la frecuencia en forma logarítmica contra el logaritmo del módulo de la impedancia. La frecuencia puede ser f en Hertz o bien ω en radianes por segundo, porque pueden realizarse transformaciones de una en otra sabiendo que $\omega = 2\pi f$. El diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles es el mostrado en la figura 1.8. Los datos que se pueden obtener a partir de este diagrama se indican en esa misma gráfica, de donde se ve que para frecuencias altas se tiene la resistencia de la solución y para frecuencias bajas se tiene la resistencia a la transferencia de carga (12).

Los diagramas de Bode han tomado fuerza en los últimos tiempos preferentemente a los de Nyquist, sin embargo, difícilmente llegarán los unos a sustituir a los otros. Aún ahora hay mucha gente que reporta empleando la representación de Nyquist por ser esta la forma tradicional (13).

Los diagramas de Bode obtienen casi todos la gráfica de ángulo de fase contra frecuencia también y ello colabora a la interpretación de los diagramas porque se observa un mínimo (o un máximo según se trabaje) cuando el fenómeno analizado

es capacitivo.

Las capacitancias se obtienen por extrapolación de las pendientes hasta $\omega = 1$ ($f = 160$ MHz aproximadamente) en donde se lee el valor del recíproco de la capacitancia.

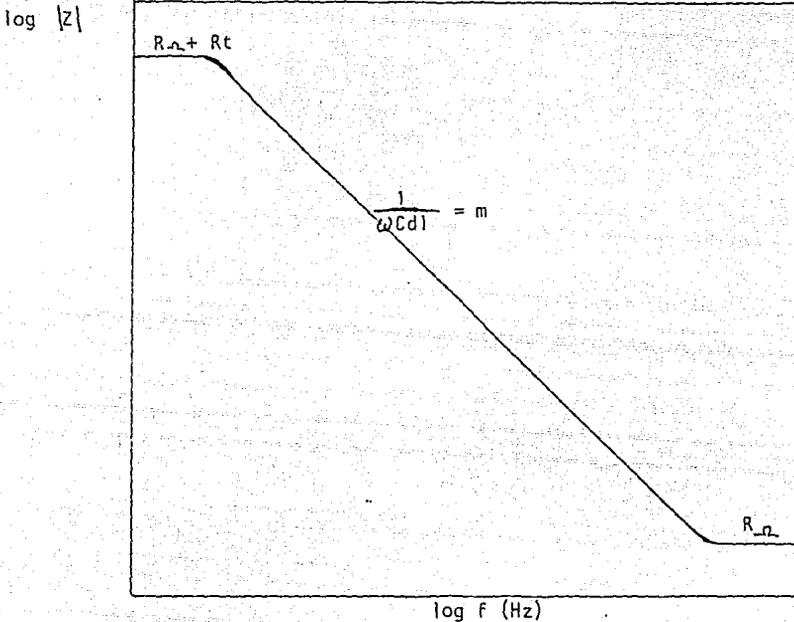


Figura 1.8. Diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles.

No son éstas la únicas representaciones de la impedancia que se conocen, pero son las más usuales. Actualmente se emplea también la representación de Admitancia (recíproco de la impedancia) (10).

1.4. Impedancia de Warburg.

En la práctica pocas ocasiones ocurre que un proceso de corrosión esté controlado simplemente por activación y se encuentran complicaciones debidas a la difusión. Para considerar estas contribuciones al comportamiento electroquímico hubo que definir un elemento nuevo para los circuitos eléctricos llamada Impedancia de Warburg (W), que se incluye en serie con R_t en el diagrama de Randles (Figura 1.9).

La Impedancia de Warburg describe la impedancia de los procesos difusionales y de concentración. Se trata de un número complejo que se puede definir como:

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Ec. 1.5}$$

La ecuación 1.5 implica que para cualquier valor de frecuencia, las partes real e imaginaria de la Impedancia son iguales y proporcionales al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia. A σ se le llama coeficiente de Warburg. En un diagrama de Nyquist esta impedancia se presenta como una diagonal con pendiente de 45° respecto a los ejes (Figura 1.9) dado que las partes real e imaginaria son numéricamente iguales. Debido a la dependencia que existe entre frecuencia e impedancia de Warburg, se observa que a frecuencias altas W es muy pequeña. W describe los procesos de transferencia de masa que involucran transferencia iónica por lo que solo se ven a frecuencias bajas.

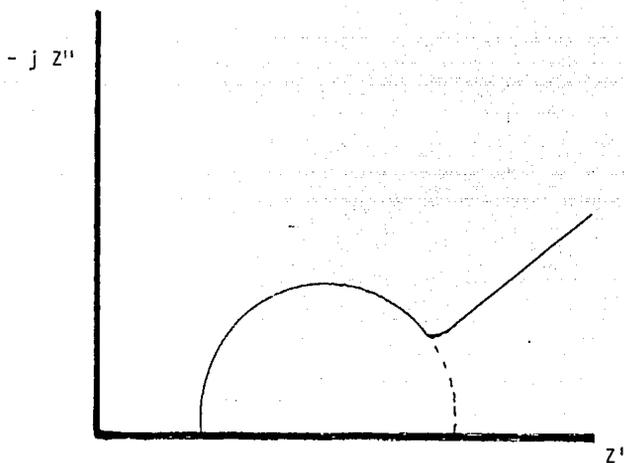
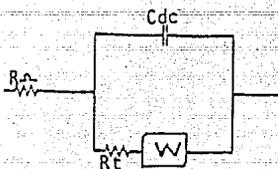


Figura 1.9. Diagrama de Randles modificado y respuesta de Impedancia mostrando la Impedancia de Warburg.

1.5 Medición práctica de la Impedancia.

Aunque se ha mencionado hasta este momento que el equipo que se emplea para efectuar mediciones de Impedancia es caro y hasta cierto punto inaccesible, también es cierto que existen diversas técnicas con las que se pueden realizar las determinaciones (14):

- Puentes de Corriente Alterna.
- Figuras de Lissajous.
- Graficación simultánea de corriente y voltaje.
- Detección sensitiva de fase (Amplificador Lock-in).
- Analizador digital de respuesta en frecuencia.
- Empleo de Transformada rápida de Fourier.

Todas estas técnicas presentan ventajas y limitaciones, pero amplían el horizonte de opciones para realizar mediciones de Impedancia. La discusión de las características de cada técnica así como las ventajas y limitaciones que presentan está fuera de los objetivos de esta tesis, pero las personas interesadas pueden consultar la bibliografía (10, 14)

1.6. Circuitos eléctricos equivalentes.

1.6.1. Importancia de los circuitos eléctricos equivalentes.

Si bien es cierto y perfectamente obvio que una interfase electroquímica no presenta capacitancias y resistencia como se conocen en los circuitos eléctricos, también es cierto que esta interfase se comporta como si estuviera formada por esos componentes eléctricos de aquí la importancia de plantear modelos físicos que lleven a conocer el comportamiento del sistema.

En casos electroquímicos muy específicos, como la cinética de un proceso de oxidación reducción, es posible

desarrollar las ecuaciones matemáticas para describir el comportamiento del sistema contando con las concentraciones de las especies involucradas en el proceso estudiado, pero ese caso se encuentra muy lejano del sistema en que ocurre corrosión, porque además se obtienen ecuaciones resultantes muy complejas debido a que existen muchas especies involucradas lo cual lleva a que resulte muy difícil resolverlas. La opción es, entonces, comparar con circuitos eléctricos equivalentes.

Debe quedar claro que no se trata de plantear modelos por el simple hecho de plantearlos sino que surgen como una forma de responder a las interrogantes del sistema y sólo a la luz de este punto de vista tienen validez: si un circuito eléctrico equivalente se propone y no es capaz el investigador de ir más allá de eso y queda archivado como un modelo más, entonces ha sido trabajo estéril. Si por el contrario el modelo ayuda a explicar fenómenos que se presentan a nivel de interfase, el modelo ha llevado el camino adecuado. En este trabajo se llega a proponer que el circuito eléctrico equivalente que plantearon algunos investigadores para un sistema, permite explicar el comportamiento de otro sistema y ello es válido gracias a que los circuitos han sido reportados en la literatura para intentar explicar la realidad que a fin de cuentas es el objetivo de todo modelo. De manera análoga, tal vez buscando en los circuitos eléctricos equivalentes reportados en la literatura, el investigador se encuentre con alguno o algunos que le permitan simular las respuestas que de su sistema físico obtiene.

1.6.2. Propuestas de circuitos eléctricos equivalentes para metales pintados.

Un circuito eléctrico propuesto que permite describir varios sistemas es el circuito de Randles, que ya ha sido

mostrado ampliamente (11).

En un artículo reciente, Kendig y Scully (12) realizan una revisión de los modelos propuestos por los investigadores que manejan estos sistemas y los resumen en 3. Los autores mencionan que básicamente las opciones manejadas por Brasher y Nurse, Kendig y Leidheiser, Mansfeld y Kendig y Beaunier, Epelboin, Lestrade y Takenouti son las mostradas en la figura 1.10., donde R_O es la resistencia del electrolito, R_{poro} es la resistencia de los poros de la película de pintura, R_t es la resistencia a la transferencia de carga, $C_{\text{pel.}}$ es la capacitancia de la película de pintura, C_{dc} es la capacitancia de la doble capa, Z es un componente de impedancia desconocido y W es el componente de Warburg.

Tres meses más tarde D.D. Macdonald (15) llama la atención hacia lo que él considera es un error, es decir, a la tendencia de los investigadores a presentar modelos basados en circuitos eléctricos equivalentes excesivamente simples con lo cual evitan introducirse en problemas de tipo de interpretación, pero pierden la mayor parte de la información que la misma técnica les da.

En la otra parte de esta discusión se encuentra gente como Silverman (16) que defiende el hecho de que aunque no se llegue a entender el proceso total de corrosión, también es posible efectuar estimaciones de la velocidad de corrosión no obstante las limitaciones al entendimiento de este fenómeno empleando circuitos eléctricos equivalentes que pueden ser más o menos sencillos, pero que le ayudan a describir el sistema. Silverman trata el caso de la corrosión del acero y el efecto del pH en una planta de tratamiento de agua. Acepta que no puede interpretar algunas cosas de los diagramas obtenidos, pero habla de las que sí puede interpretar y concluye al respecto.

Estas son las 2 tendencias actuales en Electroquímica respecto al uso de la técnica de impedancia.

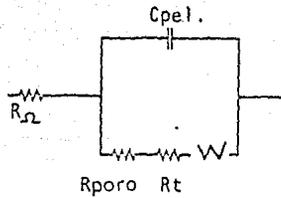
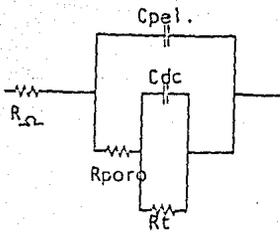
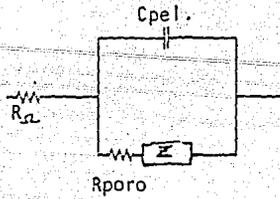


Figura 1.10. Los tres modelos más importantes al intentar evaluar el proceso de corrosión de un metal pintado según Kendig (12).

CAPÍTULO 2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

El material que se va a trabajar es acero galvanizado preparado por inmersión en caliente debido a problemas que se han presentado al utilizar este material en las torres de transmisión de energía eléctrica en las zonas marinas y/o industriales.

El acero galvanizado por inmersión en caliente (GIC) presenta una serie de diferencias comparado con el preparado electrolíticamente (GE). Por ejemplo, en el GE es perfectamente controlable el espesor de la capa de cinc que se aplica como recubrimiento mediante el manejo de densidad de corriente y tiempo en el baño electrolítico, mientras que es muy difícil controlar la cantidad de cinc en el caso del GIC. Sin embargo, la adherencia del recubrimiento es mejor en el caso del GIC que en el de GE, debido a la formación de especies intermetálicas formadas por la alta temperatura, situación que no ocurre en el GE (ver Apéndice).

El acero galvanizado se caracteriza frecuentemente empleando la prueba de Preece que aporta información sobre la homogeneidad del recubrimiento. Esta prueba consiste en sumergir la pieza de acero galvanizado en una solución de sulfato de cobre y por diferencia de potencial entre cobre y fierro, el cobre se deposita en las zonas en las cuales el cinc no cubre todo el acero. El acero galvanizado es rechazado o aceptado de acuerdo con el número de inmersiones que soporta hasta que el recubrimiento de cobre es perfectamente adherente. Como se puede ver, se trata de una prueba cualitativa. Sin embargo, la experiencia propia del Grupo de Corrosión (17) lleva a pensar que este control no es bueno ni eficiente para poder tener un seguimiento de la calidad del galvanizado.

Se debe conocer el espesor de cinc o por lo menos la cantidad de gramos de cinc por unidad de área para poder caracterizarlo. Esto ha sido determinado siguiendo la Norma

ASTM A 9091 1986 (NOM-H-14-1984) y resultó ser de 591.67 g/m^2 , lo que implica, según la norma, que el espesor de cinc se encuentra entre 65 y $86 \text{ }\mu\text{m}$, este valor puede comprobarse mediante una metalografía.

En las placas empleadas ($10 \times 15 \text{ cm}$) se fijan segmentos de tubo de vidrio o acrílico como se muestra en la figura 2.1 con silicón. El tubo tiene un diámetro interno de 3.6 a 4 cm . El área expuesta está entre 10 y 12 cm^2 . De esta manera se conforma la probeta para ensayo, quedando lista para poder verter la solución agresiva.

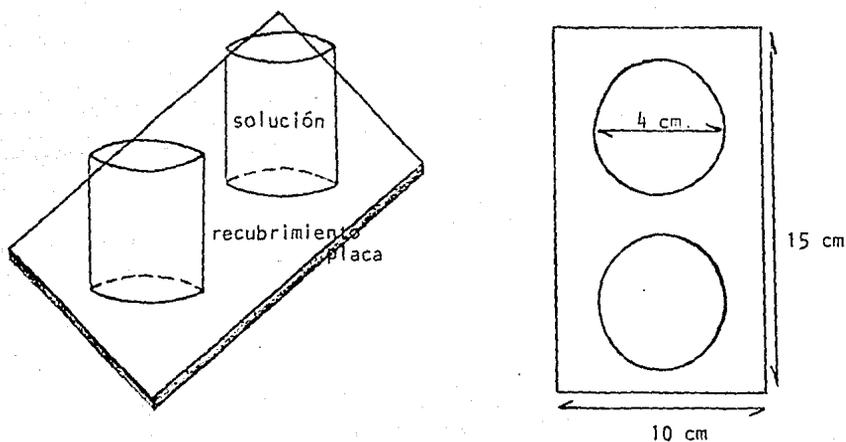


Figura 2.1. Esquema de las probetas empleadas en el estudio.

La solución a que se exponen las probetas metálicas es de cloruros al 3% en peso (0.3451 M) preparada con NaCl. El objeto de emplear esta solución es simular una atmósfera marina que implica un aerosol de agua de mar que contiene precisamente esa concentración de cloruros. Es válido recordar en este momento que se trata de realizar pruebas aceleradas, pero no del tipo de cámara de niebla salina. Determinar la impedancia de una probeta expuesta a cámara de niebla día con día resultaría sin duda interesante, pero eso sería materia de otra investigación.

Se han realizado estudios electroquímicos de impedancia del comportamiento del cinc en soluciones de NaCl, NaClO_4 , Na_2SO_4 (19), pero se maneja el pH como una variable extra mediante la adición de HClO_4 , H_2SO_4 y NH_4OH . En un estudio realizado por el mismo investigador, Baugh, analiza el efecto del ión amonio, NH_4^+ , sobre el cinc empleando los mismos aniones (20). También se han reportado estudios acerca del comportamiento del acero galvanizado, pero electrozincado, en soluciones de sulfato de amonio (21). Por eso es importante mencionar que la solución se realiza con NaCl grado Reactivo Analítico (R.A.) y sin ajustar pH, es decir, se permite el pH natural de la disolución de la sal.

Las probetas han sido desengrasadas con acetona o tricloroetileno y secadas al aire.

Las probetas que serán pintadas se someten a un tratamiento superficial de conversión química mediante el uso de cromatos. El hecho de emplear esta preparación es debido a la superficie tan lisa que presenta comúnmente un acero galvanizado, lo cual implica un anclaje muy pobre para la pintura. Esta preparación de superficie ha sido puesta a punto por el Grupo de Corrosión de la Facultad de Química de la U.N.A.M. (5). En la referencia indicada se habla del desarrollo de la solución cromatante que se empleó y del tiempo de inmersión utilizados que son: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 200 g/lit y 5 a 6 ml. de H_2SO_4 hasta tener pH=1 en H_2O destilada y el

tiempo de inmersión es de 5 a 8 segundos a temperatura ambiente. Como se trata de un ataque químico sobre el cinc, la única restricción será respecto a los galvanizados con espesores muy pequeños.

La pintura que se trabajó fue un primario solamente. No se ha empleado un sistema de pintado con el fin de simplificar lo más posible un sistema ya de por sí complicado. El primario empleado es un recubrimiento comercial (18) del cual se hicieron pruebas en el laboratorio y que el fabricante recomienda especialmente para acero galvanizado. El proveedor reporta en la hoja técnica buena adherencia sobre materiales no ferrosos y buena resistencia al agua y a la corrosión y compatibilidad con sistemas de protección catódica.

Se trata de un primario que emplea resina epóxica y un inhibidor de la corrosión de silicato de cinc. Presenta 57% de sólidos en volumen y tiempo de curado de 7 días a temperatura ambiente. Por facilidad se aplicó el primario con brocha luego de haber realizado la mezcla de endurecedor y base siguiendo en todo las recomendaciones del fabricante. El espesor promedio de película seca obtenido ha sido de 150 μm determinado siguiendo la Norma PEMEX 3.132.01 D.04 empleando medios magnéticos para tal fin. Ciertamente el espesor resulta ser heterogéneo debido a la forma de aplicación, aunque se mantiene entre 5.5 y 5.6 milipulgadas. Se sugiere para otros estudios mantener los espesores lo más homogéneo posible para no introducir más variables al sistema. Un estudio sobre la influencia del espesor del recubrimiento en los procesos de corrosión puede resultar interesante.

Se cuenta con otros resultados que ayudan a caracterizar al recubrimiento y que fueron obtenidos en el laboratorio aplicando el primario sobre acero estructural porque lo que se pretendió fue caracterizar la pintura, no

el sistema. Ciertamente las pruebas de adherencia pueden variar por el hecho de que en el experimento se cuenta con un anclaje debido al cromatizado, por lo que valdría la pena realizar esta prueba de nuevo con un acero galvanizado cromatizado. Los resultados son los siguientes:

(a) Resistencia al escurrimiento.

Se procedió de acuerdo con lo especificado en la Norma AWWA C210/84, para lo cual se utilizó una probeta de acero de 150 x 100 x 2 mm con preparación de superficie a metal blanco, la cual se desengrasó con acetona, pegándose un pedazo de cinta adhesiva (masking tape) en el centro atravesando la probeta en toda la anchura de la misma. Posteriormente se pintó la probeta (con brocha) aplicando el primario según las recomendaciones de la hoja técnica de K.J.Quinn (17). Inmediatamente después de la aplicación se despegó la cinta adhesiva de un tirón, colocándose la probeta en posición vertical, con el segmento descubierto horizontal, a temperatura ambiente durante 4 horas. Transcurrido este tiempo se observó si el primario había resbalado o escurrido hacia la zona libre de pintura. El resultado fue que no se observó escurrimiento, por lo que el recubrimiento pasó la prueba.

(b) Resistencia al impacto.

Para determinar la resistencia al impacto se siguió lo especificado en la norma AWWA C210/84 para lo cual se utilizaron tres probetas suministradas por el fabricante de las dimensiones especificadas en el inciso (a) con espesores de película seca de 378.3, 329.4 y 371.6 micras respectivamente. Se empleó un medidor de impacto tubular, marca Sheen Instruments modelo 804, realizándose tres impactos a 20 libras.

Las áreas objeto del impacto fueron inspeccionadas por el método de Resistencia a la Polarización, con un potencióstato VIHAR PG 2EV, aplicando un potencial de 10 mV

respecto al potencial natural del sistema en una solución de NaCl al 3% con objeto de determinar daños en el recubrimiento (grietas). Al no obtenerse respuesta en corriente se dió por sentado que no existen grietas que permitan al metal entrar en contacto con la solución.

En las áreas impactadas se efectuaron pruebas de adhesión con cinta de acetato transparente y navaja, con objeto de determinar posibles descortezamientos y delaminación, pero al despegar la cinta de la probeta no se apreció ninguna falla.

Como resultado no se encontraron grietas ni roturas del recubrimiento en la zona de impacto ni en el resto de la probeta, así como tampoco delaminación, por lo que el recubrimiento pasó la prueba.

(c) Delaminación catódica.

Se trabajó de acuerdo a la norma AWWA C210/84 siguiendo el procedimiento ASTM G 8-72, método A. Se utilizaron cuatro probetas suministradas por el fabricante, con espesores de película saca de 363.3, 348.9, 356.1 y 378.3 micras, a cada una de las cuales se le practicó un agujero en el recubrimiento de 6.3 mm de diámetro, dejando al descubierto el sustrato de acero, centrado en la mitad inferior de la probeta. Las probetas se sumergieron en una solución de composición: NaCl al 1% (0.1709 M), Na_2SO_4 al 1% (0.0704 M), Na_2CO_3 al 1% (0.0943 M) en agua de la llave.

Como ánodo se empleó uno de Mg, marca Galvomag, del cual se cortó una probeta cilíndrica de 10 cm de altura y 3.5 cm de diámetro. Las probetas se conectaron en serie y se dispusieron de manera tal, que el agujero en el recubrimiento quedara enfrentado al ánodo. La duración de la prueba fue de 30 días.

Potencial inicial ánodo Mg: -1.63 V (vs ECS)

Potencial al finalizar prueba: -1.65 V (vs ECS).

Finalizada la prueba, se sacaron las probetas y lavaron con agua bidestilada, examinándose toda el área sumergida en

busca de evidencia de algún daño en el recubrimiento.

No se observó ningún daño adicional al agujero producido artificialmente antes de iniciar la prueba en las cuatro probetas, así como tampoco delaminación, por lo que el recubrimiento pasó la prueba.

(d) Resistencia al agua caliente.

Se procede de acuerdo con la norma AWWA C210/84. Se utilizaron 2 probetas suministradas por el fabricante, con un espesor de película seca de 336.3 y 334.5 micras, a las cuales se les practicó un agujero en el centro de 9.5 mm de diámetro, penetrando en el metal base aproximadamente 0.25 mm. Las probetas se sumergieron en agua a ebullición durante 24 horas, al final de las cuales se dejaron enfriar a la temperatura ambiente. Con una navaja se practicó un corte en forma de V, partiendo del agujero en el recubrimiento hacia las esquinas, intentando levantar el recubrimiento con la navaja. Asimismo se inspeccionaron las probetas en busca de daños en el recubrimiento. Como no se observaron remoción, agrietamiento, descortezamiento ni delaminación, el recubrimiento pasó la prueba.

(e) Prueba de inmersión.

Se sigue lo especificado en la norma AWWA C210/84. Se emplearon 3 probetas suministradas por el fabricante con espesores de película seca de 445.5, 373.3 y 371.6 micras, las cuales se colocaron en recipientes de plástico con agua bidestilada, una solución de ácido sulfúrico al 1% en peso y una solución de hidróxido de sodio al 1% en peso. Los reactivos utilizados fueron de calidad R.A. Los recipientes se llenaron con cada una de las soluciones hasta una altura de 100 mm, colocándose las probetas en posición vertical, manteniéndose los recipientes cerrados a una temperatura ambiente durante 30 días, añadiendo solución para mantener el nivel se alado cuando era necesario. Pasados los 30 días, las probetas se lavaron con agua bidestilada y se dejaron secar por espacio de 24 horas.

Al finalizar la prueba se realizó una inspección visual no observándose ampollamiento, descascaramiento, agrietamiento, delaminación ni cambio de color en las tres probetas por lo que se considera que pasó la prueba.

Luego de aplicar el primario se dejó 7 días para terminar el curado y después se fijan a la placa pintada los segmentos de tubo para formar las probetas como ya se indicó anteriormente.

Las medidas de impedancia se realizan cada hora durante los primeros momentos y de acuerdo con la periodicidad que el experimento lo permita. Posteriormente se efectúa una medición cada día.

Se realizaron mediciones diarias durante los 30 primeros días del experimento. En los 30 días siguientes las determinaciones han sido esporádicas para poder seguir el monitoreo de las probetas. También se ha seguido el comportamiento de una probeta de acero galvanizado que llegó hasta 100 días de exposición. Esta última probeta se preparó de igual manera que las otras por lo que los resultados son comparables.

Las probetas de acero galvanizado y galvanizado cromatado y pintado se manejaron como electrodos de trabajo y se empleó una malla de platino como contraelectrodo. El área de la malla de platino es con mucho más grande que el área del electrodo de trabajo (aproximadamente 70.4 cm^2).

Las pruebas se realizaron con un Analizador de Respuesta en Frecuencia CAPCIS Voltech CV 2001 (Frequency Response Analyzer).

La amplitud de la señal empleada es de 20 mV por ser ésta la mínima que permite el aparato. La perturbación se establece a partir del potencial de corrosión. Aunque las características del aparato no permiten determinar el potencial de corrosión, las probetas se perturbar a partir de ese potencial natural.

Para el acero galvanizado desnudo se elige trabajar con un espectro de frecuencias que va desde 100 miliHertz hasta 10 kiloHertz. Posteriormente se amplió este intervalo porque no era posible apreciar ciertos fenómenos en frecuencias bajas y se optó por ampliar también el rango de frecuencias altas para tener un espectro más completo que el que se obtuvo antes. Se trabajó entonces con el intervalo máximo que permite el Analizador de Respuesta en Frecuencia que es de 10 miliHertz hasta 100 kiloHertz, es decir, 7 décadas de frecuencia.

Sin embargo, aunque en un principio se intentó abarcar desde 100 mHz hasta 10 kHz para el acero galvanizado cromatado y pintado se observó que tardaba demasiado cada ensayo lo cual hacía imposible realizar de manera adecuada las lecturas de impedancia y basándose en los primeros resultados obtenidos se decidió recorrer el intervalo hacia frecuencias altas; de tal manera que el intervalo con el que se trabajó fue de 100 kHz hasta 1 Hz, es decir, 5 décadas de frecuencia. La decisión se tomó luego de notar que no se pudo obtener información valiosa en bajas frecuencias tal vez debido al tiempo de permeación y considerando que a altas frecuencias se obtiene información sobre el primario.

El aparato está conectado mediante una interfase RS232 a una impresora Star Micronics NX-100011 en la cual se obtiene la gráfica de impedancia como Diagrama de Bode, graficando Ganancia (Gain) en decibeles vs frecuencia en Hertz. Se sabe que 20 db son equivalentes a una década de resistencia, por lo que se tiene en realidad una gráfica de impedancia vs frecuencia. Al mismo tiempo se obtienen gráficas de ángulo de fase respecto a la frecuencia. La importancia de obtener simultáneamente las gráficas de ángulo de fase e impedancia con respecto a la frecuencia se ve adelante en la discusión de los resultados del acero galvanizado desnudo.

El circuito empleado es el mostrado en la figura 2.2.

De aquí se puede ver que el generador de señal se aterriza por una parte y por la otra se conecta a la celda, para finalmente aterrizarse de nuevo. El canal 2, siguiendo la nomenclatura del aparato, se conecta entre el electrodo de trabajo y el auxiliar para determinar la diferencia de potencial y el canal 1 se emplea para medir la corriente debida a la perturbación, para lo cual se conecta entre una resistencia llamada de referencia que en nuestro caso vale 100Ω , valor obtenido de experimentaciones previas en sistemas análogos (se encontró que la resistencia de referencia debía tener un valor entre 10 y 100Ω). Los datos que se obtienen son Ganancia (Gain) (CH2/CH1) y ángulo de fase (CH2-CH1) contra frecuencia en Hz en una escala logarítmica, para poder barrer hasta 7 décadas de frecuencia. Se tomaron 15 lecturas a lo largo del intervalo de frecuencias para observar el comportamiento del sistema.

FIGURA 2.2

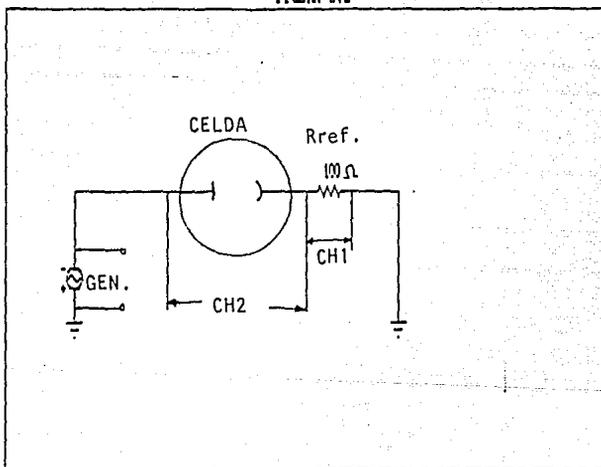


Figura 2.2. Esquema del circuito eléctrico empleado para las mediciones de impedancia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Acero galvanizado desnudo.

En la figura 3.1 se presenta la gráfica de impedancia obtenida en los primeros momentos de exposición. Se puede ver que comienza a definirse la presencia de 2 constantes de tiempo a pesar de que han pasado las primeras horas.

En la figura 3.2 se presenta la respuesta de impedancia tipo, ya que los diagramas obtenidos a lo largo de la prueba han sido completamente análogos al mostrado en esta figura. Con el fin de no hacer de esta tesis una colección de diagramas de Bode, se presentan solamente las tendencias que siguen los datos que de los diagramas pueden obtenerse.

La nomenclatura empleada es la siguiente:

- C_1 = Capacitancia medida a frecuencias altas.
- C_2 = Capacitancia medida a frecuencias bajas.
- R_1 = Resistencia medida a frecuencias altas.
- R_2 = Resistencia medida a frecuencias medias.
- R_3 = Resistencia medida a frecuencias bajas.
- ϕ_1 = Angulo de fase medido a frecuencias altas.
- ϕ_2 = Angulo de fase medido a frecuencias bajas.

En la figura 3.2 también se incluye esta notación para colaborar con el mejor entendimiento de la nomenclatura.

Las gráficas de variación de C_1 , C_2 , R_1 , R_2 y R_3 se muestran en las figuras 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7. En ellas es apreciable la tendencia que siguen los valores de cada una de las propiedades mencionadas. Todas las pruebas han tenido duración mínima de 60 días. En el caso especial de R_3 vale la pena decir que es la resistencia determinada a bajas frecuencias y se determina bien durante los primeros días,

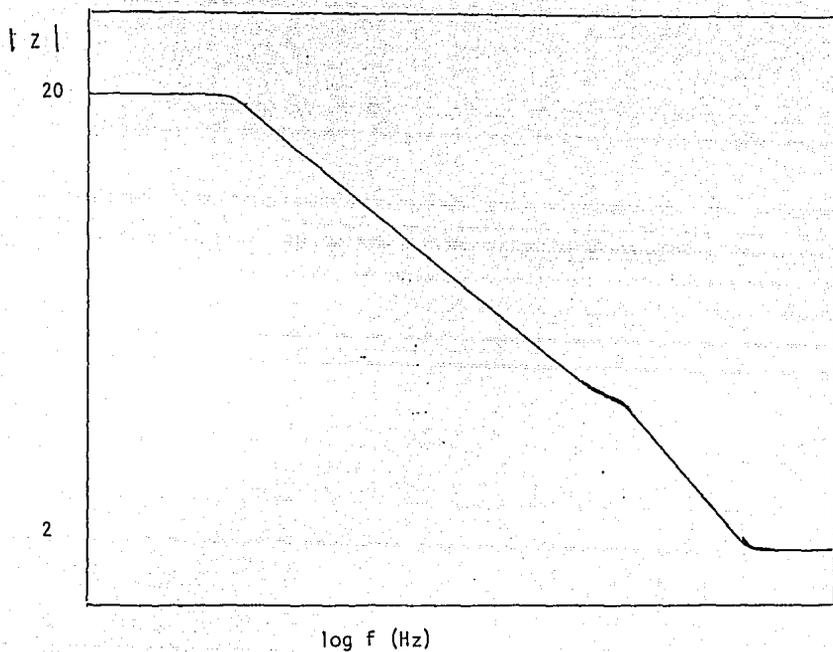


Figura 3.1. Esquema del diagrama de impedancia obtenido en las primeras horas para el sistema acero galvanizado desnudo expuesto a solución de cloruros al 3%

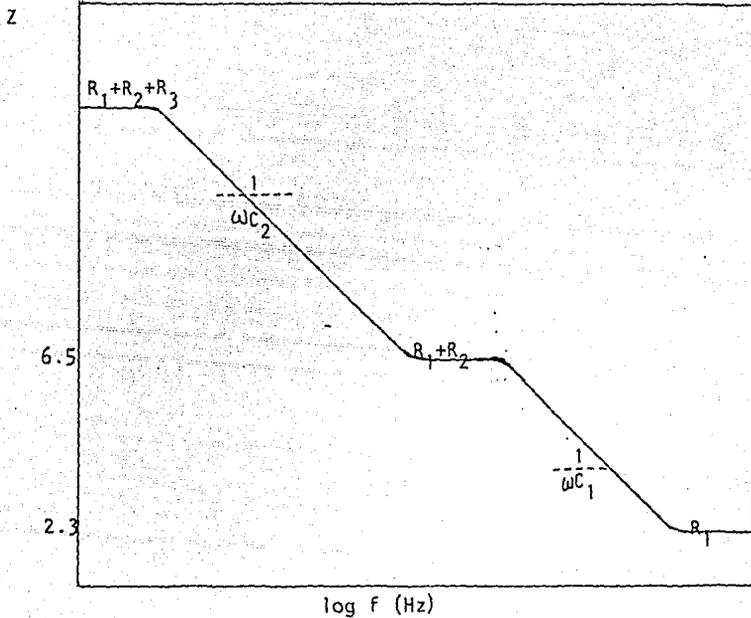


Figura 3.2. Esquema del diagrama de impedancia obtenido el día 3 de exposición a solución de cloruros al 3 % para el sistema acero galvanizado desnudo.

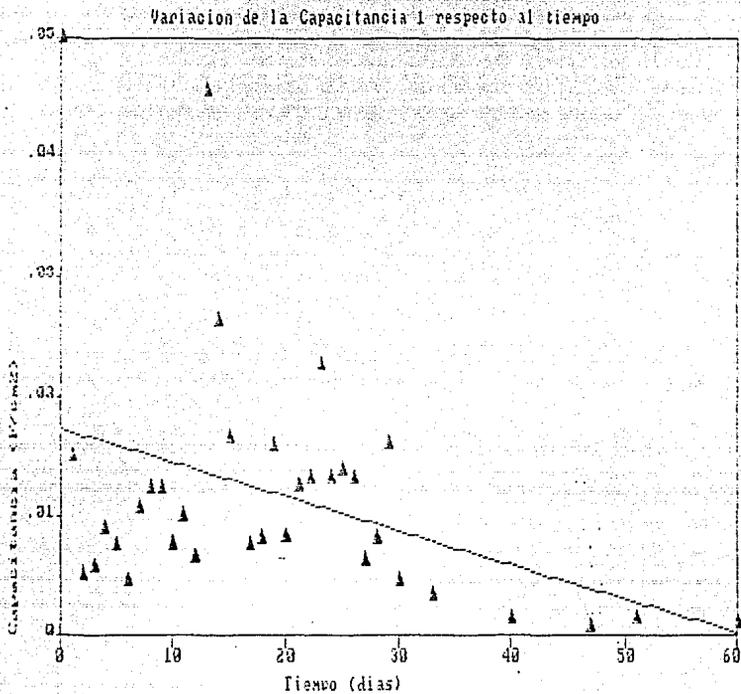


Figura 3.3. Variación de C_1 respecto al tiempo para el sistema acero galvanizado desnudo expuesto a solución de cloruros al 3% (se muestra tendencia).

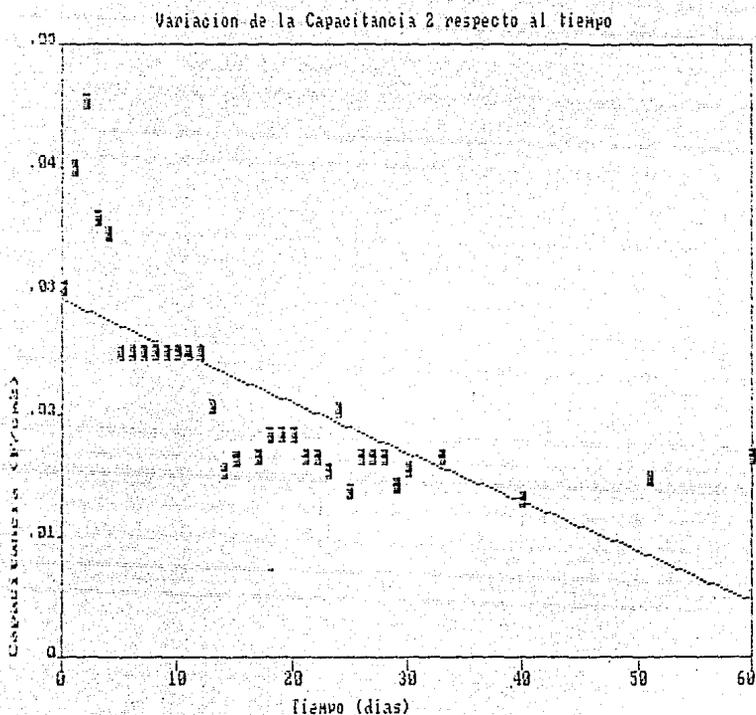


Figura 3.4. Variación de C_2 respecto al tiempo para el sistema acero galvanizado desnudo expuesto a solución de cloruros al 3% (se muestra tendencia).

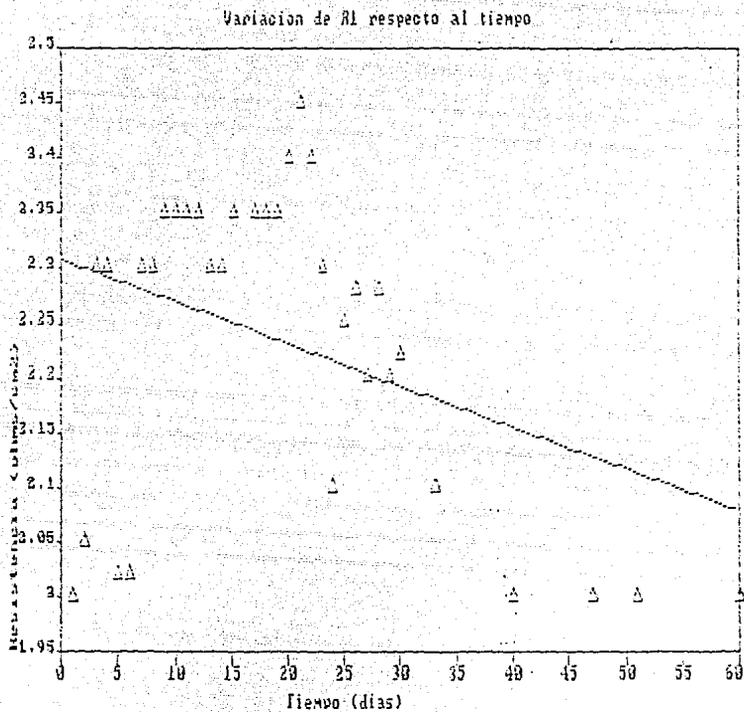


Figura 3.5. Variación de R_1 respecto al tiempo para el sistema acero galvanizado desnudo expuesto a solución de cloruros al 3% (se muestra tendencia).

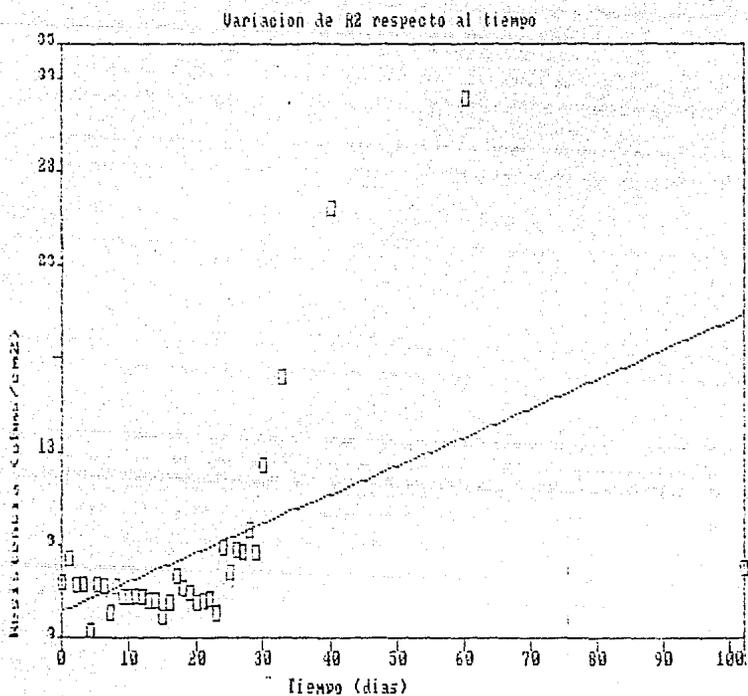


Figura 3.6. Variación de R_2 respecto al tiempo para el sistema acero galvanizado desnudo expuesto a solución de cloruros al 3% (se muestra tendencia).

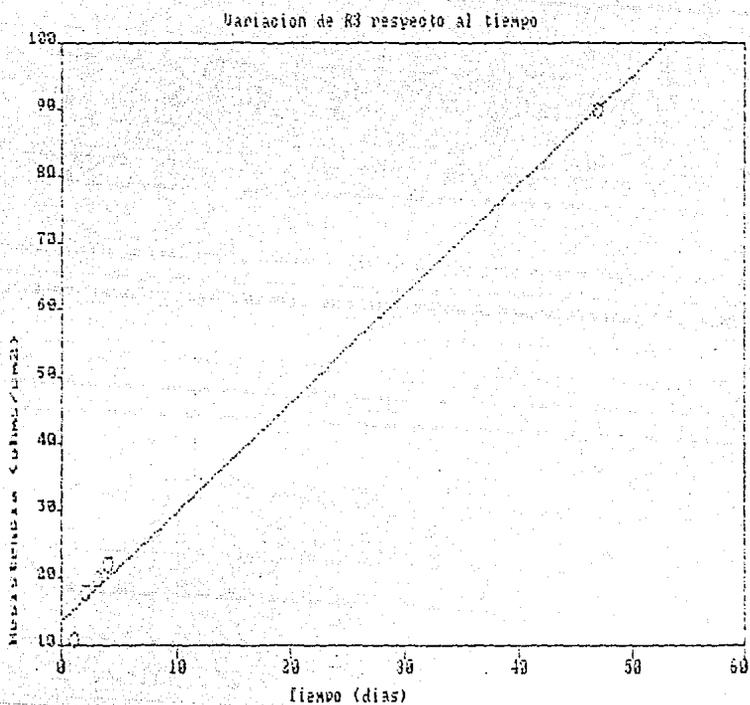


Figura 3.7. Variación de R_3 respecto al tiempo para el sistema acero galvanizado desnudo expuesto a solución de cloruros al 3% (se muestra tendencia).

pero posteriormente no es posible realizar su determinación a pesar de haber ampliado el rango de trabajo en una década de frecuencia, llegando hasta el límite del aparato.

Se sabe que a frecuencias altas la resistencia determinada es la resistencia del electrolito, es decir, la debida a la solución de cloruros, que se espera sea baja. El problema es cómo explicar la respuesta de impedancia que implicaría en un circuito eléctrico equivalente la presencia de 3 resistencias y 2 capacitores.

Para intentar explicar cómo es que se comporta este sistema es importante explicar cómo se ve físicamente para poder realizar especulaciones al respecto.

Al principio el metal en contacto con la solución no muestra ningún daño, pero al pasar poco tiempo se observa un poco dañado, porque desde el primer día comienza a apreciarse la formación de un gel de productos de corrosión de cinc. Se sabe que estos productos son hidroxicloruros de cinc (22), que como no existe agitación, permanecen sobre la superficie alcanzando a protegerla un poco, puesto que incluso la probeta que se expuso hasta 100 días no presenta herrumbre visible, por lo que habría que pensar que o bien ese gel protege aunque sea pobremente, o bien, todavía no se consume el cinc involucrado en los intermetálicos que se forman al galvanizar por inmersión en caliente, lo cual resulta poco probable por el hecho de la exposición tan prolongada a que se ha sometido la probeta. Sin embargo, esto es una propuesta, dado que no se cuenta aún con evidencia física que corrobore este supuesto, pero ya se trabaja en ello en el laboratorio de Corrosión. Se ha sugerido analizar la superficie de la probeta para definir esta situación, pero aún está como propuesta.

Podría entonces postularse que existe una capacitancia y resistencia debida a la presencia de este gel y también una resistencia y capacitancia debida a la presencia del cinc. No se involucra al acero porque no hay evidencia

física del ataque a éste, por lo que resultaría vano a la luz de los resultados obtenidos mencionarlo.

De esta manera, se pueda pensar en 3 momentos que deben ocurrir: (a) El acero galvanizado se encuentra limpio de productos de corrosión y está siendo atacado por las especies agresivas, es decir, se trata de los primeros momentos de exposición y la fracción de superficie (θ) cubierta por el gel es igual a cero; (b) el cinc inmediato a la superficie ha sido atacado y se ha formado el gel de hidroxidocloruro de cinc, pero queda una fracción de cinc metálico en la superficie del acero, es decir, no se encuentra el acero desnudo, sino que hay algo de cinc y sobretodo existe el gel protegiendo la superficie (la fracción de superficie cubierta con el gel varía desde 0 hasta 1 sin alcanzar este valor, $0 < \theta < 1$); (c) el cinc se ha terminado y sólo se cuenta con la protección que pueda ejercer el gel de cinc, es decir, la fracción de superficie cubierta por el gel es igual a 1 ($\theta = 1$) y en este momento debe comenzar la corrosión del acero siendo fácilmente visible en poco tiempo la formación de la herrumbre. En la figura 3.8 se observan los circuitos correspondientes para el acero galvanizado al pasar el tiempo de acuerdo con los resultados obtenidos. Los circuitos que se proponen se han aplicado con éxito en la explicación de fenómenos del aluminio anodizado (23) y parecen estar también en concordancia con los resultados obtenidos para el acero galvanizado desnudo por lo que se emplean en este caso.

En la figura 3.8 (a) se observa un circuito en el que se propone que el cinc está en contacto directo con la solución agresiva (cloruros al 3%) y solamente se cuenta con la resistencia del electrolito y la resistencia debida al hecho de tener el contacto mencionado entre los componentes del sistema en el primer momento; se incluye una capacitancia que puede ser debida a la doble capa en los primeros minutos de contacto. Los diagramas de impedancia

obtenidos en los primeros momentos revelan un comportamiento que está de acuerdo con este modelo. En los primeros 20 minutos de exposición se observa esta conducta, sin embargo para una medición efectuada a los 40 minutos, ya no es tan clara la presencia de una constante de tiempo solamente. Finalmente cuando han transcurrido 60 minutos de exposición se aprecian 2 constantes de tiempo que en las siguientes horas se definen perfectamente hasta obtener diagramas como el mostrado en la figura 3.2. Aquí se ve que solamente realizando pruebas a tiempos muy cercanos al inicio del experimento es apreciable la primera etapa.

Vale la pena hacer un paréntesis aquí para hacer notar que en los diagramas obtenidos se muestra también la variación del ángulo de fase. Se aprecia un mínimo en el ángulo de fase cuando la respuesta en impedancia señala capacitancias en el circuito eléctrico equivalente y ha sido un arma importante en la interpretación de los diagramas en los primeros momentos o en los casos en que el diagrama de Bode no permite distinguir claramente si se trata de varias constantes de tiempo en vez de una sola.

La figura 3.8 (b) muestra el circuito que se presenta al entrar en juego la capa porosa de productos de corrosión del cinc. Siguiendo la propuesta inicial, en este caso, debe suponerse que la primera resistencia, es decir, a altas frecuencias es la debida al electrolito y la segunda debe corresponder con la resistencia de esta capa porosa que ahora se ha interpuesto entre el electrolito y el cinc metálico, para finalmente llegar a la resistencia debida al contacto de la solución con el cinc que aún exista en los intermetálicos formados en la elaboración del acero galvanizado. Las capacitancias asociadas a este modelo son las debidas a ese efecto poroso del gel de cinc y a la doble capa, respectivamente.

Aunque físicamente no se ha llegado al extremo de tener la corrosión del acero base del galvanizado, se puede

considerar que la respuesta deberá, en principio, obedecer al circuito eléctrico equivalente que se muestra en la figura 3.8 (c) siguiendo el modelo planteado por Paatsch y Lorenz (23) que es el manejado en estas páginas.

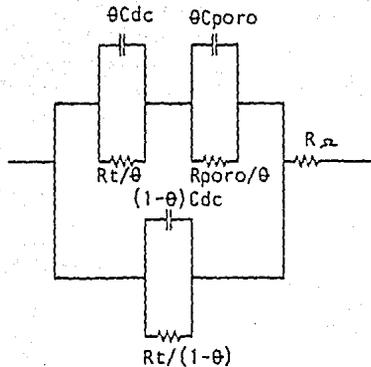
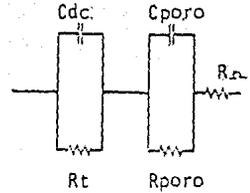
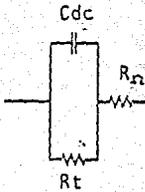


Figura 3.8. Circuitos eléctricos equivalentes propuestos para explicar el comportamiento del acero galvanizado: (a) En el primer momento de exposición, (b) luego de formarse la capa de gel de cinc y (c) al consumirse todo el cinc.

Una evidencia de la validez de este modelo se obtuvo empleando un programa que permite simular las condiciones de amplitud, frecuencias y en general, características de la señal sobre un circuito eléctrico cualquiera. Probando con el circuito eléctrico que se plantea en la figura 3.8 (b) y asignando los valores obtenidos en el primer día de exposición de la probeta a la solución de cloruros, se encuentra que la respuesta es parecida, lo cual es evidencia de que el modelo describe el sistema físico empleado. La simulación se realizó con datos del primer día porque aún empleando la frecuencia más baja que permite el aparato con que se trabajó (10 mHz), luego del cuarto día la resistencia llamada R_g ya no se puede detectar. Los resultados de esta simulación se muestran en la figura 3.9.

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran la variación de las capacitancias del gel de cinc (capa porosa) y de la doble capa debida al contacto del cinc con la solución que pasa por los poros del gel, respectivamente. Ambas tienen tendencia a disminuir con el paso del tiempo, debido a que aunque la capa de gel aumenta de acuerdo con la corrosión del cinc se trata de un producto de corrosión poco compacto, por lo que aún con el paso del tiempo no se compacta lo suficiente por gravedad para suponer un aislamiento del medio de manera protectora y ello influye en la variación de esta capacitancia respecto del tiempo. La capacitancia de la doble capa disminuye también respecto al tiempo por el hecho de que el metal no se ve afectado grandemente por la solución luego de la formación del gel. No olvidar que el valor de la capacitancia también se ve influido por las características del dieléctrico y la "separación entre placas" y de hecho la formación del gel afecta ambos parámetros.

Cuando se analiza la figura 3.5 puede pensarse que existe mucha dispersión e incluso llamar la atención el hecho de que la resistencia del electrolito disminuya, pero

no hay que olvidar que las variaciones más grandes que se registran son del orden de 0.1 ohms/cm^2 que se van magnificadas por la escala en la cual se graficó. Algo similar ocurre al hablar de la tendencia a disminuir, ya

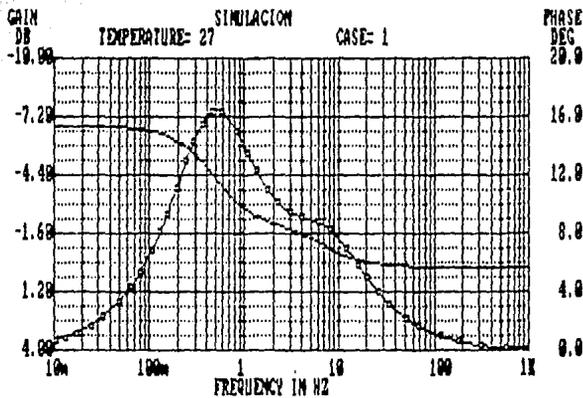
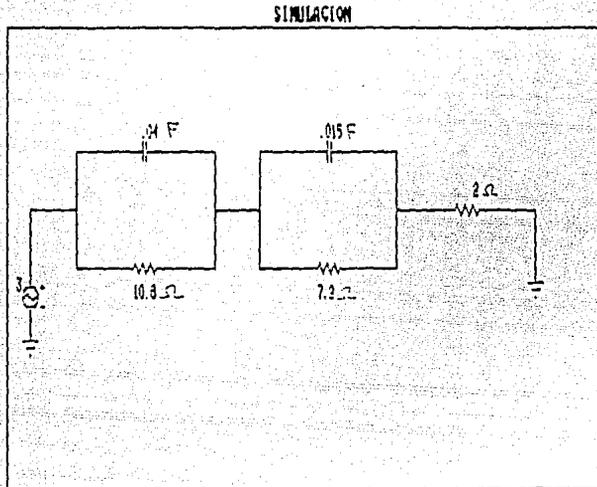


Figura 3.9.a. Resultados de la simulación del circuito mostrado en la figura 3.8 (b) para las condiciones experimentales y datos obtenidos en esta tesis.

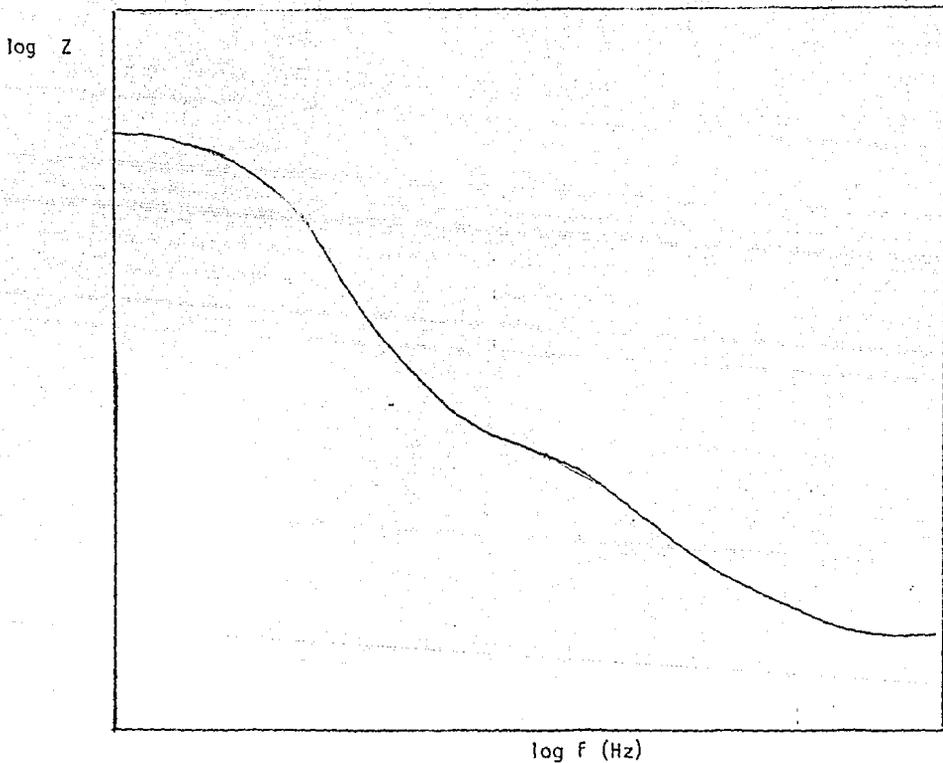


Figura 3.9.b. Diagrama de impedancia del acero galvanizado desnudo obtenido luego de 5 horas de exposición a solución de cloruros al 3% en peso. Es parecida a la gráfica obtenida en la simulación mostrada en la Fig. 3.9.a.

que se espera que la resistencia del electrolito se mantenga casi constante o disminuya muy poco y realmente eso es lo que pasa, pero de nuevo esta escala mostrada tal vez no sea la adecuada, porque finalmente magnifica los resultados y las tendencias obtenidas.

En la figura 3.6 se observa la tendencia a aumentar de la resistencia de los poros. Se sabe que la capa de gel de cinc está aumentando a expensas del cinc metálico del recubrimiento y esta resistencia se ha asociado con la correspondiente a los poros presentes en ese gel. Si se desea dar una explicación a la tendencia mostrada, ésta puede postularse a partir de la ecuación 3.1, en donde R es la resistencia mostrada en la figura, ρ es la resistividad

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Ec 3.1}$$

del medio, l es la longitud del poro y A es el área del poro. De aquí puede observarse que la resistividad del medio es casi constante y la tendencia de R es a aumentar, por lo que si aumenta el gel aumenta la longitud de los poros, pero por acción de la gravedad el gel se compacta un poco y el área también varía, por lo que se propone que esta disminución se debe básicamente al factor geométrico involucrado en la ecuación 3.1.

En la figura 3.7 se grafican los resultados de resistencia determinados a bajas frecuencias, la cual se ha asignado a la resistencia de polarización, con lo que se obtiene evidencia de que al aumentar su valor en los 4 primeros días la velocidad de corrosión se ve disminuida aunque no grandemente y ello lleva a pensar en que tal vez el gel de cinc que no se ha removido resulta algo protector.

3.2. Acero galvanizado pintado.

Ya se ha mencionado antes que el acero galvanizado se cromatiza de acuerdo con lo escrito en el capítulo anterior para tener un anclaje adecuado en la superficie antes de pintar. Por esto se tiene la conciencia de que resulta mejor hablar de acero galvanizado cromatizado y pintado, pero hecha esta aclaración se aludirá al acero en cuestión solamente como acero galvanizado pintado (AGP).

La resistencia de referencia que se ha empleado para las mediciones realizadas al acero galvanizado desnudo (100Ω) se mantuvo para la realización del estudio en acero galvanizado pintado. Los resultados se presentan de tal manera que no muestra mucho problema la interpretación de los resultados a altas frecuencias, pero los datos que se obtienen a bajas frecuencias presentan oscilaciones que en un principio se ha pensado se deben al mismo sistema. De la experiencia que se ha tenido en otros grupos de investigación se anota la importancia de la resistencia de referencia, que debe ser de aproximadamente el mismo orden de las resistencias que se intenta medir (24). Si la resistencia es de 100Ω está bien para determinar fenómenos electroquímicos en solución acuosa, pero se trata en este caso de problemas en los cuales los medios son muy resistivos, llámese pintura o concreto.

La resistencia de 100Ω permite entonces la determinación de la resistencia del electrolito, pero comienza a tener problemas al intentar dilucidar los fenómenos que ocurran en la interfase. La sugerencia que se hizo por especialistas que manejan medios muy resistivos es variar la resistencia de referencia conforme se realiza el barrido de frecuencias, de tal manera que la prueba se realiza por partes para poder cambiar la resistencia cuando sea necesario por una más grande.

Se trabajó con un buen recubrimiento en tanto que ha

pasado todas las pruebas mecánicas de control de calidad que se le aplicaron en el laboratorio.

La información obtenida de la hoja técnica y la observación visual se complementan ampliamente porque la pintura parece tener las mejores propiedades y no presenta fallas visibles (ampollamiento o grietas) luego de un periodo de exposición de aproximadamente 90 días.

Más allá de la observación visual deben estar los datos que se obtengan vía electroquímica, que es finalmente la hipótesis de trabajo.

De acuerdo con la bibliografía, el comportamiento que se espera de un recubrimiento que acaba de ser expuesto a un medio agresivo y sin ser dañado ni contaminado es prácticamente capacitivo y ello está ampliamente documentado (25, 26, 27, 28, 29).

No resulta excesivo recordar en este momento que si bien el recubrimiento presenta buenas características físicas, también es cierto que se cuenta con un cromatizado que ya se ha estudiado (30) y que presenta muy buen efecto protector como se observa en la figura 3.10.

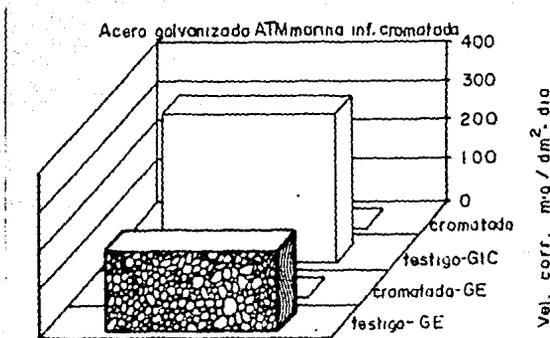


Figura 3.10. Efecto protector del cromatizado del acero galvanizado (30).

Se trata entonces de la mejor barrera física que se encontró para poder realizar los estudios de corrosión, ya que sumando el efecto del galvanizado al del cromatizado y finalmente el efecto del primario, que además ha resultado ser muy bueno mecánicamente, se tiene un sistema que protege ampliamente el sustrato metálico.

Los resultados que se obtuvieron y discuten a continuación son referidos solamente al primario, porque en el periodo que se había fijado en el diseño del experimento se pensaba que el primario fallaría, no obstante no fue así y aunque no alcanza a apreciarse el proceso de corrosión del acero galvanizado, se pueden hacer conjeturas acerca del comportamiento del polímero base del primario. También es bueno recordar lo que se dijo al principio de este apartado respecto a la resistencia de referencia, lo cual es desde luego una restricción de los datos obtenidos. Para tener información del proceso de corrosión del acero galvanizado, la sugerencia es manejar resistencias de referencia del orden de megaojms. Sin lugar a duda una pregunta razonable sería por qué no se empleó un primario con propiedades inferiores a las del que nos ocupa, o por qué no se contaminó si lo que se deseaba era que fallara el material para poder seguir el proceso de corrosión, pero ambas preguntas sólo podrán ser contestadas en trabajos de investigación posteriores en los cuales el Grupo de Corrosión de la Facultad de Química de la U.N.A.M. ya se encuentra planeando. Desgraciadamente, este trabajo sufrió una serie de problemas que corresponde subsanar a las personas que sigamos esta línea de trabajo.

Como ya se mencionó antes, el comportamiento de un recubrimiento al exponerlo a un medio agresivo conforme pasa el tiempo debe pasar de ser puramente capacitivo a deteriorarse encontrando componentes resistivos, situación que ocurre cuando la solución ha permeado y ha entrado en contacto con el metal. A partir de este momento es posible

comenzar a hablar de corrosión y ofrecer información sobre ese proceso. Esto se muestra en la figura 3.11.

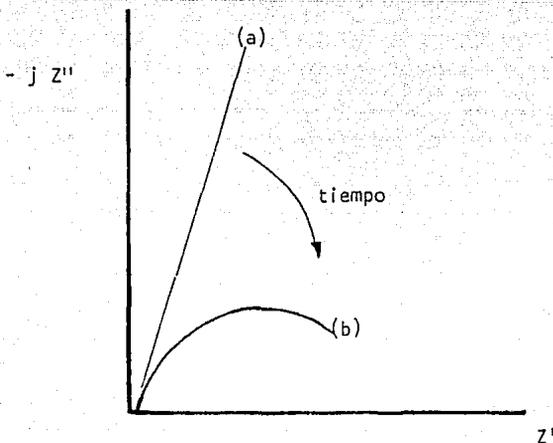


Figura 3.11. Esquema del comportamiento en impedancia de: (a) un recubrimiento nuevo y (b) un recubrimiento dañado. Se puede observar que en un caso es básicamente capacitivo y en el otro ya hay componentes resistivos apreciables al pasar el tiempo.

La variación de la capacitancia respecto al tiempo se muestra en la figura 3.12, en la que se puede apreciar que los valores oscilan alrededor de 4 y 20 nanofarads/cm². Valores similares se reportan en la literatura para casos de pinturas con distintos inhibidores o resinas, pero casi todos se refieren a capacitancias del orden de nanofarads/cm² (25, 31, 32). Se observa asimismo que la tendencia de los valores de capacitancia es a disminuir, debido a que la película está impidiendo la permeación del líquido a través de ella. Se sabe que si la película de primario permite la permeación del líquido la tendencia de la capacitancia es a aumentar, además de que los valores de

capacitancia varían poco. Desgraciadamente no es mucho lo que se puede hablar al respecto del deterioro del material, pero ya resulta algo importante el hecho de poder deslindar responsabilidades en el proceso global de corrosión del acero galvanizado pintado.

En el sistema estudiado sólo se ha observado básicamente comportamiento capacitivo y en ningún momento aparecen indicios de la parte resistiva, por lo que hay que pensar que las pruebas mecánicas, la observación visual y las pruebas electroquímicas están en concordancia y comprueban las posibilidades de la técnica y las características del primario.

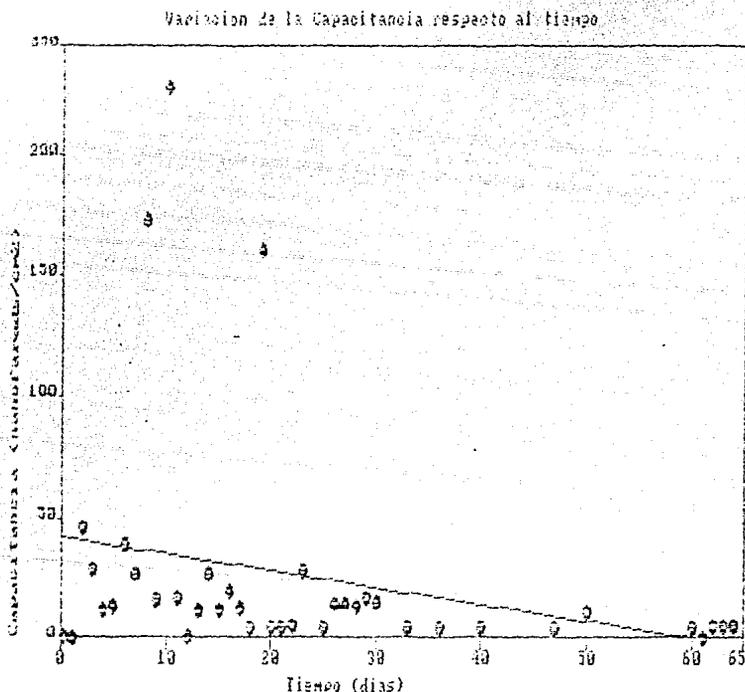


Figura 3.12. Variación de la capacitancia del recubrimiento respecto al tiempo para el sistema acero galvanizado pintado expuesto a solución de cloruros al 3% (se muestra tendencia).

Finalmente, resulta importante notar que los valores de capacitancias entre el acero galvanizado desnudo y el pintado son bastante distintos. Mientras que en el acero galvanizado desnudo las capacitancias son del orden de milifarads, en el acero galvanizado pintado se obtienen del orden de nanofarads, es decir, se trata de seis órdenes de magnitud entre un valor y otro. Esta variación sin duda puede explicarse perfectamente recurriendo a la siguiente definición de capacitancia:

$$C = \frac{dQ}{dE}$$

donde C es la capacitancia, dQ es diferencial de carga y dE es diferencial de potencial.

Para que una capacitancia sea muy pequeña manteniendo dE constante, como se realizó en el experimento en que la perturbación de potencial fue constante, la transferencia de carga debe ser muy pequeña y si la capacitancia fuera mayor, se debería seguramente a que la transferencia de carga ha sido menos impedida. De aquí se puede concluir que a lo largo de todo el estudio, no se ha visto que la película presente fallas, dado que ello implicaría un aumento drástico de la capacitancia del primario. Ciertamente conforme se establezca la permeación de las especies agresivas y del agua, la capacitancia variará teniendo tendencia a aumentar. Por lo tanto se puede pensar que esta técnica permite determinar el momento en que una película está dañada atendiendo solamente a la variación de su capacitancia respecto al tiempo.

CONCLUSIONES:

1.-Las ventajas de esta técnica han sido demostradas mediante el estudio de un sistema complejo como lo es el acero galvanizado por inmersión en caliente (GIC), para el cual ha sido posible determinar un modelo físico que lo describe en buena medida.

2.-El deterioro del acero galvanizado pintado (AGP) no se alcanzó debido a características propias del sistema que incluía un primario muy resistente y un tratamiento químico de conversión de cromatizado.

3.-Las bondades del recubrimiento de resina epóxica y silicato de cinc han sido comprobadas por varios métodos: observación visual, análisis de propiedades mecánicas y químicas y técnicas electroquímicas.

4.-Se dispone de un programa que permite simular con circuitos eléctricos equivalentes los datos obtenidos de la experimentación con el fin de comprobar el modelo que se asemeje más al sistema físico en cuestión.

5.-Más allá de consideraciones ecológicas, se aporta más evidencia respecto al efecto protector del cromatizado, puesto que no sólo prepara la superficie proporcionando anclaje para la pintura, sino que colabora con la pintura para la protección del acero galvanizado.

6.-Es posible comparar las variaciones de la capacitancia de la película de pintura respecto al tiempo para observar cuando ha fallado ésta y permite el paso franco de especies agresivas. Este hecho lleva a considerar a la Impedancia como una forma posible de control de calidad.

RECOMENDACIONES.

- Se recomienda efectuar pruebas por partes como se indicó en el capítulo 3 variando la resistencia de referencia conforme sea necesario para poder medir todas las resistencias implicadas en los fenómenos por analizar siguiendo los criterios ya mencionados.

- Como ya se dijo en el cuerpo de la tesis, es recomendable realizar estudios empleando una pintura menos resistente, empleando mayor tiempo de experimentación, dañando la superficie pintada o contaminándola antes de pintar. Una variable que resultaría interesante manejar es la influencia del espesor de película empleando espesores más pequeños y controlados. Seguir mediante mediciones de impedancia los procesos de corrosión en estos casos aportaría más información sobre los sistemas empleados.

- Se sugiere también emplear barnices pelables de manera que se pueda seguir el proceso de corrosión del sustrato no sólo de manera electroquímica sino también de manera visual, que como ya se hizo notar es importante para un enfoque global de los fenómenos a estudiar.

- Desde luego que si bien falta mucho por aprender en esta técnica también es cierto que solamente se aprovechará al máximo cuando se sepa utilizar e interpretar, por lo que resulta importante trabajar con ella no sólo en este sistema sino en otros, por ejemplo, corrosión de la varilla de refuerzo embebida en concreto.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

- También resultaría interesante caracterizar la película de pintura o barniz sin sustrato, lo cual puede realizarse mediante el empleo de impedancia.

- Para definir el efecto protector del gel valdría la pena realizar pruebas con agitación o tal vez con electrodo de disco rotatorio.

- Para dilucidar si la respuesta del sistema se ha visto influida por el par acero-cinc, se sugiere realizar una prueba con cinc puro y compara con lo reportado en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1.-"Aplicación del método de resistencia de polarización en acero estructural pintado", M. Pérez Camacho, Tesis U.N.A.M. (licenciatura), Facultad de Química, 1988.
- 2.-"Evaluación de la capacidad protectora de recubrimientos de pintura en acero estructural por un método electroquímico", V.I. Leal Mendoza, Tesis U.N.A.M. (licenciatura), Facultad de Química, 1990
- 3.-"Evaluación del sistema acero más pintura por la técnica de resistencia de polarización", C.E.Márquez, Tesis U.N.A.M., Facultad de Química, tesis de maestría por publicarse.
- 4.-"Conducta de impedancia de sistemas pintados conteniendo inhibidores", J.Avila Mendoza, Memorias del V Congreso Nacional de Electroquímica y Corrosión, Sociedad Mexicana de Electroquímica, Cuernavaca, Morelos, 1990.
- 5.-"Cromatado del acero galvanizado", R.Rodríguez Urbina, Tesis U.N.A.M. (licenciatura), Facultad de Química, 1990.
- 6.-"Formulación de un primario inhibidor de la corrosión para acero y acero galvanizado", H.Pliego Rodríguez, Tesis U.N.A.M. (licenciatura), Facultad de Química, 1990.
- 7.-"Circuitos de Corriente Alterna", Kerchner y Corcoran, 17a. Impresión, México, 1983: p. 77
- 8.-"Tratado de Electricidad", Tomo II, C.L.Dawes, 1a. edición, Ed. Gustavo Gili, S.A., Barcelona, 1963, Capítulo 3.
- 9.-"Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis

of the Shape of Polarization Curves", M.Stern y A.L.Geary, *J.Electrochem. Soc.*, 104 (1957): p. 56

10.-"Impedance Spectroscopy", J.Ross Macdonald (ed.), John Wiley & sons, N.Y., 1987

11.-"Corrosion Rates from Impedance Measurements: An introduction", K.Hladky, L.M.Callow, J.L.Dawson, *Br. Corros. J.*, 15 (1980): p. 20

12.-"Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals", M.Kendig, J.Scully, *Corrosion*, 46 (1990): p. 22

13.-"Utilización de la técnica de Impedancia Faradaica en estudios electroquímicos", curso impartido por el Dr. Oscar Rosa Mattos, 25-29 de septiembre de 1989, CINVESTAV-IPN.

14.- "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis". Technical Report Number 004/83. Solartron, Schlumberger. Claude Gabrielli : p. 35

15.-"Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy", D.D.Macdonald, *Corrosion*, 46 (1990): p. 229

16.-"Rapid Corrosion Screening in Poorly Defined Systems by Electrochemical Impedance Technique", D.C.Silverman, *Corrosion*, 46 (1990): p. 589

17.-G.Orozco, Tesis U.N.A.M., Facultad de Química, tesis de licenciatura por publicarse.

18.-Ficha técnica Num. 7415 "Colturiet Universal Primer", Quinn de Mexico S.A. de C.V., Sigma Coatings.

19. -"Corrosion and Polarization Characteristics of zinc in neutral-acid media- I. Pure zinc in solutions of various sodium salts", L.M. Baugh, *Electrochim. Acta*, 24 (1979): p. 657
20. -"Corrosion and Polarization Characteristics of zinc in neutral-acid media- II. Effect of NH_4^+ ions and the role of battery zinc alloying constituents", L.M. Baugh, *Electrochim. Acta*, 24 (1979): p. 669
21. -"The use of AC impedance to determine the corrosion rate of electrogalvanized steel", Marion Dattilo, *Materials Performance*, 25 (1986): p. 18
22. -"Problemática del sistema galvanización + pintura". Informe de actividades del primer año del Seminario Académico "Manuel Dondé Gorozpe", 1989.
23. -"AC Impedance Measurements on Technical Aluminium Oxide Films", W. Paatsch, W.J. Lorenz, *Electrochemical Corrosion Testing Dechema Monographs # 101*, Ed. E. Heitz, J.C. Rowlands and F. Mansfeld, VCH 1986: p. 221
24. -Comunicación personal con Q. Walther López González, CENIM, Madrid, España.
25. -"Comportamiento de un recubrimiento de pintura sobre acero galvanizado. Aplicación de la técnica de impedancia", I. Petrovich, J.M. Bastidas, M. Morcillo, S. Feliu, *Rev. Ib. Corr. y Protección*, Vol. XIV, Num. extraordinario, 1983: p. 219
26. -"The Charge Transfer Reaction in Nyquist Diagrams of Painted Steel", S. Feliu, J.C. Galván, M. Morcillo, *Corr. Sc.*, en prensa.

27.-"Characterization of Organic Coatings on Metal Substrates by Electrochemical Impedance Spectroscopy", J.Titz, G.H.Wagner, H.Spahn, M.Ebert, K.Jüttner, W.J.Lorenz, *Corrosion*, 46 (1990): p. 221

28.-"Medidas de potencial e impedância electroquímica en la evaluación de pinturas sobre acero galvanizado", L.S.Hernández, M.Morcillo, J.L.Ruiz, Memorias de V Congreso Nacional de Electroquímica y Corrosión, Soc. Mex. de Electroquímica, Cuernavaca, Morelos, 1990.

29.-"Pinturas ecológicamente aceptables en los sistemas duplex", L.S.Hernández, M.Morcillo, J.L.Ruiz, Memorias del V Congreso Nacional de Electroquímica y Corrosión, Soc. Mex. de Electroquímica, Cuernavaca, Morelos, 1990.

30.-"Protección del acero galvanizado en atmósferas marinas", F.J.Rodríguez, R.Rodríguez, H.Pliego, J.Genescá, Memorias del XVI Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería A.C., Querétaro, 1990.

31.-"Interpretation of low frequency ac impedance data for organic coatings on mild steel", B.J.Hepburn, K.R.Gowers, J.D.Santlebury, *Br. Corr. J.*, 21 (1986): p. 105

32.-"Electrochemical Impedance of Organic-Coated Steel: Correlation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Deterioration", John R. Scully, *J.Electrochem.Soc.*, 136 (1989): p. 979

33.-"Correlação entre ensaios de permeabilidade e medidas de impedância a quatro eletrodos realizadas em filmes de tinta", Isabel Cristina P. Margarit, Oscar Rosa Mattos, Anais 14 Seminário Nacional de Corrosão Volume I, ABRACO 1987, p. 290

34.-"Teoría y práctica de la Lucha contra la Corrosión",
Capítulo XVIII. Comportamiento del acero galvanizado frente a
diferentes medios. J.Vázquez, C.S.I.C., Madrid (1984), p.
509

APÉNDICE

En este apéndice se describen algunos aspectos importantes del acero galvanizado reportados en la literatura (34).

Existen diversas técnicas para aplicar un recubrimiento de cinc sobre un sustrato de acero: galvanización por inmersión en caliente, electrocincado y metalización, sherardización. En la galvanización por inmersión en caliente, el recubrimiento de cinc se obtiene por inmersión de la pieza que se desea proteger en un baño de cinc fundido. Los productos galvanizados después de su fabricación poseen recubrimientos de gran espesor y tienen una capa de aleación muy desarrollada. Los perfiles y chapas galvanizados en continuo se clasifican en tres tipos:

- a) Recubrimiento floreado y brillante.
- b) Acabado mate muy fino (no se observa el floreado).
- c) Chapas galvanizadas y recocidas en las cuales se ha eliminado la capa de cinc puro y quedan las capas de aleación cinc-hierro.

En los 2 primeros casos se inhibe prácticamente la formación de la capa intermedia de aleación cinc-hierro para que el recubrimiento sea más dúctil y pueda soportar sin desprenderse ni agrietarse las tensiones que se desarrollan durante su conformación en frío.

El electrocincado se realiza mediante un depósito de cinc vía electroquímica a partir de sus sales. El espesor de cinc conseguido mediante este procedimiento es notablemente inferior y su acabado mucho más brillante que el realizado por inmersión en caliente.

La técnica más empleada es la inmersión en caliente, en donde la pieza por proteger se introduce a un baño de cinc fundido a una temperatura de trabajo que suele estar entre 450 y 470 °C, por lo que se produce una difusión mutua de cinc y hierro que da lugar a la formación del recubrimiento.

El cinc que se emplea para galvanizar presenta 99.99% de pureza comúnmente. De acuerdo con el diagrama de equilibrio para el sistema cinc-hierro, el recubrimiento está constituido por una serie de subcapas que en orden decreciente de su contenido de hierro son las siguientes:

- capa gamma (γ): muy delgada, apenas visible en muchos casos, de estructura cúbica. Contiene de 21 a 28% de Fe.

- capa delta (δ): compuesta a su vez por dos capas denominadas compacta (la más próxima al acero) y en empalizada (la más delgada), debido al aspecto que presentan. Tienen estructura hexagonal y contienen del 6 al 11% de Fe.

- capa zeta (ζ): constituida por cristales monoclinicos muy asimétricos, cuya presencia produce una disminución de la ductibilidad del recubrimiento.

-capa eta (η): denominada cinc puro, correspondiente al cinc que queda mojado la pieza cuando se extrae del baño. Son estos cristales los que forman el floreado que se ve comúnmente.

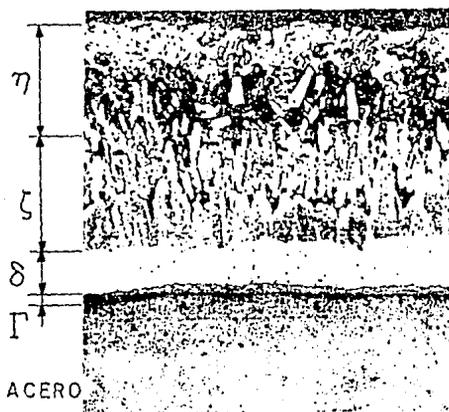


Figura A.1. Micrografía de un corte transversal de un recubrimiento galvanizado en caliente.