



146
Res.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**INFLUENCIA DE LA PREPARACION DE LA
SUPERFICIE EN EL COMPORTAMIENTO DE UN
RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO MEDIANTE
IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
ELIZABETH VARGAS AGUILAR



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 según el tema:

PRESIDENTE: Prof. Miguel Saloma Terrazas

VOCAL: Prof. Silvia Lilia Tejada Castañeda

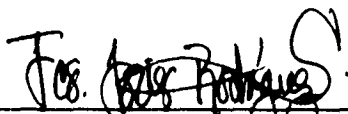
SECRETARIO: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez

1er. SUPLENTE: Prof. Aurora de los Angeles Ramos Mejía

2do. SUPLENTE: Prof. Carlos Rodríguez Rivera

Sitio donde desarrolló el tema:

Facultad de Química, Departamento de Metalurgia, Laboratorio de Corrosión,
Edificio "D", Ciudad Universitaria.



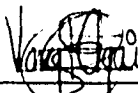
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Asesor



I.Q.M. Jorge Antonio González Sánchez

Supervisor Técnico



Elizabeth Vargas Aguilar

Sustentante

Antes que nada agradezco a Dios por haberme brindados tantos beneficios, entre ellos la oportunidad de estudiar.

Dedico esta tesis:

- A mis padres Juan Vargas Apango y Eva Aguilar Lobato por su infinito apoyo, por su amor y la dedicación que siempre me han brindado, por guiar mi camino y enseñarme a trazar uno, porque nunca me han dejado caer y siempre me han alentado a seguir, por ayudarme a realizar mis sueños, por brindarme tanta felicidad y, por enseñarme que día a día se debe sembrar una semilla para poder cultivar un fruto el día de mañana.
- A mis hermanos Juan Carlos y Osvaldo Vargas Aguilar por todos los momentos hermosos de la vida que hemos compartido, porque también son partícipes de la consumación de mis sueños y propulsores de mi felicidad.
- Mi novio Antonio Arcos Carmona, por llenar cada instante de mi vida de amor y felicidad, por todo su apoyo y comprensión, porque... sencillamente mi vida sin él no sería tan bonita.
- Todos mis tíos, pero en especial a quien fue y sigue siendo como una segunda madre, mi tía Delia Aguilar, porque cuando lo necesite no sólo casa y comida me dió... su corazón completo me entregó, A mi tío Carlos por su apoyo en todo momento.
- A todos mis primos y sobrinos, aunque sin lugar a duda los momentos más bonitos de mi niñez y adolescencia los compartí con mis primos Saúl, Cynthia, Judith, Manolo, Omar y Moisés M.
- A mi primo Francisco Vargas Tamayo, porque con cariño me guió y abrió las puertas hacia una nueva vida, con muchas oportunidades de superación personal.
- A mi abuelita María de los Angeles Lobato.
- A mis amigos Leticia Flores y Eduardo Muñoz, porque a pesar de la distancia que nos separó desde la preparatoria, la amistad que surgió en el kinder y la primaria respectivamente, nunca terminó y por el contrario siempre incrementó.
- A Enrique Ceballos porque desde el primer momento en que nos conocimos me brindó su valiosa amistad y por su gran apoyo la realización de este trabajo.

- A mis amigos Pedro Deleagarreta, Sergio Cárdenas, Adriana Terrón, Carlos Tellez, Gonzalo Saloma, Eduardo Muñoz M, Guido Albo, Alejandro Muzquiz, Jorge González Camarena, Jorge Loyo, Daniel Tellez, José Carlos Chew, Eric Castro, Grisel, Angélica Rodríguez, Ivette Gómez, Lourdes Ballinas, Mauricio Pérez Rubí, Pablo Genina, Rubén Juárez, Verónica Galindo, Rafael Batres, Alejandro Guzmán, Genny Rojano, Hugo y Eric.
- Al Dr. Francisco Rodríguez , porque para la elaboración de este trabajo me brindó un apoyo de único como director de tesis, además de su valiosa amistad.
- A mis compañeros de trabajo, Manuel Maestro. Arcelia Calleja, Lorenzo Alvarez, Mónica Juárez, Maribel Concha, Humberto Muñoz, José Antonio García, Marco Fuentes, Armando Torres y Marcelo Herrera.
- A mi amigo M.C. Alejandro Anaya por todo lo que me brindó a lo largo de la carrera y principalmente por su amistad.
- A mi amiga Q.F.B. Aida Romo Medrano, por todo su apoyo , cariño y amistad.

ÍNDICE

Introducción	7
Capítulo 1	Objetivos	11
Capítulo 2.	Fundamentos Teóricos	13
	2.1 Definición de Corrosión	14
	2.2 Elementos que participan en la Corrosión	15
	2.3 Mecanismos de Corrosión más Conocidos	16
	2.4 Corrosión en los Metales	19
	2.5 Corrosión Atmosférica	21
	2.6 Clasificación de los Métodos para Prevenir la Corrosión	28
	2.7 Recubrimientos	31
	2.8 Resinas Alquídicas	35
	2.9 Propiedades Básicas de los Recubrimientos	36
	2.10 Preparación de Superficie	41
	2.11 Ampollamiento	49
	2.12 Impedancia Electroquímica	54
	2.13 Circuitos Equivalentes	55
	2.14 Diagramas de Nyquist y Bode	57
	2.15 Técnicas de Análisis de Resultados	59

Capítulo 3.	Técnica Experimental.....	64
	3.1 Sustrato.....	65
	3.2 Preparación de Superficie.....	66
	3.3 Preparación de la Solución Contaminante de FeSO₄.....	67
	3.4 Especificaciones de Producto.....	68
	3.5 Equipo para la Aplicación.....	69
	3.6 Preparación del Electrólito	69
	3.7 Equipo para el Desarrollo Experimental.....	70
	3.8 Resumen.....	72
Capítulo 4.	Resultados y Análisis de Resultados.....	74
	4.1 Resultados.....	75
	4.2 Discusión de Resultados.....	98
Capítulo 5.	Conclusiones.....	104
Bibliografía.	107

INTRODUCCIÓN

El medio ambiente tan agresivo creado por los procesos tanto de transformación como químicos, que son utilizados por el hombre para la manufactura de bienes, hace que los metales utilizados en casi todo lo que existe a nuestro alrededor, encuentren una ruta más fácil para llegar a su estado de menor energía, por lo tanto más estable, es decir, en forma de sulfatos, óxidos, etc. Para esto el hombre en su afán de encontrar solución al problema antes mencionado emplea diferentes métodos para proteger su inversión. Uno de ellos es el utilizar recubrimientos anticorrosivos orgánicos; estos recubrimientos van desde los alquidáticos hasta los últimos que han salido al mercado como son los de altos sólidos y epóxicos entre otros.

Sin embargo, el desempeño de los recubrimientos es muy variado dependiendo de varios factores tales como: tipo de recubrimiento, preparación de superficie, aplicación y el medio ambiente. Cada uno tiene su importancia, siendo el último el que en ocasiones no puede ser controlado por el hombre.

En este caso el estudio se enfoca a tener como variable la preparación de superficie, utilizando un recubrimiento alquidático en conjunto con una metodología que permite distinguir las partes que conforman el sistema, observar el comportamiento completo del sistema y sobre todo tener datos no solo visuales que den la pauta para evaluar el desempeño del recubrimiento, es decir, tener correlación (es) teórica (s) que permitan interpretar de manera objetiva los datos obtenidos. Una de las técnicas que tiene las características antes mencionadas es la impedancia electroquímica.

Los datos obtenidos se analizan a través de las siguientes metodologías:

1) Visual

Ampollamiento. Este se evalúa periódicamente de acuerdo a la norma ASTM D-714.

2) R_1 y R_2

Este método propuesto por Mansfeld establece las relaciones de $R_1 = \log(Z_{100}/Z_{10000})$ y $R_2 = \log(Z_1/Z_{100})$ las cuales a través de una correlación que reporta la literatura²⁰, permite conocer el porcentaje delaminado del recubrimiento con respecto al tiempo.

3) Frecuencia del punto de ruptura "Break point frequency"

Este método está condicionado al tamaño de poro que existe en el recubrimiento dañado. Es decir, al igual que R_1 y R_2 también reporta el área delaminada por la relación $f_{45} = k \cdot (\text{área delaminada}/\text{área total})$.

4) Capacitancia a altas frecuencias

Esta metodología es muy útil ya que permite conocer la permeabilidad del recubrimiento y, en conjunto con los otros métodos de análisis de resultados y la variable sujeta a estudio, los factores que afectan esta permeabilidad.

De los datos obtenidos podemos decir que la preparación de superficie es una de las variables más importantes para el desempeño del recubrimiento y optimizando esta variable podemos disminuir las pérdidas económicas ocasionadas por la corrosión.

La información que se puede obtener con los métodos de análisis de resultados es:

- R_1 y R_2 permite determinar de manera cuantitativa el porcentaje de delaminación promovido por el contaminante en la intercara metal-pintura.

- La técnica f_{45} al parecer reporta el área de poro en vez del área reactiva.
- La capacitancia a altas frecuencias es una herramienta útil para determinar la absorción de electrólito por la película de pintura.
- Se observó ampollamiento de tipo endosmótico promovido por el FeSO_4 en la intercara a partir de la evaluación visual.
- Los métodos de análisis tanto visuales como electroquímicos son complementarios, por lo que se recomienda una evaluación visual, la determinación de la capacitancia a altas frecuencias y la determinación de f_{45} o R_1 - R_2 .

1.-OBJETIVOS

..

1. - Conocer el efecto de la preparación de superficie en el desempeño de un recubrimiento orgánico.

2. -Evaluar el desempeño de un recubrimiento desde el punto de vista electroquímico y de observación visual.

3. -Evaluar la información obtenida con la técnica de impedancia electroquímica utilizando los siguientes métodos de análisis para determinar el desempeño del sistema metal-pintura.

Relaciones de impedancia a distintas frecuencias R_1 y R_2 .

Frecuencia del punto de ruptura f_{45}

Capacitancia determinada a altas frecuencias.

- 4.- Determinar los daños promovidos en la intercara metal-pintura, debido a la presencia de contaminantes hidrosolubles (sulfatos).

2.-FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El estudio de la corrosión lleva varias décadas dentro de las cuales han existido diversas tendencias. La década de los años 50 fue marcada enfáticamente por las curvas de polarización y sus aplicaciones en los nuevos materiales en el campo de la energía nuclear. Los años 60 hicieron énfasis en la corrosión por tensión y esfuerzo "stress corrosion cracking and mechanic of metal fracture". Los años 70 hacen énfasis en la corrosión que se presenta en los diferentes ambientes, sin embargo, los indicadores de la principal investigación acerca de la corrosión se reportan durante los años 80, quizás porque las grandes pérdidas económicas empezaron a pesar sobre todos nosotros.

2.1 Definición de corrosión:

Existen muchas formas de definir a la corrosión, aunque todas tiene algo en común, el fenómeno de la destrucción. Dos de las definiciones que explican a la corrosión son.⁽⁵⁾

Destrucción del material por reacciones químicas y/o electroquímicas con su medio ambiente.

Inverso de la metalurgia extractiva

La primera definición se explica por si misma sin embargo, la segunda definición no es muy clara, pero es la que describe mejor al fenómeno ¿Porque? Porque los metales comunes son inestables, es decir, químicamente activos debido a que cuando son extraídos, se emplea mucha energía que ocasiona que el metal tenderá a buscar su estado de menor energía, por lo tanto mas estable y para lograrlo se combinan en general con oxígeno para formar óxidos.

2.2 Elementos que participan en la corrosión.

La corrosión en los metales es un fenómeno que para poderse llevar a cabo requiere de cuatro elementos ⁽⁵⁾.

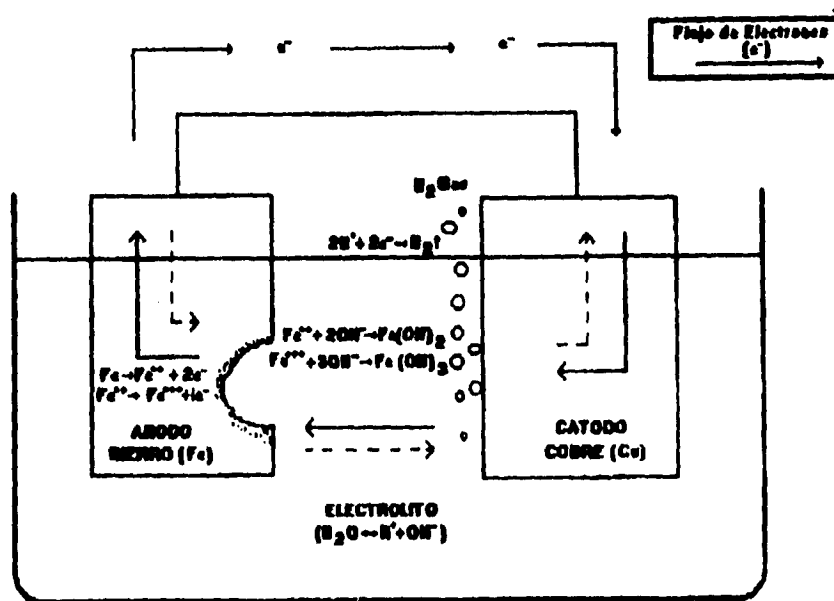


FIG.2.1 Elementos de una celda de corrosión

El primer elemento es el ánodo, que es el área donde el metal se disuelve y se lleva 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 electrólito es la solución que une tanto al cátodo como al ánodo para permitir 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 los electrones.

Este sistema que explica la naturaleza de la corrosión es llamado célula de corrosión.

La corrosión se presenta de diversas formas, su mecanismo comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas que en él se involucran.

2.3 Mecanismos de corrosión más conocidos son:

2.3.1 Naturaleza del medio corrosivo

Medios secos (altas temperaturas): dentro de esta clasificación encuentra cualquier oxidante estable a altas temperaturas, como el oxígeno.

Medios húmedos o electrolíticos La corrosión de metales también puede presentarse en agua limpia, agua de mar, soluciones salinas, alcalinas o básicas. En la mayoría de estos casos la corrosión solo ocurre cuando estas contienen oxígeno disuelto. Las soluciones acuosas rápidamente disuelven el oxígeno del aire, siendo este la fuente de oxígeno requerida en los procesos corrosivos.

2.3.2 Apariencia del metal corroído

Esta clasificación es la más usada en la literatura técnica, la cual se basa en la inspección visual del espécimen, equipo, sistema corroído, encontrando dos tipos fundamentales de corrosión, la uniforme y la localizada⁽⁴⁾

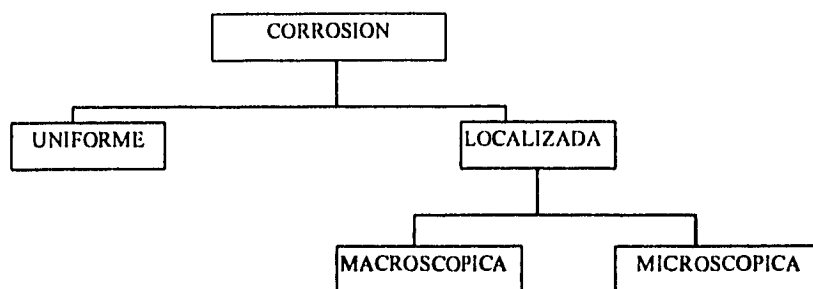


FIG 2.2 Tipos de corrosión

2.3.2.1 Macroscópica ⁽⁶⁾

Puede ser:

Corrosión galvánica: Esta presenta reacciones similares a las que ocurren en una batería eléctrica, en la cual la corriente eléctrica se genera por la inmersión de dos metales de distinta naturaleza (electrodos) en una solución química y conectados entre ellos con un alambre conductor externo, para conducir la corriente eléctrica. En la celda galvánica la corrosión tiene lugar sobre la superficie del electrodo, en donde se generan los electrones (ánodo), y la solución conductora es el electrólito. El electrodo al cual fluyen los electrones es el cátodo. tal como se muestra en el diagrama.⁽⁵⁾

El ánodo, del hierro, a la izquierda de la celda (fig. 2.1) se está corroyendo. Algunos átomos de hierro liberan electrones, los cuales viajan a través de la trayectoria eléctrica y entran al cátodo. Esta pérdida de electrones cambia los átomos de hierro elemental (Fe) a ion ferroso (Fe^{++}) y luego a ion férrico (Fe^{+++}), dejando a ambos con una fuerte carga positiva. Algunas de las moléculas del electrólito, en este caso de agua son separadas en forma de iones hidrógeno H^+ y iones oxhidrilo OH^+ . Los iones cargados positivamente son atraídos por los iones

OH^- , la atracción origina que los átomos de hierro abandonen el ánodo y encuentren al electrólito. Los productos de estas reacciones se depositan sobre la superficie corroída o cerca de ella. Al cátodo llegan los electrones los cuales son atraídos hacia los iones H^+ , la atracción ocasiona que los electrones abandonen el cátodo y se combinen con los iones H^+ , formando gas H_2 .

Las reacciones químicas que se presentan varían dependiendo de los electrodos que se ocupen así como del electrólito, Si existe oxígeno disuelto este se adicionará al agua en la celda de corrosión antes descrita y entonces la reacción en el cátodo combinará oxígeno, agua y electrones para producir iones oxhidrilo OH^- , en lugar de gas H_2 . El oxígeno puede reaccionar con la capa superficial del hidrógeno removiéndolo actuando así como un agente depolarizador. la capa de hidrógeno se comporta como una resistencia, su remoción acelera la reacción catódica y consecuentemente la actividad corrosiva. No importa que los materiales involucrados cambien, siempre será el ánodo el que se corroa y enviará los electrones a través de la trayectoria eléctrica, y siempre será el cátodo el electrodo donde se lleve a cabo la reacción de reducción.

Corrosión por erosión. Se presenta cuando el flujo del medio corrosivo es grande y se ve incrementada cuando sufre alguna reducción o cambio de dirección de flujo. Es difícil distinguir entre la corrosión y el desgaste mecánico, ya que dentro del flujo podemos encontrar sólidos presentes.

Corrosión por picadura. Se atribuye a factores como: cambio de pH, agotamiento del inhibidor y generalmente se presenta en regiones donde existen uniones físicas de dos materiales.

Corrosión por exfoliación. Es una corrosión subsuperficial que progresa por debajo de la superficie metálica limpia y se presenta en forma laminar.

Corrosión por ataque selectivo. Este tipo se presenta principalmente en aleaciones y ocurre cuando uno de los elementos (el más activo) es removido o disuelto.

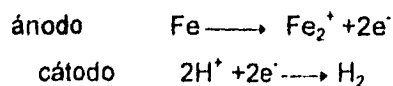
2.3.2.2 Microscópica.

Intergranular. Se presenta debido a que los materiales metálicos sometido a ciertos medios corrosivos se ven atacados selectivamente en los límites del grano. A simple vista la apariencia es rugosa.⁽⁸⁾

Bajo tensión⁽⁵⁾. El estado de esfuerzos mecánicos y la corrosión pueden combinarse para dañar los metales y sus aleaciones, como es el caso de la corrosión por tensión o fatiga. Los esfuerzos por tensión, los esfuerzos cíclicos o vibraciones de alta frecuencia, actuando independientemente pueden causar daños en el material. Las variable importantes son la temperatura, la estructura metalográfica, los esfuerzos mecánicos.

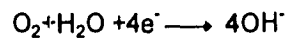
2.4 Corrosión en los metales

Existen diferentes tipos de acero y se corroen a diferentes velocidades dependiendo de su composición o de fuerzas mecánicas sobre el metal. Su composición varla puntualmente lo que hace que ciertas zonas de la superficie sean relativamente anódicas y otras relativamente catódicas. Las fuerzas mecánicas pueden ser el factor para poder formar el par ánodo-cátodo. El acero puede adsorber una capa microscópica de agua del ambiente dentro de su superficie y si existe alguna sal soluble en la superficie todos los elementos de la celda electroquímica están presentes. Las reacciones electroquímicas iniciales en ausencia de O₂ serían



Si solo estas reacciones ocurrieran la corrosión comenzaría brevemente y pararía virtualmente excepto que el pH fuera bajo.

En el caso que existiera oxígeno presente, en el cátodo ocurriría la siguiente reacción:



En presencia de oxígeno, la reacción catódica dependería de la concentración de H^+ . De aquí podemos intuir que los factores que afectan la corrosión son:

2.4.1 Oxígeno

La corrosión del metal depende de la concentración de oxígeno, a bajas concentraciones la velocidad de corrosión se incrementa, y a altas concentraciones disminuye la velocidad de corrosión por el efecto de pasivación.

2.4.2 Sales solubles

Para que el fenómeno de la corrosión sea posible, necesitamos que se encuentren todos los elementos, así la velocidad de corrosión depende de la conductividad del agua. Las sales disueltas incrementan la conductividad del agua.

2.4.3 Efectos del pH. y la temperatura.

La velocidad de corrosión no depende del pH en un rango de 4-10; en esta región la corrosión inicial provoca una capa de hidróxido ferroso que se precipita cerca del ánodo, subsecuentemente la velocidad de la corrosión es controlada por la velocidad de difusión de oxígeno a través de la capa. Debajo, la superficie de

acero está en contacto con la solución alcalina cuyo pH es aproximadamente 10. Cuando el pH del ambiente alcanza un valor superior a 10, la velocidad de corrosión decrece por la pasivación.

La velocidad de corrosión se incrementa a altas temperaturas ya que las reacciones ocurren más rápido. Se puede decir que la solubilidad del oxígeno en agua disminuye al aumentar la temperatura, así en un sistema abierto donde el oxígeno puede escapar la velocidad de corrosión cambiará de un máximo de temperatura a una intermedia donde esta ya no influya significativamente.

2.5 Corrosión atmosférica:

Los metales se encuentran expuestos a la atmósfera más que a cualquier otro ambiente corrosivo. Es importante resaltar que la corrosión atmosférica es el problema de deterioro más viejo que se conoce, aún cuando a la fecha se está profundizando en el estudio de la corrosión⁽⁴⁾ por complejidad de las variables que determinan la cinética de las reacciones de corrosión y es esta la causa por la que varían las velocidades de corrosión de un lugar a otro, de una hora a otra y de una estación del año a otra.

Las atmósferas varían con respecto a la temperatura, la humedad y a los contaminantes. A medida que se aproxima a la costa, el aire se carga con cantidades de impurezas que aumenta el contenido de sales marinas en particular el cloruro de sodio. En las zonas industriales se encuentran cantidades apreciables de SO₂, el cual se convierte en ácido sulfúrico, y pequeñas cantidades de H₂S, NH₃, NO₂ y de varias sales suspendidas. Un metal que resiste una atmósfera determinada puede carecer de resistencia a otra y por esto los metales varían su funcionamiento de un lugar a otro.

La corrosión atmosférica puede clasificarse como sigue:⁽⁴⁾

- 1.- Oxidación seca: Esta se desarrolla en metales que tienen una energía libre negativa. En los metales que forman óxidos no porosos, las películas alcanzan rápidamente un espesor límite, debido a que la difusión iónica a través de la película de óxido es extremadamente lenta a temperatura ambiente y al alcanzar el espesor límite las películas son invisibles.
- 2.- Corrosión por películas húmedas visibles o invisibles: Se hace énfasis en la corrosión húmeda producida por una película delgada e invisible de una solución electrolítica que se forma sobre una superficie metálica y a la corrosión producida por depósitos visibles de rocío, lluvia, brisa marina, etc. Dentro de esta clasificación se puede mencionar el herrumbramiento del hierro y el acero, el herrumbramiento blanco del zinc y la formación de la patina sobre cobre y sus aleaciones.

Los productos de la corrosión pueden ser solubles o insolubles: si son insolubles generalmente reducen la velocidad de corrosión mediante aislamiento del sustrato con la atmósfera; pero también estimulan la corrosión ofreciendo poca protección física mientras retengan la humedad en contacto con la superficie metálica durante periodos de tiempo más largos.

Los productos de la corrosión solubles pueden acelerar la velocidad de corrosión de dos formas:

Aumentando la conductividad de la solución electrolítica y por lo tanto disminuir la resistencia interna de las celdas de corrosión.

Actuando higroscópicamente para formar soluciones.

De cualquier manera sea soluble o insoluble, protectores o no protectores, la atmósfera corrosiva soportada por el sustrato frecuentemente referida como micro-clima, está modificada por el macro-clima aportado por el sustrato desnudo. Por esta razón las velocidades de corrosión rara vez son constantes para periodos prolongados de exposición.

2.5.1 Composición de la atmósfera

Su composición es prácticamente constante, pero el contenido de vapor varía de acuerdo a la región climatológica, la estación del año entre otros factores. Sin embargo, únicamente el oxígeno, el dióxido de carbono y el vapor de agua necesitan ser considerados dentro del contexto de la corrosión atmosférica.

El vapor de agua es esencial para la formación de una celda electrolítica que da soporte a la reacción electroquímica. Su concentración se expresa en términos de humedad relativa (H_R) definida como el porcentaje de la presión de vapor de agua que contiene la atmósfera en relación con la que tendría si la atmósfera se saturara a la misma temperatura.

El oxígeno en la atmósfera disuelto en la solución electrolítica proporciona el reactivo despolarizador del cátodo en el proceso de la corrosión. Como la solución electrolítica está formada de películas delgadas o gotas, la difusión del oxígeno a través de la solución de la interfase de esta y el metal, es sumamente rápida. También el oxígeno puede oxidar a los productos de la corrosión solubles y algunos no solubles, los que llegan a formar barreras más o menos protectoras para la corrosión subsecuente.

2.5.2 Contaminantes atmosféricos

- Óxidos de azufre. Estos son estimuladores potentes de la corrosión atmosférica para el acero, pero particularmente para el zinc. La correlación entre el nivel de contaminación del SO_2 (el más frecuentemente encontrado) y las velocidades de corrosión determinadas, son los factores más importantes a considerar.
- El SO_2 de la atmósfera se obtiene de dos fuentes, una a partir de la oxidación aérea del H_2S producido naturalmente y la segunda del consumo de combustibles que contiene azufre

- **Ácido sulfhídrico.** Este se produce por la putrefacción de los compuestos orgánico sulfurosos, o por la reacción de la bacteria sulfato reductora en condiciones anaerobias.
- **Compuestos de nitrógeno.** El amoniaco se forma en la atmósfera durante las tormentas eléctricas, pero últimamente el aumento del ion amonio se le atribuye al exceso de uso de fertilizantes. Los compuestos de amonio pueden incrementar la humectabilidad de un metal.
- **Partículas salinas.** Comprende dos tipos principales, el sulfato de amonio que se forma en áreas fuertemente industrializadas, donde coexisten cantidades apreciables de amoniaco y trióxido de azufre SO_3 o ácido sulfúrico H_2SO_4 , en aerosol, y es fuerte estimulador de la corrosión, ya que es higroscópico y ácido. El segundo es una sal marina principalmente cloruro de sodio, cuya presencia se encuentra también en el agua de lluvia que registra cantidades apreciables de iones potasio, magnesio y calcio. Por otra parte, los cloruros se producen además, en áreas industriales, son generalmente higroscópicos y altamente agresivos para algunos materiales como el acero inoxidable.

Otras partículas aéreas

Se divide en dos grupos: las partículas inertes no absorbentes, generalmente de carácter silicoso, que pueden afectar a la corrosión mediante el favorecimiento del proceso de aereación diferencial en los puntos de contacto. El segundo grupo se refiere a las partículas absorbentes como el carbón y el hollín que son intrínsecamente inertes, pero que contienen superficies o infraestructuras que adsorben SO_2 , y mediante la coadsorción del vapor de agua que se condensa dentro de la estructura, catalizan la formación de una solución electrolítica ácida y corrosiva. La suciedad junto con el hollín ayudan a la formación de patina (sulfato

básico de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ sobre el cobre y aleaciones, mediante la retención de productos de corrosión solubles para convertirlos en sales básicas insolubles y protectoras.

otras variables atmosféricas

- **Precipitación de la humedad**

Además de la humectación por la brisa marina, la humedad puede depositarse sobre una superficie metálica por la lluvia o por la formación de rocío. Para una humedad ambiente conocida, puede calcularse el punto de rocío usando una relación de H_R y las tablas de vapor saturado de agua a varias temperaturas.

Puesto que la contaminación atmosférica, particularmente el SO_2 , tiende a concentrarse al nivel del terreno, el rocío puede considerarse más ácido que la lluvia, debido a que esta se forma en altitudes superiores. Además el rocío, a diferencia de la lluvia, puede humedecer completamente todas las áreas sombreadas. Las hojas metálicas delgadas siguen apagadamente los cambios de temperatura ambiente y es por esto que se presenta una probabilidad mayor de que sobre ellas se forme el rocío, no es así en las secciones masivas con una capacidad térmica mayor que les permite enfriarse lentamente.

La lluvia, además de mojar las superficies metálicas, puede ser benéfica en cuanto a la lixiviación de otras especies solubles y nocivas, lo cual puede producir un marcado descenso en la velocidad de la corrosión.

- **Condensación Química.** Esta ocurre cuando sobre la superficie metálica se encuentran presentes productos de corrosión solubles o contaminantes atmosféricos. Cuando la humedad excede a aquella que está en equilibrio con una solución saturada de las especies solubles inicialmente se forma una solución saturada hasta que se establece el equilibrio con la humedad del

ambiente. De los productos de la corrosión, obviamente los sulfatos, los cloruros y los carbonatos son los más importantes dentro de este contexto.

- Capas de agua adsorbidas

La absorción de las moléculas de agua sobre la superficie metálicas es una función de las fuerzas de Vander Waals. Se ha estimado que a 55% de H_R la película de humedad sobre hierro pulido es aproximadamente de 15 capas moleculares de grueso e incrementando a 90 capas justamente abajo del 100% de humedad relativa, tales películas son capaces de soportar el proceso electroquímico de la corrosión. A medida que la humedad se reduce abajo de 100% de H_R y las películas se hacen más delgadas, la polarización del proceso catódico y, particularmente el anódico, se efectúa más rápidamente y virtualmente cesa la corrosión abajo de 60% de H_R .

En la vida real, es muy común que los componentes solubles se encuentren contenidos dentro de una matriz de productos insolubles y la formación del electrólito puede ocurrir tanto por condensación capilar como por la de tipo químico aún dentro del mismo intervalo de humedad.

2.5.3 Función del SO_2 en la corrosión atmosférica

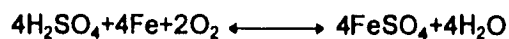
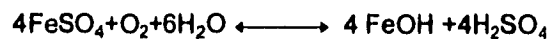
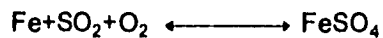
En las áreas industrializadas el dióxido de azufre desempeña una función muy importante en la corrosión atmosférica de los metales de tal manera que justifica una consideración detallada de su acción.

El SO_2 de la atmósfera es adsorbido selectivamente a excepción del aluminio, por todos los metales, así como por el acero herrumbrado, aún cuando sea aire seco y

a 0 °C. Bajo condiciones húmedas se forma ácido sulfúrico, ya que la oxidación de SO₂ a SO₃ se cataliza por los óxidos metálicos y por los metales.

Para los metales no ferrosos como el cobre, el plomo y el níquel el ataque por ácido sulfúrico es directo y produce sulfatos. En lo que se refiere al sulfato de plomo, su solubilidad es muy pequeña y ofrece muy buena protección. Los sulfatos de níquel y cobre son delicuescentes, pero si no son lixiviados, gradualmente se convierten en sulfatos básicos insolubles, por ejemplo la patina.

Se ha visto que en los metales no ferrosos, el SO₂ se consume en las reacciones de la corrosión, mientras que en el herrumbramiento del hierro y del acero, se piensa que el sulfato ferroso se hidroliza formando óxidos y regenerando al ácido sulfúrico. De esta manera el dióxido de azufre actúa como catalizador, y un ion SO₄²⁻ puede ser la causa de la disolución de más de 100 átomos de hierro, antes de que se elimine por lixiviación, debido al desprendimiento de la herrumbre o bien, a la formación de un sulfato básico. Las reacciones son las siguientes.



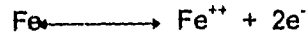
2.5.4 Electroquímica de la corrosión atmosférica

El proceso catódico en la corrosión atmosférica es la reducción del oxígeno

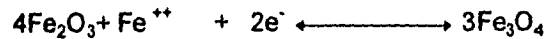


Esta reducción también desempeña una función muy importante en las atmósferas contaminadas, donde el pH del electrolito es más bajo.

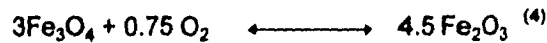
La reacción anódica en el herrumbramiento del hierro y el acero es:



La cual queda balanceada por la reducción catódica del óxido férrico a magnetita, bajo condiciones húmedas y cuando el exceso de oxígeno es limitado



A medida que la herrumbre se seca y permea por el oxígeno la magnetita es reoxidada con una ganancia neta de $0.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$



2.6 Clasificación de los métodos de protección contra la corrosión.

Como se explicó anteriormente se necesitan cuatro elementos para que se lleve a cabo la corrosión, el ánodo, el cátodo, el electrolito y un conductor externo, así que la eliminación de cualquiera de estos componentes evitará que se de la corrosión⁽⁴⁾

2.6.1 Uso de materiales puros y más resistentes a la corrosión.

Para proteger de la corrosión a un sistema, el primer paso es la selección del material, para ello debe tomarse en cuenta diferentes factores como el costo, la disponibilidad, resistencia física, fabricabilidad y resistencia a la corrosión

Tomando en cuenta todos estos factores es difícil elegir un material que cumpla con todas las características y cuando el material no es resistente a la corrosión es necesario aplicar otro método de protección⁽⁸⁾

Se sabe que el acero al carbón y el hierro son los materiales más usados en la construcción de plantas industriales, aunque en zonas donde se puedan generar situaciones drásticas se ocupan aleaciones de cobre, cromo, níquel molibdeno, o en estado natural como el aluminio, titanio, tantalio ⁽⁴⁾, los dos últimos solo se utilizan para lugares donde las condiciones son extremadamente severas pero como se dijo al principio los costos se ven fuertemente afectados.

2.6.2 Protección catódica

La protección catódica intenta abatir el potencial eléctrico existente entre el ánodo y el cátodo. Dentro de la celda electroquímica podemos encontrar dos zonas: la indeseable, la anódica, que es donde el material entra como solución en forma de iones y la zona deseable, la catódica, donde la corriente pasa del electrólito al metal y lo protege, es decir, el metal no se corroe. Lo ideal es mantener toda la estructura a proteger como un sólo cátodo a fin de alcanzar una protección completa. Esto se logra acoplando un metal más activo para formar un par galvánico, o bien mediante un sistema de corriente impresa que sea capaz de proporcionar la corriente necesaria para todas las áreas catódicas, y además ser suficiente para evitar que salga de las áreas anódicas aquella que sustenta la reacción de reducción en el cátodo. Por lo tanto para proteger una superficie de hierro se debe seleccionar un metal más activo que este colocado en la parte superior de la serie electromotriz. generalmente el zinc, el aluminio y el magnesio se emplean para este propósito, ya que cuando estos se conectan eléctricamente al acero, se forma una celda de corrosión en donde ellos debido a su mayor actividad se convierten en ánodos. corroyéndose preferencialmente mientras que el acero se vuelve catódico en toda su superficie permaneciendo intacto ⁽⁴⁾

Puede lograrse el mismo resultado mediante el suministro de corriente impresa a partir de una fuente externa. En tales sistemas se emplean generadores,

rectificadores o baterías como fuente de corriente directa y para prevenir la desintegración del ánodo generalmente se selecciona un material inerte.

Otra forma significativa de control electroquímico de la corrosión es la protección anódica, que consiste en pasivar al metal mediante la aplicación de corriente para hacerlo más anódico. esto sólo es aplicable a los metales y aleaciones que muestran un comportamiento pasivo.

2.6.3 Uso de inhibidores .

Los inhibidores son sustancias que reducen el daño cuando se encuentran presentes cantidades muy pequeñas de ellos dentro del agente corrosivo. Los inhibidores generalmente se clasifican en cuatro tipos: anódicos, catódicos, por adsorción y fase vapor; los primeros retardan la reacción anódica comúnmente son agentes oxidantes como cromatos, nitratos o sales férricas, que promueven la pasividad o bien filmógenos que favorecen la construcción de precipitados sobre el área anódica como son los alcálisis, fosfatos, silicatos, benzoatos, etc. A este tipo de inhibidores y en especial de oxidantes se les conoce como peligrosos debido a que necesitan proteger completamente las áreas anódicas a fin de que sean efectivos. Los catódicos retardan precisamente el proceso catódico y son de tres clases: a) removedores de oxígeno; como el sulfito de sodio y la hidrazina, b) retardadores de la evolución del hidrógeno: como son los iones de algunos metales como el arsénico, el antimonio, y el bismuto. (en algunos casos son nocivos si el metal es susceptible a la fragilidad o al ampollamiento producido por el hidrógeno, debido a que estos incrementan la transferencia de este gas dentro del metal) , por último, tenemos aquellos que forman películas insolubles sobre el cátodo reduciendo su área efectiva, por ejemplo la adición de bicarbonato de calcio dentro del sistema fierro-agua neutra o ligeramente alcalina, para formar carbonato de calcio insoluble.

Los inhibidores por adsorción por lo general son compuestos orgánicos que contienen grupos polares dentro de su molécula, lo que les permite adsorberse en superficies anódicas y catódicas.

Los inhibidores fase vapor son compuestos con altas presiones de vapor que los capacitan para espacirse sobre las superficies metálicas vecinas. Son similares en características a los inhibidores por adsorción y son empleados para evitar la corrosión en atmósferas naturales dentro de espacios cerrados.

Instalación de barreras inertes entre las superficies a proteger y los agentes corrosivos (recubrimientos orgánicos).

Esto se desarrollará en un inciso posterior debido a su importancia.

2.7 Recubrimientos.

Un recubrimiento anticorrosivo controla la corrosión actuando como una barrera que previene el contacto del medio ambiente corrosivo con la superficie a proteger, pero esto no es tan simple si se toma en cuenta los mecanismos de corrosión descritos anteriormente. Se debe comprender que un recubrimiento anticorrosivo debe reunir varios requisitos que dependerán del uso específico de el recubrimiento. ^(9.4)

2.7.1 Clasificación de los recubrimientos.

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

- I.- Orgánicos
 - Poliésteres
 - Alquidáticos
 - Vinílicos
 - Epóxicos
 - Fenólicos
 - Silicones
 - Acrílicos
 - Poliestirenos

- II.-Inorgánicos
 - Cromatos
 - Silicatos
 - Sulfatos
 - Ferrocianuros
 - Molibdatos

- III. Metálicos
 - Rociados por flama
 - Rociados por plasma
 - Arco eléctricos
 - Inmersión en metal
 - Fundido
 - Óxidos
 - Fosfatos

2.7.2 Recubrimientos orgánicos.

Los recubrimientos protectores orgánicos tal como los conocemos hoy son consecuencia de los recubrimientos decorativos, que datan desde el hombre primitivo, el cual utilizó clara de huevo como resina. Al paso del tiempo fueron los aceites los que fungían como vehículo para poder unir los colorantes para usos decorativos .

Cuando los recubrimientos comenzaron a ser usados como barreras protectoras, solo se usaban barnices y aceite crudo como resinas, pero tuvieron un uso muy limitado cuando se comenzaron a requerir recubrimientos de mayor calidad. En la actualidad podemos encontrar recubrimientos de alta calidad que pueden ser sometidos a condiciones químicas severas ya que conjugan propiedades de barrera ambiental, inhibición química y resistencia eléctrica ⁽¹¹⁾.

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: minio de plomo, cromatos, boratos, fosfatos, molibdatos y otros. También se emplea la protección catódica anteriormente mencionada, (zinc). En este punto no solo depende del espesor de la película, si no también de la penetración de agua o electrólitos a través del recubrimiento.

La composición de un recubrimiento orgánico está dada como sigue:

Vehículo formado por resina, solvente y aditivos al cual se le añade el pigmento.

2.7.2.1 El vehículo puede ser de dos tipos dependiendo de la resina :

- **Termofijo:** Este término describe la irreversibilidad en el cambio de una resina o vehículo cuando reacciona para formar un entrecruzamiento covalente y formar un material térmicamente estable, la reacción puede ser por calor o catálisis. Dentro de este tipo encontramos a las siguientes resinas: fenólicas, epóxicas, poliésteres insaturadas , resinas amínicas, neoprenos silicónes.

- Termoplástico: Curan por la evaporación de solvente en la resina, y es sensible al calor. Las siguientes resinas se encuentran dentro de esta categoría; acrílicas, poliestirenos, vinilos, nylon.

2.7.2.2 Los pigmentos

Las primeras propiedades que vienen a la mente cuando se piensa en pigmentos son el color y el tono, pero los pigmentos también abarcan la resistencia a la corrosión, la dureza y parte de la apariencia final de la superficie, así como también el reforzamiento de la película. Los pigmentos deben tener la característica de ser dispersables en el vehículo y no ser solubles en el o en los solventes usados.

Los pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los pigmentos orgánicos se utilizan para ampliar la gama de colores disponibles y por lo general son de mayor intensidad y más brillantes, sin embargo no proveen la opacidad (cubriente) que los inorgánicos.

Los pigmentos anticorrosivos tales como los fosfatos, cromatos, molibdatos y boratos reaccionan directamente con el sustrato metálico o indirectamente como componente del vehículo. Los pigmentos de zinc se consideran como pigmentos de sacrificio en un recubrimiento y su función se debe a que son más reactivos que el acero que protegen. En un ambiente corrosivo el sustrato es protegido catódicamente mediante la reacción de electrólisis en la que se sacrifica al zinc.

Los pigmentos usados como barrera, debido a su forma física ayudan a reducir la permeabilidad del recubrimiento hacia los agentes corrosivos. Los pigmentos que son considerados como de refuerzo de la película imparten mayor integridad y fortaleza al recubrimiento de la misma forma que la fibra de vidrio lo hace con el plástico.

2.7.2.3 Los aditivos

Son productos químicos de especialidad que nos ayudan a modificar o mejorar las características de el recubrimiento,tales como; viscosidad, sedimentación, color, nivelación, entre otras.

2.7.2.4 Solventes:

Sirven para abatir la viscosidad dentro de la pintura y para dar ciertas características deseadas. En general se utilizan mezclas de solventes ya que un solo solvente no puede proporcionar todas las características deseadas.Una característica muy importante de el solventes o la mezcla de solventes es que no debe ser muy agresivo, de tal forma que pueda atacar al sustrato y si este es un acabado o enlace, que no dañe a la capa anterior.

2.8 Resinas alquidálicas.

Fueron desarrolladas por Roy Kienle y son los "caballos de batalla " de la industria de los recubrimientos. Las alquidales son producto de la esterificación de un polialcohol con un poliácido el tipo de reacción es una policondensación.

Los alquidales se distinguen de otros poliésteres debido a que contiene ácidos grasos monobásicos, los ácidos grasos saturados, derivados de aceites como el aceite de coco son usados para fabricar alquidálicos usados como plastificantes o para ser usados en combinación con resinas amíricas. Estos alquidales reaccionan con el oxígeno para entrecruzarse a través de un mecanismo de oxidación. Los ácidos grasos no saturados derivados de aceites vegetales (aceite de soya , linaza) son usados para fabricar aceites de secado al aire, debido a que estos ácidos contienen dos o tres ligaduras, la película alquidial cura por la polimerización de los aceites no saturados con el oxígeno.

El proceso de polimerización involucra en parte el ataque de radicales libres sobre hidrógenos reactivos, la polimerización en cadena de los radicales libres y el entrecruzamiento por acción del oxígeno en forma análoga al del azufre en la vulcanización del hule.

Para la formación de resinas alquidáticas, los alcoholes más usados son el glicerol y el pentaeritritol, así como gran variedad de aceites vegetales como el tung, de ricino, etc.

Lo que hace el aceite es determinar el tipo de propiedades de curado de la resina y por lo tanto las propiedades físico-químicas del recubrimiento.

Los pesos moleculares de los alquidales van de 1000 a 5000, estos últimos son muy viscosos, por lo que requieren de solvente para abatir su viscosidad. Las propiedades de los alquidales pueden ser modificadas combinándolas con silicones, vinilos o uretanos.

2.9 Propiedades básicas de recubrimientos.

2.9.1 Resistencia al agua

La resistencia al agua es quizás la característica más importante de un recubrimiento, ya que estos generalmente están en contacto la humedad de una forma u otra. Pero la resistencia al agua es difícil obtenerla, así no existe un recubrimiento que pueda ser totalmente eficiente bajo todas las condiciones en agua. También se complica ya que existen diferentes tipos de agua tales como agua de mar, agua dulce, etc. El agua de mar, debido a su gran conductividad permite la rápida formación de áreas anódicas donde el metal se empieza a corroer. El agua con alto contenido de oxígeno también permite la rápida formación de áreas anódicas-catódicas que dan lugar a la corrosión.

La molécula de agua es sumamente pequeña y tiene la habilidad de penetrar a través de casi todos los componentes orgánicos. El vapor en general llega al equilibrio con las demás moléculas de agua que en general pasan a través del material orgánico para evaporarse fuera de la superficie. El agua puede afectar la permeabilidad de otras moléculas dependiendo de su tamaño; algunas son muy pequeñas y por lo tanto bastante permeables además de ayudar a la penetrabilidad del agua dentro de los componentes orgánicos o por otro lado. Por lo tanto debido a su gran capacidad de penetrabilidad el agua tiene mayor afecto sobre los componentes orgánicos, debido a que la gran mayoría de los recubrimientos son orgánicos, deben de tener la mayor resistencia, con la finalidad de mantener por más tiempo sus propiedades, ya que la penetración de agua u otros componentes como el amonio con el tiempo causan ampollamiento que es una de las primeras manifestaciones de que el recubrimiento ha empezado a fallar

La permeabilidad se da también por una pobre adherencia del recubrimiento dando así un espacio donde el agua se puede acumular.

2.9.2 Absorción de agua.

Esto se refiere a la cantidad de agua que se atrapa y se retiene entre los espacios moleculares de el recubrimiento. Una vez el recubrimiento se ha formado, el contenido de agua llega a un equilibrio con la del la atmósfera dándose un fenómeno de absorción-desorción aunque por sí mismo no es una condición crítica en términos de corrosión. Cabe mencionar que cada recubrimiento tiene su nivel de absorción, y si su adherencia al sustrato es fuerte el agua que se pueda absorber estará en un estado prácticamente inerte.

Permeabilidad de ciertos recubrimientos

Tipo de recubrimiento	Permeabilidad	Espesor de prueba	gr/100 in ² 24 hrs
Epóxico-poliamídico	0.16	8	0.17
Epóxico catalizado con amina	0.19	7.5	0.30
Vinil-acetato	0.31	5.5	0.83
Vinil-Acrílico	0.54	5	0.83
Alquidálico	2.4	5	3.7

Tabla 2.1 permeabilidad de recubrimientos orgánicos

2.9.3 Osmosis

Esta característica tiene mucho que ver con la vida del recubrimiento y puede definirse como el paso de agua a través de una membrana semipermeable desde la solución de menor concentración a la de mayor concentración. Puesto que todos los recubrimientos transmiten el vapor húmedo, en cierto grado, son semipermeables y como tales se les puede aplicar el principio de la ósmosis. Desde un punto de vista práctico si un recubrimiento se aplica sobre una superficie de acero sin limpiar y la superficie además contiene cloruros, sulfatos, o algunos otros iones, tan pronto como el vapor traspasa el recubrimiento, se forma una solución concentrada en la interfase del sustrato-recubrimiento donde se da el fenómeno de ampollamiento.

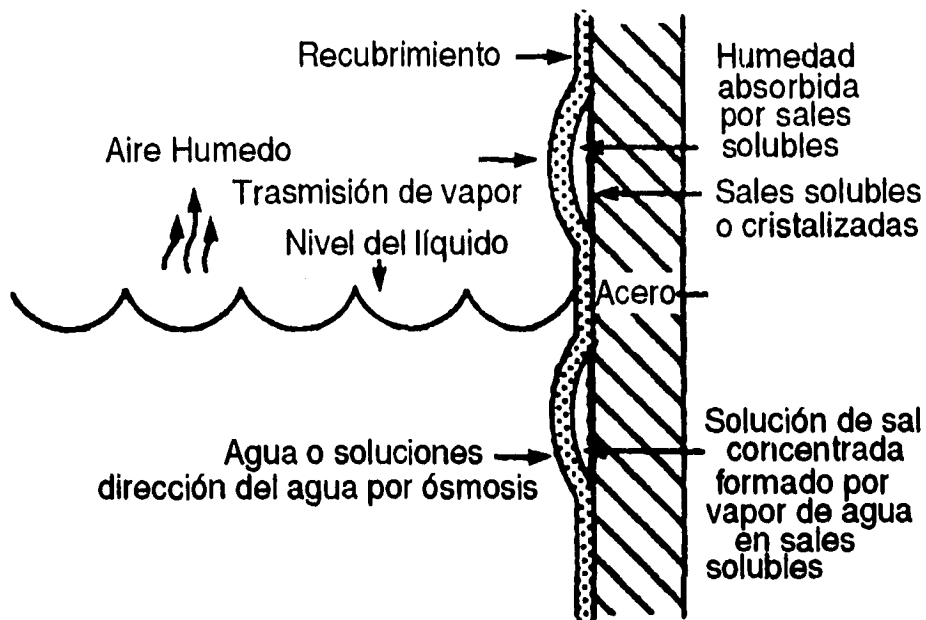


fig 2.3 ósmosis a través de un recubrimiento

2.9.4 Electroendósmosis.

Es otro fenómeno que produce la falla de un recubrimiento y puede definirse como el paso forzado del agua a través de una membrana, producido por un potencial eléctrico en la dirección de un polo con un signo de carga igual al de la membrana. La mayoría de los recubrimientos se encuentran cargados negativamente y las áreas metálicas que rodean a una pequeña rotura del recubrimiento son catódicas, es decir, que contienen un exceso de electrones. Siempre que se presente una rotura, es posible una descomposición rápida del recubrimiento debido al proceso de la electroendósmosis. Su principal indicador es el ampollamiento en forma de círculos es decir alrededor de una ampolla surgen otras formando círculos

2.9.5 Resistencia al paso de iones

Para que un recubrimiento sea efectivo no debe permitir el paso de los iones tales como cloruros, sulfuros, fosfatos entre otros para cumplir con esta propiedad los recubrimientos deben de ser de alto peso molecular, así como una estructura densa.

2.9.6 Adherencia.

Esta es una de las principales características que deben de cumplir los recubrimientos, ya que si esta propiedad es suficientemente fuerte permitirá que el recubrimiento mantenga su integridad por más tiempo.

La adherencia es creada por fuerzas físico-químicas las cuales interactúan en la interfase recubrimiento-sustrato. La literatura reporta que los grupos polares como los OH⁻ favorecen esta propiedad. Esta propiedad requiere que el recubrimiento se haya aplicado sobre una superficie perfectamente limpia

2.9.7 Flexibilidad

Los recubrimientos tienen por sí mismos un coeficiente de expansión y un factor muy importante para dar las características de flexibilidad

Los recubrimientos termoplásticos tienen más problemas en esta área que los recubrimientos termofijos.

Dependiendo de las necesidades se pueden requerir de otras características tales como; resistencia química, apariencia, aplicación, resistencia a altas temperaturas, etc.

2.10 Preparación de superficie:

El proceso de pintar una superficie con el fin de protegerla o decorarla no se inicia propiamente con la aplicación de la pintura, sino mediante una serie de operaciones destinadas a acondicionar y preparar la superficie, con el fin de recibir adecuadamente al sistema de pintura seleccionada, para formar una unidad que provea de los resultados esperados y, cualquier factor que afecte la habilidad del sustrato para recibir y retener el acabado, afectará decisivamente el desempeño del recubrimiento.⁽⁷⁾ Por lo cual y a pesar de que se le presta muy poca atención a la preparación de la superficie es uno de los aspectos más importantes, ya que representa el 90% del éxito de la aplicación y desempeño del sistema.

Existen pasos primordiales para lograr la adecuada superficie:

Corrección de las imperfecciones:

Esta parte consiste en eliminar condiciones que tiendan a producir corrosión rápidamente, tales como: bordes filosos, soldaduras discontinuas o rugosas, cabezas de remaches mal ajustados, huecos, picaduras, etc.

Limpieza de la superficie:

La limpieza comprende exclusivamente la eliminación de sustancias extrañas de la superficie del sustrato tales como escamas del mismo metal, grasas, sales residuales, óxido, debido a que impurezas en la superficie ocasionan que la adherencia al recubrimiento sea pobre y que traiga como consecuencia un fenómeno muy importante que a menudo pasa desapercibido la **presión**

osmótica que atrae la humedad a través de la película del recubrimiento lo que da como resultado la corrosión subpelicular.

2.10.1 Métodos de preparación de superficie:

Para la selección del tipo y grado de la preparación de la superficie se toman en cuenta varios factores tales como: límite de contaminantes permitidos, material sobre el cual va a ser aplicado el recubrimiento, tipo de ambiente al que va a ser expuesto.

Se pueden agrupar los métodos de preparación de superficie en dos tipos: preparación mecánica y preparación química.

2.10.2 Preparación mecánica:

El factor medular en este punto es evitar la formación de un perfil de anclaje demasiado profundo, ya que para cubrir la superficie se van a requerir primarios con alto poder de relleno, sin mencionar los costos que se incrementarán.

2.10.2.1 Limpieza manual de superficies de acuerdo al Steel Structures Painting Council SSPC-SP-2

Este procedimiento es el más antiguo que se ha empleado para preparar y limpiar superficies antes de recubrirse. La limpieza manual es un método aceptable de preparación de superficie, donde no se requiere un grado de limpieza exhaustivo, Este método esta recomendado para preparar superficies que al recubrirse van a quedar expuestas a condiciones normales de corrosión.

Este método es caro y sólo se recomienda para áreas pequeñas o de difícil acceso, donde algún otro método de limpieza no puede ser usado o el costo no justifica el transporte de equipo pesado.

osmótica que atrae la humedad a través de la película del recubrimiento lo que da como resultado la corrosión subpelicular.

2.10.1 Métodos de preparación de superficie:

Para la selección del tipo y grado de la preparación de la superficie se toman en cuenta varios factores tales como: límite de contaminantes permitidos, material sobre el cual va a ser aplicado el recubrimiento, tipo de ambiente al que va a ser expuesto.

Se pueden agrupar los métodos de preparación de superficie en dos tipos: preparación mecánica y preparación química.

2.10.2 Preparación mecánica:

El factor medular en este punto es evitar la formación de un perfil de anclaje demasiado profundo, ya que para cubrir la superficie se van a requerir primarios con alto poder de relleno, sin mencionar los costos que se incrementarán.

2.10.2.1 Limpieza manual de superficies de acuerdo al Steel Structures Painting Council SSPC-SP-2

Este procedimiento es el más antiguo que se ha empleado para preparar y limpiar superficies antes de recubrirse. La limpieza manual es un método aceptable de preparación de superficie, donde no se requiere un grado de limpieza exhaustivo, Este método esta recomendado para preparar superficies que al recubrirse van a quedar expuestas a condiciones normales de corrosión.

Este método es caro y sólo se recomienda para áreas pequeñas o de difícil acceso, donde algún otro método de limpieza no puede ser usado o el costo no justifica el transporte de equipo pesado.

Como regla general este método se emplea solamente cuando no se cuenta con equipo operado por fuerza mecánica o neumática.

Dentro de los métodos manuales empleados se tiene:

Cepillado con alambre

Lijado

Raspado

Picado

o utilizando herramientas de impacto como: martillos y/o picos entre otros.

2.10.2.2 Limpieza con herramientas eléctricas y neumáticas SSPC-SP-3

Aunque este método es muy similar al realizado con herramientas manuales , el perfil de resultados es mejor. La diferencia entre los métodos es que debido a que se utilizan herramientas mecánicas, se obtienen mejores resultados, mejores acabados y reducción de tiempo.

Este método se complementa en general con el método de limpieza manual, ya que cuando se efectúa la limpieza en los espacios de difícil acceso se utiliza comúnmente la manual.

2.10.2.3 Limpieza con flamas SSPC-SP-4

A pesar de las buenas perspectivas de este método, debido a que se pensaba sería más económico y práctico, no ha dado los resultados deseados.

Este método consiste en hacer pasar sobre las superficies, flamas oxiacetilénicas a alta velocidad.

Generalmente se usa flama de acetileno. Una vez aplicada la flama a la superficie, ésta debe limpiarse con cepillo de alambre para eliminar la escama floja y el óxido.

2.10.2.4 Limpieza con chorro abrasivo

Este es el mejor método para limpiar superficies por su eficacia para remover las escorias , pintura vieja , herrumbre y algún otro tipo de contaminantes ya que deja una superficie áspera que promueve el anclaje del recubrimiento hacia la superficie.

La limpieza por chorro abrasivo consiste en impulsar las partículas abrasivas por medio de aire comprimido o fuerza centrífuga contra una superficie, dichas partículas golpean a la superficie a muy alta velocidad, provocando efectos de picado, desconchado y desgaste por rozamiento, de lo cual se puede ver que remueve tanto los contaminantes como parte del sustrato .

Cabe señalar que para obtener una superficie satisfactoria existen varios factores que se deben tomar en cuenta tales como: tipo de abrasivo, tamaño de partícula, equipo en buenas condiciones , presión de aire adecuada.

Dentro de los tipo de abrasivos se pueden encontrar tanto naturales como sintéticos aunque la arena sigue siendo el abrasivo más económico y versátil, también se encuentran metálicos, silíceos, sintéticos que no contienen silica libre y no metálicos y agrícolas.

Algunos de los factores más importantes para la selección de abrasivos son:

- Tipo de metal que va a ser limpiado
- forma de la estructura
- Condición de la superficie
- Naturaleza de los residuos a ser removidos
- Acabado deseado.
- Costos

		Tamaño de partícula (mm)	Perfil de anclaje (mil)
	muy fina	0.2	1.0
Arena sílica	fina	0.4	1.5
	media	1.0	2.0
	gruesa	1.6	3.0
	80	0.4	1.0
	50	0.7	1.5
Granalla de acero	40	1.0	2.0
	25	1.2	3.0
	16	1.7	4
	110	0.7	1.0
	170	0.85	1.5
Munición de acero S	230	1.0	2.0
	330	1.2	3.0
	390	1.4	4.0

Tabla 2.2. Tipos de abrasivos y perfil de anclaje

2.10.2.4.1 Tipos de acabados:

1.-Acabado de superficie a metal blanco

Esta especificación se rige por SSPC-SP-5, NACE 1 y es la mejor preparación de superficie posible. La superficie presentará desde un color grisáceo a blanco metálico, muy uniforme, ligeramente áspera de acuerdo al tipo de abrasivo que se utilice; a su vez presenta un mejor perfil de anclaje y la remoción de herrumbre, escoria por laminación, productos de corrosión, pintura vieja es de un 99.9 %.

2.-Acabado de superficie cercano a metal blanco

Esta especificación se rige por las siguientes normas internacionales; SSPC-SP-10, NACE-2. Se define como aquel en el cual todo aceite, grasa, herrumbre, escoria de laminación, productos de la corrosión y pintura vieja se encuentran prácticamente removida, entendiéndose por prácticamente como que sólo deje ligeras sombras, rayas o decoloraciones causadas por mancha de la herrumbre, ligeros residuos, casi imperceptibles, es decir al menos un 95 % por cada metro cuadrado debe estar libre de contaminates.

3.-Acabado se superficie tipo comercial

Esta especificación se rige por las siguientes normas internacionales; SSPC-SP-6, NACE-3.

Se permiten pequeños residuos de pintura vieja, herrumbre, óxido, etc.,. es decir, se debe tener al menos un 67 % por cada metro cuadrado libre de contaminantes.

4.-Condición 4: Acabado de superficie tipo ráfaga

SSPC-SP-7,NACE 4. A este tipo de acabado se le conoce también como limpieza tipo "brocheado", ya que el grado de limpieza debe ser ligeramente superior a la realizada mecánicamente.

2.10.3 PREPARACIÓN QUÍMICA

Toda superficie que se va recubrir por lo general tiene varios contaminantes, los cuales interfieren con la adherencia con el recubrimiento, ya que para que se adhiera a la superficie el recubrimiento necesita "humectar " la superficie, o

2.-Acabado de superficie cercano a metal blanco

Esta especificación se rige por las siguientes normas internacionales; SSPC-SP-10, NACE-2. Se define como aquel en el cual todo aceite, grasa, herrumbre, escoria de laminación, productos de la corrosión y pintura vieja se encuentran prácticamente removida, entendiéndose por prácticamente como que sólo deje ligeras sombras, rayas o decoloraciones causadas por mancha de la herrumbre, ligeros residuos, casi imperceptibles, es decir al menos un 95 % por cada metro cuadrado debe estar libre de contaminantes.

3.-Acabado de superficie tipo comercial

Esta especificación se rige por las siguientes normas internacionales; SSPC-SP-6, NACE-3.

Se permiten pequeños residuos de pintura vieja, herrumbre, óxido, etc., es decir, se debe tener al menos un 67 % por cada metro cuadrado libre de contaminantes.

4.-Condición 4: Acabado de superficie tipo ráfaga

SSPC-SP-7, NACE 4. A este tipo de acabado se le conoce también como limpieza tipo "brocheado", ya que el grado de limpieza debe ser ligeramente superior a la realizada mecánicamente.

2.10.3 PREPARACIÓN QUÍMICA

Toda superficie que se va recubrir por lo general tiene varios contaminantes, los cuales interfieren con la adherencia con el recubrimiento, ya que para que se adhiera a la superficie el recubrimiento necesita "humectar " la superficie, o

promueven la corrosión bajo la película, provocando así fallas prematuras del sistema.

Los contaminantes pueden agruparse dentro de tres grupos

Grasas, aceites, polvo, provenientes del rolado, forjado, estirado y manejo de materiales.

Herrumbre y escoria de laminación

Estimulantes de herrumbre visibles e invisibles.

Dentro de los métodos de limpieza química más usados encontramos:

2.10.3.1 Enjuaje y desengrasado con disolventes SSPC-SP-1

Este tipo de limpieza se lleva a cabo con el fin de remover los aceites, grasas y suciedad antes de eliminar el resto de los contaminantes por cualquiera de los métodos conocidos. Constituye una limpieza auxiliar previa o complementaria por lo cual generalmente se utiliza en combinación de algún otro método .

La desventaja de este método es que si no se lleva a cabo cuidadosamente puede ser perjudicial, ya que el solvente o combinación de solventes que se utiliza se contamina rápidamente así que en un corto tiempo en lugar de remover deposita las grasas sobre la superficie nuevamente, por lo que resulta un método caro.

2.10.3.2 Limpieza con vapor

Se usa para limpiar superficies impregnadas de suciedad muy densa, combinando la temperatura y la velocidad del vapor húmedo por la acción detergente de un álcali.

2.10.3.3 Limpieza por inmersión en soluciones ácidas SSPC-SP-8

Es el proceso en el cual los metales se sumergen en soluciones ácidas con el propósito de remover óxidos, escorias y cualquier contaminante sobre la superficie. Los ácidos usados en el decapado y ataque químico comercial son: fosfórico, nítrico, sulfúrico, fluohídrico y mezclas de los mismos.

Existen otros métodos que reporta la literatura que según dicen son menos dañinos a la salud, en especial contra aquellos que utilizan silicas para el sand blast y porque mejoran la limpieza en algunos casos.

- **Sand blast criogénico.⁽¹⁵⁾**

Usa presión hidráulica ocupando pellesde hielo seco a una temperatura aproximada de -110 °F los cuales se desplazan a través de las boquillas; los pellet llegan a gran presión sobre la superficie y se subliman. Dentro de las ventajas que tiene es que el CO₂ es no conductivo y no contamina, no daña la superficie, algunas personas que han utilizado el método dicen que reduce el costo y elimina los desperdicios dañinos.

- **Sand blast húmedo con abrasivos solubles ⁽¹⁴⁾**

Dentro de los abrasivos solubles utilizados está el bicarbonato, sales y también son menos dañinos para la salud, aunque se recomienda más para mantenimiento industrial que para nuevas construcciones. Dentro de sus desventajas se encuentra que el área en la que se utiliza este tipo de Sand blast no deja un perfil homogéneo.

- **Chorro de agua a alta presión ⁽¹⁴⁾**

La reducción de la vida en los recubrimientos aplicados sobre sustratos contaminados es conocida. Los métodos mecánicos en general no remueven en su totalidad las sales solubles, particularmente donde los niveles de contaminación son mayores, sin embargo, por los estudios realizados parece ser que este método si logra remover las sales solubles con una cantidad pequeña de agua debido a la gran presión. En realidad el Sand blast abrasivo es más recomendado para remover contaminantes visibles. Dentro de las desventajas está que no genera un perfil, es más caro que el Sand blast abrasivo.

Como se ha discutido anteriormente la protección contra la corrosión se puede ver afectada por varios factores tales como ambientales, características propias del recubrimiento y sobre todo por la preparación de superficie.

Si existe una mala preparación se presentaran problemas que van desde la apariencia hasta los funcionales. Los problemas de apariencia se manifestarían como: ojos de pez, puntas de alfiler "pinholes", cráteres ,etc. Las fallas funcionales generalmente son falta de adherencia, permeabilidad y ampollamiento.

Los principales síntomas de deterioro del recubrimiento se presentan de la siguiente manera:⁽¹⁶⁾

2.11 Ampollamiento

Este es el primer signo de que el deterioro ha ocurrido sobre el recubrimiento. El ampollamiento aparece en regiones específicas donde el recubrimiento ha perdido

la adherencia con el sustrato y donde la corrosión puede empezar debido a cierta cantidad de agua posiblemente acumulada.

Se puede dar por cinco mecanismos:

Ampollamiento por expansión de volumen debido a acumulación de líquido

Todos los recubrimientos absorben agua en un rango aproximado de 1-3%. Esta agua permite el recubrimiento se hinche en áreas localizadas que se manifiesta como ampollamiento.

2.11.1 Ampollamiento debido a inclusión o formación de gas.

Burbujas de aire o componentes volátiles en el recubrimiento pueden incorporarse a la capa durante la formación de la misma y dejar huecos. Este tipo de ampollamiento no necesariamente está confinado a la interfase, pero cuando ocurre puede ser un buen precursor para la corrosión.

2.11.2 Ampollamiento electrostático

El agua puede desplazarse a través de una membrana o de un sistema capilar, bajo la influencia de un gradiente de potencial.

2.11.3 Ampollamiento osmótico.

La fuerza directriz para el ampollamiento osmótico es debida a la presencia de sales solubles en la interfase del sustrato-recubrimiento. Esto se debe a que el agua puede penetrar a través del recubrimiento hasta la interfase y desarrollar una solución concentrada con la fuerza osmótica suficiente, para dirigir el agua de la superficie del recubrimiento a la interfase donde el ampollamiento se forma.

2.11.4 Ampollamiento por separación de fases durante la formación del recubrimiento.

Un tipo especial de ampollamiento se puede formar cuando la formulación incluye más de dos solventes, el más lento en evaporarse es aquel que es hidrofílico por naturaleza, cuando este es bajo en concentración, el proceso de separación ocurre en la última capa del sistema aplicado y también puede ocurrir en la interfase, dejando huecos donde ayudados por la difusión del agua dentro del solvente hidrofílico se conglomera y el ampollamiento inicia.

En todos los casos antes mencionados el ampollamiento ocasiona recolección de agua en áreas localizadas de la interfase recubrimiento-sustrato. El oxígeno penetra a través del recubrimiento, lixiviando a los materiales iónicos de la interfase y todos los constituyentes están disponibles para la corrosión.

2.11.5 Socavamiento anódico

Este tipo de corrosión representa a aquellas reacciones de corrosión debajo de un recubrimiento orgánico en el cual el mejor proceso de separación es la reacción de corrosión anódica bajo el recubrimiento. Se ha enfatizado en la importancia del anión en la corrosión filiforme, ya que los filamentos por la presencia de sulfatos son más finos que los formados por cloruros, además que la cabeza del filamento contiene el anión del contaminante. Los aniones aparentemente emigran para dar compensación de carga para los iones ferrosos formados en la región activa de la cabeza del filamento.

2.11.6 Delaminación catódica

Es la destrucción de la adherencia entre un recubrimiento y su sustrato por productos de reacción catódica, generalmente como consecuencia de la protección catódica²⁸.

La reacción catódica genera iones hidroxilos los cuales son los más destructivos sobre el enlace recubrimiento-sustrato. El valor del pH en la delaminación está determinada por los siguientes factores; la forma de la delaminación, la velocidad de difusión de los iones hidróxilos provenientes de la delaminación la cual puede involucrar el óxido interfacial o el polímero.

Todo parece indicar que el proceso de la delaminación catódica se debe al alto pH generado por la reacción. Se propone que el principal mecanismo para el proceso de delaminación se debe a la solubilización de una delgada capa de óxido en la interfase y la disolución de este como el principal mecanismo para la delaminación.

2.11.7 Evaluación del ampollamiento

El ampollamiento se evalúa de acuerdo a la norma ASTM D-714 . Se tienen estándares con que comparar y se califican las láminas o probetas.

El grado de ampollamiento es como sigue: el tamaño que va desde 10 que indica que el recubrimiento está intacto y 1 que indica que el recubrimiento esta totalmente dañado. La frecuencia de las ampollas se califica con la siguiente nomenclatura: D= "dense" denso, MD="medium dense" medio denso, M="medium" medio y F= "few" escaso.

A continuación se muestran algunos de los estándares.

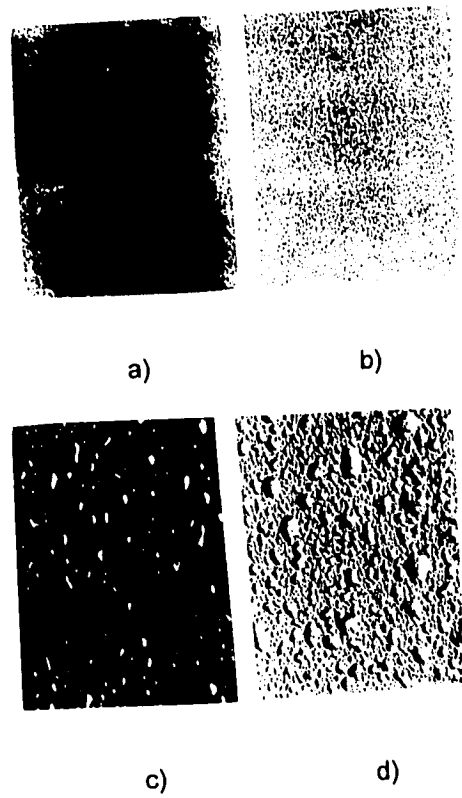


Fig. 2.4 Estándares para la evaluación del ampollamiento de acuerdo a la norma ASTM D-714 a) 9 "few" escaso, b) "medium dense" medio denso, c) 7 "medium" medio, d) 5 "dense" denso

4.12 Impedancia Electroquímica.

Impedancia es la resistencia de un circuito a una onda de corriente alterna , como en circuitos de corriente directa, pero con magnitud y dirección. La impedancia, Z , está compuesta por una magnitud, $|Z|$, y un ángulo, ϕ . La impedancia puede representarse por medio de un número complejo.

$$Z = Z \times \cos(\phi) + Z \times \text{sen}(\phi) \times j$$

La parte imaginaria de la impedancia se debe a la reactancia de un capacitor o reactancia de un inductor . Cabe aclarar que una reactancia capacitiva defasa la corriente en -90° y una reactancia inductiva la adelanta 90° .

La parte real viene de una resistencia pura o reactancia resistiva, las cuales se pueden representar a través de las siguientes ecuaciones.

$$X_R = R$$

$$X_C = 1 / (\omega \times C) \times j$$

$$X_L = \omega \times L \times j$$

donde:

ω = frecuencia angular. $\omega = 2 \times \pi \times f$

R = resistencia.

C = capacitancia.

L = inductancia.

2.12.1 La Impedancia Electroquímica

También llamada Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, emplea el concepto de impedancia ya que se lleva a cabo mediante una perturbación (onda de voltaje sinusoidal de menos de 10 mV) al electrodo bajo estudio.

Esta técnica hace un barrido de medidas, desde alta frecuencia (10 kHz) a bajas frecuencias (10 mHz), observándose el comportamiento completo del electrodo bajo estudio a todo lo largo del barrido.

Ventajas ⁽¹⁸⁾

1.-Al ejecutar el barrido de frecuencias se tiene facilidad para discriminar los procesos y demostrar lo que ocurre momento a momento en el sistema, es decir, la técnica puede identificar las diferentes resistencias implicadas en el sistema tales como: la resistencia del electrolito es identificada a altas frecuencias, mientras que a medianas y bajas frecuencias la resistencia de transferencia de carga y la del recubrimiento orgánico respectivamente.

2.- La perturbación al sistema es mínima, a este tipo de técnicas se les conoce como de bajo campo.

Desventajas:

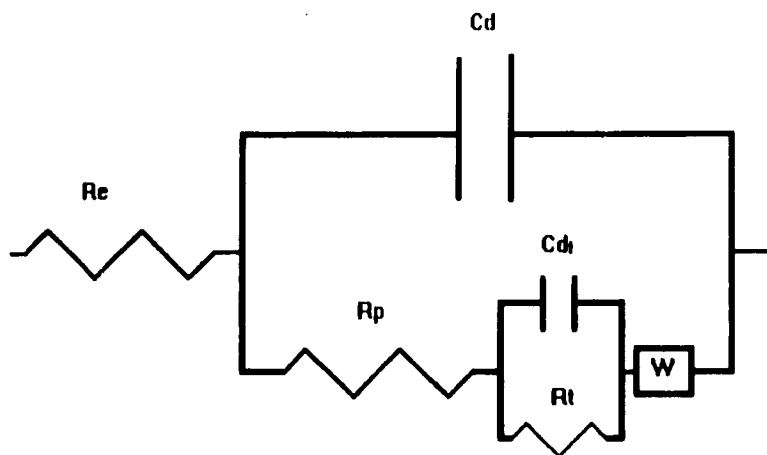
La principal desventaja que tiene la constituye el hecho de la interpretación de resultados, ya que en muchas ocasiones es compleja. Obviamente esto depende del sistema en estudio.

2.13 Circuitos equivalentes.

Es cierto que los recubrimientos y más aún que las superficies metálicas no tienen ni capacitancias ni resistencias, pero de acuerdo a investigaciones realizadas si se comportan como si tuvieran componentes eléctricos. Así que para su estudio se utilizan circuitos equivalentes.

Un circuito equivalente es la combinación de elementos eléctricos pasivos (resistencia, capacitancia e inductancia). Que son usados para el mejor entendimiento de las intercaras electroquímicas.

Para el caso particular de una superficie metálica que se encuentra recubierta y en proceso de corrosión, el circuito eléctrico equivalente correspondiente que mejor representa al sistema es el mostrado en a fig. 2.6



- 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.

Fig. 2.5 Circuito equivalente de una placa metálica con un recubrimiento orgánico

La resistencia , R_e , representa la resistencia de la solución. Estos elementos hacen su aparición de la siguiente manera: cuando el barrido comienza a altas frecuencias 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_p . Cuando la frecuencia es muy baja la

reactancia capacitiva es infinita y es cuando la resistencia total del circuito es estimación por R_e y R_p . El mismo proceso se presenta a frecuencias mas bajas con R_t (resistencia a la transferencia de carga que se usa para la determinación de la velocidad de corrosión) y C_{dl} (capacitancia de la doble capa electroquímica que resulta de los iones y moléculas de agua adsorbidas).

Cabe mencionar que en algunos casos las medidas a baja frecuencia no se comportan de la manera sugerida debido a la presencia de un elemento adicional que es el elemento de Warburg, W . Este elemento se "inventó" por los investigadores en corrosión para explicar los fenómenos difusionales que se pueden detectar a bajas frecuencias asociados con el proceso de corrosión.

$$= s/\sqrt{w} - s/\sqrt{w} \times j$$

2.14 Diagramas de Nyquist y Bode.

2.14.1.- Diagrama de Nyquist.

Se trata de la representación más usada y conocida en el manejo de la impedancia y parte de la definición de $Z=Z'+jZ''$. Su representación gráfica es en la abscisa el valor real de la impedancia y la ordenada el valor imaginario. Estos diagramas presentan idealmente la forma de semicírculos que avanzan de altas a bajas frecuencias. La figura 1. muestra un diagrama de Nyquist para una superficie metálica, con un recubrimiento orgánico en proceso de corrosión.

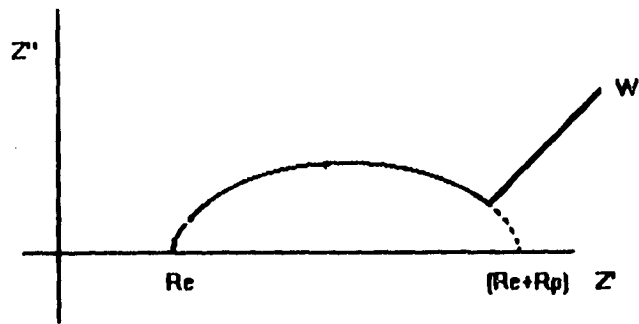


Fig. 2.6. Diagrama de Nyquist.

En el máximo del semicírculo se puede determinar la capacitancia de la doble capa. A altas frecuencias encontramos que la impedancia intercepta el eje real y equivale a la resistencia del electrolito y a bajas frecuencias es posible leer la resistencia a la transferencia de carga.

La línea que se observa indica difusión (elemento de Warburg).

2.14.2 Diagrama de Bode.

Es una representación logarítmica de la frecuencia como abscisa y dos ordenadas: el ángulo de fase y el módulo de la impedancia. La fig.2.7. muestra un diagrama de un recubrimiento orgánico en proceso de corrosión.

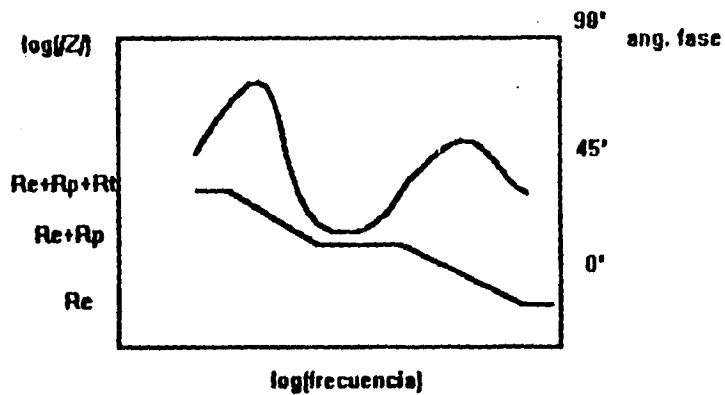


Fig. 2.7 Diagrama de Bode.

Los datos que se pueden obtener de este diagrama son: a frecuencias altas la capacitancia de la solución y a las bajas la capacitancia de transferencia de carga.

Este diagrama tiene para muchos mas utilidad porque como tiene la curva del ángulo de fase, ayuda a la interpretación de los resultados, ya que puede presentar un mínimo o un máximo según se represente si el fenómeno analizado es el capacitivo.

Se puede ver que con ayuda de estos diagramas, se puede realizar el análisis de resultados de una manera "sencilla".

2.15 Técnicas de Análisis de Resultados

Algunos métodos para el análisis de datos de impedancia son:

- 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.

2.15.1 Método de punto de ruptura.

Haruyama⁽¹⁹⁾ propone este método que se basa en el hecho de que cuando el recubrimiento no tiene daño alguno, el espectro de impedancia, en Bode, presenta una constante única de tiempo a lo largo de la región capacitiva, una pendiente de -1 y un ángulo de fase cercano a 90°. Conforme el tiempo pasa el recubrimiento pierde su integridad generándose delaminación y corrosión en la interfase recubrimiento-metal. Por lo tanto, un flujo de corriente eléctrica pasa a través del área de la superficie metálica no protegida por el recubrimiento (A_d) y con el tiempo se va incrementando, por la disminución de R_p y R_t , y el incremento de C_{dl} de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$R_p = R_p^o / A_d$$

$$R_t = R_t^o / A_d$$

$$C_{dl} = C_{dl}^o \times A_d$$

$$C_c = (\epsilon \times \epsilon^o / d) \times A = C_c^o \times A$$

$$R_p^o = \rho \times d$$

ρ = resistividad del recubrimiento.

R_p^o = resistencia específica del recubrimiento.

C_c^o = capacitancia específica del recubrimiento.

d = espesor del recubrimiento.

A_d = área delaminada.

A = área recubierta.

R_p = Resistencia del recubrimiento

R_t = Resistencia a la transferencia de carga

R_t^o = resistencia específica a la transferencia de carga

C_{dl} = Capacitancia de la doble capa

C_{dl}^o = Capacitancia específica de la doble capa

ϵ = Permeabilidad del recubrimiento

ϵ^o = Permeabilidad del vacío

Haruyama ⁽¹⁹⁾ (fig 2.7) 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 la área de delaminación del recubrimiento, mostrando un incremento continuo en los primeros días de medición. A esta frecuencia tan importante le dio el nombre de **frecuencia del punto de ruptura** ⁽¹⁹⁾.

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

$$f_b = k \times D$$

$$D = A_d / A$$

$$k = 1 / (2 \times \pi \times \varepsilon \times \varepsilon'' \times \rho)$$

Donde :

D = área descubierta/ área total

Ventajas

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

Desventajas

- 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 que es lo mismo C_d menor que C_c .

2.15.2 Relación de impedancia a alta y a baja frecuencia (R_1/R_2)

Mansfeld ⁽²⁰⁾ propuso medir la impedancia de dos frecuencias de alta y dos frecuencias de relativa baja frecuencia 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 la siguiente ecuación:

$$R_1 = \log(Z_{100} / Z_{10000})$$

$$R_2 = \log(Z_1 / Z_{100})$$

Con Z_i que es la impedancia para la frecuencia f_i y R tiene valores de 0 para un recubrimiento totalmente delaminado a 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.

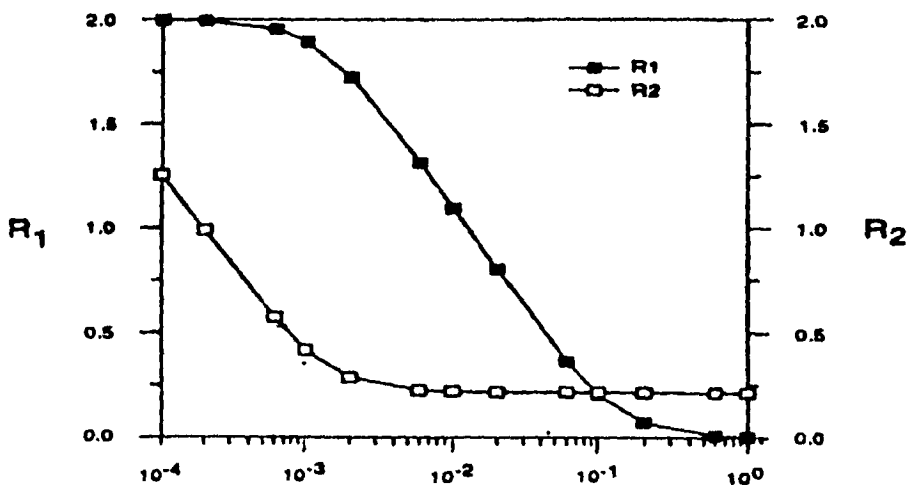


Fig 2.8 diagrama de R_1 y R_2

Evaluación cualitativa rápida del comportamiento de recubrimientos orgánicos.
reducción del tiempo de medida.

Consideración de 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.

2.15.3 Estimación de la capacitancia de un recubrimiento a alta frecuencia.

Se basa en la estimación de la capacitancia de recubrimientos orgánicos por medio de la ecuación⁽²¹⁾:

$$C_c = \frac{1}{(2 \times \pi \times f \times Z'')}$$

La cual permite determinar la variación de la capacitancia del recubrimiento en el tiempo. Si C_c aumenta entonces se presenta mayor absorción de agua y la posibilidad de que ese recubrimiento falle se incrementa por lo expuesto anteriormente.

3.- TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.1 Sustrato:

El sustrato empleado fue acero al carbón (con bajo contenido de carbono) en forma de láminas. Este material se empleó por ser uno de los más utilizados dentro de la industria.

Las dimensiones de la probeta empleadas son las siguientes: 15 cm de largo por 10 cm de ancho.

A cada una de las placas se fijaron dos segmentos de tubo de vidrio o acrílico con silicón. El diámetro de dichas celdas es de 4.1cm, es decir, un área de 13 cm² y al conjunto de la placa metálica con un segmento de vidrio la llamaremos a partir de ahora probeta. La finalidad de los segmentos de vidrio es poder contener el electrólito, que para esta experimentación es una solución de Na₂SO₄ con una concentración 0.1 M de ion SO₄²⁻. Su esquema se muestra a continuación.

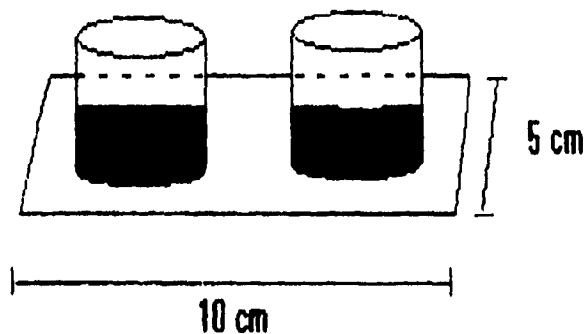


Fig. 3.1 Esquema de una probeta

3.2 Preparación de superficie

La preparación de superficie se llevó a cabo de la siguiente forma:

3.2.1 Placas sin contaminación interfacial a metal blanco

Se prepararon 2 placas de la siguiente manera:

Limpieza manual con lija, detergente y agua de acuerdo a la norma SSPC-SP2.

Desengrasado con acetona a cada una de las placas SSPC-SP-1.

"Sand Blast" con chorro abrasivo para obtener una limpieza a metal blanco de acuerdo a la norma SSPC-SP-5.

3.2.2 Placas sin contaminación interfacial preoxidadas

Dos placas tuvieron la siguiente preparación de superficie.

Limpieza manual a base de lijado con detergente y agua SSPC-SP-2.

Desengrasado con solvente volátil (acetona) SSPC-SP-1.

Inmersión en agua potable por dos días sin tocar la superficie ya oxidada, posteriormente se limpió con un pañuelo desechable.

3.2.3 Placas sin contaminación interfacial preoxidadas

Dos placas con la siguiente preparación de superficie.

Limpieza manual a base de lija con detergente y agua SSPC-SP-2.

Desengrasado con solvente volátil (acetona) SSPC-SP-1.

Inmersión en agua potable por dos días para oxidarlas. Una vez que las placas estaban oxidadas se dejaron secar por dos días sin tocar la superficie ya oxidada, posteriormente se limpió con un pañuelo desechable y se procedió a contaminarlas de la siguiente manera:

3.3 Preparación de la solución contaminante de FeSO₄

La concentración superficial fue:

$$\frac{1000 \text{ mg de SO}_4^{2-}}{\text{m}^2}$$

El área total de la placa fue de 0.015m²:

Por lo tanto la concentración en mg de SO₄²⁻ fue:

$$\frac{1000 \text{ mg SO}_4^{2-}}{\text{m}^2} * 0.015\text{m}^2 = 15 \text{ mg de SO}_4^{2-}$$

La cantidad de FeSO₄ · 7 H₂O requerida fue:

$$15 \text{ mg de SO}_4^{2-} * \frac{278.02 \text{ mg FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}{96 \text{ mg de SO}_4^{2-}} = 46.44 \text{ mg FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$$

El volumen de solución que se aplicó en cada placa fue 0.5 ml. Por lo tanto la concentración de la solución contaminante fue:

$$\frac{43.44 \text{ mg FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}{0.5 \text{ ml}} = \frac{86.88 \text{ mg FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}}{\text{ml}}$$

Sobre la placa se aplicaron 10 gotas las cuales fueron distribuidas uniformemente en el panel y distribuidas con una varilla de vidrio. Se dejó que se evaporara el disolvente por dos días en la atmósfera del laboratorio y se les aplicó el recubrimiento de acuerdo a las especificaciones del proveedor.

3.4 Especificaciones del recubrimiento.

Esmalte Alquidal Marlux^{MR}.

CONDICIÓN	ESPECIFICACIÓN
Código	107
Acabado	Brillante
Tipo de vehículo	Alquidálico
Color	Gris claro
Solvente	Aromáticos y alifáticos
% de sólidos en volumen	40 %
Espesor recomendado	1.5-2.5 mils
Rendimiento teórico	14 m ² /lt @ 1 mils
Viscosidad de empaque	CF#4 @25 °C 100-130
Reductor recomendado	Gas Nafta
Secado	Al aire
Tiempo de secado	Al tacto 3-4 hrs Duro 24 hrs
RESISTENCIA:	
A humedad	Buena
A intemperie	Buena
A aceites	Buena
A calor (60°C)	Buena
A químicos ligeros	Buena
Brillo 60 °	90 mínimo
Flexibilidad (24 hrs)	100%
Adherencia en cuadrícula (24 hrs)	100%
Sustrato	Lámina de acero, madera
Aplicar sobre	Primario de minio de o alquidálico
Aplicación	Aspersión o brocha

Tabla 3.1 Hoja de especificaciones del recubrimiento

3.5 Equipo para la aplicación

Una vez que la superficie fue preparada de acuerdo a las condiciones antes mencionada se aplicó el recubrimiento.

Condiciones de aplicación

Abanico de la pistola	Totalmente abierto
Presión	40-50 lb/in ²
Distancia del panel	20-25 cm
Temperatura	22°C
Espesor	1.5-2.5 mils

Tabla 3.2 Condiciones de aplicación

La aplicación se llevó a cabo por medio de aspersión convencional, tal como se describe en la literatura⁹.

Una vez aplicado el recubrimiento se dejó curar durante 7 días a una temperatura de 25°C.

Una vez que la película había curado, al panel se le colocaron los segmentos de vidrio. Se utilizó silicón para adherirlos a las placas, una vez que las probetas se encontraron sin fugas y perfectamente secas se les añadió el electrolito.

3.6 Preparación del electrolito.

Se requiere una solución 0.1 M SO₄²⁻

La disociación de la sal es 1:1 en cuanto a SO₄²⁻



Por lo tanto para preparar 100 ml

$$\frac{0.1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{1} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot 100 \text{ ml} = 0.01 \text{ mol SO}_4^{2-}$$

3.5 Equipo para la aplicación

Una vez que la superficie fue preparada de acuerdo a las condiciones antes mencionada se aplicó el recubrimiento.

Condiciones de aplicación

Abanico de la pistola	Totalmente abierto
Presión	40-50 lb/in ²
Distancia del panel	20-25 cm
Temperatura	22°C
Espesor	1.5-2.5 mils

Tabla 3.2 Condiciones de aplicación

La aplicación se llevó a cabo por medio de aspersión convencional, tal como se describe en la literatura⁹.

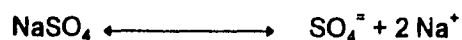
Una vez aplicado el recubrimiento se dejó curar durante 7 días a una temperatura de 25°C.

Una vez que la película había curado, al panel se le colocaron los segmentos de vidrio. Se utilizó silicón para adherirlos a las placas, una vez que las probetas se encontraron sin fugas y perfectamente secas se les añadió el electrolito.

3.6 Preparación del electrolito.

Se requiere una solución 0.1 M SO₄²⁻

La disociación de la sal es 1:1 en cuanto a SO₄²⁻



Por lo tanto para preparar 100 ml

$$\frac{0.1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{1} * \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} * 100 \text{ ml} = 0.01 \text{ mol SO}_4^{2-}$$

$$0.01 \text{ mol SO}_4^{2-} * \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol SO}_4^{2-}} * \frac{142 \text{ gr Na}_2\text{SO}_4}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4} = 1.4204 \text{ gr Na}_2\text{SO}_4$$

Todas las probetas contenían aproximadamente la misma cantidad de electrólito y se cuidó que el nivel no descendiera, agregando agua destilada cuando fue necesario.

3.7 Equipo empleado para el desarrollo experimental.

Las pruebas se realizaron con un Analizador de Respuesta en Frecuencia de la marca CAPCIS Voltech modelo CV 2001 (Frequency Response Analyzer), el cual tiene las siguientes características:

Espectro de frecuencia desde 10 mHz a 100 kHz

Amplitud de la señal de 20 mV a 5 V (VRMS)

El número de puntos de 15 hasta 120

3.7.1 Condiciones seleccionadas

Se utilizó un intervalo de frecuencia de 10 kHz hasta 100 mHz , es decir, 5 décadas de frecuencia, una amplitud de 80 mV (RMS), esto debido a que trabajos previos lo sugirieron. EL número de datos en cada experimentación fue 30. El analizador de Frecuencia se conectó por medio de una interfase a una computadora portátil. Esta computadora cuenta con un software especializado llamado SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis CAPCIS / UMIST), cuya función es registrar los datos de impedancia y mostrar los diagramas de Nyquist y/o Bode.

Para un mejor entendimiento en la siguiente figura se muestra el circuito que se empleó.

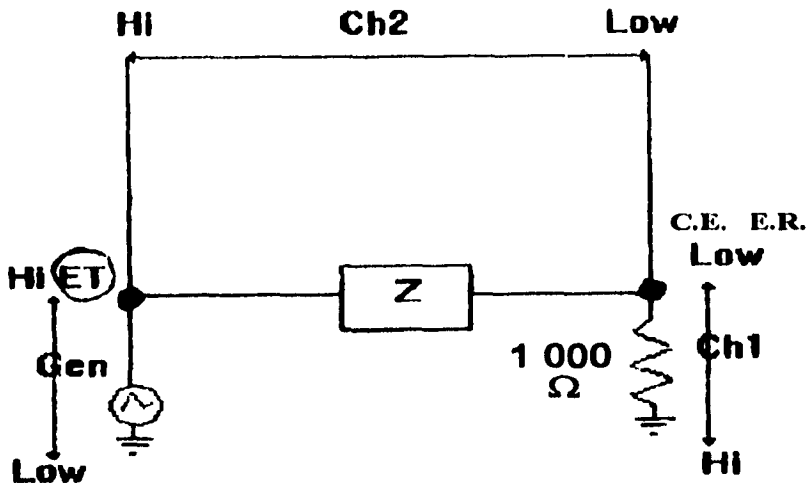


Fig 3.2 Circuito empleado

Donde:

- ET=Electrodo de Trabajo
- ER=Electrodo de Referencia
- CE=Contra Electrodo
- CH1=Canal 1
- CH2=Canal 2
- GEN=Generador

Se puede observar que cuenta con tres canales. El canal uno se encuentra conectado al Contra electrodo, al electrodo de referencia y por otra parte a tierra. El canal uno tiene conectado entre los dos extremos una resistencia llamada de referencia, en nuestro caso 1000 Ohms, cuya función es medir la corriente debida a la perturbación. El canal dos está conectado tanto al electrodo de trabajo

como al electrodo de referencia así como al contra electrodo. El generador de señal se conecta a tierra por una parte y por otra a la celda de trabajo.

Los datos que se obtienen son la relación canal dos/ canal uno y ángulo de fase contra frecuencia en Hz en una escala logarítmica.

La razón de ocupar una resistencia de 1000 Ohms es que para las pruebas de impedancia se requiere emplear una resistencia de tamaño análogo a la respuesta esperada.

3.8 Resumiendo:

Una vez hecha la preparación de superficie se aplicó el recubrimiento, y cuando había curado se midió el espesor con un medidor de espesores portátil así como el grado de porosidad donde la probeta preparada a metal blanco presentó mayor porosidad que las preoxidadas con y sin contaminación interfacial. Al recubrimiento se le colocaron los segmentos de vidrio y a cada probeta se le agregó el electrólito. A las probetas se les calificaba el grado de ampollamiento periódicamente de acuerdo a la norma ASTM y se hacían medidas de impedancia. Estas cumplían con las siguientes características:

Electrodo de referencia	Calomel saturado
Contra electrodo	Acero inoxidable
Electrodo de trabajo	Placa de Acero al carbón recubierta
Amplitud de la señal	80 mV
Barrido de frecuencia	10kHz a 100 mHz
N° de mediciones de impedancia	30
Preparación de superficie	Metal Blanco SSPC-SP-5 Manual SSPC-SP-2 Con solvente SSPC-SP-1
Número de placas/ probetas	3/6
Espesor	1.5 mils

Tabla 3.3 Resumen de las condiciones utilizadas

Las probetas preparadas a metal blanco sin contaminación en la intercara sirven como probetas testigo o blanco.

La condición experimental de metal blanco con contaminante se estudiará en trabajos posteriores.

Los resultados se registraron en gráficas y tablas.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Resultados experimentales

4.1.1 Evaluación visual

La evaluación visual del grado de ampollamiento de acuerdo a la norma ASTM D-714 (capítulo 2) se muestra en las tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4

Donde :

10= Sin daño alguno

1 =Totalmente dañada.

D=Denso "dense "

F=Escaso "few"

MD=Medio denso "medium dense"

M= medio "medium"

4.1.1.1 PROBETA SIN CONTAMINAR A METAL BLANCO N°1

TIEMPO (D.S)	AMPOLLAMIENTO/ASTM D-714
1	10
2	10
3	10
4	9 F
5	8 F
6	7 F
7	7 M
8	7 M/6 F
9	6 M/ 8 F
10	6 M D /8 F
11	6 D
34	SE DESPRENDIO TODO EL RECUBRIMIENTO

Tabla 4.1 Evaluación visual de la probeta sin contaminación interfacial a metal blanco de acuerdo a la norma ASTM D-714

4.1.1.2 PROBETA SIN CONTAMINAR A METAL BLANCO N°2

TIEMPO (DÍAS)	AMPOLLAMIENTO (ASTM D-714)
1	10
2	10
3	10
4	9 F
5	8 F
6	8 F
7	7 F
9	7 M
11	7 M
13	7 M
15	7 M
17	7 MD
19	7 MD
21	7 MD/8 F
23	7 MD/8 F
26	7 MDE
30	7 D/6 F
32	6 MD
39	6 MD
64	6 D

Tabla 4.2 Evaluación visual de la probeta a metal blanco n° 2 de acuerdo a la norma ASTM D-714

• ••

4.1.1.3 PLACA SIN CONTAMINAR

TIEMPO (DÍAS)	AMPOLLAMIENTO ASTM D-714	
	PROBETA 1	PROBETA 2
1	10	10
2	10	10
3	10	10
4	10	10
5	9 F	9 F
7	9 F	9 F / 8 F
9	8 F	8 F
13	7 F / 8 F	8 F
14	7 M	8 M / 9 F
15	7 MD / 8 F	8 M / 9 F
21	7 MD	8 M
23	6 MD	8 M
30	6 D	8 MD
37	5 D	8 MD

Tabla 4.3 Evaluación visual de las probetas preoxidadas sin contaminación Interfacial de acuerdo a la norma ASTM D-714

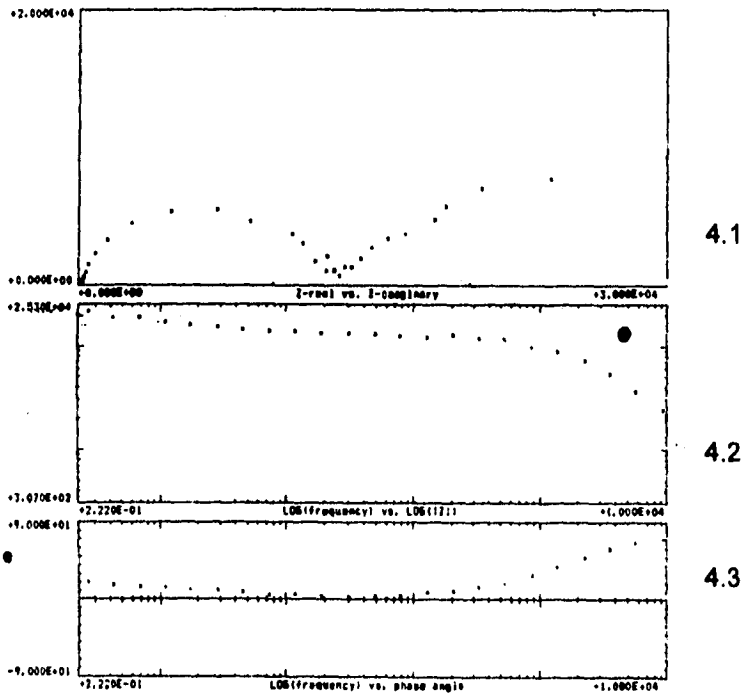
4.1.1.4 PLACA 2 CONTAMINADA

TIEMPO DÍAS	AMPOLLAMIENTO ASTM D-714	
	PROBETA 1	PROBETA 2
1	10	10
2	9 F	9 F
3	9 M	9 M
4	8 F/ 9 M	9 M
5	9 M/8 F/7 F	9 D
6	8 M/7 F	9 D/8 F
7	7 M	8 D
9	7 D/6F	8 D/7F
11	6 M/7 D	7 M
13	6 M D	7 M
15	6 M D	7 M
17	6 M D/F 5	7 M D
21	5 M	7 M D
23	5 M D	7 M D
30	5 M D	7 M D
37	5 M D	7 M D

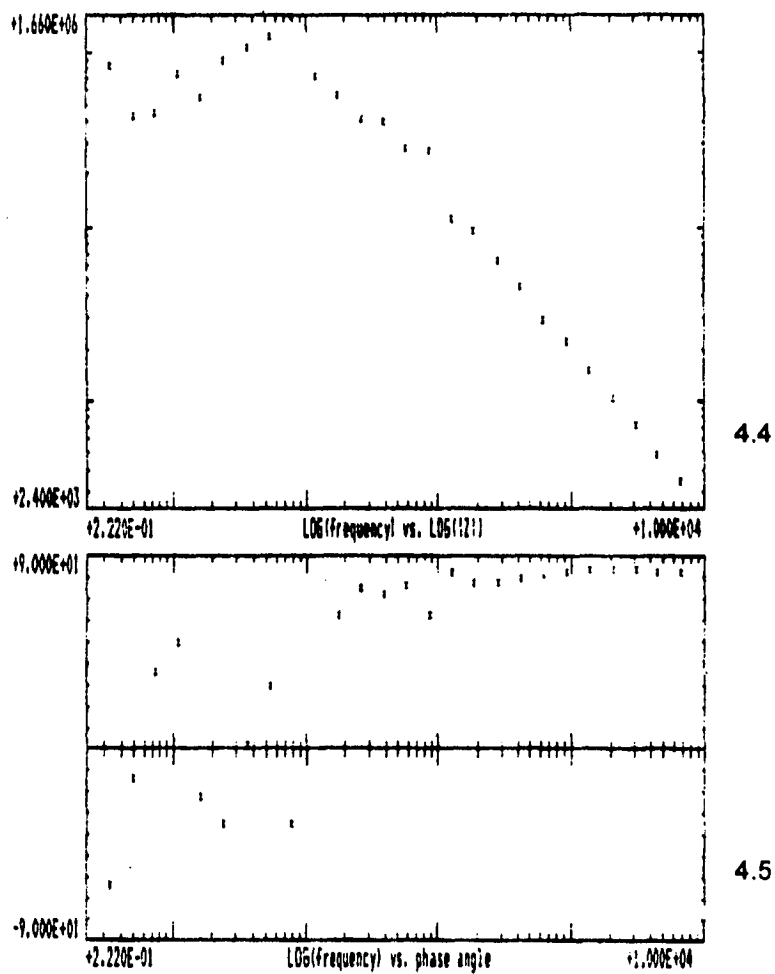
Tabla 4.4 Evaluación visual de las probetas preoxidas con contaminación interfacial de acuerdo a la norma ASTM D-714

4.1.2 Diagramas de impedancia

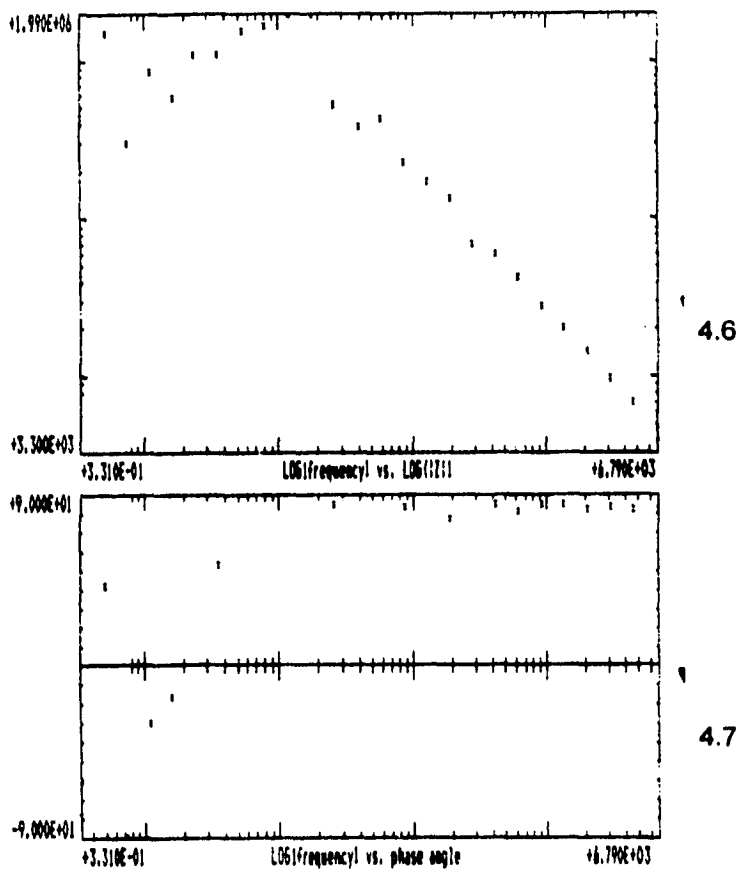
De la gráfica 4.1-4.9 se presentan algunos diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase representativos del estudio realizado.



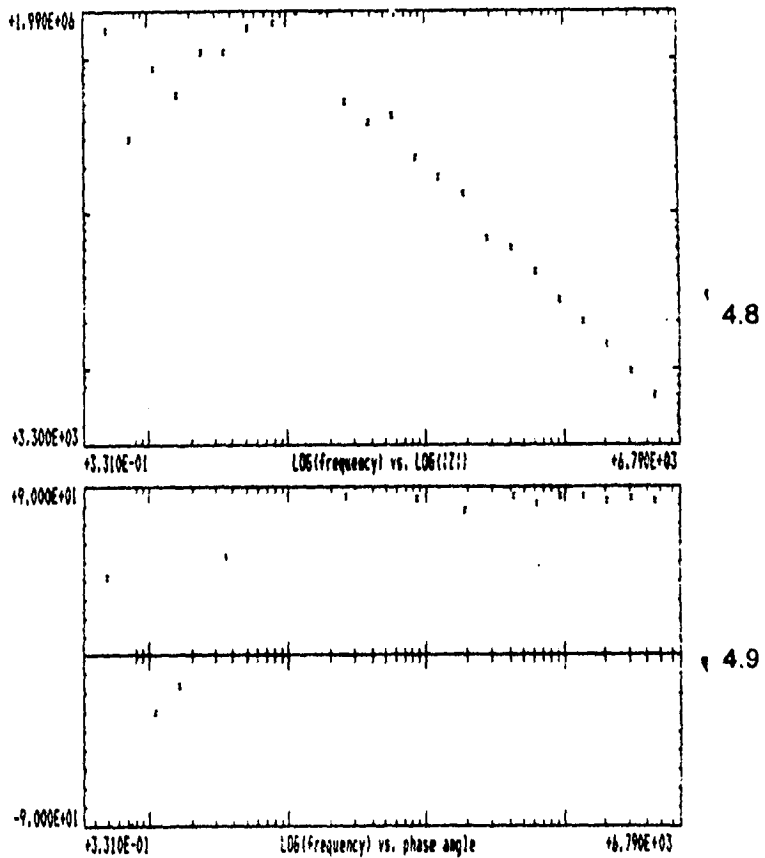
Diagramas Electroquímicos 4.1, 4.2, 4.3, para la probeta 1 sin contaminación interfacial a metal blanco 5 días de experimentación



Diagramas Electroquímicos 4.4, 4.5, para la probeta 2 sin contaminación interfacial a metal blanco 15 días de experimentación



Diagramas Electroquímicos 4.6, 4.7, para la probeta 1 con contaminación interfacial preoxidada 15 días de experimentación.



Diagramas Electroquímicos 4.8, 4.9, para la probeta 1 sin contaminación interfacial preoxidada 15 días de experimentación.

4.1.3 Parámetros electroquímicos

Para hacer el análisis de resultados se seleccionó una de las 2 probetas, ya que ambas presentan un comportamiento muy similar a lo largo de la experimentación.

Los parámetros necesarios para el análisis de resultados se muestran en las tablas 4.5-4.8.

Donde:

Z_i =Módulo de la impedancia a una frecuencia i , en Ω , obtenidos del diagrama de Bode.

$R_1 = \log(Z_{100}/Z_{10000})$

$R_2 = \log(Z_1/Z_{100})$

f_{45} =Frecuencia del punto de ruptura, en Hz

Z'' = Impedancia imaginaria a alta frecuencia en Ω .

C =Capacitancia de la película determinada a altas frecuencias, en Faradios, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$C = \frac{1}{(2 \cdot \pi \cdot f \cdot Z'')}$$

Dentro de la cual se sustituyen los valores de frecuencia (para todos los casos fue de 5740 Hz) y la Z'' (leída a esta misma frecuencia).

Ejemplo de cálculo de R_1 R_2 tomando los datos del renglo 1 de la tabla 4.5:

$Z_{10000} = 2760 \Omega$

$Z_{100} = 74000 \Omega$

$Z_1 = 470000 \Omega$

Así R_1 y R_2 quedarían:

$R_1 = \log(Z_{100}/Z_{10000}) = \log(74000/2760) = 1.428$

$R_2 = \log(Z_1/Z_{100}) = \log(470000/74000) = 0.802$

Del diagrama 2.8 podemos leer el área delaminada que en este caso nos reporta 0.8 y .06% respectivamente.

Para la f_{45} solo es necesario leer en los diagramas de ángulo de fase, la frecuencia correspondiente a 45°

4.1.3.1 PROBETA 1 SIN CONTAMINAR METAL BLANCO

TIEMPO Días	Z10000	Z100	Z1	R1	R2	f45 Hz	Z10 (=5740)	C Faradios
1	2760	74000	470000	1.428	0.802	245	3590	7.7235E-9
2	2580	95000	700000	1.566	0.867	110	3586	7.7321E-9
3	2509	85000	900000	1.529	1.024	220	3494	7.9357E-9
4	2490	68000	80000	1.436	0.070	300	3538	7.8371E-9
5	2360	20000	24000	0.9281	0.079	1500	2608	1.0062E-9
6	2489	125000	26000	0.700	0.318	3000	3321	8.3491E-9
10	2290	16000	18000	0.844	0.051	2000	7	3.9610E-6

Tabla 4.5 Parámetros para el análisis de resultados de la probeta 1 sin contaminación interfacial a metal blanco.

4.1.3.2 PROBETA 2 SIN CONTAMINAR METAL BLANCO

TIEMPO Días	Z10000	Z100	Z1	R1	R2	f45 Hz	Z10 (=5740)	C Faradios
1	2850	200000	700000	1.846	0.544	4	3750	7.3939E-9
2	2660	160000	600000	1.779	0.574	40	3745	7.4000E-9
3	2580	210000	800000	1.910	0.580	15	3682	7.5305E-9
4	2580	160000	430000	1.792	0.429	30	3695	7.5400E-9
6	2470	80000	350000	1.510	0.640	19	3543	7.8259E-9
8	2800	120000	450000	1.632	0.574	20	4015	6.9059E-9
12	2500	180000	800000	1.857	0.647	50	3985	6.9579E-9
19	2380	200000	880000	1.924	0.643	20	3418	8.9112E-9
39	2340	100000	300000	1.630	0.477	24	3195	8.6783E-9
64	6080	350000	600000	1.760	0.234	18	3138	8.8360E-9

Tabla 4.6 Parámetros para el análisis de resultados de la probeta 2 sin contaminación interfacial a metal blanco.

4.1.3.3 PROBETA 1 SIN CONTAMINAR

TIEMPO Días	Z10000 Ω	Z100 Ω	Z1 Ω	R1	R2	f45 Hz	Z10 f=5700	C Faradios
1	3390	210000	2800000	1.792	1.124	20	4789.305	5.7889E-9
2	3390	210000	2800000	1.792	1.124	20	4790.517	5.7881E-9
3	3370	208000	990000	1.791	0.677	20	4707.715	5.8898E-9
4	3280	202000	2700000	1.7891	1.126	11	4704.92	5.8933E-9
5	3250	199000	800000	1.7861	0.604	45	1034.501	2.6800E-8
9	758	46300	570000	1.7851	1.090	21	4665.959	5.9421E-9
14	3290	200000	750000	1.7831	0.574	29	4665.959	5.9421E-9
23	415	180000	1000000	2.6371	0.744	20	533	5.2067E-8
37	9600	320000	1100000	1.5221	0.536	15	400	6.9631E-8

Tabla 4.7 Parámetros para el análisis de resultados de la probeta sin contaminación interfacial preóxidada

4.1.3.4 PROBETA 1 CONTAMINADA

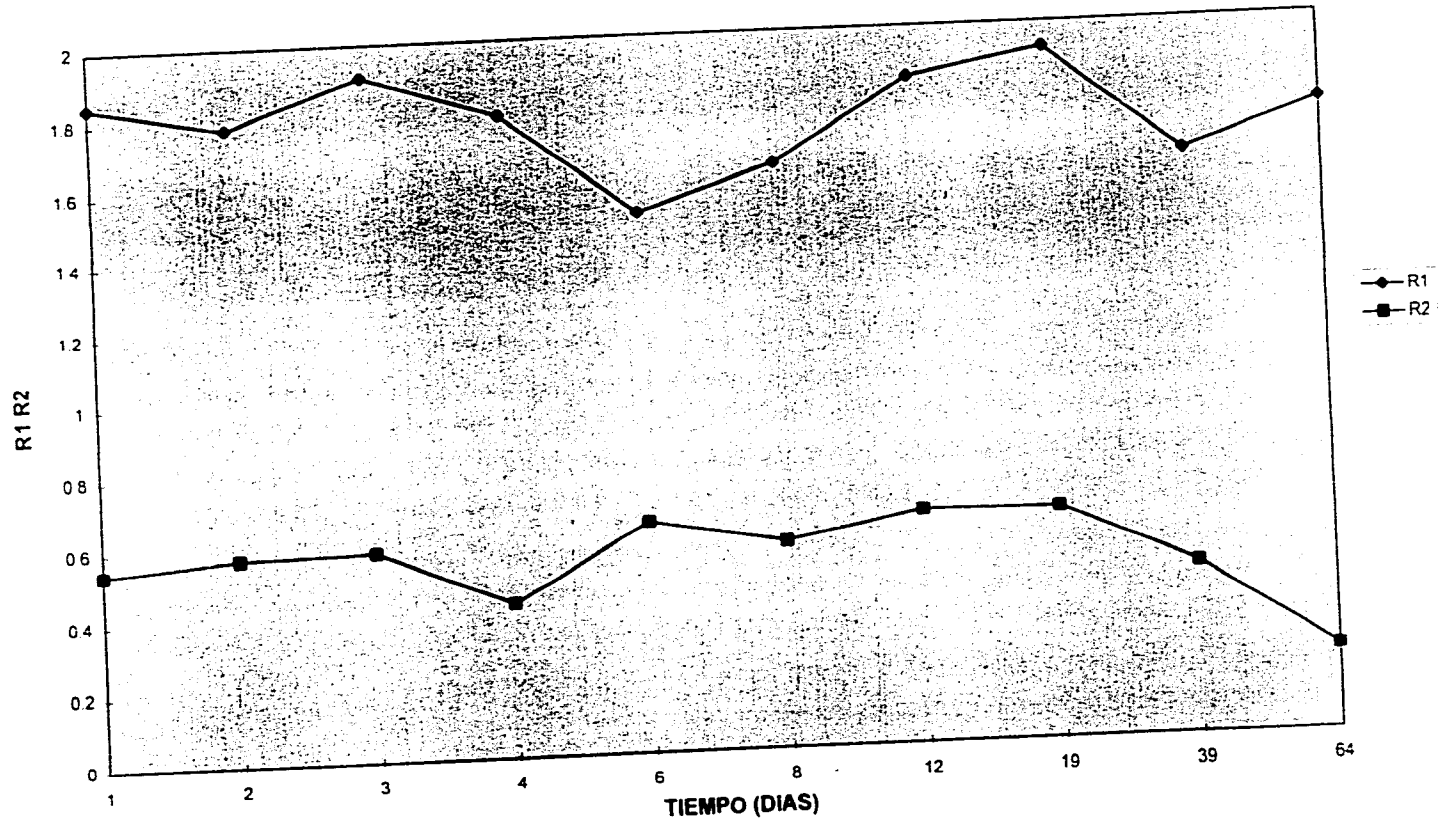
TIEMPO Días	Z10000 Ω	Z100 Ω	Z1 Ω	R1	R2	f45 Hz	Z10 f=5700	C Faradios
1	4060	250000	1000000	1.789	0.602	15	5819	4.1650E-9
2	4260	240000	750000	1.750	0.494	40	6021	4.6051E-9
3	4220	220000	1000000	1.717	0.657	16	5972	4.6421E-9
4	4120	600000	900000	2.163	0.176	22	5845	4.7431E-9
5	4070	302575	1740000	1.871	0.759	30	5848	4.7441E-9
9	952	90000	510000	1.975	0.753	9	5723	4.8419E-9
14	4030	210000	900000	1.716	0.632	40	5715	4.8517E-9
23	3000	200000	800000	1.823	0.602	3.5	5737	4.8300E-9
37	11160	500000	1500000	1.651	0.477	17	5200	5.3300E-9

Tabla 4.8 Parámetros para el análisis de resultados de la probeta con contaminación interfacial preóxidada

4.1.4 Diagramas obtenidos a través de los parámetros electroquímicos

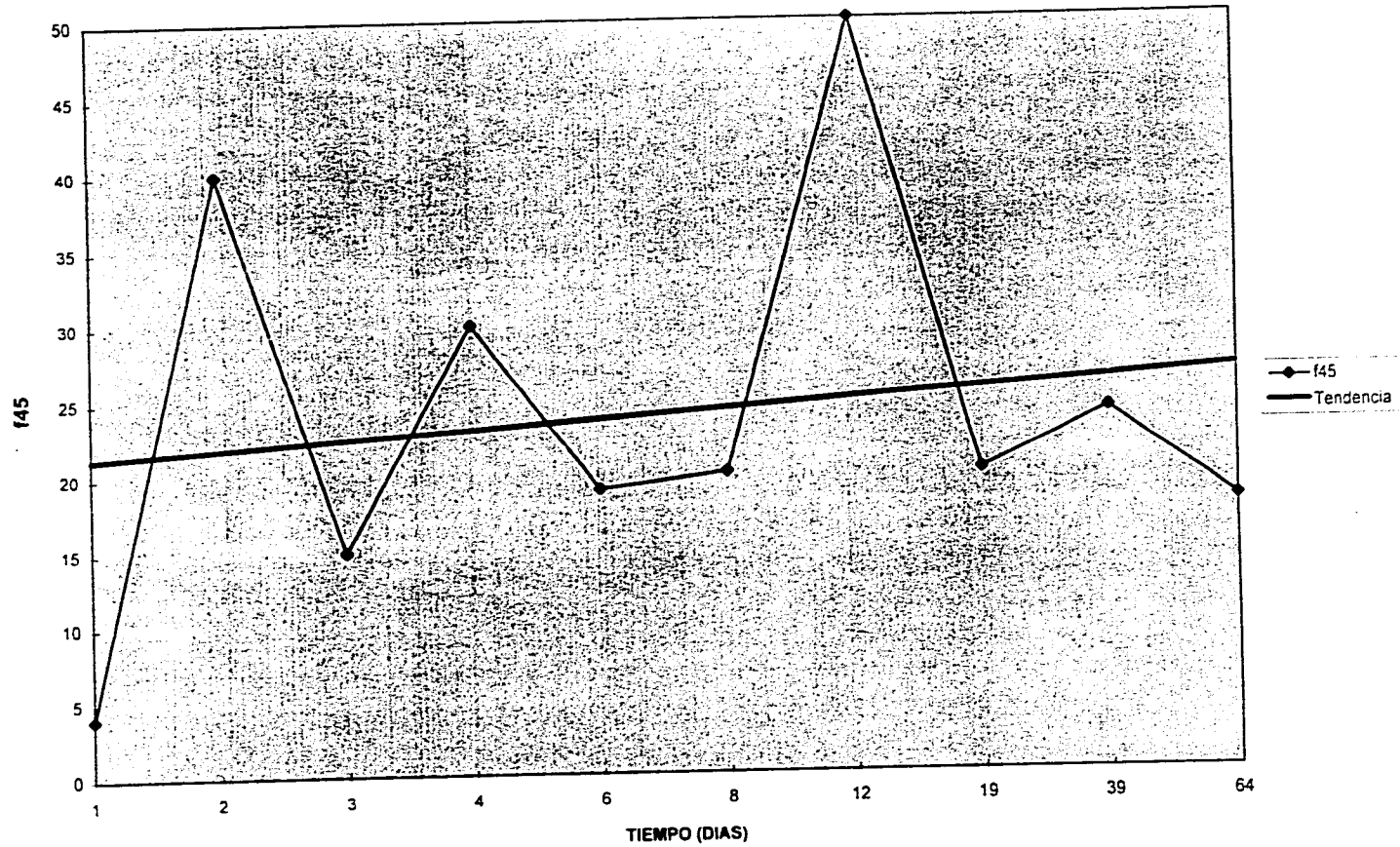
Los diagramas obtenidos de R₁ R₂, f₄₅, C, para las probetas seleccionadas son los siguientes:

R1 R2 PROBETA 2 METAL BLANCO

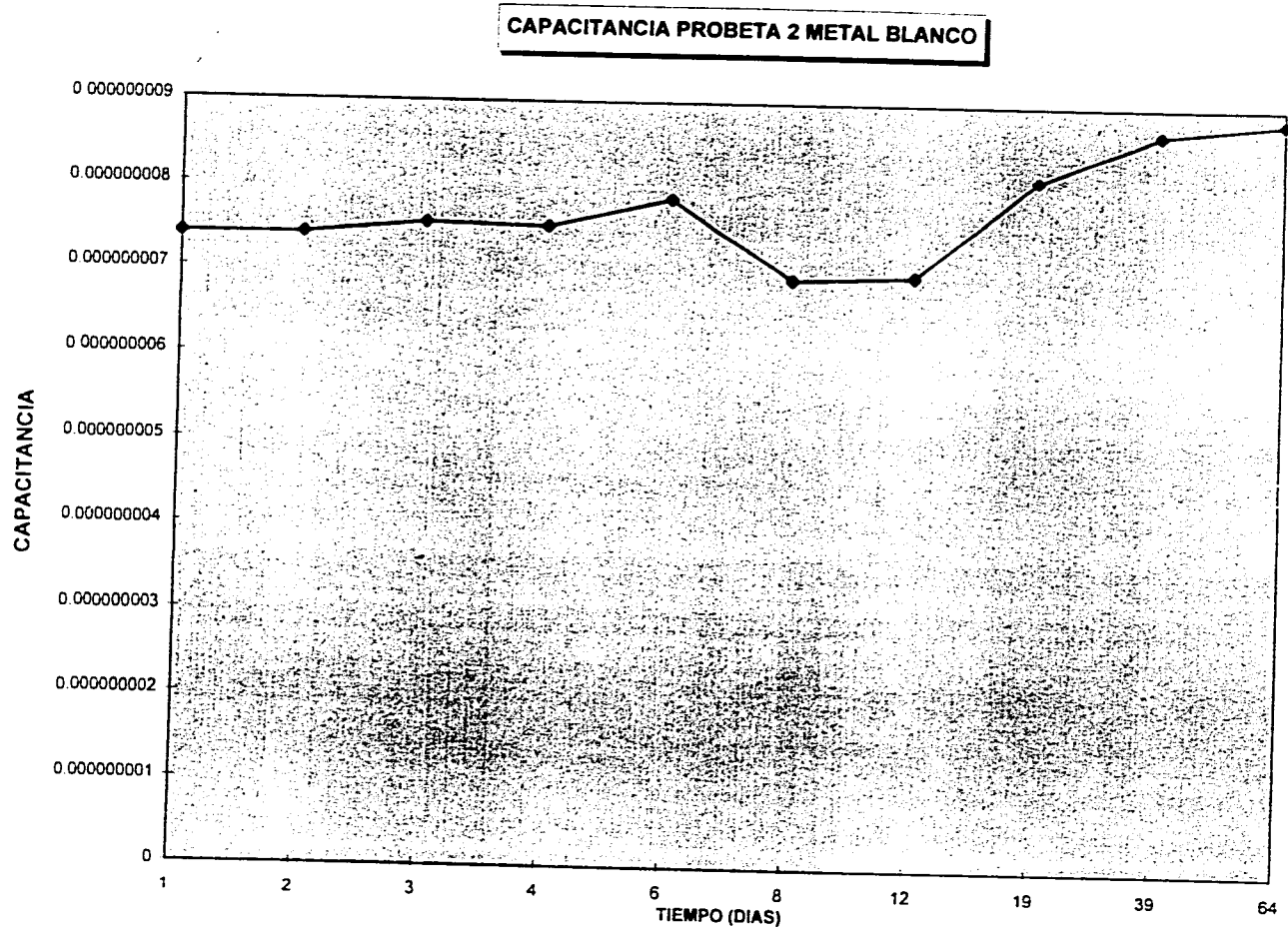


Gráfica 4.10 Relaciones de impedancia R1 y R2 para la probeta 2 a metal blanco.

f45 PROBETA 2 METAL BLANCO

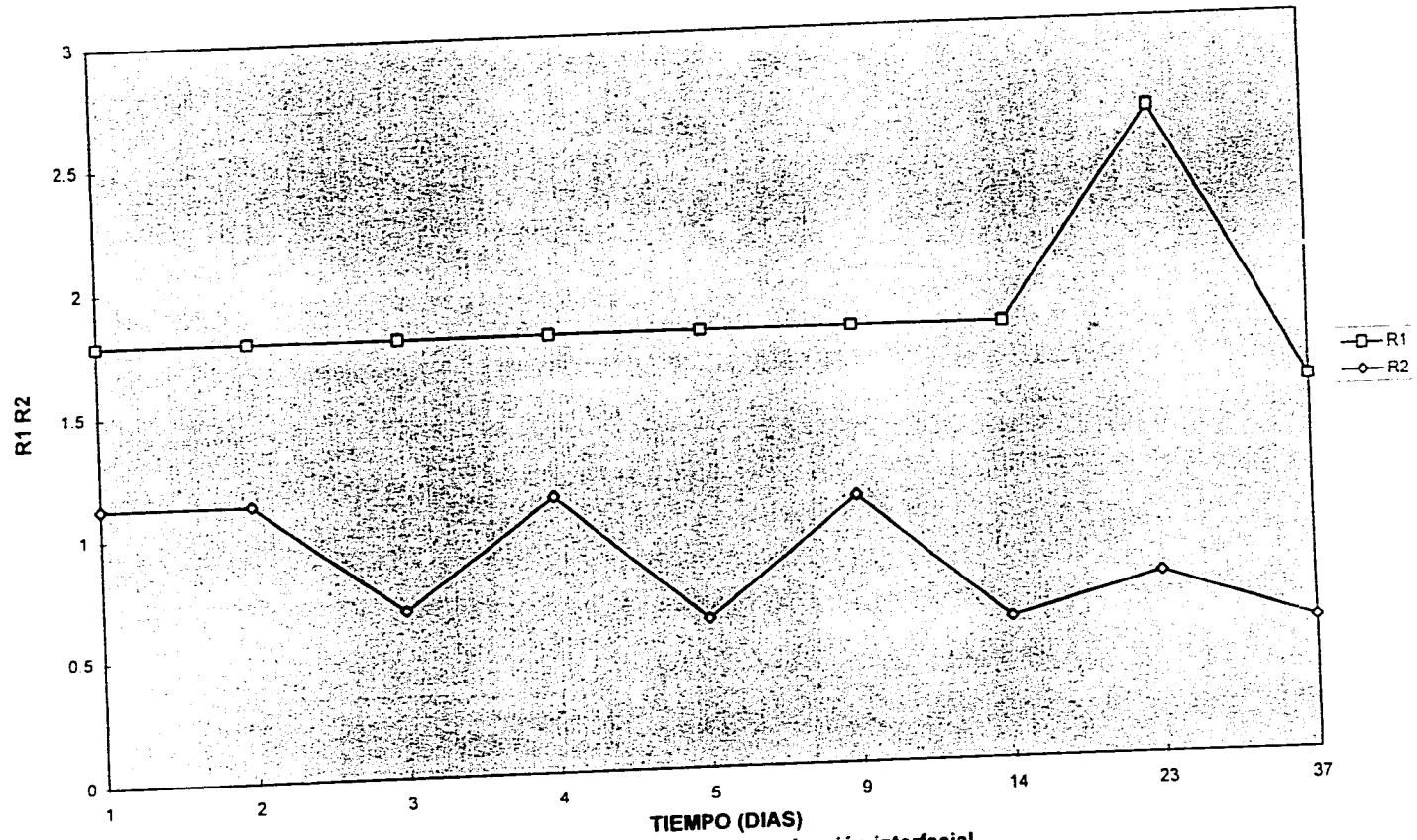


Gráfica 4.11 Frecuencia del punto de ruptura probeta 2 a metal blanco



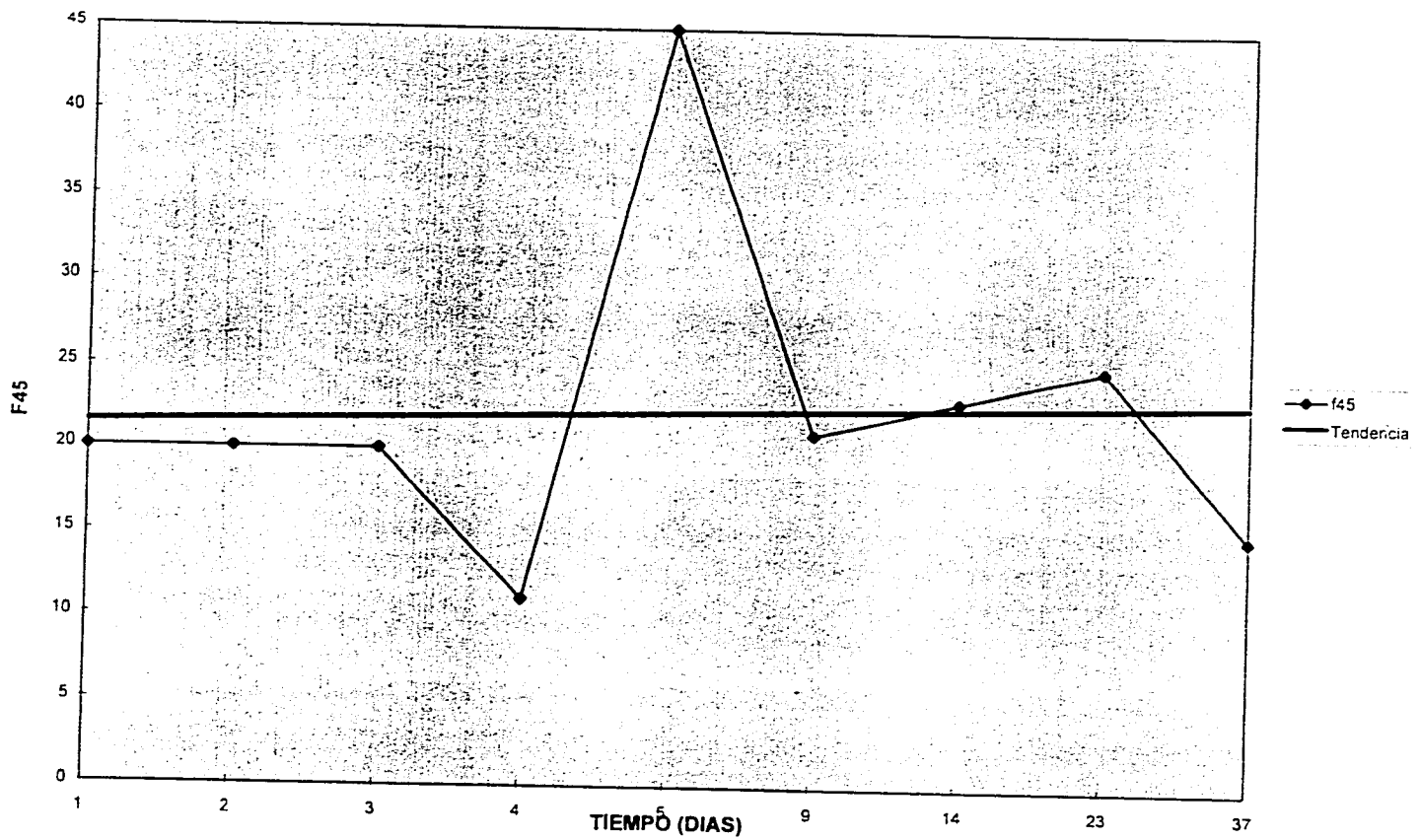
Gráfica 4.12 Capacitancia de la probeta 2 a metal blanco

R1 R2 SIN CONTAMINAR

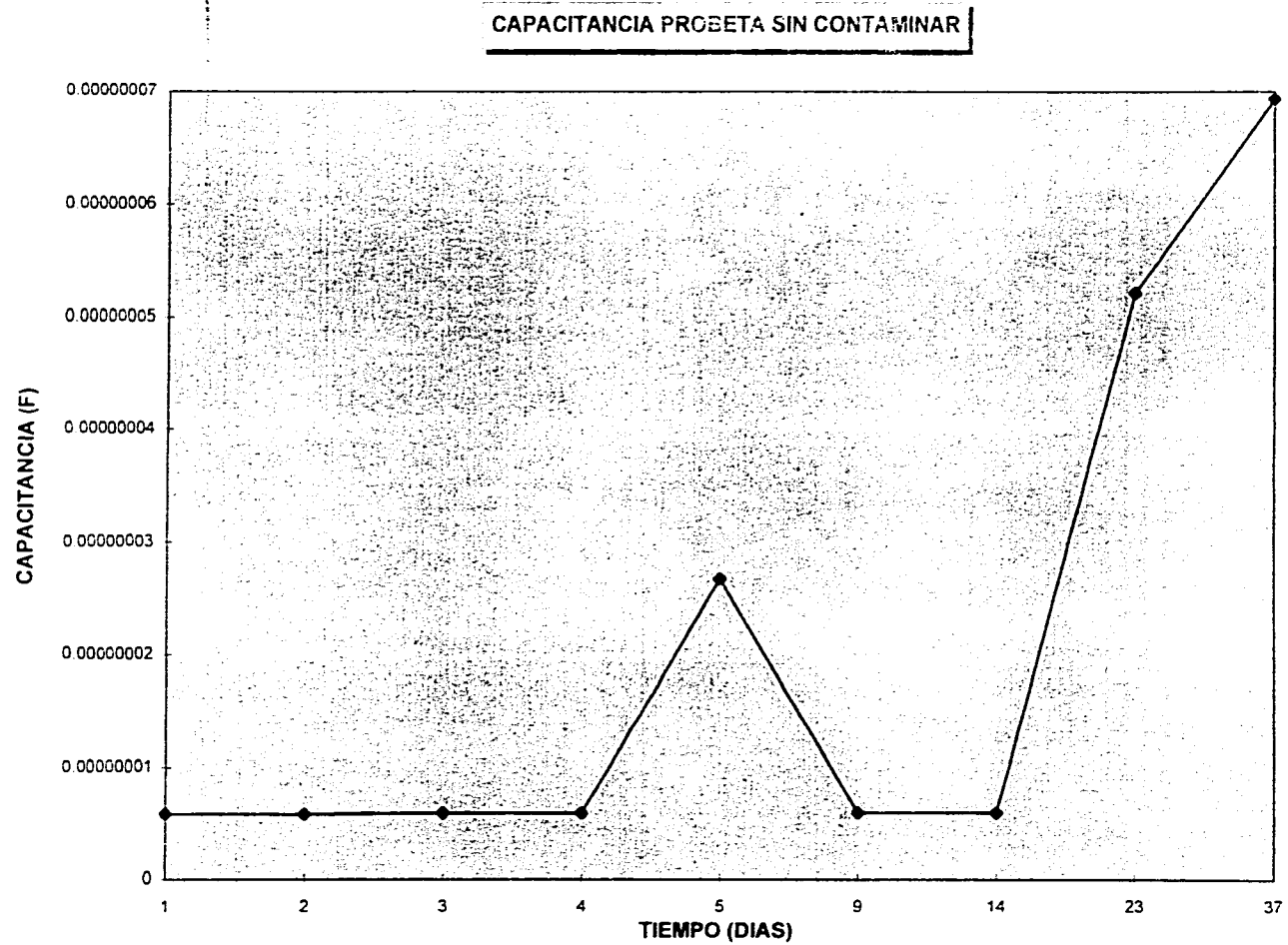


Gráfica 4.13 Relaciones de impedancia R1 y R2 para la probeta 1 sin contaminación interfacial.

f45 PROBETA SIN CONTAMINAR

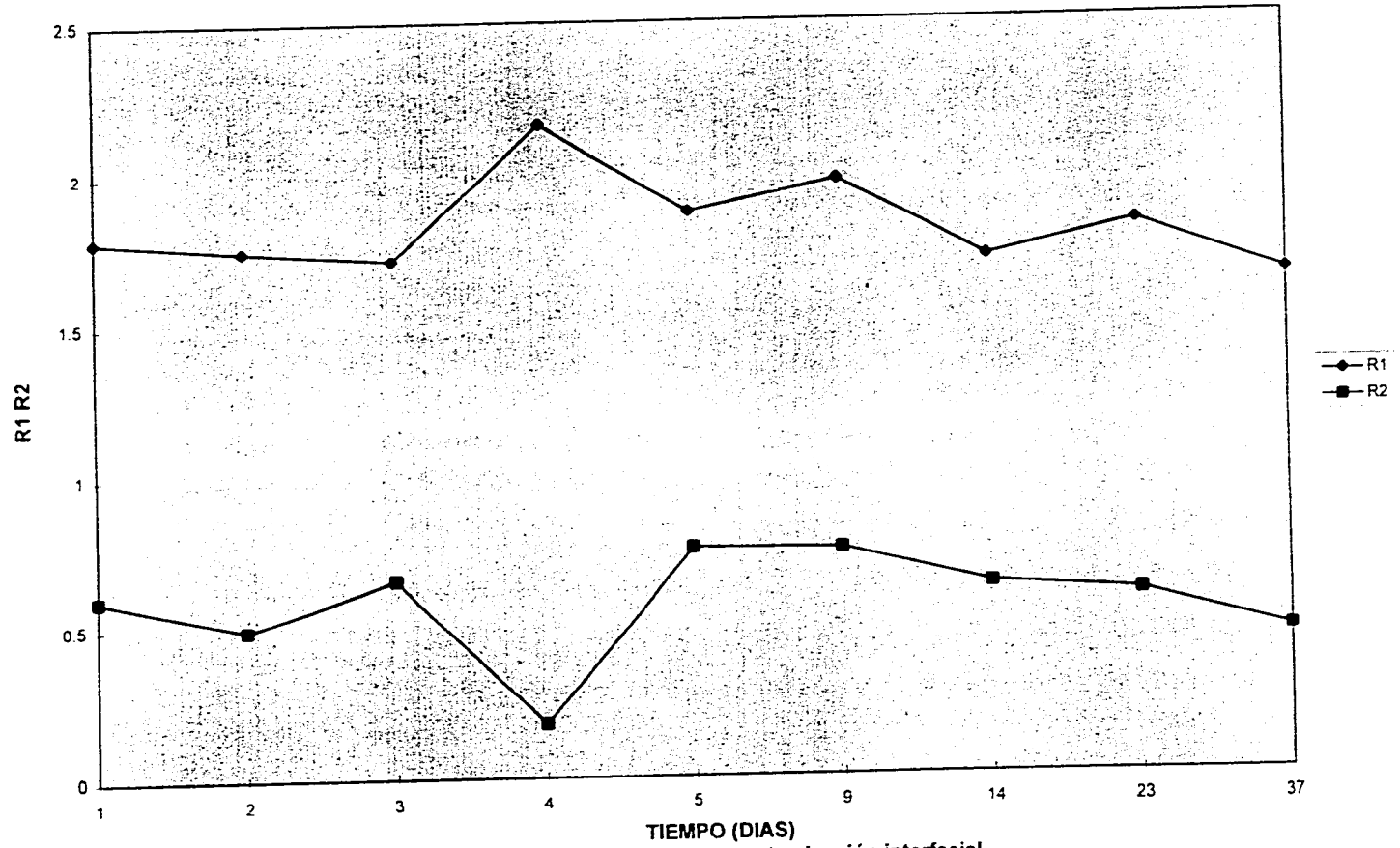


Gráfica 4.14 Frecuencia del punto de ruptura probeta 1 sin contaminación interfacial

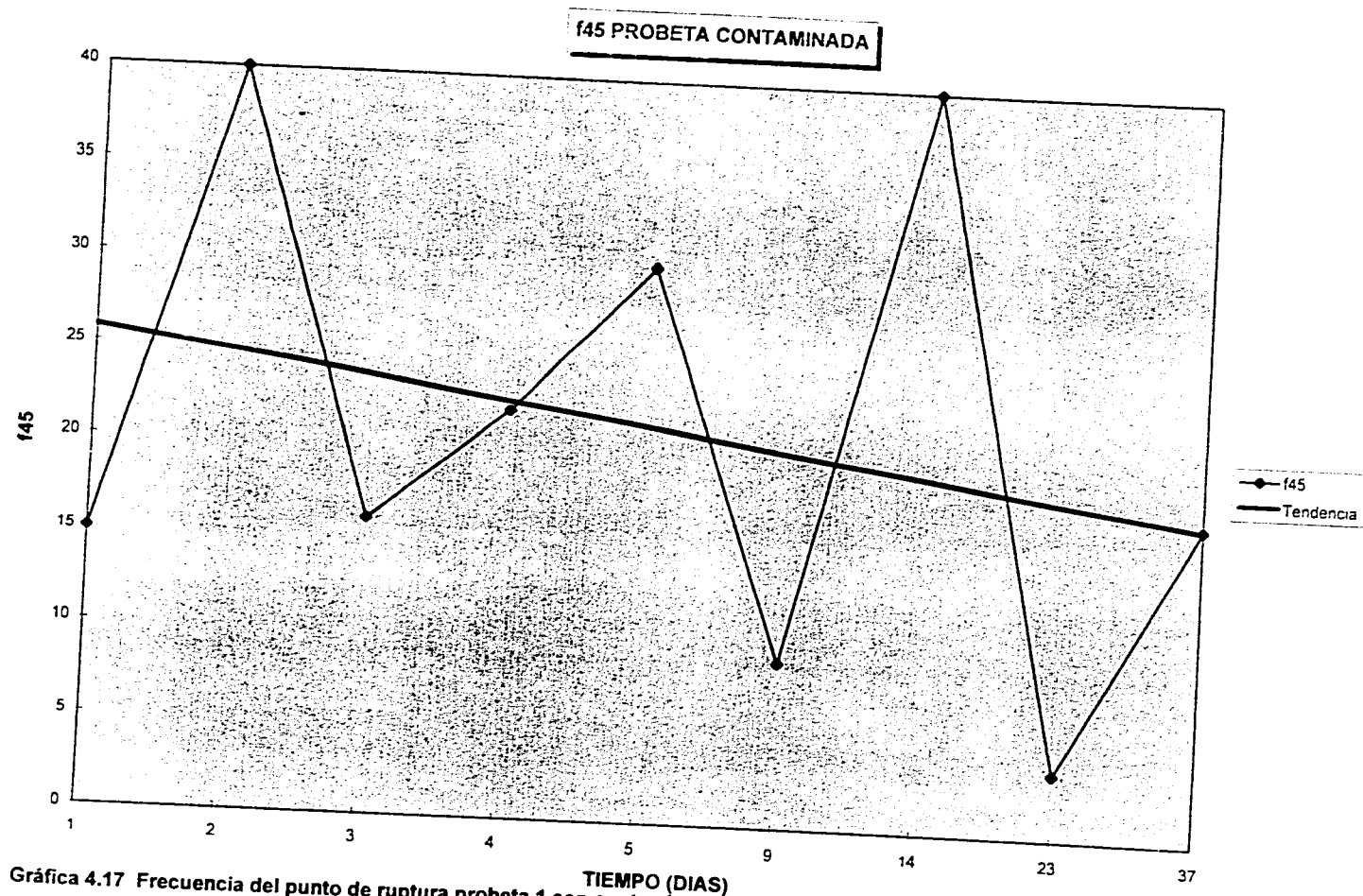


Gráfica 4.15 Capacitancia de la probeta 1 sin contaminación interfacial.

R1 R2 PROBETA 1 CONTAMINADA

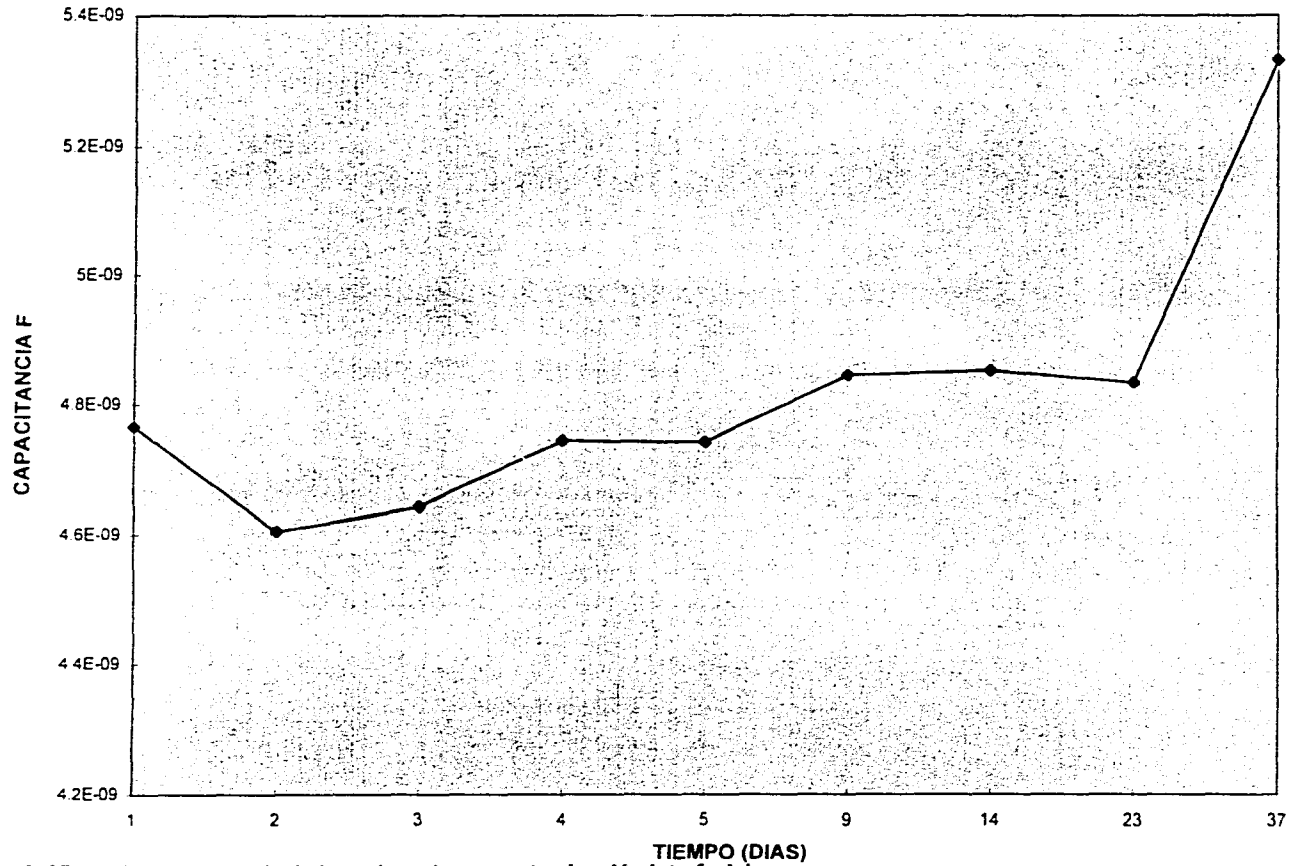


Gráfica 4.16 Relaciones de impedancia R1 y R2 para la probeta 1 con contaminación interfacial.



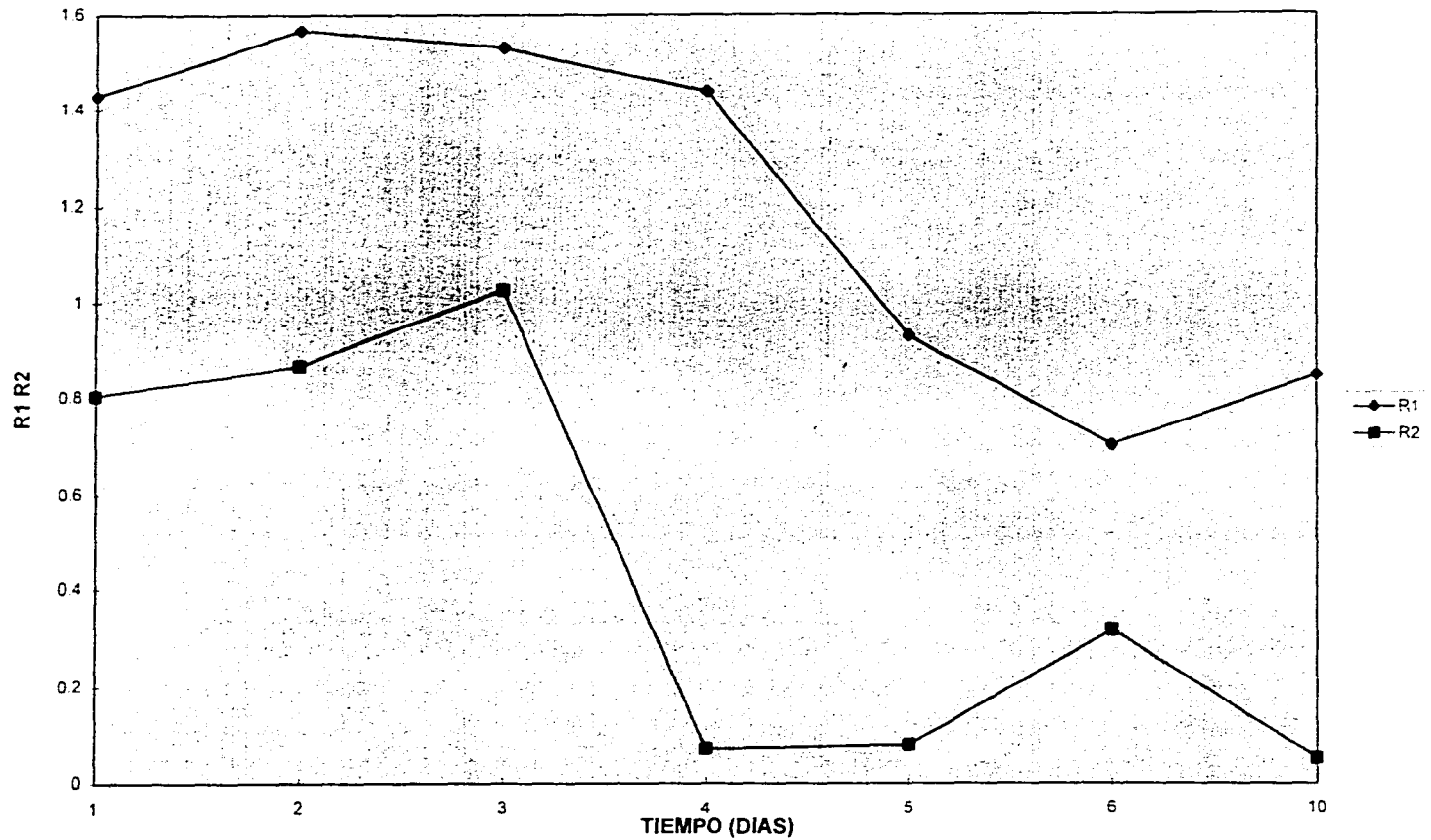
Gráfica 4.17 Frecuencia del punto de ruptura probeta 1 con contaminación interfacial

CAPACITANCIA PROBETA CONTAMINADA



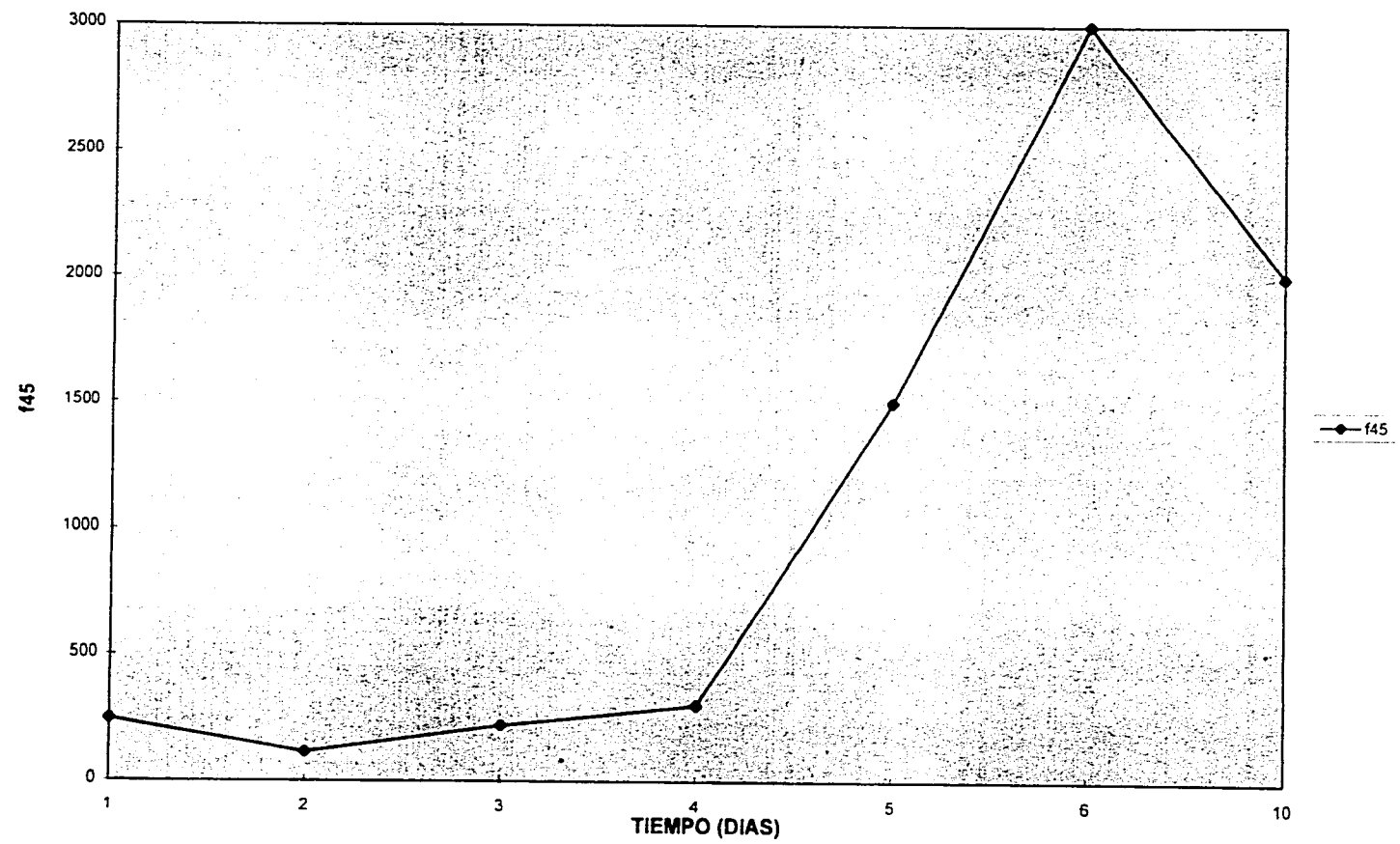
Gráfica 4.18 Capacitancia de la probeta 1 con contaminación interfacial

R1 R2 PROBETA 1 METAL BLANCO



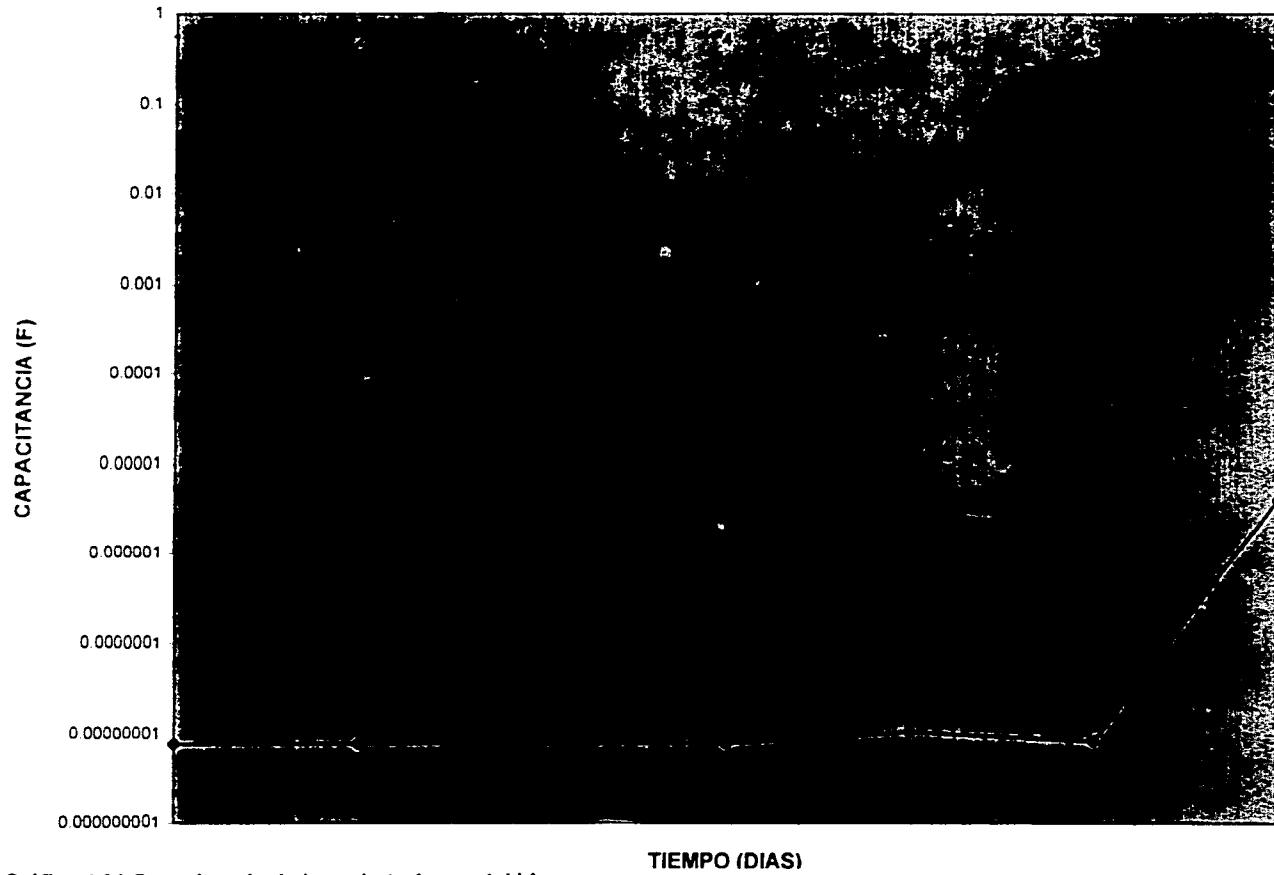
Gráfica 4.19 Relaciones de impedancia R1 y R2 para la probeta 1 a metal blanco.

f45 PROBETA 1 A METAL BLANCO



Gráfica 4.20 Frecuencia del punto de ruptura probeta 1 a metal blanco

CAPACITANCIA PROBETA 1 METAL BLANCO



Gráfica 4.21 Capacitancia de la probeta 1 a metal blanco

4.2 Discusión de resultados.

4.2.1 Diagramas de impedancia

En la mayor parte de los diagramas se aprecia un comportamiento capacitivo a altas frecuencias. Sin embargo, existe una pobre definición a bajas frecuencias, lo cual puede llevar a problemas para la determinación de la frecuencia del punto de ruptura.

Si el periodo de experimentación hubiese sido más prolongado, la definición de los diagramas hubiera sido mejor a bajas frecuencias. Esto ocasionado por un mayor deterioro del recubrimiento.

4.2.1 Probeta 2 sin contaminación interfacial a metal blanco.

4.2.1.1 R_1 Y R_2 .

Se observa de la gráf.4.10 que R_1 muestra un valor cercano a 1.9 en el primer día de prueba con un 0.08% de delaminación el cual varía hasta el día 64. Su comportamiento tiende a disminuir. Para el día 64 el valor de R_1 fue de 1.76 lo que sugiere una delaminación de 0.25%.

R_2 presenta un comportamiento irregular pero con tendencia a disminuir. El valor inicial fue de 0.54 con un 0.06%, mientras que el final de 0.23 (día 64). Por lo tanto el valor de delaminación es 10%.

4.2.1.2 Frecuencia del punto de ruptura.

De la gráf. 4.11, se observa que la frecuencia a 45° presenta una leve tendencia a incrementar ya se encuentra en un intervalo de 4-50 Hz, en tanto que la literatura reporta variaciones hasta de tres décadas de frecuencia, lo cual indica

que aunque existe incremento en la porosidad respecto al tiempo este es muy lento. Adicionalmente se tiene concordancia con los valores de capacitancia determinados a altas frecuencias, pues los valores se mantienen prácticamente constantes en el orden de los nanofaradios lo cual es correspondiente a la capacitancia propia de un recubrimiento protector.

4.2.1.3 Capacitancia.

De la gráf. 4.12 se observa que el valor de la capacitancia calculado a altas frecuencias se mantiene prácticamente constante, es decir, el recubrimiento mantiene su capacidad protectora.

4.2.1.4 Ampollamiento.

De la tabla 4.2 se observa un ampollamiento que inicia en el cuarto día como escasas ampollas de tamaño 9 F, que posteriormente progresan hasta el día 39, donde alcanzan un tamaño 6 MD. Las ampollas no incrementan su tamaño y para el día 64 de experimentación alcanzan un tamaño 6 D.

4.2.3 Probeta sin contaminación interfacial preoxidada.

4.2.3.1 R_1 Y R_2 .

Esta interpretación se hace de acuerdo al trabajo realizado por Mansfeld.⁽¹⁹⁾ Se observa de la gráfica 4.13 que R_1 muestra un valor cercano a 1.8 en el primer día de prueba, lo que sugiere un valor de delaminación del 0.15% el cual varía poco hasta el día 14. Para el día 37 el valor de R_1 fue de 1.52 lo que sugiere una delaminación de 0.40%, para el último día de la experimentación

De la gráf. 4.13, R_2 presenta un comportamiento irregular pero con tendencia a disminuir. El valor inicial fue de 1.12 con un 0.019% de delaminación, mientras

que el final fue de 0.53 (día 37) lo que sugiere un valor de 0.08%. El análisis nos da como resultado una delaminación de 0.40%.

Con los resultados de la técnica es posible detectar concordancia con el grado de ampollamiento, visto en los resultados reportados de la tabla 4.3, pues se observa que avanza lentamente obteniendo al final un grado mayor de ampollamiento.

4.2.3.2 Frecuencia del punto de ruptura.

De la gráf. 4.14 se observa la variación de la frecuencia a 45° con el tiempo. Esta frecuencia varía en el intervalo de 11 a 45 Hz, mostrando una ligera tendencia a aumentar como lo sugiere su regresión lineal, siendo 20 Hz su valor inicial y 15 Hz para el día 37 de prueba. Esto significa que el tamaño de poro incrementó su valor a lo largo de los 37 días de prueba.

4.2.3.3 Capacitancia.

Los resultados reportados en la gráfica 4.15, muestran que el valor de la capacitancia calculado a altas frecuencias aumenta con el paso del tiempo, de un valor inicial de $5.78e-9$ F a un valor de $69.63e-9$ F para el día 37. Esto implica permeabilidad del recubrimiento y absorción del electrolito, lo cual se refleja en el incremento del ampollamiento tabla 4.7. Se debe resaltar en este punto la preparación de superficie, ya que para el mismo recubrimiento pero con una preparación a metal blanco, los valores de capacitancia permanecen prácticamente constantes a lo largo del periodo de experimentación, mientras que en este caso el incremento de los valores de capacitancia es de poco más de una década de frecuencia.

4.2.3.4 Ampollamiento

Se observa un ampollamiento que inicia en el cuarto día como escasas ampollas de tamaño 9 F, que posteriormente progresan hasta el día 37 donde alcanzan un tamaño 5 D, que es mayor que las ampollas detectadas en la superficie del metal blanco, lo cual implica que la preparación de superficie es importante. .

4.2.4 Probeta con contaminación interfacial preoxidada.

4.2.4.1 R_1 Y R_2 .

En la gráfica 4.16 se observa que R_1 muestra un comportamiento irregular con tendencia a mantenerse estable. En el primer día de prueba tiene un valor de 1.78 lo cual representa una delaminación del 0.20%, mientras que para el último día de prueba presenta un valor de 1.65 (día 37). Esto sugiere una delaminación de 0.3% al final del estudio.

R_2 al igual que R_1 para este sistema presenta un comportamiento irregular. El valor inicial fue de 0.6 lo que representa un valor de delaminación del 0.05%, mientras que el final de 0.47 (día 37), el valor de delaminación es 0.09%. Para este caso el valor de delaminación es de 0.3%.

4.2.4.2 Frecuencia del punto de ruptura.

De la gráfica.4.17, se observa que la frecuencia a 45° empieza de un valor de 15 Hz y tiende a disminuir en los días sucesivos hasta 17 Hz para el día 37 de prueba. Esta técnica no parece ser útil para este sistema, ya que al intentar explicar los resultados de f_{45} de acuerdo con las propuestas de Mansfeld ⁽¹⁹⁾, habría que pensar que el área delaminada o reactiva presenta tendencia a

4.2.3.4 Ampollamiento

Se observa un ampollamiento que inicia en el cuarto día como escasas ampollas de tamaño 9 F, que posteriormente progresan hasta el día 37 donde alcanzan un tamaño 5 D, que es mayor que las ampollas detectadas en la superficie del metal blanco, lo cual implica que la preparación de superficie es importante. .

4.2.4 Probeta con contaminación interfacial preoxidada.

4.2.4.1 R_1 Y R_2 .

En la gráfica 4.16 se observa que R_1 muestra un comportamiento irregular con tendencia a mantenerse estable. En el primer día de prueba tiene un valor de 1.78 lo cual representa una delaminación del 0.20%, mientras que para el último día de prueba presenta un valor de 1.65 (día 37). Esto sugiere una delaminación de 0.3% al final del estudio.

R_2 al igual que R_1 para este sistema presenta un comportamiento irregular. El valor inicial fue de 0.6 lo que representa un valor de delaminación del 0.05%, mientras que el final de 0.47 (día 37). el valor de delaminación es 0.09%. Para este caso el valor de delaminación es de 0.3%.

4.2.4.2 Frecuencia del punto de ruptura.

De la gráfica.4.17, se observa que la frecuencia a 45° empieza de un valor de 15 Hz y tiende a disminuir en los días sucesivos hasta 17 Hz para el día 37 de prueba. Esta técnica no parece ser útil para este sistema, ya que al intentar explicar los resultados de f_{45} de acuerdo con las propuestas de Mansfeld ⁽¹⁹⁾, habría que pensar que el área delaminada o reactiva presenta tendencia a

decrecer durante el periodo de experimentación, lo cual visualmente no es cierto. Sin embargo, este comportamiento sí podría ser explicado si se acude a la propuesta de Fedrizzi et al⁽²²⁾, donde se propone que el área determinada obtenida mediante la frecuencia del punto de ruptura es el área de poro, así incluso disminución en f_{45} podría pensarse como un taponamiento de poro, debido a la oxidación promovida por los contaminantes en la intercara metal-pintura.

4.2.4.3 Capacitancia

De la gráfica 4.18 se observa que el valor de la capacitancia calculado a altas frecuencias tiende a incrementar de manera constante a lo largo del periodo de experimentación. Partiendo de un valor inicial de $4.16 \text{ e-}9 \text{ F}$ a $5.33 \text{ e-}9 \text{ F}$ para el día 37. Este resultado es comparable con lo obtenido por R_1 y R_2 , es decir, la permeabilidad del recubrimiento aumenta por lo tanto existe delaminación.

4.2.4.4 Ampollamiento

El ampollamiento inicia al segundo día como escasas ampollas de tamaño 9 F, que posteriormente progresan hasta el día 30 donde alcanzan un tamaño 5 MD.

4.2.5 Probeta 1 sin contaminación interfacial a metal blanco

Los diagramas de impedancia se encuentran muy bien definidos, sin duda este comportamiento se debe a la gran porosidad de esta probeta en particular.

Adicionalmente esta probeta sufrió un daño macroscópico en el onceavo día de experimentación, por esto es que los resultados no se analizan junto con los demás. Sin embargo, el comportamiento de R_1 y R_2 gráf 4.19 disminuye, lo cual habla de grandes daños muy tempranos a la naturaleza protectora del recubrimiento. Este es el punto a favor de que el recubrimiento tenía gran porosidad.

De la gráfica de 4.20 de f_4 se aprecia una tendencia a aumentar, esto significaría un incremento en la porosidad, que es bien correlacionado con el aumento de la capacitancia calculada a altas frecuencias gráf. 4.21 porque los valores en el intervalo de e-9, son valores relativos a un recubrimiento aislante, en tanto valores de e-6 son valores relacionados con la doble capa electroquímica, esto nos habla de que el daño macroscópico ha interrumpido la capacidad protectora del recubrimiento.

5.- CONCLUSIONES

1.-La preparación de superficie influye, ya que a través de los métodos de interpretación de resultados se puede ver que los paneles con muy mala preparación de superficie tuvieron una delaminación importante con respecto a la probeta testigo para el mismo periodo de exposición.

2.-La técnica de R_1 y R_2 reporta los siguientes resultados para 37 días de exposición:

La probeta cuyo tratamiento de superficie fue a metal blanco, presentó una delaminación del 0.25%.

La probeta sin contaminación interfacial presentó una delaminación del 0.40 %

La probeta con contaminación interfacial 0.30 %.

3.-Los resultados de la técnica de frecuencia del punto de ruptura en este estudio da indicios de que están relacionados con el tamaño de poro, que varía en todo el periodo de experimentación.

4.-La capacitancia a altas frecuencia en los tres casos reporta tendencias de permeabilidad y absorción del electrólito. Por lo tanto, el recubrimiento fallará, ya que la absorción de electrólito ayudará significativamente al deterioro del recubrimiento.

5.-El ampollamiento presentado en la intercara de la probeta contaminada, parece ser promovido por la presencia de FeSO_4 en la intercara metal-recubrimiento. Esto se obtiene por la comparación con la probeta testigo.

6.-Los métodos de análisis de resultados no son excluyentes, si no que aportan información complementaria. De esta manera se recomienda realizar una

evaluación visual , la determinación de capacitancia a altas frecuencias y, ya sea R_1-R_2 o f_{45} para tener toda la información del sistema en estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 - Oil & Colour Chemist's Association, Australia. "Surface Coatings". Vol. 1, segunda edición, 1983, Chapman & Hall Ltd.
- 2.- A. Blanco , L. Ives." Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos". Vol. 1, primera edición, 1966, Química S.A.
- 3.- A. Brandau."Introducción a la Tecnología de Recubrimientos". Editorial IMTPYT.
- 4.- C. Ramírez."Recubrimientos Anticorrosivos. Su Selección, Aplicación e Inspección.". Primera edición,1986, edición personal.
- 5.- L. Vera Monroy. "Protección Catódica y Recubrimientos Anticorrosivos". Libro V 3.5.1, Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana e Industrial, Junio 1994.
- 6.- J. Ávila/ J. Genescá. "Más allá de la Herrumbre". Colección la Ciencia desde México, primera edición, 1986, FCE.
- 7.- A. Blanco , M. Sánchez y L. Ives . " Tecnología de Pinturas y Recubrimientos Orgánicos". Vol. 1, primera edición, 1966, Química S.A.
- 8.- G. Cantón Campo Garrido." Inhibidores de la Corrosión". Agrupación Mexicana de Ingenieros en Corrosión, 1993, Central 5 S.A de C.V.
- 9.- C. Munger." Corrosion Prevencion by Protective Coatings". Segunda edición, 1986, editorial NACE.
- 10.- A. Pérez Millán." Recubrimientos Barreras Físicas para Controlar la Corrosión". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química UNAM, 1989.
- 11.- H. Leidheiser Jr. " Corrosion of Painted Metals". Corrosion, Vol. 38, No. 7,pp.. 374-382, 1992.
- 12.- Steel Structures Painting Council. " Good Paintigs Practice". Vol.1, segunda edición, 1982, SSPC.
- 13.- Norma ASTM D-714. "Standard Test Method Evaluating Degree of Blistering of Paints". Vol. 6, 1987.

- 14.- J. Rex. " A Review of Recent Developments in Surface Preparation Methods".
Journal of Protective Coatings & Linings, Vol. 7, No. 10, pp.. 50-58, 1990.
- 15.- J. J.Howlett Jr., R. Dupuy. "Ultrahigh-Pressure Water Jetting for Deposit
Removal & Surface Preparation". Materials Performance, Vol 32, No. 1, pp. 38-
43, 1993.
- 16.- N. L. Thomas. " The Barrier Properties of Paint Coatings". Progress in
Organic Coatings, Vol. 19, pp. 101-121, 1991.
- 17.- W. Funke. " The Role of Adhesion in Corrosion Protection by Organic
Coatings". JOCCA, Vol. 9,pp.229-232, 1985.
- 18.- F. Rodríguez Gómez. " Evaluación del Proceso de Corrosión en Acero
Galvanizado Pintado". Tesis de Maestría, Facultad de Química UNAM, 1990.
- 19.- S. Haruyama, M. Asari & T. Tsuru. " Impedance Characteristic During
Degradation of Coated Steel". En Proceedings of the Symposium on Corrosion
Protection B Organic Coatings, editors Martin W. Kendy & H. Leidheiser Jr,
Electrochemical Society, Vol. 87-2, 197-208, 1987
- 20.- C. H. Tsai, F. Mansfeld. "Determination of Coating Deterioration with EIS Part
II. Development of a Method for Field Testing of Protective Coatings".
Corrosion, Vol 49, No. 9, pp. 726-737, 1993.
- 21.- S. Feliu, J.C. Galván y M. Morcillo. "The Charge Transfer Reaction in Nyquist
Diagrams of Painted Steel". Corrosion Science, Vol. 30, No. 10, pp. 989-998,
1990.
- 22.- F. Deflorian, L. Fredrizz y P. Bonora. "Determination of the Reactive Area of
Organic Coated Metals. Physical Meaning and Linings of the Break Point
Method". Electrochimica Acta, Vol. 38, No. 12, pp. 1609-1613, 1993.
- 23.- F. J. Rodríguez, J.C. Galván y M. Morcillo."Effect of some Variables on
Underfilm Corrosion Induce by Water-Soluble Sulfates at the Metal-Paint

- interface". Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, Vol. 1, AD Mercer (Editor), pp. 210-213, 1993.
- 24.- S. Flores, J. Simancas y M. Morcillo." Concentration of Water-Soluble Contaminants in the Products of Atmospheric Corrosion of Zn.". Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, Vol. 1, AD Mercer (Editor), pp. 83-88, 1993.
- 25.- M. Kending y J. Scully. " Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings of Metals". Corrosion, Vol. 46, No. 1, pp. 22-28, 1990.
- 26.- K. Hladky, L. M. Callow." Rates from Impedance Measurements: An Introduction". Br. Corrosion Journal, Vol. 15, No. 1, pp. 20-25, 1980.
- 27.- C. H. Tsai, y F Mansfeld." Determination of Coatings Deterioration with EIS Part I: Basic Relationships.". Corrosion, Vol. 47, No. 12, pp. 958-963,1991.
- 28.-S. Tejada, J.M. Salas " Glosario de términos de corrosión",primera edición 1995, Fac. de Química UNAM.