

14

28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
EN QUIMICA

**EVALUACION ELECTROQUIMICA DE
RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS EPOXICOS Y
FENOLICOS EN SISTEMAS DE DISTRIBUCION
DE AGUA POTABLE.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ANTONIO ARCOS CARMONA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

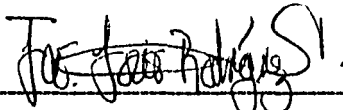
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado Asignado.

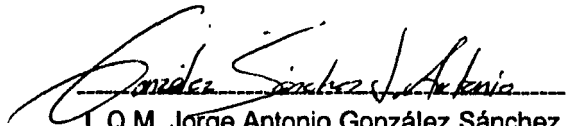
Presidente	Prof. Saloma Terrazas Miguel.
Vocal	Prof. Genescá Llongueras Joan.
Secretario	Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier.
1er. suplente	Prof. Ramos Mejía Aurora de los Angeles.
2do. suplente	Prof. Rodríguez Rivera Carlos.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Corrosión (211), Departamento de Ingeniería Metalúrgica en el edificio D de la Facultad de Química.



Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier.
Asesor.



I. Q.M. Jorge Antonio González Sánchez.
Supervisor Técnico.



Antonio Arcos Carmona.
Sustentante.

AGRADECIMIENTOS.

A mi padre Roberto Arcos Plata, por su apoyo y gran ayuda para la consolidación de mis estudios profesionales y con quien comparto la alegría de este momento.

A mi madre Ma. Dolores Carmona, por su amor, comprensión y compañía, por todo el tiempo y ayuda que me fue brindada.

A mi hermana Brenda Arcos Carmona, por todos los momentos felices que hemos pasado juntos.

A mi hermano Roberto Arcos Carmona, porque sé que pronto recapacitará.

A mis primos Marcos Isaías y Francisco Rodríguez, por la infancia y adolescencia que juntos compartimos.

A mi novia Elizabeth Vargas Aguilar, por su apoyo, gran amor, amistad, ayuda en los momentos más difíciles y experiencias compartidas.

A la familia Vargas Aguilar, por su amistad y estima.

Mi más profundo agradecimiento al Dr. Francisco Javier Rodríguez por el apoyo brindado en la elaboración de este trabajo.

Al Ingeniero Jorge Antonio González, por sus valiosas sugerencias hechas a este trabajo.

Al Ingeniero Carlos Rodríguez.

A los maestros de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la generación IQ's 91's.

Resumen.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica ha resultado ser una herramienta eficaz en la evaluación de recubrimientos de baja y mediana durabilidad. En esta tesis se llevó a cabo un estudio de impedancia electroquímica sobre recubrimientos de alta construcción (epóxico y fenólico), para sistemas de distribución de agua potable, con los siguientes tres métodos:

- 1.- Frecuencia del punto de Ruptura.
- 2.- Capacitancia a alta frecuencia.
- 3.- Relación de impedancia a alta y baja frecuencia.

De los tres métodos anteriores, el último resultó ser el más adecuado para evaluar los recubrimientos ensayados. Es importante hacer notar que el recubrimiento de mejor desempeño fue el epóxico.

Abstract.

The Electrochemical Impedance Spectroscopy has proved to be an effective tool in the evaluation of organic coatings of short and halfway durability. In this thesis an electrochemical impedance study of high construction organic coatings (epoxy and phenolic) was carried out for water supply systems, using the next three methods:

- 1.- Break point frequency.
- 2.- Capacitance at high frequency.
- 3.- Impedance ratio at high and low frequency.

The latter of these three methods was the most suitable in the evaluation of the examined organic coatings. It is important to note that the best performance was showed by the epoxy system.

ÍNDICE.

Capítulo I.	Introducción.....	1.
Capítulo II.	Fundamentos Teóricos.....	4.
	I.- Agua Potable, su Normatividad y Agresividad.....	5.
	II.- Corrosión en Sistemas de Distribución de Agua Potable.....	13.
	III.- Métodos para Prevenir la Corrosión.....	19.
	IV.- Recubrimientos como Medida para Prevenir la Corrosión.....	21.
	V.- Aplicación de Recubrimiento.....	27.
	VI.- Impedancia Electroquímica.....	31.
	VII.- Métodos de Análisis del Deterioro de Recubrimientos Orgánicos.....	39.
Capítulo III.	Objetivos.....	47.
Capítulo IV.	Técnica Experimental.....	48.
	I.- Sustrato.....	49.
	II.- Recubrimiento.....	50.
	III.- Equipo para las medidas de Impedancia Electroquímica.....	53.
	IV.- Condiciones Estudiadas.....	56.

Capítulo V. Resultados y Discusión de Resultados.....	59.
I.- Resultados.....	60.
II.- Discusión de Resultados.....	72.
Capítulo VI. Conclusiones.....	90.
Capítulo VII. Bibliografía.....	93.

I.- INTRODUCCIÓN.

I.- Introducción

Un sistema de distribución de agua consiste en el suministro del agua desde sus depósitos hasta los puntos de consumo de la ciudad (1). Su principal fin es el garantizar que en todos los puntos exista el caudal preciso, la presión conveniente, y la calidad del agua requerida, evitando cualquier posible contaminación desde su depósito hasta el punto de consumo.

Estas redes de distribución generalmente son construidas de acero al carbón siendo éste un medio propenso a la corrosión. Para evitar este problema se han empleado recubrimientos orgánicos (pinturas) de alta construcción en el interior de estos sistemas tales como: sistemas epóxicos y fenólicos.

Estos sistemas orgánicos tienen dos principales propósitos, el primero es formar una capa protectora anticorrosiva interna y el segundo es evitar la contaminación del agua transportada para lo cual deben ser certificados por la NSF (National Sanitation Foundation).

Las propiedades de protección de los recubrimientos anticorrosivos se pueden evaluar por tres tipos de métodos: a) Métodos Naturales, b) Métodos Acelerados y c) Métodos Electroquímicos. El método que se ha seleccionado en esta tesis cae en la clasificación c) y es él de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica porque ha resultado ser una herramienta eficaz en la evaluación de recubrimientos orgánicos de baja y mediana durabilidad.

En esta tesis no se busca dilucidar mecanismos de corrosión sino evaluar recubrimientos propuestos para sistemas de distribución de agua potable. Para ello se realizó un estudio de impedancia en el cual se analizaron los resultados por medio de los siguientes tres métodos:

- 1.- Frecuencia del punto de ruptura.
- 2.- Capacitancia a altas frecuencias.
- 3.- Relación de impedancia a alta y baja frecuencia.

De los tres métodos con los que se trabajó, el tercero demostró ser el más adecuado para evaluar los recubrimientos ensayados.

Se trabajó con dos recubrimientos de alta construcción de distinta naturaleza, uno epóxico y el otro fenólico, encontrándose que el de mejor desempeño fue el epóxico.

II.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.- Fundamentos Teóricos

I.- Agua Potable, su Normatividad y Agresividad.

I.1.- Reglamentación.

Para el agua destinada al consumo humano se han fijado normas, tales como las de la Organización Mundial de la Salud (O.M.S.) y Comunidad Económica Europea (C.E.), (1). En México, el diario oficial establece los límites permisibles del agua potable (2). A continuación se muestra una tabla con algunos de los parámetros más importantes.

Parámetros	Unidad.	Norma mexicana 127-SSAI-1994.	O.M.S.(1984)	C.E. (1991)
Temperatura	°C.	C.N. +2.5	25.	25.
Dureza total.	mg./l.	500.(+)	7.	60.
Alcalinidad (HCO_3^-).	mg./l.	400.(+)	120.	30.
Calcio.	mg./l.		100.	100.
Magnesio.	mg./l.	50.	50.	50.
Sodio.	mg./l.	200.	130.	175.
Sulfatos (SO_4^{2-}).	mg./l.	400.	250.	250.
Cloruros (Cl^-).	mg./l.	250.	200.	
pH	pH	6.5-8.5.		6.5-8.5.
Oxígeno disuelto	mg./l.	4.0.	70. (*)	70. (*)
Cl_2 residual libre.	mg./l.	0.5-1.0.		

C.N.: condiciones naturales.

*: % de saturación.

+: como $CaCO_3$.

1.2.- Agresividad del agua potable.

La corrosividad del agua potable depende de varios factores como la concentración de oxígeno, el contenido de sales, la temperatura, la velocidad y otros. Las características del agua potable que afectan la presencia y la velocidad de corrosión pueden clasificarse como químicas, físicas y biológicas (1,3), pero en la mayoría de los casos es una combinación de todos éstos.

a) Características físicas.

Velocidad del agua.

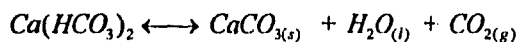
La alta velocidad de flujo tiene efectos contradictorios. Las aguas con alta velocidad incrementan la rapidez a la cual el oxígeno entra en contacto con la superficie de la tubería, favoreciendo el proceso corrosivo. Por otra parte, si la velocidad es lo suficientemente elevada, el material protector depositado por aguas incrustantes ($CaCO_3$) será removido mecánicamente. Asimismo, velocidades de flujo pequeñas permiten la formación de tubérculos (depósitos de $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$, que actuarán como cátodo) y posteriores picaduras.

Temperatura.

Tiene dos efectos de consideración especial.

1) La velocidad de corrosión se incrementa con la temperatura (y de todas las reacciones químicas).

2) La capa protectora de $CaCO_3$, tiende a aumentar a altas temperaturas (100 °C a 320°C) debido a su alta insolubilidad, formando incrustaciones. No obstante que en sistemas de distribución de agua potable, no se alcanzan temperaturas tan altas y que abajo de 100°C la solubilidad del $CaCO_3$ aumenta con la temperatura, un incremento de ésta podría formar una capa de $CaCO_3$ debido a la siguiente reacción.



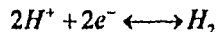
El CO_2 disuelto en el agua, con el aumento en la temperatura, empieza a liberarse y el $CaCO_3$ a precipitar.

b) Características químicas.

Las sustancias disueltas en el agua tienen un efecto importante sobre la corrosión y el control de la misma. Los factores importantes aquí involucrados son la relación que existe entre pH , CO_2 y la alcalinidad, aunque muchas veces se dice que el CO_2 es un factor en la corrosión, ninguna reacción de corrosión lo incluye. El efecto importante de la corrosión lo constituye el pH y éste se afecta por un cambio en la cantidad de CO_2 .

pH

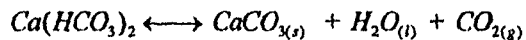
El *pH* se puede definir como la medida de la actividad de los iones hidrógeno , H^+ , presentes en el agua. Los iones hidrógeno tienen una gran importancia durante el proceso de corrosión , siendo éstos los receptores de electrones del metal que se corroe. Debido a lo anterior, valores de *pH* menores a 5 corroen rápidamente al hierro y el cobre. A valores mayores de 9, tanto el hierro como el cobre están protegidos.



Alcalinidad y CO_2 .

Es la capacidad del agua para neutralizar los ácidos. La presencia de bicarbonatos y carbonatos en el agua brinda la posibilidad al bicarbonato de comportarse como buffer y neutralizar tanto a bases como a ácidos , lo que se traduce como una oposición al cambio del *pH*.

Es importante hacer notar que la presencia de CO_2 es un factor muy importante en el equilibrio entre carbonatos y bicarbonatos dada la siguiente ecuación:

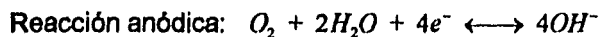
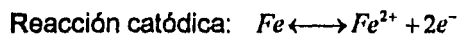


Con esto observamos que la capacidad para formar una película protectora se ve

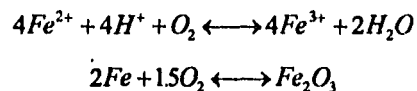
afectada no solo por el CO_2 , si no por la cantidad de bicarbonatos y carbonatos que tenga el agua.

Oxígeno disuelto.

Es el agente corrosivo más común e importante. Al igual que el ión hidrógeno en muchas ocasiones acepta los electrones cedidos por el metal que se corroe de acuerdo a la siguiente reacción anódica de abajo.



El oxígeno también reacciona con cualquier ión ferroso, convirtiendolo a ión férrico. Cabe también mencionar que, en algunos casos, el oxígeno reacciona directo con el metal para formar óxidos metálicos protectores.



Cloro residual.

El cloro residual reacciona con el agua , bajando su pH para formar ácido clorhídrico e hipocloroso. Se ha demostrado que a concentraciones mayores a

0.4 mg./l de agua, la velocidad de corrosión del acero se incrementa.

Sólidos disueltos totales.

A mayor cantidad de sólidos disueltos es mayor la conductividad del agua, lo que provoca que el proceso de corrosión sea más rápido, pero a su vez puede incrementar la deposición de capas protectoras.

Dureza del agua.

Se debe a la presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Generalmente las aguas duras son menos corrosivas que las blandas por la formación de capas protectoras.

c) Características Biológicas.

Aquí se tiene la acción de bacterias tanto aerobias como anaerobias. Estas ayudan a la formación de tubérculos en tuberías que transportan agua, liberando subproductos que se adhieren a las paredes de las mismas, muchas otras forman precipitados con el hierro.

1.3.- *Parámetros de corrosión del agua.*

Con el fin de encontrar parámetros que nos puedan decir de una manera rápida y práctica si un agua es o no corrosiva se han definido indicadores, como el caso

del índice de saturación de Langelier, el índice de agresividad, y otros los cuales nos ayudan para establecer el grado de agresividad de un agua determinada (4,5).

Índice de Saturación de Langelier (LSI).

Este es el más usado en el campo de tratamiento y distribución del agua. Se basa en el efecto del *pH* sobre la solubilidad del carbonato de calcio. El *pH* al cual el agua estará saturada se le conoce como *pH* de saturación, *pH_s*. El índice de Langelier se define como sigue:

$$LSI = pH - pH_s \quad \text{ecu. [1]}$$

$$pH_s = A + B - \log / Ca^{2+} / - \log(Alc.) \quad \text{ecu. [2]}$$

Alc.: alcalinidad total.

Si $LSI > 0$, entonces el agua está sobresaturada y empieza a precipitar una capa de carbonato de calcio.

Si $LSI = 0$, entonces la capa de carbonato de calcio permanece en equilibrio (no hay precipitación ni disolución).

Si $LSI < 0$, entonces el carbonato de calcio tiende a disolverse.

Índice de agresividad (AI)

se define como:

$$AI = pH + \log(A \times H) \quad \text{ecu. [3]}$$

A = alcalinidad total, mg./l como $CaCO_3$.

H = Dureza de calcio, mg./l como $CaCO_3$.

Si $AI < 10$, entonces el agua es muy agresiva. (corrosiva)

Si $AI = 10-12$, entonces el agua es moderadamente agresiva.

Si $AI > 12$, entonces el agua no es agresiva.

1.4.- Agresividad del agua potable de Ciudad Universitaria.

El análisis químico de agua potable de Ciudad Universitaria arrojó los siguientes resultados (3):

pH (20 °C)	7.45
Alcalinidad, en ppm de $CaCO_3$.	200
Conductividad, en μ mhos/cm. (25°C)	1080
/Ca ²⁺ /, en ppm de $CaCO_3$,	52.208
/Sulfatos/, en ppm	8.39
/Cloruros/, en ppm	81.5
Sólido disuelto, en ppm	360
Sólidos totales, en ppm	385

El índice de Langelier para esta agua es el siguiente:

$$pH_s = 2.10 + 9.85 - \log(52.208) - \log(200) = 7.9313$$

$$LSI = 7.45 - 7.9313 = -0.4813.$$

El agua tiende a disolver la capa de carbonato de calcio.

El índice de agresividad es el siguiente:

$$AI = 7.45 + \log(200 \cdot 52.208) = 11.468$$

El agua es moderadamente agresiva.

De los cálculos arriba hechos se puede concluir que el agua potable de C.U. es agresiva.

II.- Corrosión en Sistemas de Distribución de Agua Potable.

II.1.- *Sistemas de distribución de agua potable y materiales.*

Un sistema de distribución de agua consiste en el suministro del agua desde los depósitos hasta los puntos de consumo de la ciudad (1). Su principal fin es el garantizar que en todos los puntos exista el caudal preciso, la presión conveniente, y la calidad del agua requerida, evitando cualquier posible contaminación desde su depósito hasta el punto de consumo. Las principales accesorios que componen estas redes son válvulas, ventosas, desagües y medidores de presión y caudal. Existen tres principales tipos de sistemas que son:

Ramificado. Consiste de una arteria principal con ramificaciones.

Reticular. En la que no existe una arteria principal como tal.

Circular. Consiste en completar la arteria maestra central con otras arterias circulares.

Los principales materiales que se emplean para la construcción de sistemas de

distribución de agua potable son los siguientes:

Hierro forjado, hierro dúctil, acero al carbón, acero galvanizado, acero inoxidable, cobre, plomo, asbesto-cemento, concreto y plásticos. La selección de estos materiales depende de varios factores, como por ejemplo el tipo de equipo, la vida útil en servicio esperada del equipo y el costo.

II.2.- Corrosión y su importancia en sistemas de distribución de agua potable.

La corrosión puede ser definida como la destrucción de una sustancia (usualmente metálica) o la alteración de sus propiedades debido a la reacción con su medio ambiente. La razón de esto es que, hablando de metales, la forma oxidada de éstos es la forma más estable, en la cual se les puede hallar en la naturaleza debido a su bajo nivel energético (6).

La importancia del estudio de la corrosión radica en las pérdidas económicas que ésta trae consigo (4,6). Estas pérdidas pueden considerarse directas o indirectas según la naturaleza de las mismas. Los costos directos están representados por aquellos desembolsos originados por el reemplazo de las estructuras, como tuberías, codos y otros accesorios, y maquinaria o de sus componentes deteriorados, incluyendo la mano de obra. Entre las principales pérdidas indirectas ocasionadas por la corrosión tenemos las siguientes:

Paros no programados, pérdida de producto, pérdida de la eficiencia (en el caso de las líneas de distribución, baja eficiencia de bombeo por taponamientos debido a la herrumbre lo que se traduce como un mayor empleo de energía y

consecuentemente de dinero), contaminación de producto (que se traduce en contaminación de el agua potable) y otros más.

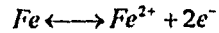
II.3.- Elementos que participan en la corrosión.

La corrosión en los metales es un fenómeno que para poderse llevar a cabo requiere de cuatro elementos (6,7). El primero es el ánodo que es la parte del metal que se disuelve y da lugar a la reacción de oxidación. El segundo elemento es el cátodo cuya función consiste en neutralizar los electrones que fueron creados por la disolución del metal dando lugar a la reacción de reducción. El tercer elemento es el electrólito que es la solución que une tanto al cátodo como al ánodo y que permite el paso de la corriente eléctrica a través de la migración de iones. El cuarto elemento es el conductor eléctrico cuya función es unir al cátodo y al ánodo para permitir el paso de la corriente eléctrica (electrones). Este sistema que explica la naturaleza de la corrosión es llamado celda de corrosión.

La corrosión involucra un cambio químico. Es importante hacer notar que el cambio físico en las propiedades de un material se llama erosión y que en los sistemas de agua potable se llevan a cabo cambios debidos tanto a erosión como a corrosión simultáneamente.

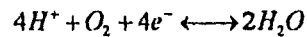
Considerando lo anterior, las reacciones de oxidación y reducción que se pueden dar en sistemas de distribución de agua potable en presencia de oxígeno son:

Anódicas.

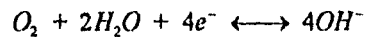


Catódicas.

a) *pH* ácido.



b) *pH* neutro y alcalino.



II.4.- Tipos de corrosión en sistemas de distribución de agua potable.

Los diferentes tipos de corrosión que podemos encontrar en los sistemas de agua potable son los siguientes (4):

a) Pilas de corrosión por aereación diferencial.

Se desarrolla en las hendiduras de las uniones entre metales, debido al transporte desigual del oxígeno.

b) Corrosión por celdas de concentración diferencial.

Es cuando dos electrodos idénticos se ponen en contacto con una solución de diferente concentración.

c) Corrosión galvánica.

Este fenómeno se establece cuando se sueldan dos tubos de diferente metal o por la misma naturaleza de la soldadura.

d) Corrosión por celdas de temperatura diferencial.

Este fenómeno se da en celdas que son del mismo material, en donde cada una de ellas tiene distinta temperatura, sumergidas en un electrólito de la misma composición final.

e) Corrosión por picaduras.

Consiste de un ataque a los metales en zonas muy localizadas en forma de pequeños agujeros muy profundos que avanzan muy rápidamente.

f) Corrosión erosión.

Es la destrucción del metal por la acción combinada de la corrosión y la fricción causada por el flujo de líquido (con sólidos suspendidos o sin ellos).

g) Corrosión microbiológica.

Se debe a la actividad directa o indirecta de microorganismos, como bacterias y macroorganismos, como algas y lapas.

h) Corrosión por fatiga.

Consiste en la reducción de la resistencia o límite de fatiga de los metales por estar sometidos a ciclos de esfuerzos en presencia de algún medio corrosivo.

i) Corrosión selectiva (Dealeación).

Por ejemplo, la disolución selectiva del zinc en el latón y el bronce en ciertos ambientes húmedos.

j) Corrosión atmosférica.

Para poderse llevar a cabo se requiere de la humedad y de un agente oxidante, normalmente oxígeno.

k) Corrosión en suelos.

La heterogeneidad de los suelos, la contaminación química y aereación diferencial ocasionan el problema. Suelos de bajo pH son muy agresivos y crean

problemas de corrosión, mientras que los suelos secos rara vez originan problema de corrosión. El contenido de sales juega un papel importantísimo en esta corrosión.

III.- Métodos para Prevenir la Corrosión.

III.1.- *Clasificación de los métodos de protección contra la corrosión.*

Para el control de la corrosión se dispone de varios métodos (8) y combinaciones de ellos y todos se basan en el hecho de desactivar o aislar alguno de los elementos que componen la celda de corrosión previamente descrita.

Los métodos que se tienen para la prevención y el control de la corrosión pueden ser divididos de la siguiente manera:

a) Selección del material.

Para proteger a un sistema de la corrosión , el primer paso es la selección del material, para ello, deben de tomarse en cuenta factores como el costo, disponibilidad, resistencia física, fabricabilidad, apariencia y resistencia a la corrosión. Es bastante difícil encontrar un material que cumpla todos los factores antes mencionados y cuando el material no es resistente a la corrosión es necesario aplicar otro método de protección.

b) Recubrimientos anticorrosivos.

Los recubrimientos anticorrosivos proporcionan principalmente una barrera entre el equipo y el medio corrosivo, siendo empleados en la protección de superficies de fácil acceso tales como: carrocerías, tanques de almacenamiento, tuberías, etc.

c) Técnicas electroquímicas.

La protección catódica, protege una superficie metálica a costa de sacrificar otro metal más activo o bien empleando corriente, mediante un circuito externo. Esta es empleada en la protección de cascos de embarcaciones, plataformas marinas, tuberías, etc., que estén sumergidas en un electrolito.

d) Inhibidores de la corrosión.

Los inhibidores son sustancias químicas que provocan alteraciones al sustrato. Estos tienen su aplicación en partes de equipo de difícil acceso, por ejemplo: en el interior de tuberías, válvulas, intercambiadores de calor y otros.

IV.- Recubrimientos como Medida para Prevenir la Corrosión.

IV.1.- *Definición de recubrimiento y propiedades básicas.*

Un recubrimiento es un material que ofrecerá una protección continua contra ambientes industriales , marinos, ambientales o de trabajo, a pesar de la abrasión y desperfectos que pueda tener el recubrimiento (9).

Los propiedades básicas de cualquier tipo de recubrimiento son las siguientes tres (puede ser únicamente una de ellas o combinación de ambas):

Impermeabilidad

Un recubrimiento debe impedir el paso del aire, del oxígeno, bióxido de carbono y el paso de iones y electrones. Este debe ser dieléctrico y tener una alta adhesión a la superficie. Los recubrimientos que son desarrollados para ser impermeables generalmente se usan en inmersión con agua. Este es el principal concepto empleado en sistemas de distribución de agua potable.

Inhibición.

Los inhibidores generalmente son pigmentos que no solo reaccionan con el agua ó el vapor absorbido, sino que también con la superficie metálica para pasivarla.

Pigmentos de protección catódica.

La sustancia que se aplica como recubrimiento actúa como ánodo y siempre que haya un daño en la película protectora los productos de la reacción del recubrimiento restablecerán la acción protectora de la pintura.

IV.2 Sistemas de recubrimientos.

Los sistemas de recubrimientos se usan cuando el medio ambiente es lo bastante agresivo (9). Estos sistemas están compuestos de tres capas, figura 1.

Primarios.

El primario es la base sobre la cual las demás capas serán aplicadas. Sus principales características son:

Adhesión, cohesión, inerte (debe tener alta resistencia a la corrosión y químicos) y apropiada flexibilidad.

Recubrimiento intermedio (enlace).

Este es aplicado después del primario y sus principales características son las siguientes:

Proveer mayor espesor final al recubrimiento, mayor resistencia química, mayor impermeabilidad, mayor resistencia al paso de la corriente eléctrica y mayor cohesión.

Recubrimiento exterior (acabado).

Entre sus principales funciones están las siguientes:

Dar una mayor cohesión final al sistema, formar la primera barrera en contra del

medio ambiente, dar resistencia en contra del agua, químicos y clima, proveer una fuerte y resistente superficie de uso, y proveer una apariencia fina.

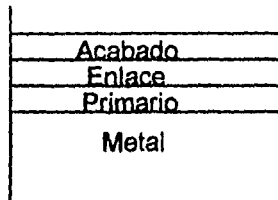


Figura 1. Capas que componen un sistema de recubrimiento.

IV.3 Clasificación de recubrimientos y recubrimientos orgánicos (epóxicos y fenólicos).

Los recubrimientos se pueden agrupar de la siguiente manera (10):

I.- Orgánicos: alquidáticos, vinílicos, epóxicos, fenólicos y otros.

II.- Inorgánicos: cromatos, fosfatos, óxidos, anodizados y otros.

III.- Metálicos: rociado por flama, rociado por plasma, arco eléctrico, inmersión en metal fundido y otros.

Un recubrimiento orgánico es una pintura (11), la cual se ha llegado a definir desde el punto de vista anticorrosivo como un material que conjuga propiedades de barrera ambiental, inhibición química y resistencia eléctrica (12). Cuando hablamos acerca de la barrera ambiental, su capacidad de protección depende en gran medida del tamaño de la unidad monómera del polímero, así como también del tamaño de la partícula que quiere pasar. En el caso de la inhibición química

consiste en reducir la velocidad de corrosión que se presenta en la intercara metal/superficie. Para tal efecto se emplean pigmentos tales como: plomo, cromatos, boratos, fosfatos, molibdatos y otros. El último es la resistencia eléctrica que se opone al flujo de electrones.

Resinas epóxicas.

Estas resinas se basan en la condensación de bisfenol A (acetona más fenol) y epiclorohidrina (4,9,13). Estas dos sustancias se hacen reaccionar en medio básico para formar la resina epóxica, Figura 2.

Su adhesión es buena en metal y concreto. El tipo de recubrimiento empleado en operaciones de protección anticorrosiva es el denominado epóxico catalizado por aminas.

En términos generales de adherencia, dureza, flexibilidad y resistencia los recubrimientos epóxicos no son superados por ningún otro recubrimiento. Aparte de esto, por su alta impermeabilidad permanecen inalterables a la exposición e inmersión en agua dulce, salada y vapor de agua. Estos recubrimientos son los de mayor uso dentro de la industria del agua.

Fenólicos.

Son recubrimientos que provienen de la reacción química entre fenol y formaldehído (4,9,13) dando lugar a fenolformaldehídos que formarán polímeros de más alto peso molecular a lo largo de la reacción, figura 3. Los recubrimientos fenólicos son duros, brillantes y muy adherentes, su resistencia a los disolventes, medios ácidos y alcalinos es buena y se recomiendan para inmersiones continuas. Su eficiencia para la protección a la corrosión es superior a la de los epóxicos. Debido a la falta de conocimiento sobre sus propiedades, su uso en sistemas de agua potable ha sido limitado.

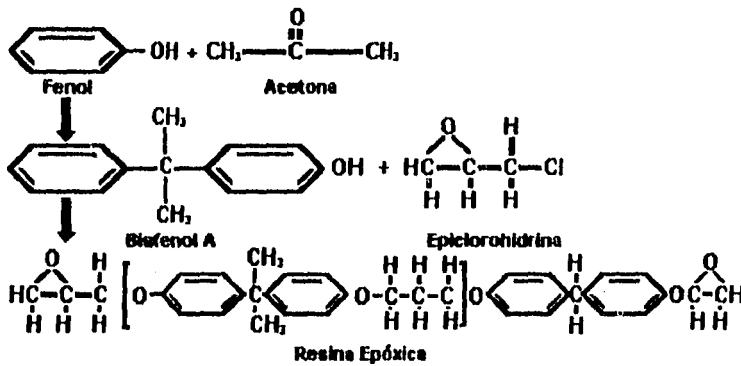


Figura 2. Esquema de la reacción entre el bisfenol A y la epichlorohidrina para formar el polímero terminal del grupo epóxico.

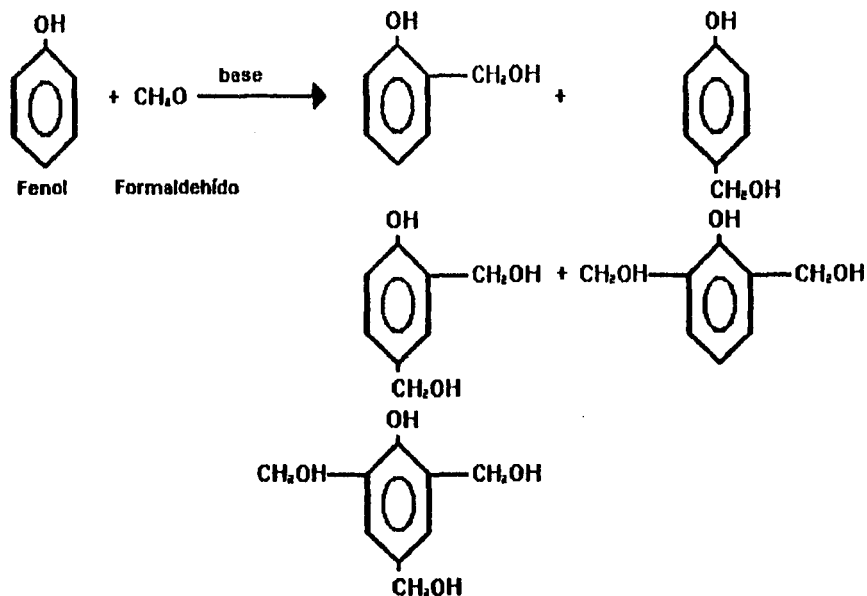


Figura 3. Esquema de la reacción entre el fenol y formaldehído para formar el grupo fenolformaldehído.

IV.4 Regulación sanitaria de recubrimientos en sistemas de agua potable.

Los recubrimientos empleados en el interior de ductos de agua potable deben cumplir obligatoriamente con los requerimientos toxicológicos de modo que no alteren las características propias del agua en cuanto a color, olor y sabor, es decir sus características organolépticas.

En México no existe actualmente ningún organismo oficial avalado por la Secretaría de Salud, que sea capaz de certificar toxicológicamente los recubrimientos de interés; este es el motivo por el cual la Comisión Nacional del Agua ha aceptado la certificación de recubrimientos orgánicos propuesta por la National Sanitation Foundation.

V.- Aplicación de Recubrimiento.

Para el correcto desempeño de un recubrimiento se necesitan considerar tres importantes polos en su aplicación: 1) El material, que está relacionado con la tolerabilidad de contaminantes y herrumbre que puede soportar el recubrimiento, 2) La preparación de la superficie y 3) La aplicación (9).

La preparación de la superficie es un aspecto en el que descansa un 90% del éxito de un recubrimiento anticorrosivo (4).

V.1 Métodos de preparación de la superficie.

Los métodos para preparar la superficie de un metal se pueden dividir en físicos y químicos, siendo los físicos de mayor uso tanto en campo como en taller (4).

Preparación mecánica.

1.- Limpieza manual de superficies. Según especificación SSPC-SP-2 de la Steel Structures Painting Council. Los métodos manuales empleados son: cepillado con alambre, lijado, raspado, picado y herramientas manuales de impacto (martillos, picos, etc.).

2.- Limpieza con herramientas eléctricas y neumáticas. Según especificación SSPC-SP-3. El uso de herramientas mecánicas permite un ahorro de cerca del 50% de tiempo en relación a la limpieza manual y es obvio que los acabados son mejores.

3.- Limpieza con flama. Según especificación SSPC-SP-4. Consiste en hacer pasar sobre la superficies flamas oxiacetilénicas a alta velocidad.

4.- Limpieza con chorro abrasivo. Este tipo de limpieza se basa en impulsar partículas abrasivas por medio de aire comprimido ó una fuerza centrífuga contra una superficie. Dichas partículas golpean la superficie a muy alta velocidad, provocando un efecto de picado y desgaste por rozamiento. Entre los principales abrasivos que existen tenemos los siguientes: arena, sílica, gravilla de fierro, escoria, perdigón y otros. La limpieza con abrasivos puede producir cuatro condiciones finales (figura 4):

Condición #1. Acabado de superficie a metal blanco (SSPC-SP-5, NACE-1 y SSM-3), el 99.9% de la superficie debe estar limpia.

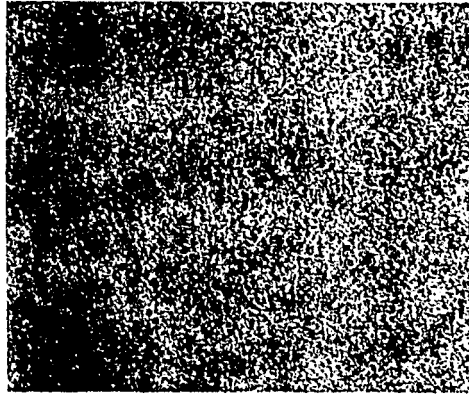
Condición #2. Acabado de superficie cercano a metal blanco (SSPC-SP-10, NACE-2 y SSM-21/2), el 95% de la superficie debe estar limpia.

Condición #3. Acabado de superficie tipo comercial (SSPC-SP-6, NACE-3 y SSM-2), en este caso la superficie limpia debe de comprender al menos el 67%.

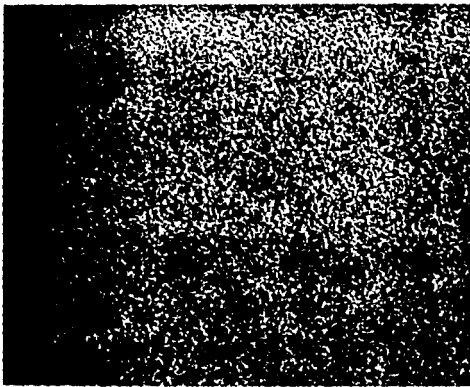
Condición #4. Acabado de superficie tipo ráfaga (SSPC-SP-7 y NACE-4). Es un grado superior a la limpieza mecánica bien realizada.



Ráfaga.



Cercano a Metal Blanco.



Comercial.



Metal Blanco.

figura 4. Condiciones de acabado para limpieza (con chorro abrasivo).

Preparación química.

- 1.- Enjuague y desengrasado con disolventes. Especificación SSPC-SP-1. Se lleva a cabo con el fin de remover aceites, grasa y suciedad, antes de remover el resto de los contaminantes por cualquiera de los métodos de limpieza conocidos.
- 2.- Limpieza con vapor. Se usa para limpiar superficies impregnadas de suciedad muy densa, combinando la temperatura y la velocidad del vapor húmedo con la acción detergente de un álcali.
- 3.- Limpieza alcalina. Se lleva a cabo por inmersión, restregando con cepillo. El *pH* esta por encima de 8.5. Su desventaja es el alto costo que llega a alcanzar.
- 4.- Limpieza ácida. Esta remueve de manera efectiva grasas, aceites, suciedad y otros contaminantes, además mejora el anclaje de la pintura.
- 5.- Limpieza con disolventes emulsificables. Estos disolventes se inyectan por medio de gas nafta o alguna otra fracción del petróleo y se aplican por aspersion. Es importante decir que el método de limpieza química que tiene mayor aplicación a nivel campo es el de limpieza con disolventes, de hecho es el recomendado para el sistema epóxico y en ocasiones para el fenólico.

VI.- Impedancia Electroquímica.

VI.1 Impedancia.

Para los casos en los que se maneja corriente alterna, la respuesta de voltaje puede ser determinada por medio de la ley de Ohm (14).

$$V = i \times R \quad \text{ecu. [4]}$$

Solo que en este caso la resistencia debe ser reemplazada por la apropiada expresión de reactancia (capacitiva, inductiva o resistiva). La reactancia de un capacitor o un inductor puede ser expresada de diferentes formas, siendo la más conveniente la de números complejos, $j = \sqrt{-1}$:

$$X_R = R \quad \text{ecu. [5]}$$

$$X_C = 1/(w \times C) \times j \quad \text{ecu. [6]}$$

$$X_L = w \times L \times j \quad \text{ecu. [7]}$$

donde:

w = frecuencia angular. $w = 2 \times \pi \times f$

R = resistencia.

C = capacitancia.

L = inductancia.

X_R = reactancia resistiva.

X_L = reactancia inductiva.

X_C = reactancia capacitiva.

De esta manera la impedancia puede obtenerse de la combinación de reactancias y puede ser representada en el plano imaginario de Argand (14).

Esto nos da pauta para definir lo que es impedancia. Impedancia es la resistencia de un circuito a una onda de corriente alterna, como la presentada en circuitos de corriente directa, pero con magnitud y con dirección -ángulo de fase. La impedancia, Z , está totalmente definida si se especifica su magnitud, $|Z|$, y el ángulo, ϕ , o se dan los componentes real y imaginario de ésta:

$$Z' = Z \times \cos(\phi) \quad \text{ecu. [8]}$$

$$Z'' = Z \times \text{sen}(\phi) \quad \text{ecu. [9]}$$

La notación de número complejo queda como sigue:

$$Z = Z' + Z'' \times j \quad \text{ecu. [10]}$$

VI.2- Impedancia Electroquímica.

La Impedancia Electroquímica es una técnica de fácil aplicación, si se cuenta con el equipo adecuado para llevarla a cabo. Esta consiste en realizar una perturbación mediante una onda de voltaje sinusoidal de amplitud de 10mV (o menos) al electrodo bajo estudio. A esta técnica también se le ha dado el nombre

de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, debido a que hace un barrido, desde alta frecuencia (10 MHz) a bajas frecuencias (10 mHz), observándose el comportamiento completo del electrodo bajo estudio a lo largo de todo el barrido (15). Las respuestas de impedancia son medidas en un Analizador de Frecuencia y grabados en disquetes de computadora, la cual está conectada al analizador.

Una vez hechas las medidas, los resultados son evaluados de acuerdo a propuestas de circuitos equivalentes o en términos de otras técnicas tales como R1 y R2, frecuencia del punto de ruptura y otras (para el caso de recubrimientos orgánicos).

Entre las principales ventajas de esta técnica pueden mencionarse las siguientes (15):

1.- La facilidad que tiene para discriminar los procesos y demostrar lo que ocurre momento a momento en el sistema, al ejecutar el barrido de frecuencias. De acuerdo con esto, la técnica puede identificar las diferentes resistencias implicadas en el sistema. La resistencia del electrólito es identificada a altas frecuencias, mientras que a medianas y altas frecuencias la resistencia de transferencia de carga y la del recubrimiento (recubrimientos orgánicos), respectivamente.

2.- Es una técnica de bajo campo, lo que indica que la perturbación al sistema es mínima.

Mientras que su principal desventaja la constituye el hecho de la interpretación de resultados, ya que en muchas ocasiones están muy lejanos de lo esperado.

VI.3 Circuitos equivalentes.

Para entender los fenómenos de impedancia en las interfaces electroquímicas, como las que están involucradas en el proceso de corrosión, éstas pueden ser asimiladas como combinaciones de elementos de circuitos eléctricos pasivos, es decir resistencia, capacitancia e inductancia (14). En la figura 5 se muestra el circuito equivalente para una interfase sin recubrimiento sujeta al proceso de corrosión.

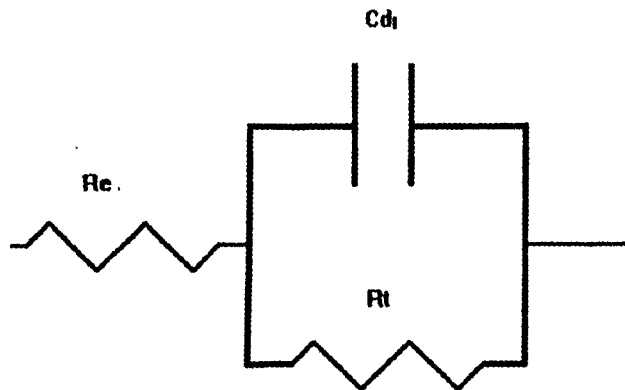


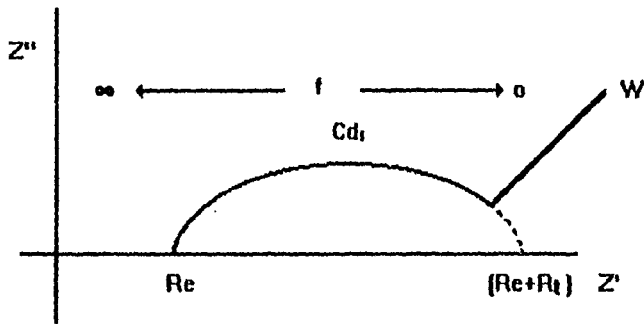
Figura 5. Circuito equivalente de una superficie metálica sin recubrimiento.

La resistencia, R_e , representa la resistencia de la solución. La combinación de R_t y C_d , representan la interfase corroída. R_t es la resistencia a la transferencia de carga que se usa para la determinación indirecta de la velocidad de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la intercara. C_d es la capacitancia de la doble capa electroquímica que resulta de los iones y moléculas

de agua adsorbidas. Estos elementos hacen su aparición de la siguiente manera (figura 6):

El barrido de frecuencias comienza a altas frecuencias por lo que la única respuesta de impedancia que se puede medir es la reportada por R_e . A medida que la frecuencia es menor la impedancia del capacitor se vuelve más considerable, dando origen también a un ángulo de fase y haciendo que la corriente comience a circular por R_t (recordar que a altas frecuencias la reactancia capacitiva tiende a cero). Cuando la frecuencia es lo suficientemente baja la reactancia capacitiva es infinita y es cuando la resistencia total del circuito es determinada por R_e y R_t únicamente (14). El producto entre el valor de la resistencia R_t , y el valor de capacitor C_{dl} , se conoce como constante de tiempo, ya que sus unidades son de tiempo ($R_t \times C_{dl} = [s., min., h.]$, si se trabaja con recubrimientos orgánicos, entonces puede existir más de una constante de tiempo). Es importante mencionar que en algunos casos las medidas a baja frecuencia no se comportan de esa manera debido a la presencia de un elemento adicional que es el elemento de Warburg (w), el cual representa un proceso difusional.

$$W = s/\sqrt{w} - s/\sqrt{w} \times j \quad \text{ecu. [11]}$$

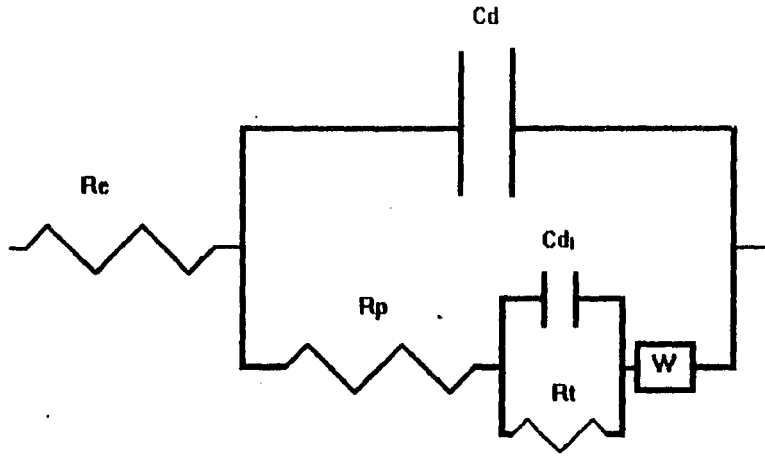


f: frecuencia.

Figura 6. Aportación a la impedancia de cada uno de los elementos de la figura 5, al aumentar la frecuencia (diagrama de Nyquist).

VI.4 Circuitos equivalentes para recubrimientos orgánicos.

En el caso de una superficie que se encuentra recubierta el comportamiento de Impedancia Electroquímica es distinto. Un recubrimiento que exhibe buenas propiedades de aislamiento (buena respuesta en impedancia) se comporta como el circuito equivalente mostrado anteriormente, pero ahora R_i será la resistencia de la película (R_p) y C_d la capacitancia debida al dieléctico de la película (C_d). Cuando la película empieza a permear iones, oxígeno y agua, entonces el recubrimiento falla y el comportamiento es el mostrado en la figura 7, en la que se propone un circuito en serie después de la resistencia del recubrimiento R_p , conteniendo C_d y R_i , que en este caso son exhibidas a medianas y bajas frecuencias (16,17).



R_e : Resistencia del electrolito.

R_p : Resistencia del recubrimiento. (pintura)

C_d : Capacitancia debida al recubrimiento.

C_{dl} : Capacitancia de la doble capa.

R_t : Resistencia a la transferencia de carga.

W : Warburg.

Figura 7. Circuito equivalente para superficies metálicas pintadas.

VI.5 Diagramas de Nyquist y Bode.

Para un mejor entendimiento de los datos de impedancia medidos, es conveniente el uso de representaciones gráficas.

1.- Diagrama de Nyquist.

Es el lugar geométrico de la sucesión de puntos que tienen como abscisa el valor real de la impedancia y como ordenada su valor imaginario. Estos diagramas presentan la forma de semicírculos concavos hacia abajo y con un intervalo de frecuencia descendente, de izquierda a derecha (de altas a bajas) (14). La figura 8 muestra un diagrama de Nyquist para una superficie metálica pintada con penetración de agua y iones. Se indican en esa figura los elementos eléctricos involucrados, que son los mismos de la figura 7.

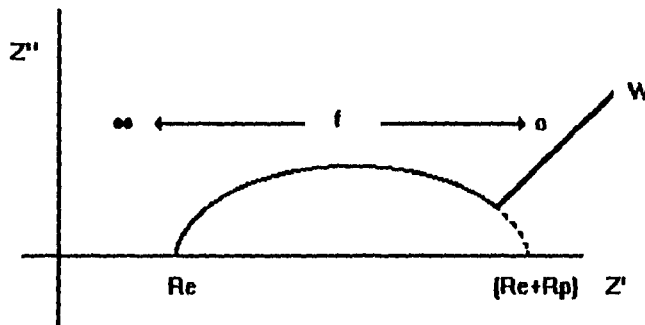


Figura 8. Diagrama de Nyquist.

1.- Diagrama de Bode.

En esta representación se gráfica la frecuencia en forma logarítmica (abscisas) contra el logaritmo del módulo de la impedancia del lado izquierdo, mientras que del lado derecho el valor del ángulo de fase (14,16). La figura 9 muestra el diagrama de Bode para una superficie metálica pintada con penetración de agua

y iones. Se indican en esa figura los elementos eléctricos involucrados, que son los mismos de la figura 7.

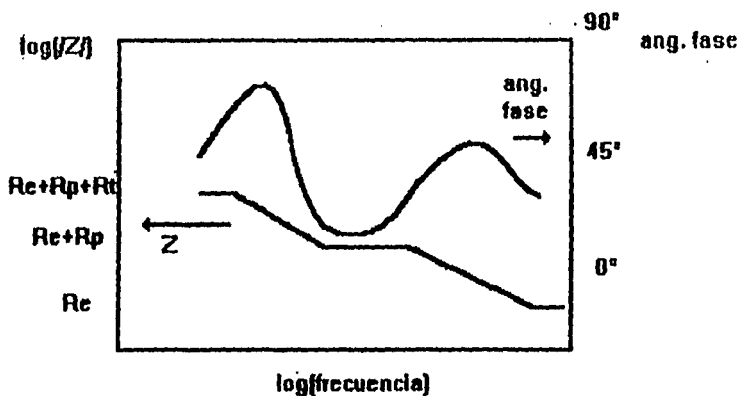


Figura 9. Diagrama de Bode.

VII.- Métodos de Análisis del Deterioro de Recubrimientos Orgánicos.

VII.1 *Métodos de Análisis.*

Algunos de los principales métodos de análisis para datos de impedancia de recubrimientos orgánicos son los siguientes:

- 1.- Método de punto de ruptura.
- 2.- Relación de impedancia a alta y baja frecuencia.
- 3.- Estimación de la capacitancia de un recubrimiento a alta frecuencia.

VII.2 Método de punto de ruptura.

Esta modalidad de análisis fue propuesta por Haruyama (18,19) y considera el mismo circuito equivalente propuesto en la figura 7 para el comportamiento de recubrimientos orgánicos en metales.

Re modela la resistencia del electrolito, mientras que C_c y R_p la capacitancia y resistencia del recubrimiento orgánico, respectivamente. En un principio, cuando el recubrimiento no tiene daño alguno, el espectro de impedancia, en Bode, presenta una sola constante de tiempo (ver VI.3 Circuitos equivalentes) a lo largo de la región capacitiva con una pendiente de -1 y un ángulo de fase cercano a 90°. Conforme pasa el tiempo el recubrimiento pierde sus propiedades, protectoras generándose delaminación y corrosión en la interfase recubrimiento/metal, de tal suerte que en el espectro de impedancia se observa la ocurrencia de dos constantes de tiempo, una a altas frecuencias, asociada con las características protectoras del recubrimiento y otra con el grado de delaminación a bajas frecuencias (18). Por lo tanto, un flujo de corriente eléctrica pasa a través de A_d que es el área de la superficie metálica no protegida por el recubrimiento. Haruyama sugirió que la disminución de R_p y R_t y el incremento de C_{dl} con el tiempo se debía al incremento de A_d , de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$R_p = R_p^o / A_d \quad \text{ecu. [12]}$$

$$R_t = R_t^o / A_d \quad \text{ecu. [13]}$$

$$C_{dl} = C_{dl}^o \times A_d \quad \text{ecu. [14]}$$

$$C_c = (\epsilon \times \epsilon^o / d) \times A = C_c^o \times A \quad \text{ecu. [15]}$$

$$R_p^o = \rho \times d \quad \text{ecu. [16]}$$

ρ = resistividad del recubrimiento.

R_p^o = resistencia específica.

C_c^o = capacitancia específica.

ε = constante dieléctrica del recubrimiento.

ε^o = constante dieléctrica del espacio.

d = espesor del recubrimiento.

A_d = área delaminada.

A = área recubierta.

R_t = resistencia de transferencia de carga.

Haruyama (18) demostró que el valor de la frecuencia en el ángulo de fase igual a 45° en la región de transición capacitancia-resistencia a altas frecuencias, estaba directamente relacionada con el área de delaminación del recubrimiento, mostrando un incremento continuo en los primeros días de medición. A esta frecuencia tan importante le dió el nombre de frecuencia del punto de ruptura.

Experimentalmente se encontró que esta frecuencia depende del área delaminada y puede calcularse con ayuda de las siguientes ecuaciones:

$$f_b = k \times D \quad \text{ecu. [17]}$$

$$D = A_d / A \quad \text{ecu. [18]}$$

$$k = 1 / (2 \times \pi \times \varepsilon \times \varepsilon^o \times \rho) \quad \text{ecu. [19]}$$

f_b = frecuencia del punto de ruptura.

D = delaminación.

k = constante característica del recubrimiento.

La figura 10 muestra la ubicación del punto de ruptura en el diagrama de Bode y una comportamiento típico de fallo de un recubrimiento orgánico; de acuerdo a Haruyama, f_b vs tiempo.

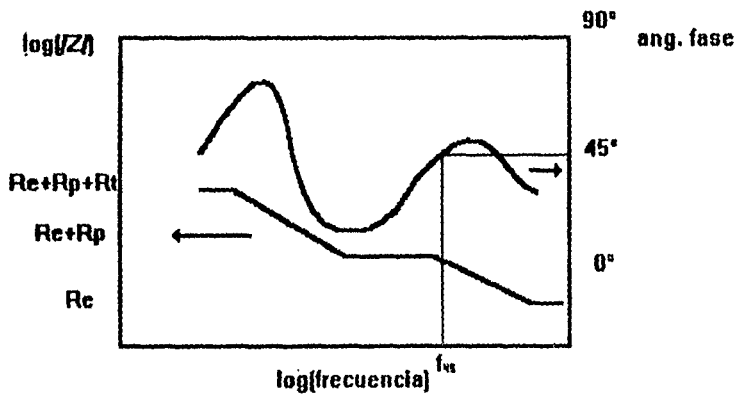


Figura 10. Ubicación de la frecuencia del punto de ruptura.

La principal ventaja de este método es que permite una evaluación rápida del área delaminada (A_d).

Las principales desventajas que presenta esta técnica son que no toma en cuenta la variación de ρ y ϵ con el tiempo y no se puede aplicar en recubrimientos donde R_p sea muy grande y el ángulo mínimo de frecuencia menor a 45° o lo que es lo mismo, C_{dl} menor que C_c .

VII.3 Relación de impedancia a alta y a baja frecuencia.

Esta metodología de análisis fue propuesta por Mansfeld (16,17), para reducir aún más el tiempo que el análisis completo del espectro de impedancia trae consigo. Mansfeld consideró que en el uso de la ecuación [17], para determinar la delaminación debía tomarse en cuenta que ρ y ε variarían con el tiempo de exposición, incrementándose el valor de ε debido a la absorción de agua por el recubrimiento y reduciéndose el valor de ρ , debido a la creación de caminos conductivos y defectos desarrollados en el mismo.

Siguiendo tales consideraciones, Mansfeld (16,17) propuso medir únicamente la impedancia del sistema a cuatro valores de frecuencia, dos en la región de altas y dos en la región de bajas frecuencias y calcular el logaritmo de la relación entre ellas, basado en el supuesto de que estas frecuencias pertenecen a la región capacitiva donde la pendiente de la curva de $\log/Z| - \log/f|$ es -1. Entonces la relación de los datos de impedancia serían iguales a la relación de los datos de frecuencia. Esta nueva variable R decrece por el continuo decremento de R_p . El valor de estas variables pueden ser calculados por las fórmulas siguientes:

$$R_1 = \log(Z_{100} / Z_{10000}) \quad \text{ecu. [20]}$$

$$R_2 = \log(Z_1 / Z_{100}) \quad \text{ecu. [21]}$$

con Z_1 que es la impedancia para la frecuencia f_1 . R tiene valores de 0 para un

recubrimiento totalmente delaminado y de 2 para un recubrimiento sin daño alguno.

R_1 es independiente del espesor del recubrimiento mientras que R_2 al ser calculada a bajas frecuencias depende más del espesor.

La figura 11 muestra el comportamiento típico de R_1 y R_2 con el tiempo.

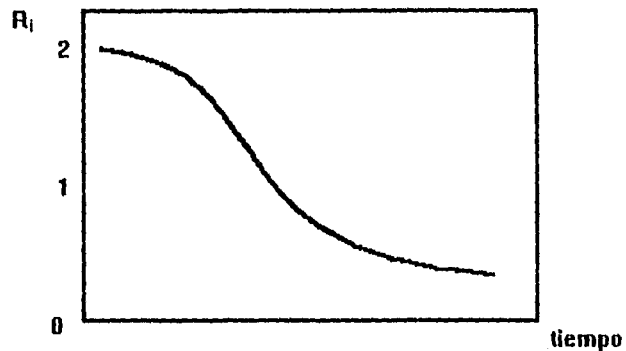


Figura 11. Comportamiento típico de R_1 y R_2 con el paso del tiempo.

De este modo se puede decir que la principal ventaja de este método aparte de permitir una evaluación cuantitativa rápida del comportamiento de recubrimientos orgánicos, es que la determinación de los parámetros usados en este método se realiza a altas frecuencias, lo que reduce el tiempo de medida considerablemente. Además, este método a diferencia del de Haruyama considera importante la variación de ρ y ϵ en el tiempo.

La principal desventaja que presenta esta técnica es que no es adecuada para R_p muy grandes.

VII.4 Estimación de la capacitancia de un recubrimiento a alta frecuencia.

Esta técnica se basa en la estimación de la capacitancia de recubrimientos orgánicos por medio de la ecuación [22]. De esta manera se puede determinar la variación de la capacitancia del recubrimiento en el tiempo y obtener de ella útiles conclusiones. Por ejemplo, 1.- Saber si los datos obtenidos son realmente los de un recubrimiento bajo estudio, 2.- Si C_e aumenta con el tiempo, entonces se presenta mayor absorción de agua y posible fallo prematuro del recubrimiento (20).

$$C_e = \frac{1}{(2 \times \pi \times f \times Z'')} \quad \text{ecu. [22]}$$

III.- OBJETIVOS.

III.- Objetivos

1.- Evaluar recubrimientos orgánicos propuestos para sistemas de distribución de agua potable mediante el uso de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, para inferir del análisis de resultados cuál recubrimiento, fenólico ó epóxico de alta construcción, es el que presenta mejor comportamiento.

2.- Determinar cual de los tres métodos de análisis de resultados de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica propuestos, es el más adecuado para los sistemas bajo estudio. (epóxico y fenólico de alta construcción).

IV.- TÉCNICA EXPERIMENTAL.

IV.- Técnica Experimental.

I.- Sustrato.

I.1.- Metal empleado y dimensiones del área expuesta.

Las láminas de metal empleadas en esta tesis fueron de acero al carbón (1010, 0.1% de carbón). Su forma es rectangular, con las siguientes medidas:

15 cm. de largo.

10 cm. de ancho.

El área expuesta está delimitada por celdas de vidrio pegadas por medio de silicón sobre el sustrato recubierto. El diámetro de dichas celdas es 4.1 cm., es decir aproximadamente un área cercana a 13.20 cm^2 . Otra función de las celdas de vidrio es la de contener el electrolito que es el medio agresivo y que para este caso fue el agua potable de C.U.

I.2.- Preparación de superficie.

Ambos recubrimientos orgánicos, epóxico (Carboline curado con aminas), así como el fenólico (Fenoline) se aplicaron después de la preparación de superficie recomendada por el fabricante (Carboline S.A. de C.V.).

Esta preparación de superficie consistió en:

1.- Eliminar residuos de aceite y grasa de la superficie a recubrir de acuerdo con SSPC-SP-1.

2.- Usar chorro abrasivo cercano a metal blanco de acuerdo con SSPC-SP-10 o NACE 2, con un perfil de anclaje de 1.5 a 3 mils.

II.- Recubrimiento.

II.1. *Generalidades y especificaciones.*

Fenólico.

Este recubrimiento es de la marca Phenoline 368 WG; se trata de un sistema de recubrimiento el cual es aplicado en tres capas: un primario y dos posteriores de acabado. Este sistema es ideal para el interior de tanques con agua a alta temperatura. Cura a temperaturas mayores de 10°C. Resiste salmuera caliente en contacto continuo, hasta 105°C.

Resistencia Química.		
Exposición	Inmersión	Derrames y Salpicaduras.
Ácidos	N/R	Excelente.
Álcalis	Excelente.	Excelente.
Sales	Excelente.	Excelente.
Solventes	Excelente.	Excelente.
Agua	Excelente.	Excelente.

Especificaciones	
% de sólidos por volumen	65% +/-2
Espesor recomendado por capa	8 mils o 200 μm .
Rendimiento teórico a 5 mils	3 m^2 / l .
Estabilidad en almacenaje	12 meses
Color	Blanco, Gris 707 y 773
Brillo	Mate.

Epóxico.

Este recubrimiento es de la marca Carboline 191 y es curado con aminas. Este sistema de recubrimiento se aplica en tres capas , una primaria y dos de acabado y su mayor uso es en el interior de tanques de almacenamiento de agua y servicio de agua potable.

Resistencia Química.		
Exposición	Inmersión	Derrames y Salpicaduras.
Ácidos	N/R	Buena-Regular.
Álcalis	Excelente.	Excelente.
Sales	Excelente.	Excelente.
Solventes	N/R	Pobre-Regular.
Agua	Excelente.	Excelente.

Especificaciones	
% de sólidos por volumen	63% +/- 2
Espesor recomendado por capa	5 mils o 125 μm .
Rendimiento teórico a 5 mils	4.9 m^2 / l .
Estabilidad en almacenaje	12 meses.
Color	Varios, aprobados por la FDA.
Brillo	Semibrillante.

II.2 Equipo para la aplicación.

Una vez preparada la superficie se procede a aplicar el sistema de pintura.

Epóxico.

Condiciones de aplicación.	Normal.	Mínimo.	Máximo.
Temperatura ambiente.(°C)	18-29	10	43
HR %	30-60	10	85
Superficie temp.(°C)	18-29	10	43
Recubrimiento temp.(°C)	18-29	10	32

La forma de aplicación que se empleó fue aspersión convencional usando un aspersor de la marca Airless. El tiempo de secado varía de acuerdo a la temperatura, empleando en este caso diez días.

Fenólico.

Condiciones de aplicación.	Normal	Mínimo	Máximo.
Temperatura ambiente.(°C)	18-32	10	49
HR %	30-70	10	85
Superficie temp.(°C)	18-29	13	32
Recubrimiento temp.(°C)	18-29	10	29

La forma de aplicación que se empleó fue aspersión convencional usando un aspersor de la marca Airless. El tiempo de secado varía de acuerdo a la temperatura, empleándose en este caso siete días.

III.- Equipo para las Medidas de Impedancia Electroquímica.

Las tres partes principales del equipo empleado son las siguientes:

III.1 *Analizador de respuesta en frecuencia.*

Las pruebas experimentales se realizaron con un analizador de respuesta en frecuencia de la marca CAPCIS Voltech modelo CV 2001 (Frequency Response Analyzer).

El espectro de frecuencias en que este analizador puede trabajar es de 10 mHz a 100 kHz y con una amplitud de la señal de 20 mV a 5V (VRMS). La cantidad de puntos que se pueden medir varía desde 15 hasta 120.

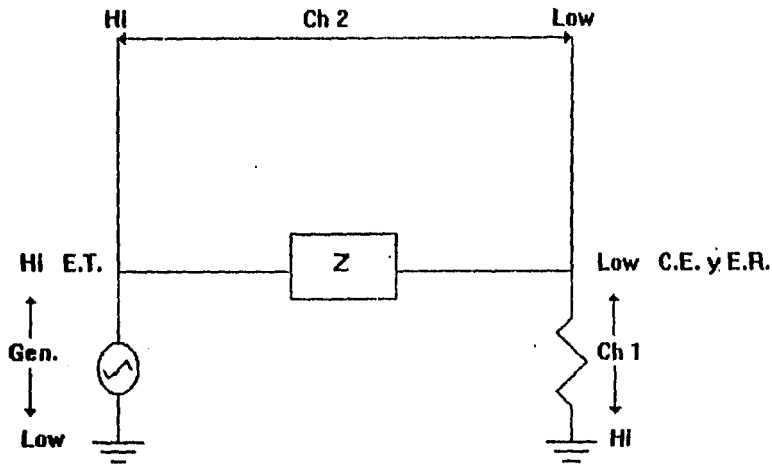
Se usó un intervalo de frecuencias desde 10 kHz hasta 100 mHz, que en todos los casos se detuvo cerca de 300 mHz, debido a la gran dispersión de datos,

adjudicada principalmente al espesor del recubrimiento. La amplitud de la señal empleada fue de 10 mV ya que trabajos previos de impedancia lo sugirieron (15). El número de datos obtenidos en cada experiencia fue de 30, los necesarios para efectuar un análisis posterior.

Los datos obtenidos se registraron una vez que los puntos fueron medidos y enviados a una computadora portátil con un software especializado.

El circuito empleado es el mostrado en la figura 12. El analizador consta de tres canales y una interfase que lo comunica con una computadora portátil y el software que ya se mencionó antes. El generador de señal (canal tres) se conecta a tierra por una parte y por la otra se conecta a la celda de trabajo , para después mandarse nuevamente á tierra. La función del canal dos, que está conectado entre el electrodo de trabajo y el de referencia, es determinar la diferencia de potencial, mientras que el canal uno , que está conectado entre una resistencia llamada de referencia y el canal dos y tierra, se emplea para medir la corriente debida a la perturbación. Los datos que se obtienen son de ganancia, canal dos / canal uno y su ángulo de fase.

Para nuestro caso la resistencia llamada de referencia fue de $1.5e6 \Omega$, cuando se trabajo con probetas intactas y $1e4 \Omega$ con perforadas, la razón de esto es que las pruebas de impedancia se necesitan medir con una resistencia de referencia de tamaño similar (recordar que la resistencia en estos recubrimientos es altísima).



E T: Electrodo de trabajo.
C.E: Contra electrodo.
E.R: Electrodo de referencia.
Ch1, Ch2 y Gen: Canal 1, 2 y generador.

Figura 12. Conexiones del aparato de Impedancia Electroquímica.

III.2 Computadora portátil empleada y software empleado.

La computadora portátil usada fue de la marca Mitsuba modelo NINJA86 con interfase serial para el analizador de respuesta en frecuencia. Esta computadora posee un software llamado SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis, CAPCIS/UMIST) que registró los datos de impedancia durante la experimentación.

Para mejor visualización del diagrama de Bode y Nyquist, los datos fueron exportados a un simulador de circuitos equivalentes que fue "Boukamp" (21).

IV.- Condiciones estudiadas.

Las condiciones estudiadas fueron tres: (1) Probetas intactas, fenólicas y epóxicas, (2) Probetas con daño menor, fenólicas y epóxicas y (3) Probetas perforadas, fenólicas y epóxicas.

IV.1.- Epóxico (Carboline).

Sistema	Epóxico curado con aminas.
Color primario	Rojizo.
Color acabado	Azul.
Método de aplicación	Sugerido
Preparación de superficie	Sugerido
% solidos por volumen	63 +/- 2
Numero de capas	Un primario y dos de acabado
Tiempo de curado	10 días a 24°C
Espesor probeta intacta	373 μm +/- 13.7 ó 14.7 mils. +/- 0.54
Espesor probeta con daño menor	354 μm +/- 20.6 ó 13.9 mils. +/- 0.81
Espesor probeta perforada	354 μm +/- 20.6 ó 13.9 mils. +/- 0.81
Resistencia de ref. (intacta y con daño)	1.5e6 1e4 Ω
Resistencia de probeta perforada	1e4 Ω
Electrodo de trabajo	Placa de acero al carbón 1010.

Electrodo de referencia	Calomel saturado
Contra electrodo	Acero inoxidable
Barrido de frecuencia	10 kHz a 100 mHz
Amplitud de señal	10 mV
# de mediciones de impedancia	30
Electrólito empleado	Agua potable de C.U.

IV.2.- Fenólico (Phenoline).

Sistema	Fenólico.
Color primario	Rojizo.
Color acabado	Amarillo claro.
Método de aplicación	Sugerido
Preparación de superficie	Sugerido
% solidos por volumen	65 +/- 2
Numero de capas	un primario y dos de acabado
Tiempo de curado	7 días a 24°C
Espesor probeta intacta	373 μm +/- 14.5 ó 14.7 mils. +/- 0.57
Espesor probeta con daño menor	377 μm +/- 25.8 ó 14.8 mils. +/- 1.02
Espesor probeta perforada	377 μm +/- 25.8 ó 14.8 mils. +/- 1.02
Resistencia de ref. (intacta y con daño)	1.5e6 Ω
Resistencia de probeta perforada	1e4 Ω
Electrodo de trabajo	placa de acero al carbón 1010.

Electrodo de referencia	Calomel saturado
Contra electrodo	Acero inoxidable
Barrido de frecuencia	10 kHz a 100 mHz
Amplitud de señal	10 mV
# de mediciones de impedancia	30
Electrólito empleado	Agua potable de C.U.

Las medidas se efectuaron la primera semana diariamente, pero debido al buen comportamiento de los recubrimientos estudiados, se decidió hacer las medidas cada tres días. El tiempo de experimentación se extiende hasta 65 días.

V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

V.- Resultados y Discusión de Resultados.

I.- Resultados.

a) Probetas intactas.

Epóxico.

Para el período de experimentación, que fue de 65 días, los diagramas de Bode para este sistema fueron muy similares entre sí (ver nota 1). Los esquemas de las figuras 13,14 y 15, para el día 2, 23 y 50 de prueba, respectivamente, evidencian este hecho. La resistencia de este sistema varía en el intervalo de $1e6 \Omega$ a $100e6 \Omega$, mientras que el ángulo de fase no muestra cambios importantes.

Fenólico.

Las figuras 16, 17 y 18, para el día 2, 23 y 50 de prueba, respectivamente, muestran los diagramas de Bode para este sistema. La resistencia del sistema fenólico, para el segundo día de experimentación, fue alta (de $1e6 \Omega$ a $100e6 \Omega$). No obstante, disminuye con el tiempo a valores comprendidos en el intervalo de $1e6 \Omega$ a $2e6 \Omega$, en el día 50 de prueba, de la misma manera el ángulo de fase decrece con el tiempo, de un intervalo de 0° a 180° , en ocasiones negativo para el segundo día de prueba, a un intervalo de 0° a 40° , también con algunos puntos negativos, en el día 50 de prueba.

b) Probetas con daños menores.

Epóxico.

Los diagramas de Bode para los días 2, 19 y 50 son presentados en las figuras 19, 20 y 21, respectivamente. La resistencia ofrecida por este sistema disminuye notablemente, comparada con la del inciso a), a un intervalo de 5 k Ω a 100 k Ω . mientras que el ángulo de fase toma valores pequeños de 45° a 0°.

Fenólico.

Los diagramas de Bode para los días 2, 19 y 50 son presentados en las figuras 22, 23 y 24, respectivamente. La resistencia ofrecida en el día 2 de prueba, es de 1e6 Ω , pero en los días siguientes, disminuye a valores de 10 k Ω a 100 k Ω . El ángulo de fase varía de 0° a 30°.

c) Probetas perforadas.

Epóxico.

Las figuras 26, 27 y 28 presentan los diagramas de Bode para el sistema epóxico, en los días 2, 21 y 50 de prueba, respectivamente. Para los días 2 y 21, el ángulo de fase toma valores cercanos a cero, mientras que en el día 50, aumenta hasta

30°. La resistencia de este sistema, bajo condiciones de probeta perforada, es baja ($5\text{ k}\Omega$), pero, para el día 50 aumenta a valores cercanos de $40\text{ k}\Omega$.

Fenólico.

Los diagramas de Bode para los días 2, 21 y 50 son presentados en las figuras 28, 29 y 30 respectivamente. La resistencia ofrecida por este sistema aumenta, de $1\text{ k}\Omega$ en el día 2 de prueba, a $7\text{ k}\Omega$, en el día 50. El ángulo de fase varía de 0° a 35° .

Nota 1:

En esta presentación de resultados se mostraron únicamente diagramas de Bode, ya que para el análisis de resultados de impedancia hecho, éstos fueron los de más fácil manejo.

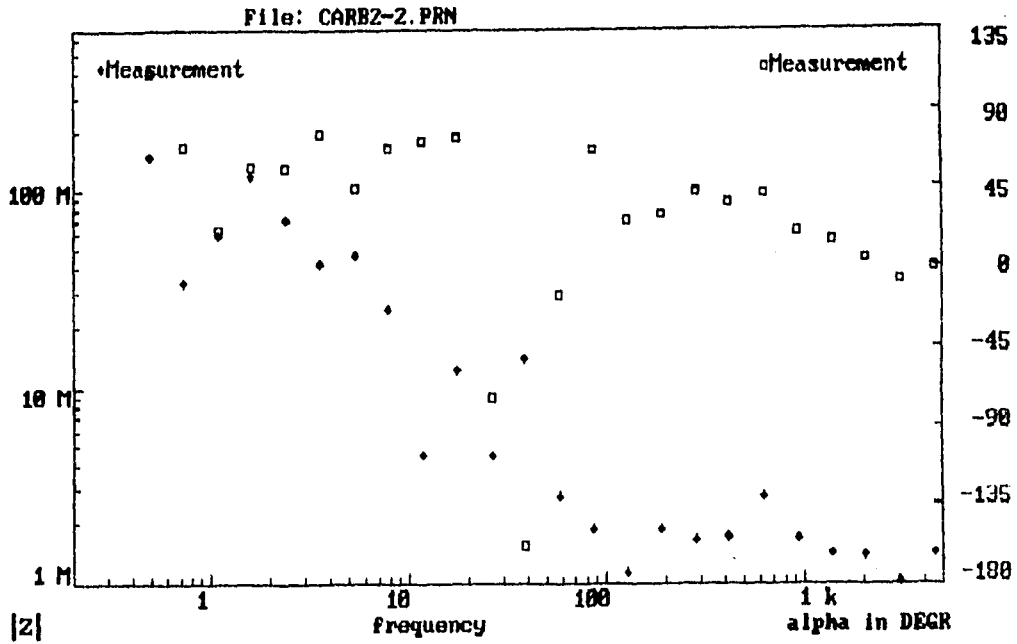


Figura 13. Probeta intacta con recubrimiento epóxico (día 2).

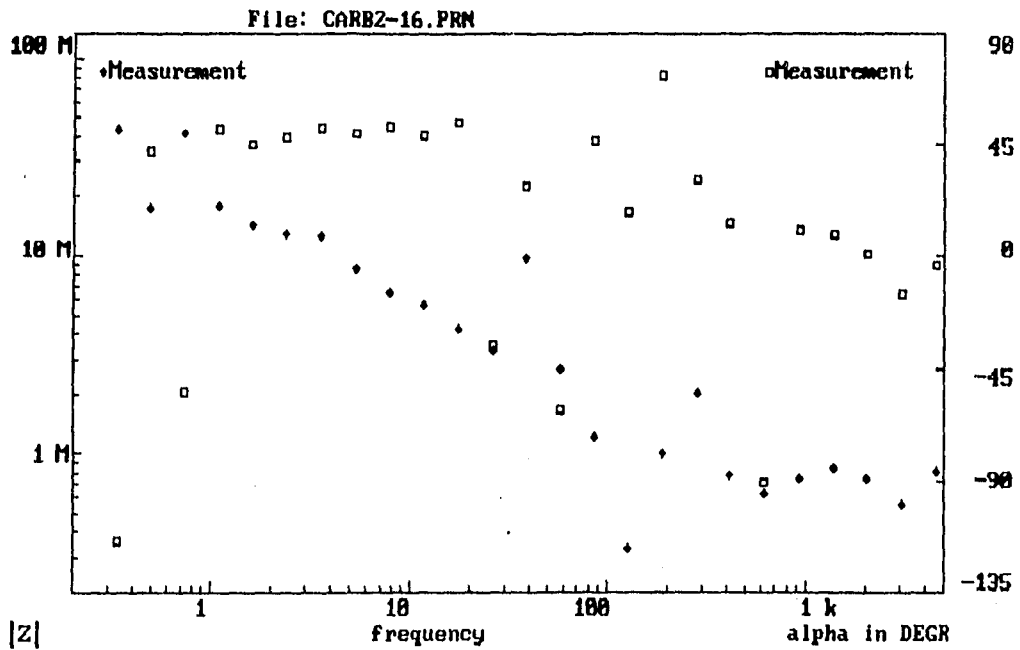


Figura 14. Probeta intacta con recubrimiento epóxico (día 23).

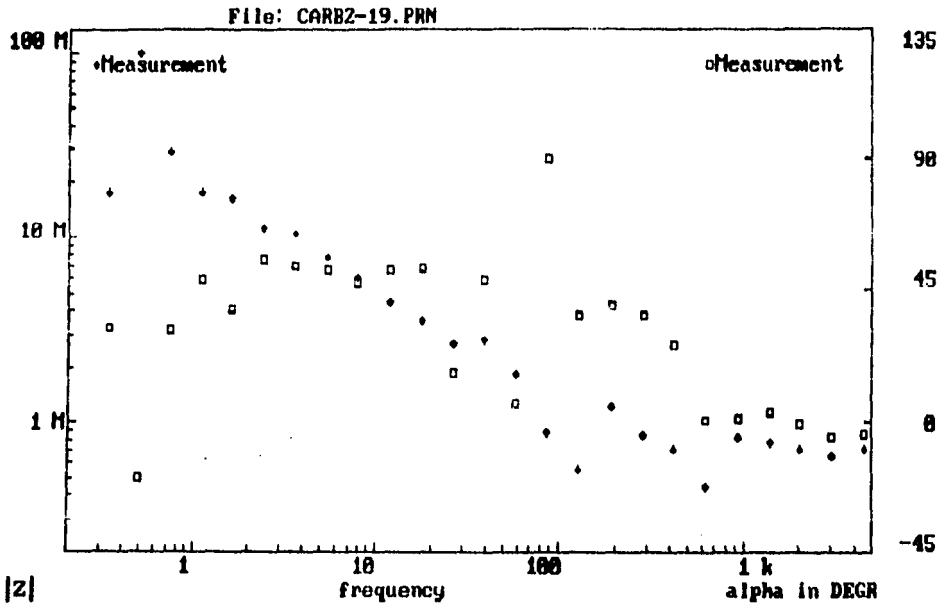


Figura 15. Probeta intacta con recubrimiento epóxico (día 50).

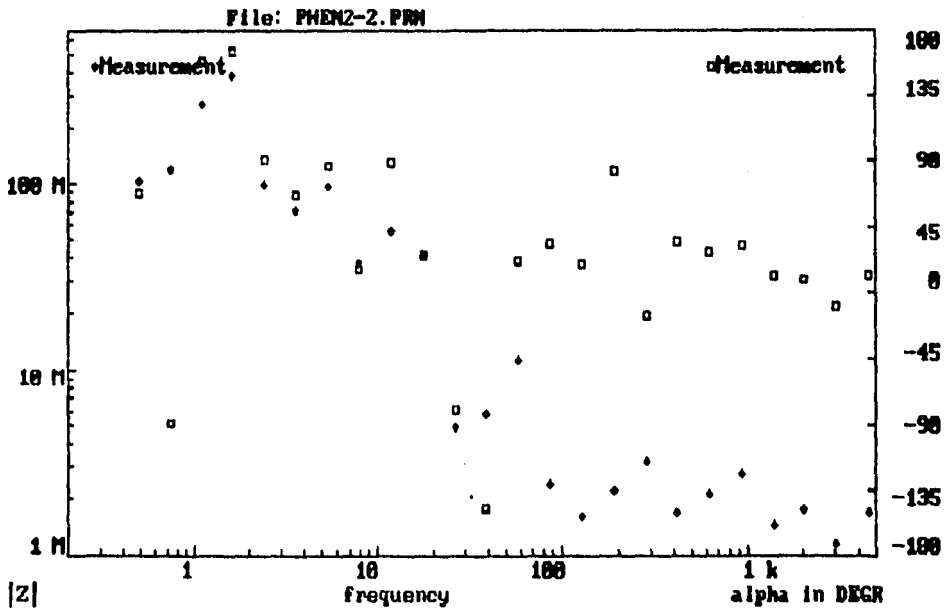


Figura 16. Probeta intacta con recubrimiento fenólico (día 2).

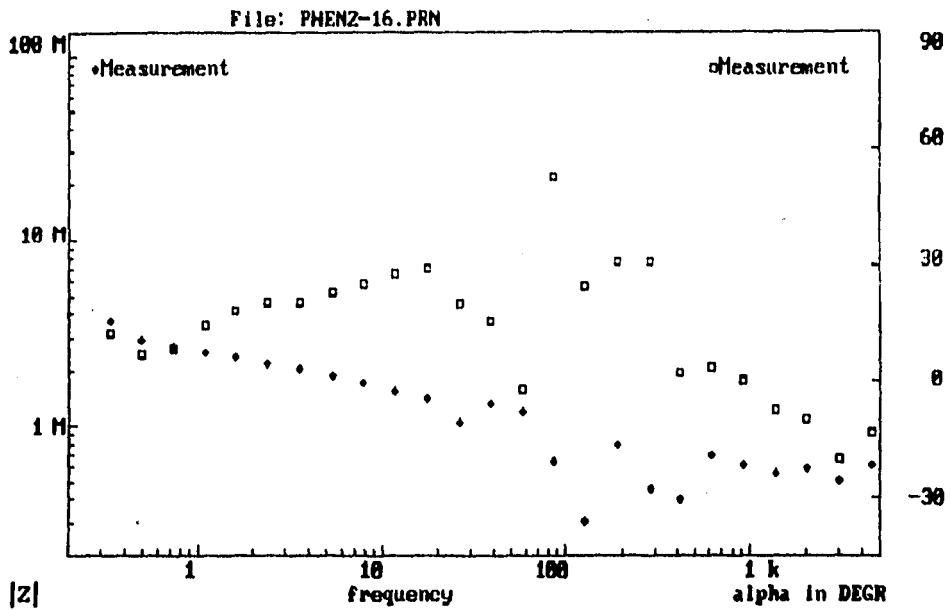


Figura 17. Probeta intacta con recubrimiento fenólico (día 23).

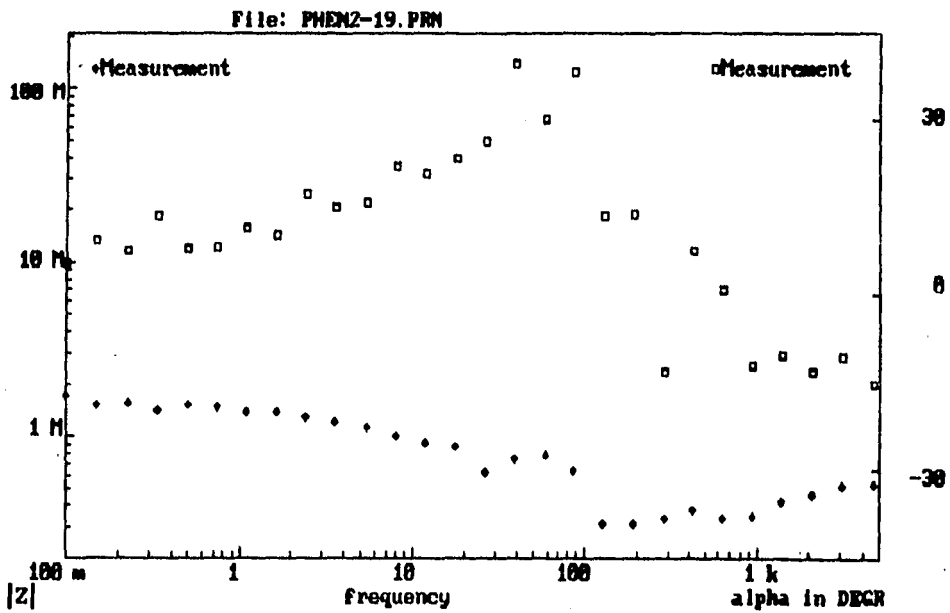


Figura 18. Probeta intacta con recubrimiento fenólico (día 50).

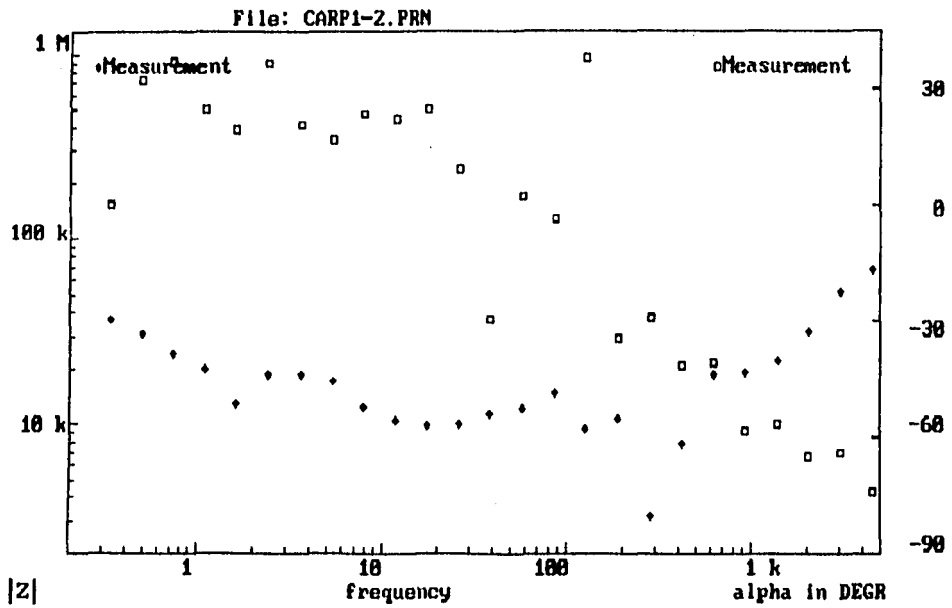


Figura 19. Probeta con recubrimiento epóxico de daño menor (día 2).

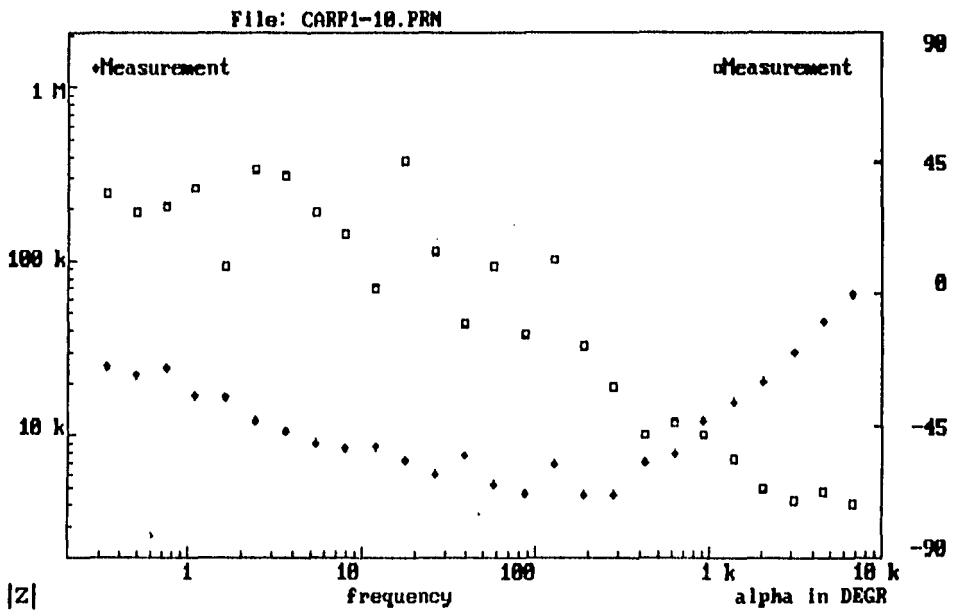


Figura 20. Probeta con recubrimiento epóxico de daño menor (día 19).

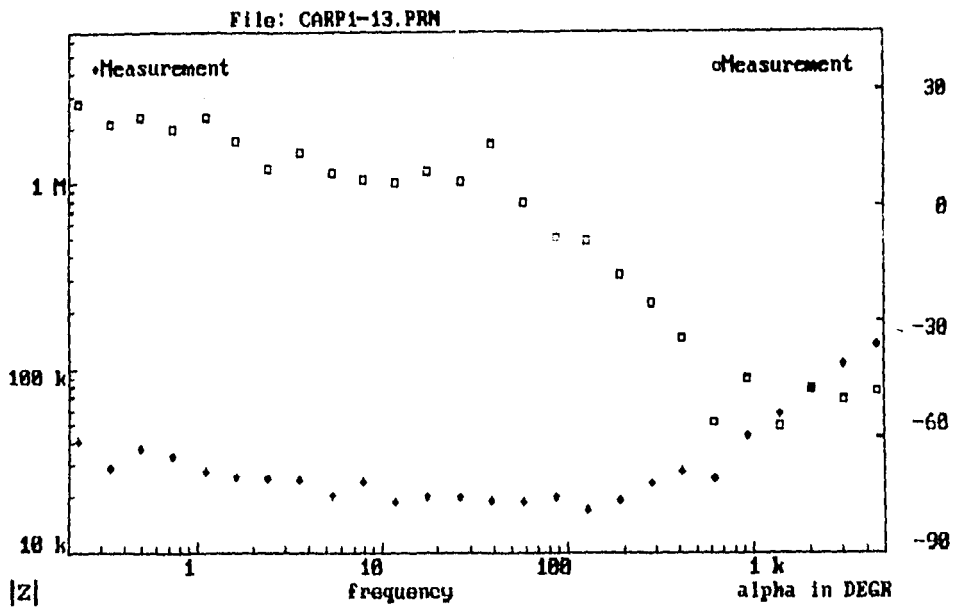


Figura 21. Probeta con recubrimiento epóxico de daño menor (día 50).

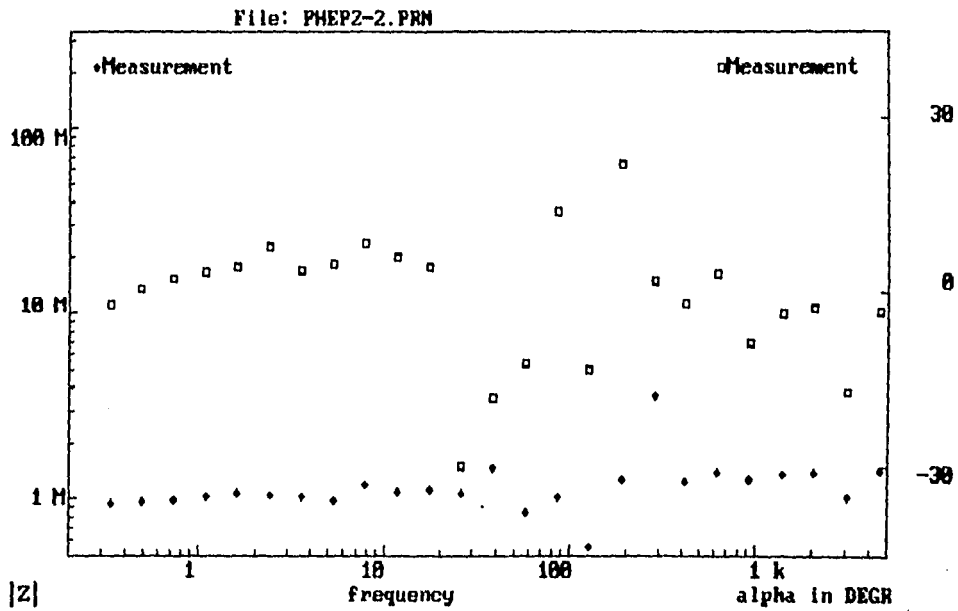


Figura 22. Probeta con recubrimiento fenólico de daño menor (día 2).

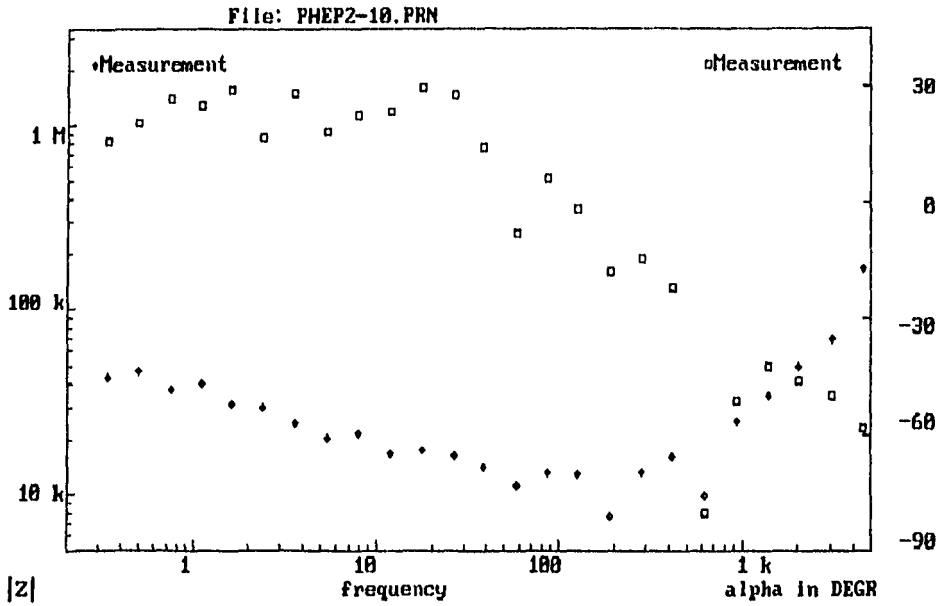


Figura 23. Probeta con recubrimiento fenólico de daño menor (día 19).

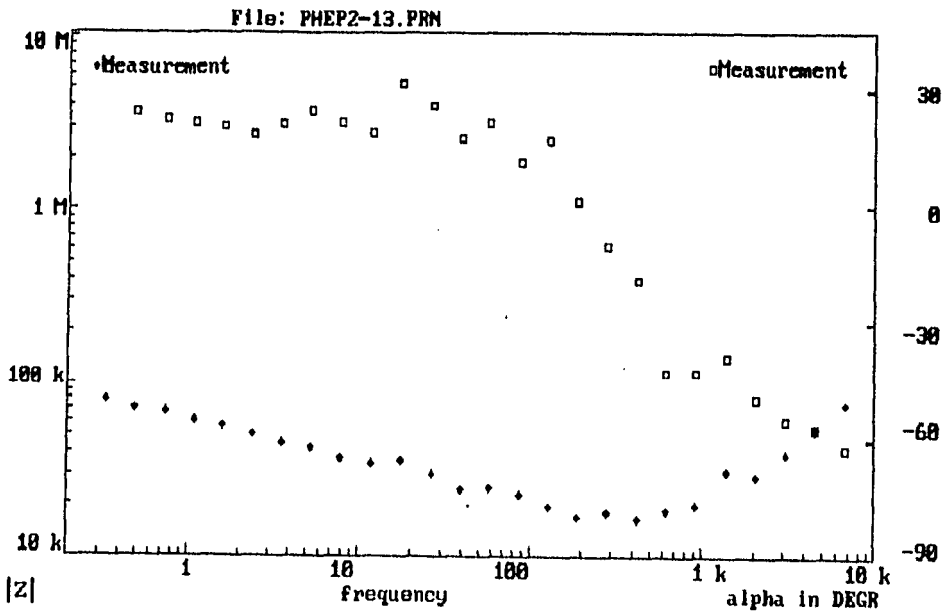


Figura 24. Probeta con recubrimiento fenólico de daño menor (día 50).

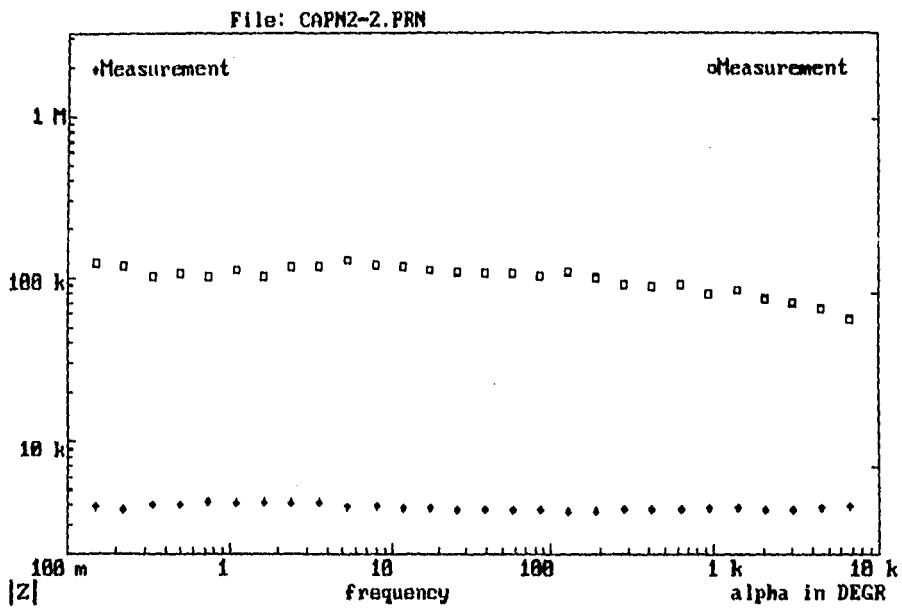


Figura 25. Probeta perforada con recubrimiento epóxico (día 2).

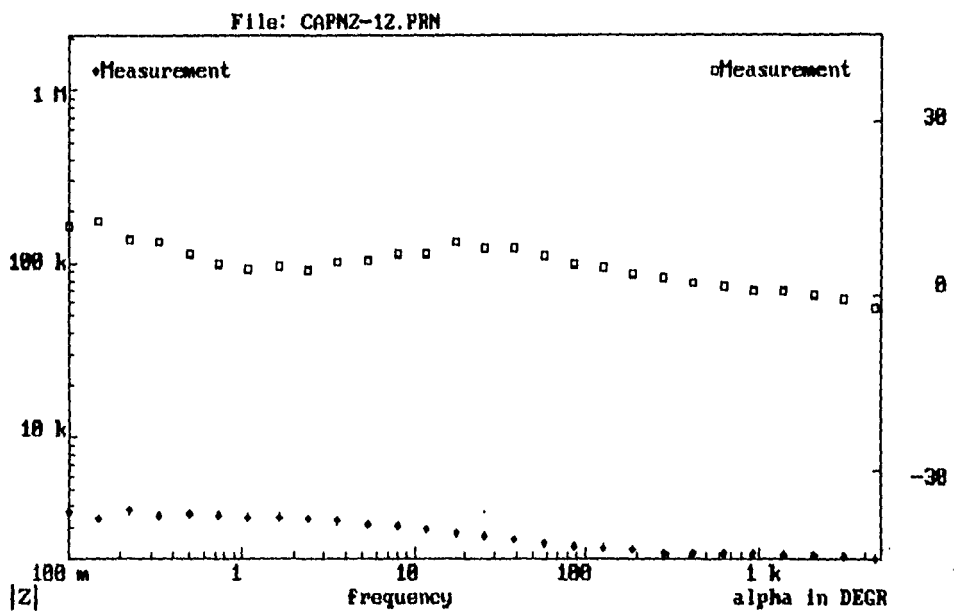


Figura 26. Probeta perforada con recubrimiento epóxico (día 21).

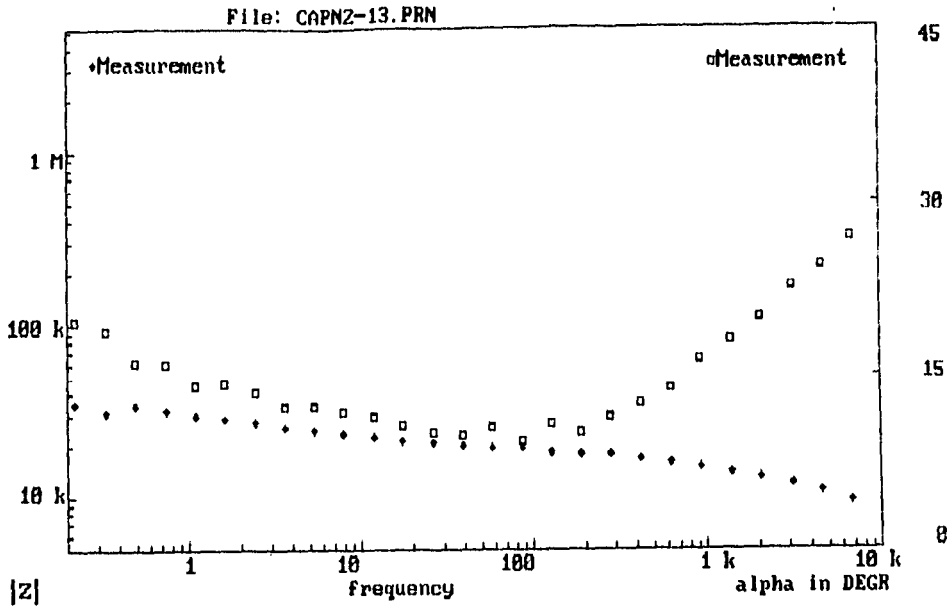


Figura 27. Probeta perforada con recubrimiento epóxico (día 50).

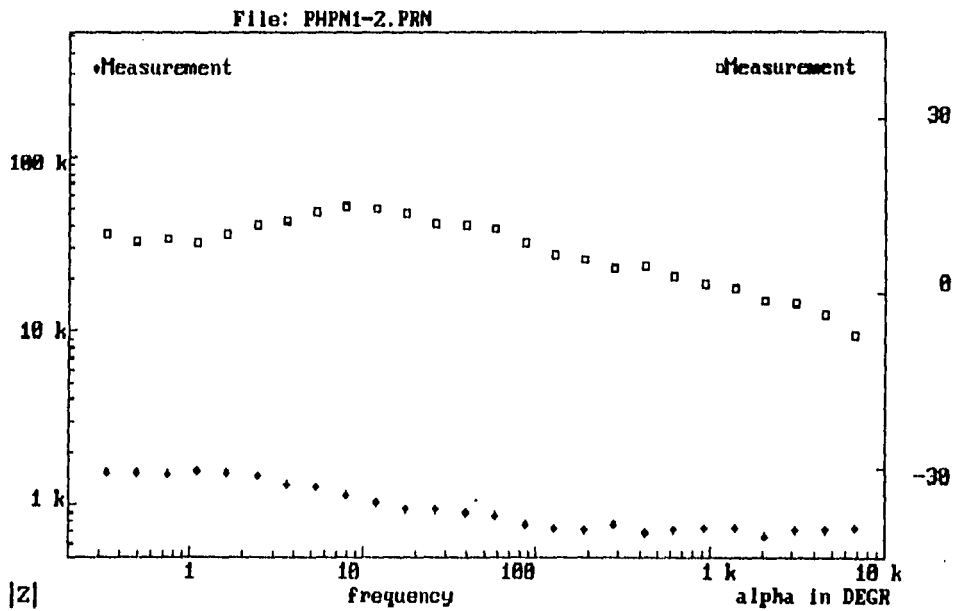


Figura 28. Probeta perforada con recubrimiento fenólico (día 2).

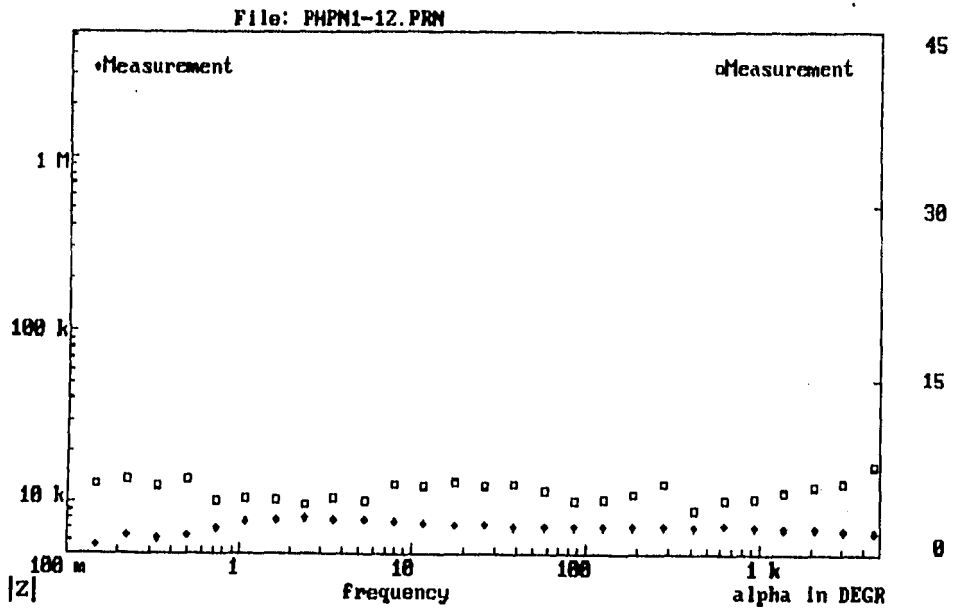


Figura 29. Probeta perforada con recubrimiento fenólico (día 21).

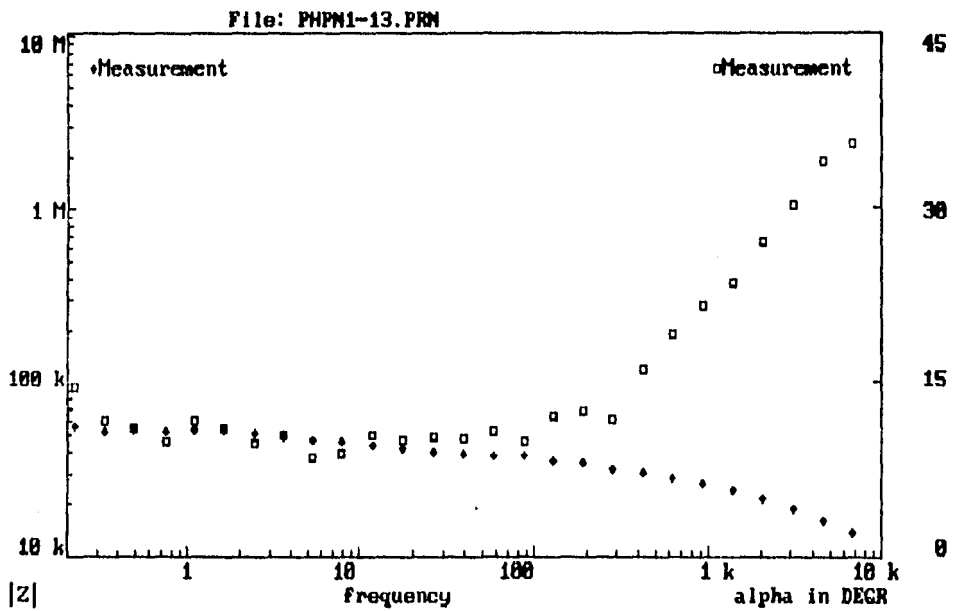


Figura 30. Probeta perforada con recubrimiento fenólico (día 50).

II.- Discusión de Resultados.

II.1.- Relación de impedancia a alta y baja frecuencia (R1 y R2).

Ejemplo de cálculo del área delaminada (R1 y R2, ver nota 2).

1.- Supóngase los siguientes datos de impedancia (recubrimiento epóxico intacto, día 2):

$$Z_{10000} = 1,407,000.00 \Omega \text{ (módulo de la impedancia a 10,000 Hz de frecuencia.)}$$

$$Z_{100} = 1,400,000.00 \Omega \text{ (módulo de la impedancia a 100 Hz de frecuencia.)}$$

$$Z_1 = 59,100,004.00 \Omega \text{ (módulo de la impedancia a 1 Hz de frecuencia.)}$$

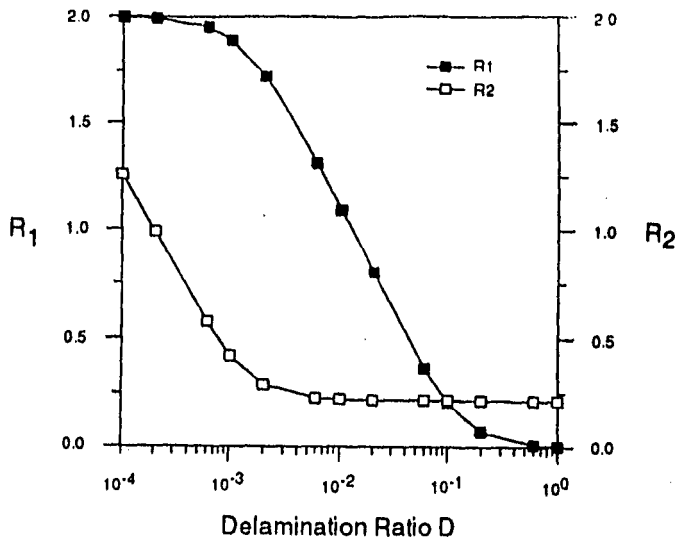
2.- Cálculo de R1 y R2.

$$R1 = \log(Z_{100}/Z_{10000}) = \log(1,400,000.00 / 1,407,000.00) \approx 0.00$$

$$R2 = \log(Z_1/Z_{100}) = \log(59,100,004.00 / 1,400,000.00) = 1.62$$

3.- Área delaminada.

De la gráfica 3 de artículo de F. Mansfeld and C.H. Tsai (ver nota 2), con los valores de R1 y R2, se obtiene el área delaminada.



El porcentaje de área delaminada es: menos de 0.01 %.

R1 sugiere una delaminación grandísima, que no debería considerarse (100%). Por otro lado, R2 presenta un valor de delaminación más creíble (menos de 0.01%). Para el caso que se presenten dos valores de delaminación distintos, uno propuesto por R1 y otro por R2, es conveniente tomar el valor más grande.

Recubrimiento epóxico.(Carboline)

a) Probeta intacta.

Se observa de la gráfica de la figura 31 (resultados experimentales de R1 y R2 contra el tiempo de experimentación) que R1 tiende a cero. Esto podría adjudicarse a que los datos registrados a altas frecuencias no muestran ninguna

tendencia de comportamiento capacitivo claro, posiblemente debido a la alta resistencia del recubrimiento.

No obstante lo anterior, R2 , que es más sensible a daños iniciales del recubrimiento y determinada en regiones de media frecuencia, donde los datos obtenidos presentan un comportamiento más capacitivo para este caso en particular, parece dar información más clara. R2 comienza en un valor de 1.62 que se desplaza a 1.32 y luego sube a 1.53. Con ésto se observa que el grado de delaminación que presenta el recubrimiento en el día 65 de prueba es de menos de 0.01 % (ver nota 2).

b) Probeta con daño menor.

De la gráfica de la figura 32 se observa que para este caso desafortunadamente no aplica R1, pues presenta valores negativos sin sentido físico.

Para el caso de R2, ésta comienza en un valor de 0.218, incrementándose hasta 0.51 para descender hasta 0.1893. Esto sugiere un grado de delaminación que excede la sensibilidad de R2 para el día 65 días de experimentación, por lo tanto no se puede aplicar este método de análisis a los resultados de impedancia.

c) Probeta perforada.

De la gráfica de la figura 33 se observa que para el caso de R1, ésta comienza de valores negativos -0.022 recuperándose hasta un valor de 0.4533. Para el caso de R2, ésta varía de un valor mínimo de 0.036 hasta un valor máximo y final de

0.1691. Lo que sugiere una delaminación de 10%, en el último de los 65 días de duración experimental, que concuerda bien con la perforación hecha.

Recubrimiento fenólico.(Phenoline).

a) Probeta intacta.

Se observa de la gráfica de la figura 34 (resultados experimentales de R1 y R2 contra el tiempo de experimentación) que R1, al igual que para el recubrimiento epóxico intacto, tiende a valores cercanos de cero y en algunos casos negativos cercanos a cero. La razón de esto es la misma que para la de la probeta epóxica intacta, ya que no existe un comportamiento de arco capacitivo claro por la alta resistencia del recubrimiento. Probablemente para las probetas intactas hace falta una resistencia de referencia superior a $1.5e6 \Omega$.

Por otro lado R2 comienza en un valor de 2.069 que baja a 0.49 y luego sube a 0.7367. De aquí se observa que el grado de delaminación que presenta el recubrimiento en el día 65 de prueba es cercano a 0.025 %.

b) Probeta con daño menor.

De la gráfica de la figura 35 se observa que para este caso desafortunadamente no es posible utilizar R1 por las mismas causas que para la probeta de daño menor con recubrimiento epóxico.

R2 comienza en un valor de 0.0619 recuperándose hasta un valor de 0.6639 y

bajando después nuevamente hasta 0.6311. Esto sugiere un grado de delaminación de 0.05% en el día 65 de experimentación.

c) Probeta perforada.

De la gráfica de figura 36 se observa que para el caso de R1, ésta comienza de valores bajos de -0.0267 recuperándose hasta un valor de 0.6213.

Para el caso de R2, ésta va de un valor mínimo de 0.034 hasta un valor máximo y final de 0.2144. Esto sugiere una delaminación de 2.5%, para el último de los 65 días de duración experimental.

Nota 2:

1.- La discusión de resultados (Relación de impedancia a alta y baja frecuencia) está basada en la figura 3 del artículo siguiente: F. Mansfeld and C.H. Tsai., "Determination of Coating Deterioration with EIS. Part II. Development of a Method for Field Testing of Protective Coatings ". Corrosion (NACE), 49, 9, 726-737, 1993.

2.- Es importante hacer notar que todas las placas perforadas comenzaron con medidas de R1 y R2 con un grado de delaminación que excedía la sensibilidad de la técnica para medirlo. Esto nos hace pensar que las incisiones hechas fueron lo suficientemente delgadas para que el óxido producido sellara la incisión por lo menos en algunas zonas.

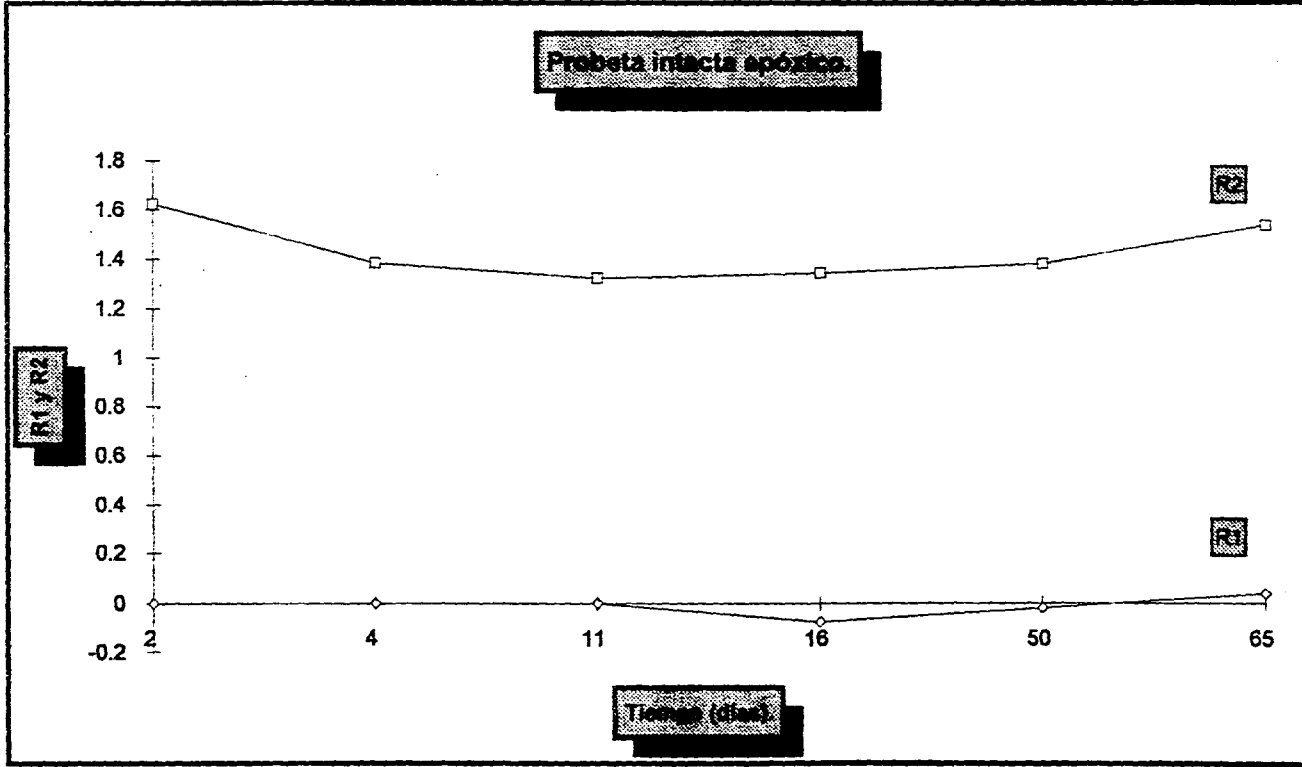


Figura 31. Probeta intacta con recubrimiento epóxico.

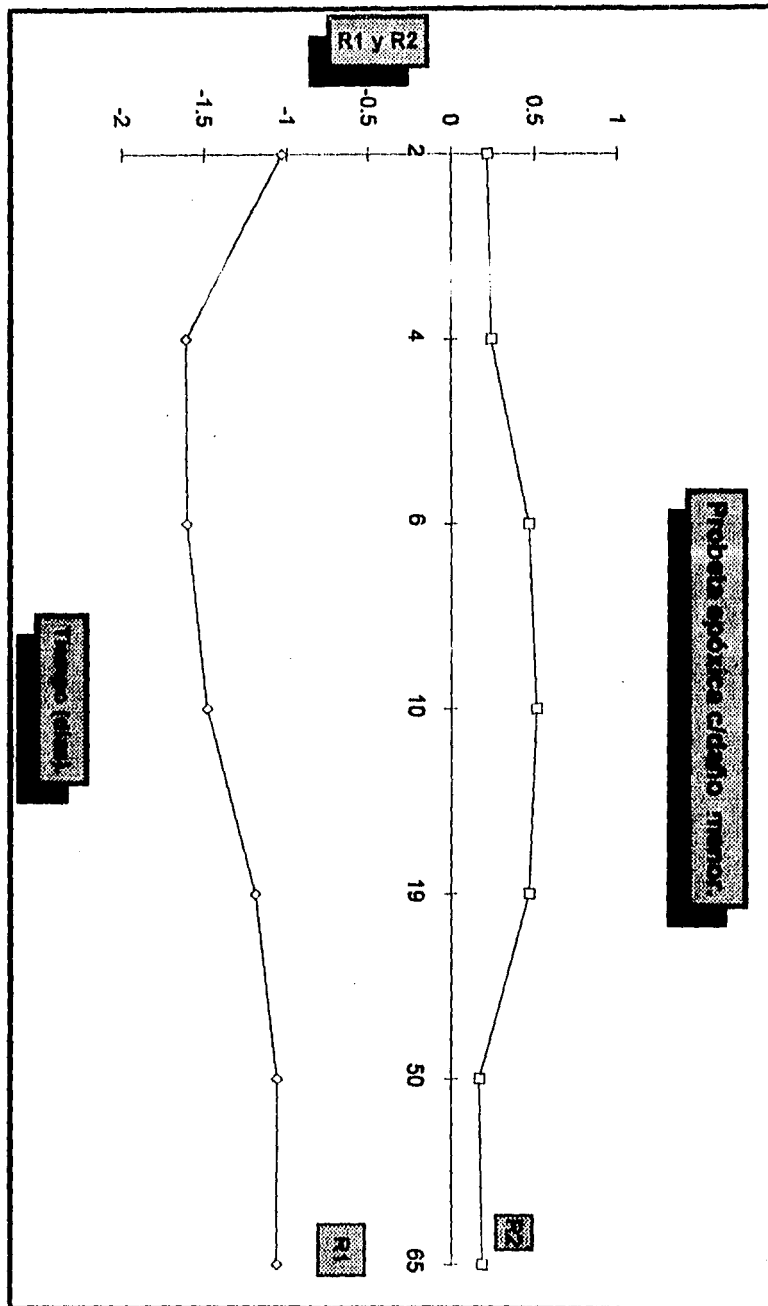


Figura 32. Prueba c/daño menor y recubrimiento epóxico.

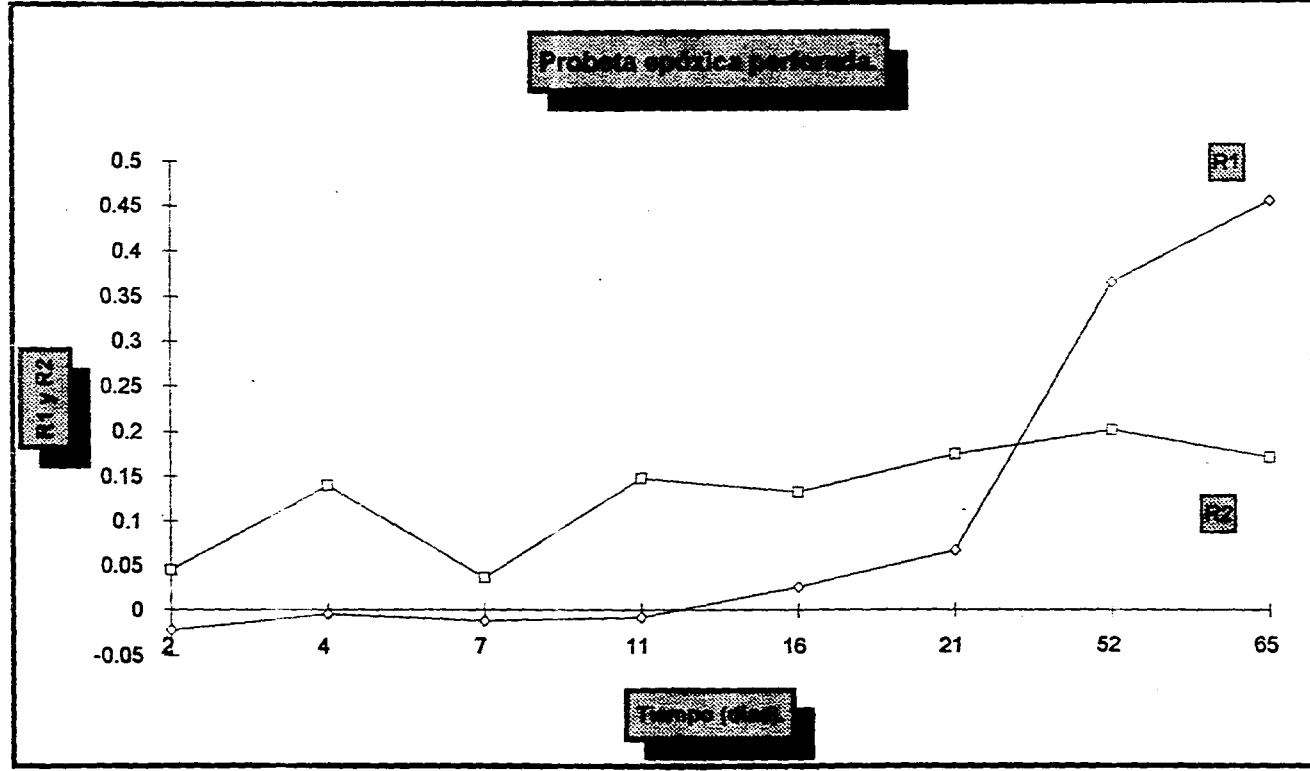


Figura 33. Probeta perforada con recubrimiento epoxico.

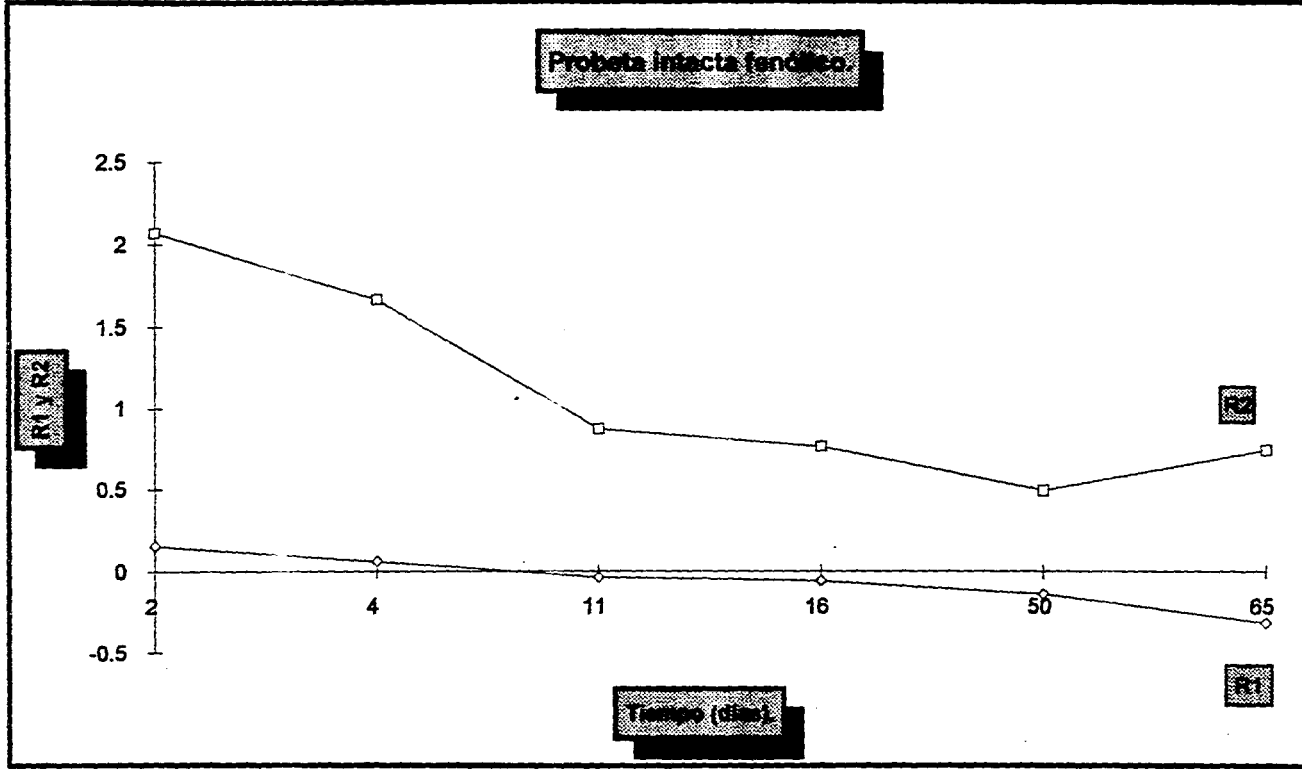


Figura 34. Probeta intacta con recubrimiento fenólico.

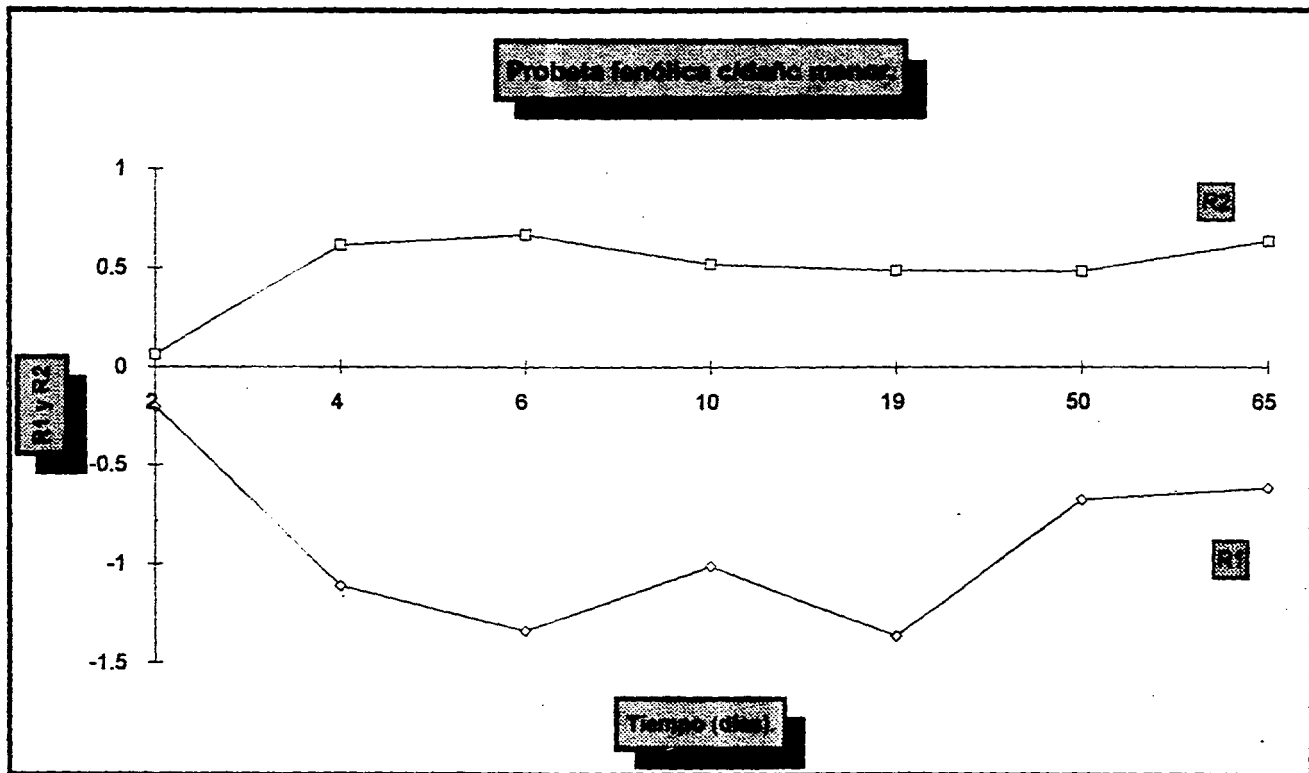


Figura 35. Prueba c/dño menor y recubrimiento fenólico.

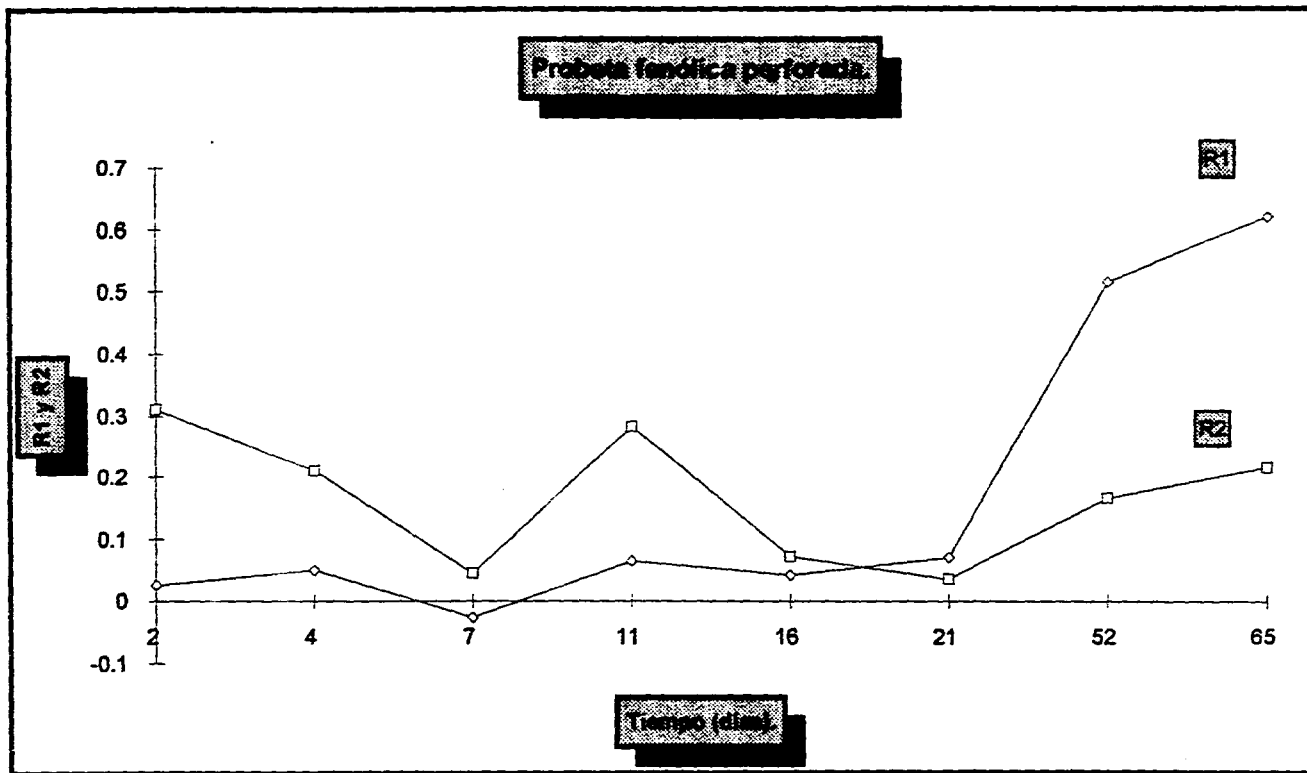


Figura 36. Probeta perforada con recubrimiento fenólico.

11.2- Método de punto de ruptura.

Recubrimiento epóxico y fenólico (Probetas intactas).

De la gráfica de la figura 37 se observa que para el caso del recubrimiento epóxico, la frecuencia del punto de ruptura varía grandemente comenzando en un valor bajo de 80 Hz , alcanzando un valor de 160 Hz y terminando en 60 Hz después de 65 días, mostrándose una tendencia decreciente.

Para el caso del recubrimiento fenólico se encuentra una tendencia a la disminución, comenzando en un valor de 162.5 Hz hasta uno de 70 Hz. Se puede decir que en ninguno de los casos anteriores se obtiene información útil.

Cabe aclarar que la determinación del punto de ruptura fue difícil, ya que el ángulo de fase difícilmente formó una campana con los datos de impedancia obtenidos (figuras 13-18) y en algunos casos es imposible determinarlo ya que no alcanza el valor de ángulo de fase de 45°.

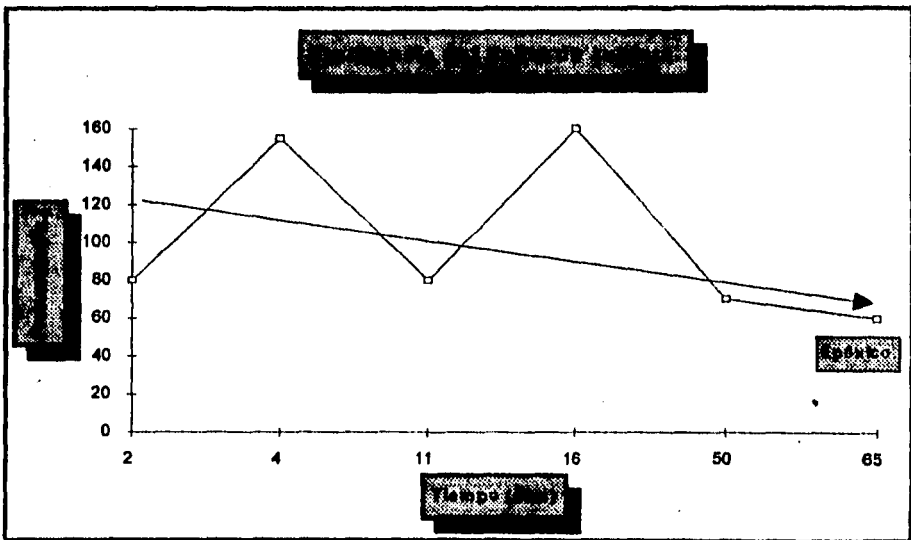
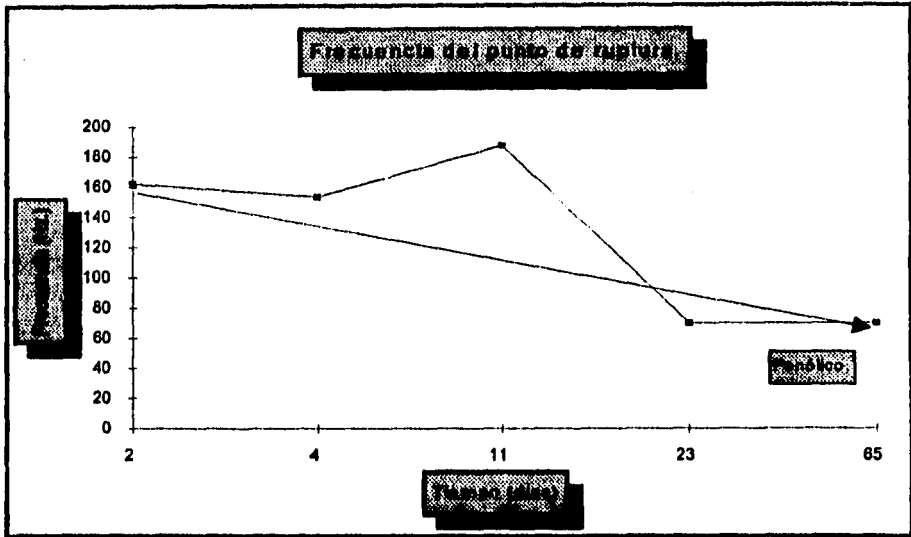


Figura 37. Frecuencia del punto de ruptura en probetas intactas.

II.3.- Capacitancia medida a alta frecuencia.

Recubrimiento epóxico.(Carboline).

a) Probeta intacta.

Se observa de la gráfica de la figura 38 que la capacitancia calculada para el recubrimiento epóxico comienza en un valor pequeño de $0.6e-9$ F, aumentando hasta $3.9e-9$ F en el día 11 y posteriormente disminuyendo y volviendo a aumentar tomando como último valor en el día 65, $3.21e-9$ F. Lo que nos ayuda a justificar plenamente dos cosas: la primera es que los datos obtenidos corresponden a los de la pintura (capacitancia del orden de $1e-9$ F) y la segunda es que existe una ligera tendencia a la absorción del agua y al paso de la carga eléctrica dQ / dV .

b) Probeta perforada.

Se observa de la gráfica de la figura 39 que la capacitancia del recubrimiento epóxico varía en el rango comprendido de $1.9e-6$ F a $3.9e-6$ F para los primeros 20 días, después cae hasta un valor de $0.012e-6$ F. Con estos valores de capacitancia se puede decir que el fenómeno que se observa es una combinación faradáica y no faradáica (doble capa y pintura) junto con compactación del óxido en un sistema estático (20).

III.2.- Recubrimiento fenólico.(Phenoline)

a) Probeta intacta.

Se observa de la gráfica de la figura 38 que la capacitancia calculada para el recubrimiento fenólico comienza en un valor pequeño de $0.38e-9$ F, aumentando en los siguientes días hasta un valor de $22.17e-9$ F en el día 65 (mayor dQ/dV) lo cual es bien correlacionado por el mayor grado de delaminación, con respecto al de la probeta intacta con recubrimiento epóxico, calculado por R2.

Cabe aclarar que para este caso también estos resultados son los de una pintura (capacitancia del orden de $Xe-9$ F).

b) Probeta perforada.

Se observa de la gráfica de la figura 39 que la capacitancia del recubrimiento fenólico decrece de un valor inicial de $8.9e-6$ F hasta $0.00768e-6$ F para los 65 días de medida. Este es el mismo fenómeno observado para la probeta perforada recubierta con epóxico.

De esta discusión de resultados se puede concluir dos importantes puntos: (1) para el periodo de tiempo estudiado que fue de 65 días, el recubrimiento epóxico mostró la menor delaminación con menos de 0.01%, siendo la del fenólico de 0.025%. A pesar de que ambos valores son bajos, el recubrimiento epóxico evidencia un mejor desempeño y (2) el valor de capacitancia obtenido a partir de

$C_c = \frac{1}{(2 \times \pi \times f \times Z'')}$ es adecuado para este tipo de sistemas ya que concuerda

bien con los resultados obtenidos al utilizar el método de R1 y R2 para el análisis de los datos experimentales de Impedancia. El fenólico presenta una mayor capacitancia y con tendencia a aumentar, lo que indica mayor flujo de carga a través del sistema de pintura (dQ / dV) y por lo tanto, un incremento en el proceso de deterioro del recubrimiento.

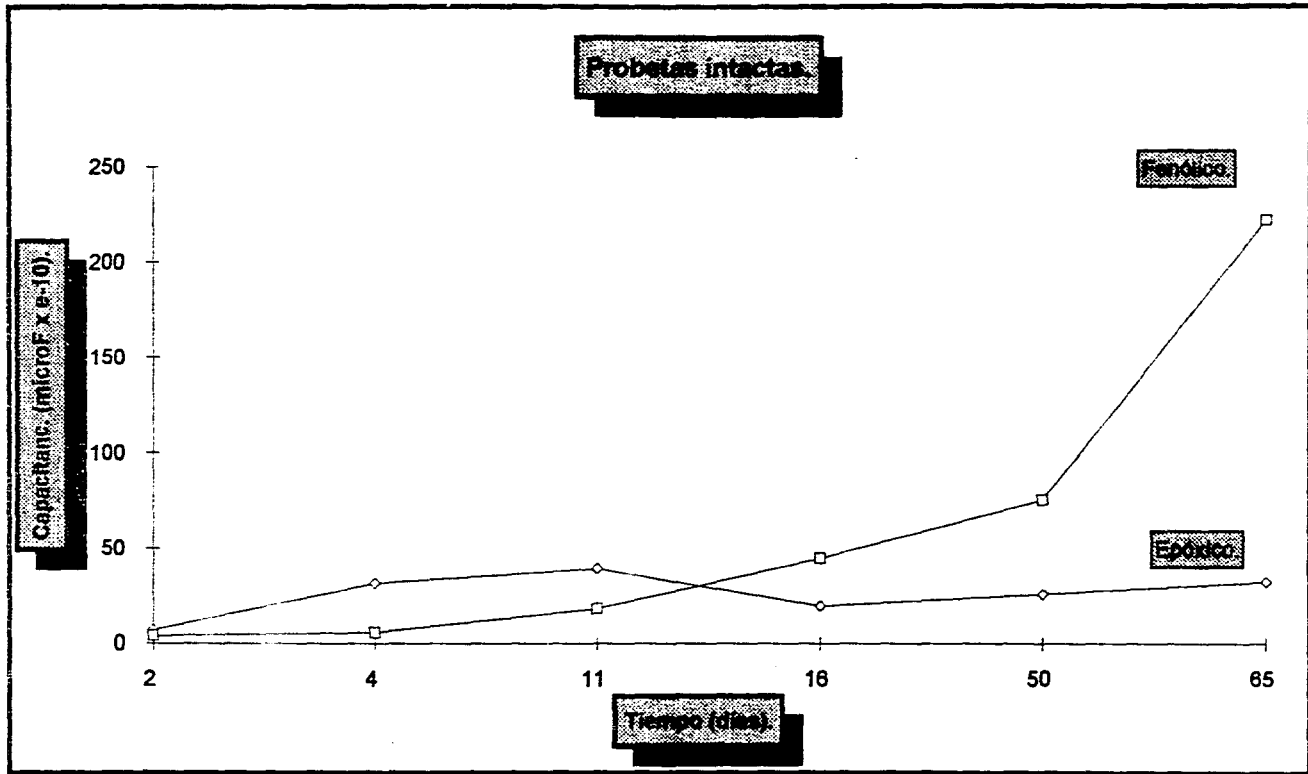


Figura 38. Capacitancia a altas frecuencias en probetas intactas.

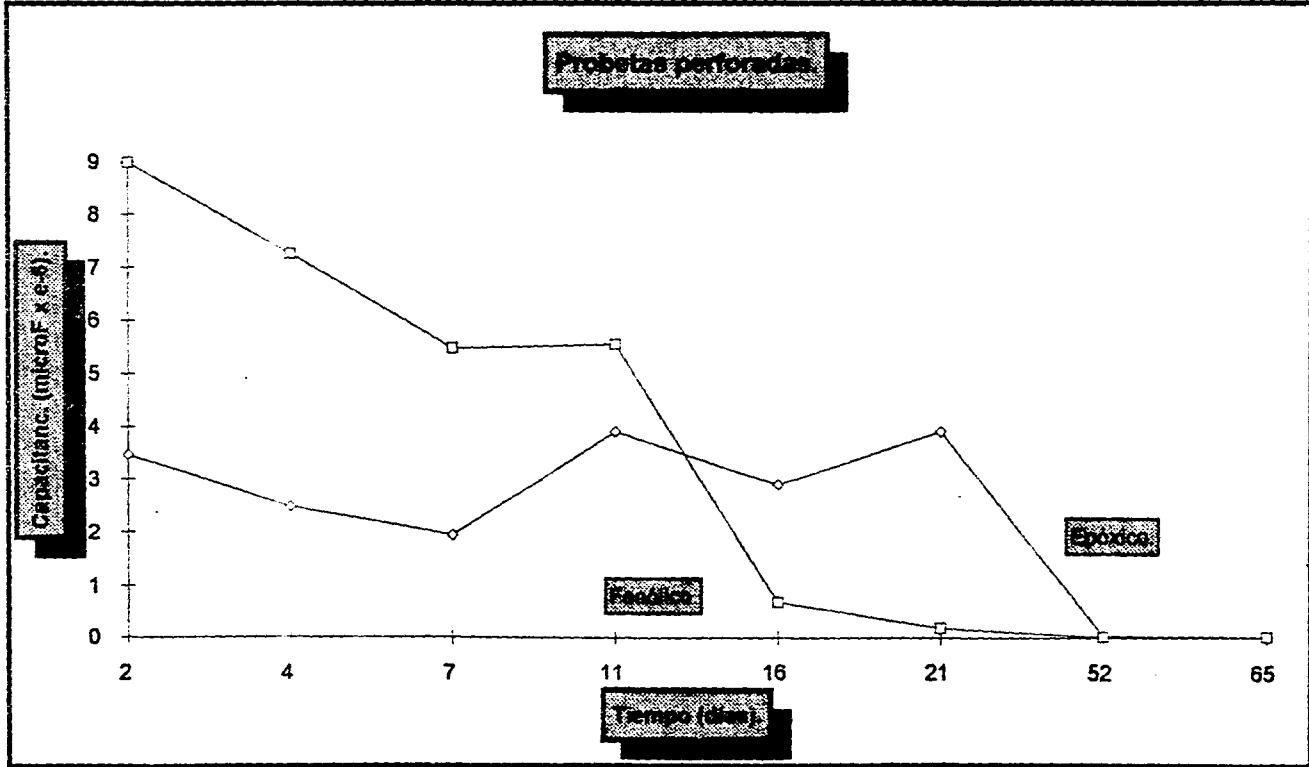


Figura 39. Capacitancia a altas frecuencias en probetas perforadas.

VI.- CONCLUSIONES.

VI.- Conclusiones.

De los resultados obtenidos puede concluirse:

1.- Respecto a dos de las técnicas de análisis empleadas en la evaluación de estos recubrimientos orgánicos, -método de punto de ruptura y relación de impedancia a alta y baja frecuencia- se encontró que ésta última es una herramienta práctica y rápida, mientras que la técnica del punto de ruptura resultó no ser útil debido a la pobre definición de los diagramas de Bode obtenidos, quizá porque la resistencia de referencia empleada debe ser mayor para estos sistemas.

2.- El método de relación de impedancia a alta y baja frecuencia es una técnica práctica porque permite evaluar cuantitativamente (de manera gráfica) el daño de este tipo de recubrimientos de alta construcción. Es importante mencionar que R2, que detecta daños iniciales en la naturaleza protectora del recubrimiento orgánico, es bastante útil.

3.- Para el periodo de tiempo estudiado que fue de 65 días, el recubrimiento epóxico mostró la menor delaminación con menos de 0.01%, siendo la del fenólico de 0.025%. A pesar de que ambos valores son bajos, el recubrimiento epóxico evidencia un mejor desempeño.

4.- Por último, el valor de capacitancia obtenido apartir de $C_c = \frac{1}{(2 \times \pi \times f \times Z'')}$ es adecuado para este tipo de sistemas ya que concuerda bien con los resultados obtenidos al utilizar el método de R1 y R2 para el análisis de los datos experimentales de Impedancia. El fenólico presenta una mayor capacitancia y con tendencia a aumentar, lo que indica mayor flujo de carga a través del sistema de pintura (dQ/dV) y por lo tanto, un incremento en el proceso de deterioro del recubrimiento.

VII.- BIBLIOGRAFÍA.

VII.- Bibliografía.

- 1.- Hernández Muñoz, " Abastecimiento y Distribución de Agua ". Editorial Paraninfo S.A., primera edición, España, 1987.
- 2.- Secretaría de Desarrollo Social, "Diario Oficial. NOM 127-SSAI-1994, salud ambiental, agua para uso y consumo humano", segunda edición, lunes 15 de agosto de 1994.
- 3.- C. M. Montoya Navarrete, " Propuesta de un Manual para la Prevención de la Corrosión en Tuberías de Agua Potable ". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1993
- 4.- L. Vera Monroy, " Protección Catódica y Recubrimientos Anticorrosivos ". Libro V 3.5.1, Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana e Industrial, México, D.F., 1994.
- 5.- X. Román Zúñiga, " Determinación de la Agresividad del Agua Potable por Métodos Electroquímicos ". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1992.
- 6.- J. Ávila y J. Genescá, " Más Allá de la Herrumbre ". Colec. La Ciencia desde México, primera edición, No.1, FCE, México, D.F., 1986.
- 7.- M. G. Fontana y N. D. Greene, " Corrosion Engineering ". Editorial MacGraw Hill, segunda edición, New York, 1978.
- 8.- G. C. Campo Garrido, " Inhibidores de Corrosión ". Agrupación Mexicana de Ingenieros en Corrosión, Control 5, S.A. de C.V. México, D.F, 1993.
- 9.- Charles G. Munger, " Corrosion Prevention by Protective Coatings ". Ed. NACE. Segunda edición. Houston, Texas, 1986.

- 10.- A. Pérez Millán, "Recubrimientos. Barrera Física para Controlar la Corrosión". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 1989.
- 11.- Edward Arnold, "Outlines of Paint Technology". Editorial W.M. Morgans, tercera edición, New York, 1990.
- 12.- H. Leidheiser, Jr." Corrosion of Painted Metals ". Corrosion, 38, 7, 374-382, (1992).
- 13.- Steel Structures Painting Council, " Good Painting Practice ". Volumen 1, Ed.SSPC, segunda edición, Pittsburgh, 1982.
- 14.- K. Hlandky, L. M. Callow y J.L. Dawson, " Corrosion Rates From Impedance Measurements: An Introduction ". Br. Corrosion J., 1, 15, 20-25, (1980).
- 15.- Fco. Rodríguez Gómez, " Evaluación del Proceso de Corrosión en Acero Galvanizado Pintado ". Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, 1990.
- 16.- F. Mansfeld and C.H. Tsai., " Determination of Coating Deterioration with EIS. I. Basic Relationships ". Corrosion, Vol.47, No.12, pag. 958-963, Diciembre 1991.
- 17.- F. Mansfeld and C.H. Tsai., " Determination of Coating Deterioration with EIS. Part II. Development of a Method for Field Testing of Protective Coatings ". Corrosion (NACE), 49, 9, 726-737, 1993.
- 18.- S. Haruyama, M. Asari y T. Tsuru " Impedance Characteristics During Degradation of Coated Steel ", en Proceedings of the Symposium on Corrosion Protection B organic coatings. Editores Martin W. Kendy y Henry Leidheiser, Jr. Ed. The Electrochemical Society, Vol 87-2, Pennington N., 1987.
- 19.- F. Deflorian, L. Fedrizzi, P. Bonora, " Determination of the Reactive Area of Organic Coated Metals: Physical Meaning and Limits of the Break-Point Method ". Electrochimica Acta, 38, 12, 1609-1613,(1993).

20.- S. Feliu, J. C. Galván y M. Morcillo, " The Charge Transfer Reaction in Nyquist Diagrams of Painted Steel ". Corrosion Science, 10, 30, 989-998, (1990).

21.- Boukamp (software). Versión 4.51, Abril 1993. AC-Immittance Analysis System, creado por Bernard A. Boukamp miembro de la Universidad de tecnología de Twente (Copyright: B.A. Boukamp/ UT' 85-93).

Recomendaciones.

- 1.- Los diagramas de Impedancia Electroquímica podrían definirse mejor si se emplea un valor de resistencia de referencia mucho mayor (el equipo actual de Impedancia Electroquímica, en el Laboratorio de Corrosión, no permite trabajar con $M\Omega$).
- 2.- Las incisiones deben ser realizadas con mayor precisión para conocer las características de la pieza expuesta.
- 3.- Algunos resultados a altas frecuencias para la probeta con daños menores, muestran comportamiento inductivo lo cual es una anomalía con respecto a los datos esperados. Tal vez las transformadas de K-K serían una alternativa para validar estos resultados en los diagramas de Impedancia con mejor definición.
- 4.- Se recomienda utilizar técnicas electroquímicas en ductos recubiertos interiormente bajo condiciones hidrodinámicas (flujo de agua potable).