

72
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**DETERMINACION DEL DETERIORO DEL SISTEMA
INORGANICO DE ZINC-EPOXICO EN AGUA POTABLE
MEDIANTE EL USO DE IMPEDANCIA
ELECTROQUIMICA.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
MARIA RIGEL GRANADOS PORTILLO



MEXICO, D. F.

1997.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente Prof. Álvarez Ruiz María Magdalena.
Vocal Prof. Aguilar Martínez Martha.
Secretario Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier.
1er. suplente Prof. Carranco Pérez Ana Isabel.
2do. suplente Prof. Rodríguez Rivera Carlos.

Sitio donde se desarrolló el tema:

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



Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier
Asesor



Dr. Joan Genésia Llongueras
Supervisor Técnico



María Rigel Granados Portillo
Sustentante

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios la vida misma y el hecho de darme la oportunidad de explorar caminos que sin estudio no lo hubiese podido hacer.

A mi papá, Pedro, porque nunca he conocido persona más responsable que tú, y aunque muchas veces lo dudes, estoy muy orgullosa de ti. Te dedico mi tesis.

A mi mamá, Martha, de verdad no tengo palabras para agradecer el esfuerzo y sacrificio por nosotros, tu familia. Por ti también este trabajo GRACIAS

A mi hermano, Omar, porque representas para mí el mejor amigo y confidente que he tenido. En una palabra por ser tú.

A mis tías Irene (la gurrus), Rosario y Mary

A mis tíos Luis y Pedro.

A mis amigos Flor (la pulgadita), Grisel, Hans (mi conciencia), Salvador y Silvestre por su amistad incondicional a todo momento

A mis amigos Lupa, Josefina, Briseida y su pequeñita, Araceli, Angélica, Domingo, Juan José y Carlos por las veladas con Bosé, Mocedades y por supuesto Rod Stewart.

A Alejandra Martínez y Diana Tirado por tantos años de amistad y espero que continúe así.

A mis amigos los quifitos: Tere, Pablo, Carmen, Tommy, Gustavo, David, Adriana, Adolfo, Claudia y Euclides, por su alegría contagiosa y porque al conocerlos han logrado que me guste más mi carrera. ¡Muchas gracias!

A todas las personas que de una u otra forma han contribuido en mi formación personal y profesional.

A la Facultad de Química y a la UNAM por recibirme y acogerme durante todos estos años y darme el privilegio de ser Universitaria.

Agradezco muy especialmente al Ing. Francisco Javier Rodríguez su tiempo y conocimientos, pero sobre todo su infinita paciencia. ¡Por fin!

Al Ing. Carlos Rodríguez, por tu calidad humana

Al Laboratorio de Corrosión del Edificio "D"

Agradezco a la empresa EL NERVIÓN las facilidades proporcionadas a la realización de este trabajo

A todas las personas que he conocido en ABC Instrumentación Analítica, en especial a Marcela Hernández, Agustín Rivero, Javier López, Lino Gómez y Leticia Garibay, por ser tan excelentes compañeros y amigos

Así mismo agradezco al Ing. César Espinoza, al Ing. Carlos Fragoso y al Ing. Guillermo López, el brindarme la oportunidad profesionalmente.

RESUMEN

A últimas fechas la técnica de Impedancia Electroquímica ha representado una herramienta muy útil para la evaluación de recubrimientos. Este trabajo se basó en la evaluación del sistema primario inorgánico de zinc autocurable-acabado epóxico catalizado con poliamidas, que según reporta la literatura representa una excelente barrera contra el agua. De esto su importancia en el área de la protección de redes de distribución de agua potable.

Los métodos de análisis que se emplearon fueron.

- 1.- Capacitancia a alta frecuencia.
- 2.- Capacitancia a frecuencia máxima
- 3.- Método de Randles (para los casos que se presentaba difusión)

El sistema estudiado demostró ser muy eficaz para la protección de acero, el cual se encuentra sumergido en agua potable, por ello es muy recomendable para recubrir internamente tuberías que contengan el vital líquido.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....	4
1.1 El agua.....	5
1.1.2 Características del agua.....	5
1.1.2.1 Normalidad.....	6
1.1.3 Características del agua potable de C.U.....	7
1.1.3.1 Parámetros del agua potable de C.U.....	7
1.1.3.2 Agresividad del agua potable de C.U., UNAM.....	7
1.1.4 Sistemas de Distribución de Agua Potable.....	8
1.1.4.1 La corrosión dentro de los sistemas de distribución de Agua Potable.....	8
1.1.4.2 Reacciones electroquímicas en una tubería de acero.....	9
1.1.5 Procedimientos para controlar la corrosión.....	10
1.1.6 Factores que intervienen en el proceso de corrosión.....	11
1.1.7 Formas de ataque corrosivo.....	12
1.2 Pinturas.....	15
1.2.1 Clasificación de pinturas.....	16
1.2.2 Propiedades principales de una pintura.....	17
1.2.2.1 Poder cubriente.....	17
1.2.2.2 Adherencia al sustrato.....	18
1.2.2.3 Resistencia al medio.....	18
1.2.3 Preparación de la superficie.....	19
1.2.3.1 Preparación de superficie en acero.....	21
1.2.3.2 Normatividad.....	21
1.3 Recubrimientos de zinc resistentes a la corrosión.....	24
1.3.1 Protección por recubrimientos metálicos de zinc.....	24
1.3.2 Recubrimientos orgánicos ricos en zinc.....	24
1.3.3 Recubrimientos inorgánicos de zinc.....	25
1.3.3.1 Desarrollo de recubrimientos inorgánicos de zinc.....	25
1.3.3.2 Composición de los recubrimientos inorgánicos de zinc.....	26

1.3.3.3	Propiedades de los recubrimientos inorgánicos de zinc.....	28
1.3.3.4	Química de los silicatos.....	29
1.3.3.5	Primarios de preconstrucción.....	30
1.3.3.6	Ventajas de los primarios de preconstrucción de inorgánicos de zinc.....	31
1.3.3.7	Recubrimiento inorgánico de zinc de "paquete sencillo".....	31
1.3.4	Resinas epóxicas.....	32
1.3.4.1	Recubrimientos epóxicos curados con poliamidas.....	33
1.4	Electroquímica.....	35
1.4.1	Procesos de electrodo.....	35
1.4.2	Técnicas electroquímicas.....	36
1.4.2.1	Polarización electroquímica.....	37
1.4.2.2	Doble capa electroquímica.....	38
1.4.2.2.1	Estructura de la Doble Capa Electroquímica.....	38
1.4.3	Impedancia Electroquímica.....	39
1.4.3.1	Análisis de Datos de Impedancia Electroquímica.....	40
1.4.4	Circuitos equivalentes.....	41
1.4.5	Representación de los datos de Impedancia Electroquímica.....	42
1.4.5.1	Diagrama de Nyquist.....	42
1.4.5.2	Diagrama de Bode.....	43
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....		44
CAPÍTULO 3. TÉCNICA EXPERIMENTAL.....		46
3.1	Material Empleado.....	47
3.1.1	Sustrato.....	47
3.1.2	Recubrimientos.....	47
3.1.2.1	Primario.....	47
3.1.2.2	Acabado.....	50
3.1.3	Equipos para las mediciones de Impedancia Electroquímica.....	51
3.1.3.1	Analizadores de respuesta en frecuencia.....	51
3.1.3.2	Computadora y software.....	53
3.1.3.3	Simulador "BOUKAMP".....	53

3.2 Variación del sistema.....	54
3.3 Condiciones estudiadas. Equipo CAPCIS.....	54
3.4 Condiciones estudiadas.Equipo ACM.....	55
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.....	57
4.1 Probetas intactas (equipo CAPCIS).....	58
4.2 Probetas intactas (equipo CAPCIS).....	58
4.3 Probetas intactas (equipo ACM).....	58
4.4 Probetas fisuradas (equipo ACM).....	59
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	71
5.1 Probetas intactas con el analizador de respuesta en frecuencia CAPCIS.....	72
5.2 Probetas fisuradas con el analizador de respuesta en frecuencia CAPCIS.....	73
5.3 Probetas intactas con el analizador de respuesta en frecuencia ACM.....	74
5.4 Probetas fisuradas con el analizador de respuesta en frecuencia ACM.....	74
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	87
CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA.....	90

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Desde tiempos inmemoriales las necesidades inherentes al hombre, lo han llevado a la búsqueda de sus satisfactores y a la mejor manera de proveerlos. Siendo el agua uno de los elementos de vital importancia para la vida y producción, se debe poner atención a su correcta distribución y no sólo esto, sino vigilar la calidad con la cual se abastece.

Es por esto que resulta de gran relevancia el cuidar las redes de distribución de agua, las cuales en la mayoría de los casos están construidas de materiales metálicos, los que por naturaleza tienden a corroerse.

En el presente trabajo se evalúa el poder protector del sistema primario inorgánico de zinc autocurable-acabado epóxico catalizado con poliamidas; la literatura reporta que tanto el primario y el acabado poseen buenas propiedades protectoras. Dicho sistema fue aplicado en placas metálicas previamente limpiadas como lo indica la literatura, a estas placas le fueron adheridas dos probetas de plástico, cuya función fue la de contener el electrolito, que en este caso se trató de agua potable de Ciudad Universitaria. La primera probeta se trató con el recubrimiento intacto y a la segunda se le hizo una incisión, asegurándose que ésta llegase hasta el metal. Lo anterior se efectuó con el propósito de apreciar la variación de la capacidad protectora del recubrimiento, al encontrarse intacto y dañado.

La técnica para analizar el poder protector del sistema es la llamada Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (IES), que a últimas fechas representa una valiosa herramienta para evaluar interfases (metal-electrolito), ya

que algunas de las ventajas son las de poder analizar en un período relativamente corto de tiempo el nivel de degradación del sistema y la de poder saber qué es lo que está pasando en cada momento de la experimentación, por lo que se efectúa un barrido de altas a bajas frecuencias y se tiene además la facilidad de representar el comportamiento del sistema mediante circuitos eléctricos equivalentes.

La experiencia transcurrió dentro de un intervalo de 16 a 32 días variando según el caso de estudio, siendo importante para todos ellos, el seguimiento de las variaciones durante la primera semana

Se tuvo la oportunidad de realizar las experimentaciones en dos equipos distintos, lo cual ayudará a corroborar los resultados obtenidos para cada caso de estudio

Tal vez uno de los problemas que puede presentar el uso de la técnica IES, es el análisis de resultados de la técnica, los métodos que aquí se emplean son el de capacitancia a alta frecuencia y el método de Randles.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

1. MARCO TEÓRICO

1.1 El agua

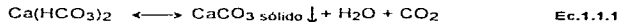
El agua es imprescindible por su valor y utilidad para la producción y para la vida, por lo tanto resulta necesaria la atención de preservar y conservar en buen estado las redes de distribución para asegurar el adecuado abastecimiento de la misma [CNA, 1995]; además, otro aspecto de vital importancia se refiere a la calidad del agua que se abastece y distribuye para consumo humano, ya que los métodos empleados para la conservación de las tuberías no deben de producir cambios en las características del agua.

El hombre, se avocó a la tarea no sólo almacenar el agua, sino también de distribuirla a los lugares donde fuese necesaria; pronto se dió cuenta que el material del que deberían ser construídas dichas redes tendría que ser lo más resistente posible. Hasta el descubrimiento de los metales creyó haber encontrado la mejor opción, éstos son obtenidos al llevar a su estado metálico compuestos que, en su estado natural, se encuentran como óxidos, sulfatos, etc. Esto conduce a que los metales regresen a su estado natural, ocasionándose el fenómeno de corrosión, el cual sucede al ponerlos en contacto con el medio ambiente [MONTROYA, 1993].

Para obtener los metales puros, es necesario invertir cierta cantidad de energía, entre mayor sea aquella el metal tenderá a corroerse con mayor facilidad.

1.1.2 Características del agua

Las aguas naturales contienen compuestos químicos disueltos, de los cuales el más frecuente es el bicarbonato de calcio $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, éste por encontrarse en forma inestable tiende a precipitar como carbonato de calcio



Del equilibrio anterior se conoce que, si la cantidad de CO_2 es superior a la estequiométricamente representada, evita que precipite el carbonato de calcio y por lo tanto el agua adquirirá una característica agresiva ya que el CO_2 con el agua formará H_2CO_3 , lo cual repercutiría en un aumento de acidez, disolviendo las capas calcáreas que pudieran formarse.

Si por el contrario el CO_2 es inferior a la cantidad correspondiente en el equilibrio, precipitará CaCO_3 resultando un agua incrustante, además que la presencia de oxígeno traerá consigo la precipitación de Fe_2O_3 , con lo cual podemos decir que la capa protectora dentro de las tuberías se compone de Fe_2O_3 asociado con el CaCO_3 .

Por lo anteriormente descrito, puede decirse que hasta cierto punto, el que las especies químicas disueltas en el agua formen películas, puede ser beneficioso, pues ellas frenarán el ataque corrosivo.

1.1.2.1 Normatividad

Existen diferentes normas que reglamentan la calidad del agua, tales como las de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y en México la Dirección General de Normas publica en el diario oficial de la nación los límites permisibles de los diferentes parámetros característicos del agua potable. A continuación se presenta una tabla, con los más sobresalientes:

Parámetros	Unidad	Norma Mexicana NOM-127-SSA1-1994	O.M.S.
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$		25
Dureza total	mg/l	500 como CaCO_3	7
Alcalinidad (HCO_3^-)	"		120
Calcio	"		100
Magnesio	"	50	50
Sodio	"	200	130
Sulfatos (SO_4^{2-})	"	400	250
Cloruros (Cl^-)	"	250	200
Oxígeno disuelto	"		70 (% sat.)
Cl_2 residual libre	"	0.2-1.5	
pH	pH	6.5-8.5	

TABLA 1.1.1 Parámetros de calidad del agua. [SECRETARÍA DE DESARROLLO SOCIAL, 1994; HERNÁNDEZ, 1987]

1.1.3 Características del Agua Potable de Ciudad Universitaria

1.1.3.1 Parámetros del Agua Potable de Ciudad Universitaria

pH (20° C)	7.45
Alcalinidad (ppm de CaCO ₃)	200
Conductividad (umhos/cm 25° C)	1080
/Ca ²⁺ / (ppm de CaCO ₃)	52.21
/Sulfatos/ (ppm)	8.39
/Cloruros/ (ppm)	81.5
Sólidos disueltos totales (ppm)	385

TABLA 1.1.2 Parámetros característicos del agua potable de C.U. [MONTÓYA, 1993]

1.1.3.2 Agresividad del Agua Potable de Ciudad Universitaria, UNAM.

Para evaluar la agresividad de cualquier tipo de agua es conveniente conocer el pH de saturación (pH_s), ya que dicho parámetro permite establecer la tendencia de un agua a ser incrustante o corrosiva.

El pH_s puede calcularse con la siguiente ecuación, en la que ya se incluye la corrección de la temperatura:

$$\text{pH}_s = 12.65 - 0.0142T - \log[\text{Ca}^{+}] - \log \text{Alc} + |\log \text{Solid. tot}| / 10$$

para T < 77° F. 25° C. Ec.1.1.2

$$\text{pH}_s = 12.27 - 0.00915T - \log[\text{Ca}^{+}] - \log \text{Alc} + |\log \text{Solid. tot}| / 10$$

para T > 77° F. 25° C. Ec. 1.1.3

Por lo tanto se obtiene por medio de las ecuaciones anteriores que para T < 77° C:

$$\text{pH}_s = 12.65 - 0.0142(68^\circ \text{F}) - \log(52.21) - \log(200) + \log(385)/10$$

Ec. 1.1.4

pH_s = 7.93

Una vez obtenido el pH, se puede hacer uso del índice de estabilidad de Ryznar, el cual está definido por la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de Estabilidad} = 2 \text{ pH} - \text{pH} = 2(7.93) - 7.45 = \underline{8.41}$$

Este Índice de Estabilidad de Ryznar se puede interpretar con ayuda de la siguiente tabla, la cual sólo es aplicable para temperaturas comprendidas entre 0° C y 60° C.

Índice	Tendencia
4 a 5	incrustaciones importantes
5 a 6	incrustaciones mínimas
6 a 7	equilibrio
7 a 7.5	ligera corrosividad
7.5 a 8.5	corrosividad apreciable

TABLA 1.1.3 Índice de estabilidad de Ryznar [DEGREMOUNT, 1979]

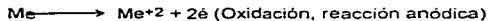
Con el valor obtenido de Índice de Estabilidad y la tabla anterior puede deducirse que el agua potable de Ciudad Universitaria tiende a ser significativamente agresiva.

1.1.4 Sistemas de Distribución de Agua Potable

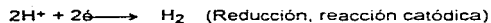
Las redes de distribución de agua son comúnmente fabricadas con cobre y hierro, sin embargo, por tratarse de metales, son susceptibles de presentar corrosión; algunos de los deterioros que puede causar dicho fenómeno son: inutilizar la tubería, contaminar el agua y por último, interrumpir el suministro del líquido.

1.1.4.1 La corrosión dentro de los sistemas de distribución de Agua Potable

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. La corrosión denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres para que la corrosión pueda llevarse a cabo, requiriéndose además un contacto eléctrico en la zona anódica y la catódica. Debe quedar claro que un proceso de corrosión involucra tanto la reacción anódica como la catódica, y si una de estas falta, el proceso de corrosión se detiene [GUZMAN, 1995].



Ec. 1.1.6



Ec. 1.1.7

1.1.4.2 Reacciones electroquímicas en una tubería de acero

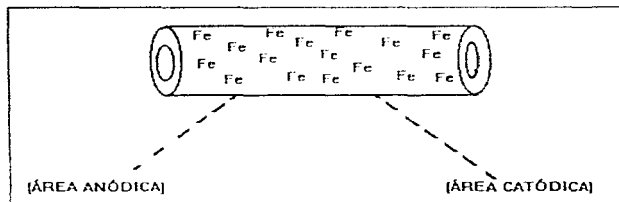
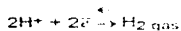


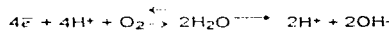
FIG. 1.1.1 Tubería de acero.

Reacciones en el área catódica



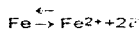
Ec. 1.1.8

que en presencia de Oxígeno, se suscita la siguiente reacción:



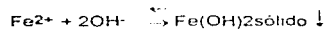
Ec. 1.1.9

Reacciones en el área anódica



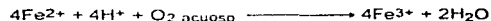
Ec. 1.1.10

que en presencia de los iones OH^- producidos en la ecuación 1.1.9 del área catódica, da como resultado lo siguiente:



Ec. 1.1.11

o bien, los iones Fe^{2+} en presencia de oxígeno se oxidan a Fe^{3+} :

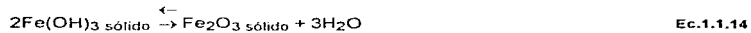


Ec. 1.1.12

estos iones, a su vez también pueden reaccionar con los iones OH^- , dando la siguiente reacción en el ánodo:



El $\text{Fe}(\text{OH})_3$ s\u00f3lido es ligeramente soluble y el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ s\u00f3lido es mucho m\u00e1s soluble. El precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ s\u00f3lido se deshidrata para formar \u00f3xido f\u00e9rrico, Fe_2O_3 , que tiene el conocido color rojo del herrumbre:



Si estos precipitados se desprenden de la tuber\u00eda, se produce la conocida agua roja.

1.1.5 Procedimientos para controlar la corrosi\u00f3n

1.- Selecci\u00f3n del material

Para proteger a un sistema de la corrosi\u00f3n, debe elegirse el material apropiadamente; para ello deben tomarse en cuenta diferentes factores como son el costo, la disponibilidad, la resistencia f\u00edsica, la apariencia y la resistencia que presenta un material dado a la corrosi\u00f3n.

2.- Recubrimientos anticorrosivos

Estos recubrimientos proporcionan una barrera entre el material y el medio corrosivo, se utilizan com\u00fanmente en superficies de f\u00e1cil acceso tales como carrocer\u00edas, tanques de almacenamiento, tuber\u00edas, etc.

3.- Procedimiento electroqu\u00edmico

Se basa en la protecci\u00f3n cat\u00f3dica, donde una superficie met\u00e1lica es protegida a costa de sacrificar otro material m\u00e1s activo o bien empleando corriente, mediante un circuito externo. Este tipo de protecci\u00f3n se emplea en los cascos de embarcaciones, plataformas marinas y tuber\u00edas que est\u00e9n sumergidas en un electrolito.

4.- Alteraciones al medio corrosivo

El uso de inhibidores de corrosión es uno de los métodos más empleados y tiene su aplicación en la protección de partes de equipos de difícil acceso, por ejemplo en el interior de tuberías, válvulas, intercambiadores de calor, etc.

1.1.6 Factores que intervienen en el proceso de corrosión

Existen diversos factores que intervienen en el proceso de corrosión. Podrían ser divididos en dos grupos: en el primero entrarían los debidos al medio en que se encuentra el sistema y el segundo los que corresponden a los aspectos metalúrgicos. El conocimiento de los factores que están influyendo en el proceso, ayudará a dilucidar el método o técnica más adecuada para controlar la corrosión.

Factores Ambientales:

Entre dichos factores se encuentran los siguientes:

- Temperatura
- Presión
- pH
- Concentración iónica
- Relación ánodo-cátodo

Temperatura: Como se sabe la temperatura aumenta la velocidad de casi todas las reacciones químicas; por lo tanto, causará que el proceso de corrosión aumente. Por otra parte, la solubilidad de los gases corrosivos (O_2 , CO_2 y H_2S) en un líquido está inversamente relacionada con la temperatura; esto significa que a menor temperatura, mayor será la solubilidad de los gases en el líquido. Esto va a la par con que en un sistema cerrado, la liberación de gas no es posible, por lo que reaccionará y aumentará la velocidad de corrosión.

Presión: La solubilidad de los gases en líquidos está igualmente relacionada con la presión. A mayor presión sobre el líquido, será mayor la tendencia del gas a entrar en solución con el líquido. Además las caídas de presión pueden causar que los gases disueltos salgan de la solución, las reducciones en las tuberías pueden ser un ejemplo de dicho suceso.

pH: La velocidad de corrosión aumenta conforme el pH disminuye, al suceder esto, el hierro será más susceptible de disolverse en una solución ácida como resultado del proceso de corrosión. Aunado a esto, los iones bicarbonato reaccionarán con el hidrógeno para formar ácido carbónico, generando dióxido de carbono y aumentando la velocidad de corrosión.

Concentración de iones: Uno de los efectos principales que tiene la concentración de los iones, consiste en que la solubilidad de los gases en los líquidos está inversamente relacionada con el contenido total de iones. Por ejemplo, el oxígeno es mucho más soluble en agua destilada que en salmuera (solución salina).

Cabe mencionar que esta relación no se sigue si el sistema está cerrado y sometido a una presión, ya que la presión, como se dijo anteriormente, aumentará la solubilidad del gas en el líquido.

Un caso que vale la pena mencionar es el de la concentración de iones cloruro, ya que juega un papel importante en el proceso de corrosión. Por ejemplo, un acero inoxidable es más susceptible al ataque corrosivo de los iones cloruro ya que al entrar en contacto con estos pueden producir corrosión localizada (picaduras) en la superficie expuesta.

Relación ánodo-cátodo: Una relación desfavorable consiste en un ánodo pequeño y cátodo grande, ya que aumenta la posibilidad de un ataque corrosivo localizado, por otro lado un ánodo grande y cátodo pequeño, será una relación favorable, ya que la corrosión será moderada y uniforme.

Los películas que forman los inhibidores de corrosión pueden usarse para alterar la relación entre el cátodo y el ánodo a niveles aceptables, reduciendo así la velocidad de corrosión [LOPEZ, 1995]

1.1.7 Formas de ataque corrosivo

Existen diferentes morfologías en que se puede presentar el proceso corrosivo, todas ellas debidas a circunstancias, que es conveniente conocerlas, porque de ello dependerá la evaluación de la severidad del problema y los medios para contrarrestarla.

La clasificación de las formas de ataque corrosivo se basa generalmente en los siguientes factores:

a) Naturaleza del agente corrosivo.- La corrosión puede ser por vía húmeda o por vía seca; en la corrosión seca generalmente están involucradas reacciones con gases a altas temperaturas.

b) Mecanismo de corrosión.- Involucra tanto reacciones electroquímicas como reacciones químicas directas.

c) Apariencia del metal.- La corrosión puede ser uniforme o localizada. La corrosión localizada puede presentarse macroscópica (daños ocurridos generalmente en la superficie del metal) y microscópica (daños ocurridos generalmente en la estructura del metal).

A continuación se describen brevemente diferentes tipos de ataque corrosivo:

Corrosión Uniforme

Este tipo de ataque es uno de los más comunes y ya que es de muy baja actividad, es de entre todos, el menos dañino en un ambiente corrosivo. El resultado es que el metal experimentará una reducción en el grosor de sus paredes, el cual aparece después de muchos años de servicio del material.

Corrosión Galvánica o Bimetálica

Este tipo de corrosión ocurre cuando se encuentran conectados dos metales diferentes y además están en contacto con una solución conductora. La causa de dicho fenómeno es la diferencia de potencial existente entre ellos. Este ataque puede ser reconocido por el incremento de la cantidad de productos de corrosión, donde las condiciones antes expuestas estén presentes.

Picaduras

Este tipo de ataque es el menos deseado de todos pues provoca un daño localizado. La velocidad de corrosión en dicho proceso es extremadamente alta y por lo tanto puede perforar rápidamente las paredes de la tubería. Los productos formados por la corrosión, la corrosión bimetalica, las celdas de concentración y

la incrustación localizada son algunos de los factores que promueven el ataque del tipo picadura.

Erosión

Cuando a los metales expuestos a un ambiente corrosivo, se les protege por medio de la formación de películas constituidas por óxidos u otros productos de la corrosión y además están sometidos a turbulencias debidas a algún fluido transportado, estas películas son removidas ocasionando la formación de una nueva, que eventualmente será removida; a este proceso se le llama erosión y donde se combina un efecto mecánico y otro electroquímico.

Exfoliación y Eliminación Selectiva

La corrosión por exfoliación es la que ataca las subcapas del metal sin afectar la superficie del mismo. Este tipo de ataque difiere de la picadura, por su apariencia laminar y se reconoce usualmente por la formación de ampollas en la superficie.

La eliminación selectiva de componentes es la pérdida de uno de los elementos en la aleación, creando un metal poroso, con pobres propiedades mecánicas.

1.2 Pinturas

En un sentido estricto, la palabra pintura se aplica solamente a productos pigmentados, tales como pinturas para casa, para uso interior o exterior ya sean vinílicas, acrílicas u oleoresinosas; siendo otros recubrimientos designados por nombres específicos, como son los esmaltes, primarios, selladores, barnices, tapaporos, acondicionadores, lacas, tintas, epóxicos, vinílicas, hute clorado, etc. [PEREZ, 1989].

En la industria de pinturas, existe la tendencia a sustituir la palabra pintura por acabado o recubrimiento; se puede decir que una pintura o recubrimiento está formado por:

	Opaco
<u>PIGMENTO</u>	Funcional
RECUBRIMIENTO	No volátiles
O PINTURA	<u>VEHICULO</u>
	Volátiles
	dispersantes, humectantes, antiespumantes, coalescentes, secuestrantes, emulsionantes, fungicidas, bactericidas, antifogantes, antisolidificantes, antiincrustantes, antifloculantes, secantes, antinatas, etc.
	<u>ADITIVOS</u>

Las pinturas al secarse sobre el metal presentan algunas propiedades como adhesión sobre este, integridad de película seca, facilidad de aplicación, consistencia homogénea (humedad), color específico, brillo, etc., impartiendo al metal protección y decoración.

La pintura ofrece las siguientes ventajas sobre otros procesos usados para la protección o decoración de partes metálicas y montajes. [AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1990].

* Comparando el gasto que implica las diferentes técnicas de protección, la aplicación de recubrimiento resulta uno de los más accesibles; además de que el equipo empleado requiere de poco control.

* Los costos de material y labor por unidad de área de superficie recubierta frecuentemente son muy bajos.

* Los recubrimientos orgánicos están disponibles en un amplio rango de pigmentos y vehículos, y puede obtenerse prácticamente cualquier requerimiento de recubrimiento, por color, brillo o textura de la superficie.

* Algunas pinturas se han desarrollado para resistir condiciones muy severas de corrosión .

1.2.1 Clasificación de pinturas

Las pinturas recubrimientos pueden clasificarse de varias maneras, la más común se basa en el tipo de secado, por la resina con la cual están formuladas y por el uso a que están destinadas.

Por el tipo de secado:

- (a) Esmaltes.- Evaporación más autooxidación
- (b) Lacas.- Evaporación de disolventes.
- (c) Catalizadas.- Evaporación más reacción química.
- (d) Horneo - Evaporación más polimerización por calor.

O bien de la siguiente manera:

1. Formadores de película de sólidos termoplásticos.- La resina se funde para su aplicación y se solidifica después de la misma.
2. Formadores de película tipo laca.- Por evaporación de disolventes.
3. Formadores de película por oxidación.- El O_2 del aire entra a la película y promueve la formación de un gel insoluble por entrecruzamiento.
4. Formadores de película catalizada a temperatura ambiente - Después de su aplicación, los agentes químicos dentro del recubrimiento causan entrecruzamiento dentro del polímero a temperatura ambiente.
5. Formadores de película que curan por calor.- El calor es el causante del entrecruzamiento del formador de película.
6. Formadores de película tipo emulsión.- Evaporación del disolvente.

Por el tipo de resina:

- a) Alquídicas
- b) Acrílicas
- c) Amínicas
- d) Asfálticas
- e) Celulósicas
- f) Epóxicas
- g) Elastoméricas
- h) Fenólicas
- i) Hidrocarbonadas
- j) Maleicas
- k) Poliéster
- l) Siliconadas
- m) Terpénicas
- n) Uretánicas
- o) Vinílicas, etc.

Por el uso que tienen:

- a) Domésticas
- b) Industriales
- c) Mantenimiento
- d) Automotivas
- e) Marinas
- f) Arquitectónicas
- g) Tintas

1.2.2 Propiedades principales de una pintura

Se considera que de acuerdo al fin que se destinan pudiera hablarse de tres propiedades fundamentales: Poder cubriente, adherencia al sustrato que van a proteger y resistencia al medio al que van a estar expuestos.

1.2.2.1 Poder cubriente

Se entiende por poder cubriente el área que se cubre con un espesor de película, determinado por los sólidos que hay por unidad de volumen. Recuérdese que los

volátiles o disolventes no cubren, ya que ésta es la porción que se evapora. Supongamos que se trata de cubrir un área "A" con una película cuyo espesor "e" es igual a 1 milésima = 25.4 μm = 0.00254 cm. Se puede calcular fácilmente esa área sabiendo que el volumen de sólidos es 1 litro, en el caso de una pintura 100% sólidos. [LARA, 1996].

$$V = A \times e$$

$$A = V/e$$

Ec. 1.2.1

$$A = 1000 \text{ cm}^3 / 0.00254 \text{ cm} = 394000 \text{ cm}^2 = 39.4 \text{ m}^2$$

1.2.2.2 Adherencia al sustrato

Existen tres tipos de adherencia los cuales se presentan cuando la pintura se aplica en el sustrato:

a) Adherencia mecánica - Al limpiar una superficie con cualquier método lo que se pretende es lograr un perfil de anclaje para el recubrimiento, esto es lo que se conoce como adherencia mecánica; generalmente ésta aumenta conforme aumenta el perfil de anclaje, pero esto ocurre sólo hasta cierto punto, ya que de otra manera el recubrimiento no será capaz de cubrir la rugosidad de la superficie.

b) Adherencia polar - Esta depende de la atracción de la resina por el sustrato. Cada partícula de resina actúa como un débil magneto con sus polos positivo y negativo, siendo la fuerza de atracción entre el ligante resinoso y los elementos del sustrato empleado, la que determina el grado de adherencia polar. Las resinas epóxicas son un ejemplo donde se presenta este tipo de adherencia.

c) Adherencia química - Se debe a una reacción entre los elementos del recubrimiento y el sustrato metálico.

1.2.2.3 Resistencia al medio

Los medios ambientes a los cuales puede estar expuesto un recubrimiento pueden ser tan variados y diferentes entre sí, que bien vale la pena conocer sus características, de esto dependerá la eficacia del recubrimiento. A continuación se enlistan los medios más comunes:

Medio marino
Medio industrial
Medio industrial-marino
Medio tropical
Medio rural
Medio urbano
Medio desértico

En los cuales se puede estar en contacto con diferentes agentes como son: agua destilada, agua de mar, agua potable, ácidos, álcalis, alcoholes, disolventes, grasas y aceites, polvos abrasivos, etc.

1.2.3 Preparación de la superficie

Uno de los factores más importantes en la protección anticorrosiva, de una instalación con recubrimientos, es la correcta limpieza o preparación de la superficie. Si la superficie por recubrir está contaminada con aceite, humedad, suciedad, polvo, herrumbre, escamas de laminación o cualquier otro material suelto, el recubrimiento no podrá adherirse firmemente y la eficiencia de protección será nula. Además del efecto sobre la adherencia, algunas impurezas tales como óxido, la escoria o la suciedad contribuyen a la ruptura de la película por su avidez de humedad, ocasionando el ampollamiento y la corrosión del metal bajo la película, según se muestra en las figuras 1.2 y 1.3.

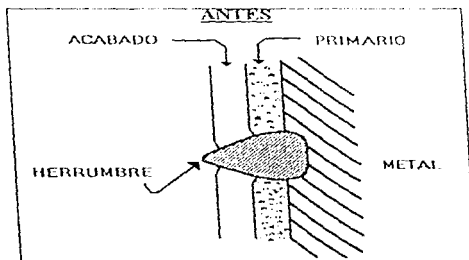


FIG. 1.2 [MUNGER, 19686] Migración de herrumbre a través del recubrimiento

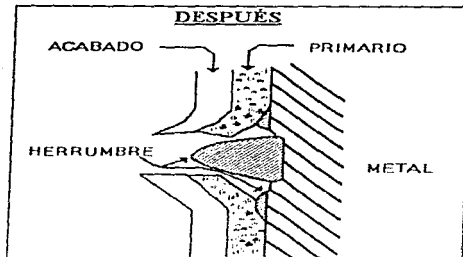


FIG. 1.3. [MUNGER, 1986] Rompimiento del recubrimiento debido a la erupción de la herrumbre.

Desde la etapa de fabricación, las superficies metálicas adquieren sustancias contaminantes, las cuales debilitan la adherencia de los recubrimientos y reducen su vida útil, por lo que es necesario eliminarlos antes de aplicar los recubrimientos. Las principales sustancias contaminantes son óxidos, aceites, grasas, polvos. La eliminación de estos contaminantes se puede llevar a cabo por métodos químicos o físicos (mecánicos): los métodos químicos pueden ser la limpieza con disolventes, detergentes, etc.; los métodos físicos o mecánicos son la eliminación de los contaminantes mediante el cepilleo manual, por chorro de agua, por chorro de arena u otro material abrasivo o con herramientas (de tipo esmeril o abrasivas).

Limpieza alcalina.

Básicamente son mezclas de compuestos alcalinos con detergentes sintéticos (agentes tensoactivos), estos últimos son principalmente catiónicos y no-iónicos como son los derivados dinonilfenol etoxiados, normales o modificados con algún grupo arilo, alquilo o fosfato. Este tipo de limpiadores pueden mezclarse con algún disolvente para proporcionarle mayor "fuerza" limpiadora y aplicarse ya sea por inmersión o por aspersión.

Limpieza ácida.

Ésta se efectúa principalmente con ácidos fosfórico o clorhídrico diluidos, éstos atacan al metal por lo que se usan pocas veces para limpiar acero, sin embargo, son recomendados para otros metales como aluminio o superficies galvanizadas.

Limpieza manual.

En este tipo de limpieza se usan materiales que van desde cepillos de acero a diferentes tipos de martillos, esmeriles de las más variadas formas y el sandblasteo, que se considera un método de limpieza manual motorizado [LARA, 1996]. Se usan a presión diferentes abrasivos, arena a diferente granulometría, cuarzo, óxidos de aluminio, granallas metálicas, cáscaras de diversos frutos, etc

El objetivo de la preparación de superficie es el de limpiar y dejar un patrón o escala de anclaje para recibir al recubrimiento, la escala o perfil permitirá al recubrimiento adherirse al metal, este perfil está dado en mils (1 mil= 0.0254 mm), para medir el perfil se usan tres métodos: un medidor de profundidad, una cinta réplica y un comparador de perfil de superficie. Cada abrasivo le conforma al metal diferentes perfiles, por lo que la selección adecuada del abrasivo le permitirá obtener el perfil adecuado para recibir al recubrimiento.

1.2.3.1 Preparación de superficie en acero

El acero es el material de construcción más usado en la fabricación de equipos e instalaciones. Desde el punto de vista de preparación de superficies, los principales contaminantes son (además de la grasa, aceite y suciedad) la escoria y escama de laminación y herrumbre. Inicialmente la herrumbre, es más noble en la serie galvánica, por lo que actuará como cátodo en presencia de humedad acelerando la corrosión del acero.

1.2.3.2 Normatividad

En la preparación de superficies metálicas y en especial del acero es común la consulta de normas o códigos que reglamentan de alguna manera este tema. Dichos lineamientos se basan en el grado de herrumbre y grado de limpieza, así como el uso de solventes para esta última.

Los principales lineamientos que se siguen son formulados por: el Instituto Sueco de Corrosión, la American Society for Testing and Material (ASTM) de USA, el Steel Structures Painting Council (S.S.P.C.), de USA y aquí en México, se siguen las normas elaboradas por PEMEX y la CFE (Petróleos Mexicanos y Comisión Federal de Electricidad, respectivamente).

NORMAS SSPC

SSPC	Vis-67 T	Descripción visual, estándar de preparación.
""	Vis-68 T	Estándar visual, grados de herrumbre.
""	SP-1	Limpieza con solventes.
""	SP-2	Limpieza manual.
""	SP-3	Limpieza con polvos.
""	SP-4	Limpieza con flama.
""	SP-5	Limpieza a metal blanco (Chorro de arena).
""	SP-6	Limpieza comercial (Chorro de arena).
""	SP-7	Limpieza ráfaga (Chorro de arena).
""	SP-8	Limpieza química.
""	SP-10	Limpieza a metal casi blanco (Chorro de arena).

La norma 3.132.01 de PEMEX es la que indica el grado y tipo de limpieza (PEMEX LQ-8, PEMEX LM80 y PEMEX LA80). [PEREZ, 1989].

La CFE indica en su especificación DFE D8500-01 la preparación de superficies.

Así mismo tanto PEMEX como CFE indican el uso de disolventes, aunque referidos al código o normas ASTM

Los disolventes que NUNCA se deben usar por su alta toxicidad o por su flamabilidad y explosividad son:

- Benceno
- Gasolina
- Tetracloruro de carbono
- Alcohol metílico

Los más usados, salvo la concentración máxima permisible en el aire son:

Metil isobutil cetona
Percloro etileno
Tricloro etileno
Xileno
Gas nafta
Alcohol isopropilico
Acetona

1.3 Recubrimientos de zinc resistentes a la corrosión

El zinc es un metal único y útil que puede usarse como un recubrimiento de metal puro o puede ser combinado con otros materiales, el cual dará una protección contra la corrosión cuando se aplica sobre superficies de acero. El zinc metálico resiste a las peores condiciones atmosféricas y aún permanece reactivo para proteger catódicamente al acero. Un hecho que también resulta sobresaliente, es que entre los metales no ferrosos, el zinc es uno de los menos caros y uno de los más disponibles.

Se han probado otros recubrimientos para el acero, como por ejemplo el magnesio, el cadmio, el aluminio, pero ninguno ha demostrado ser más exitoso que el zinc. Más de un millón de toneladas de zinc son usadas en Estados Unidos anualmente y aproximadamente la mitad de este tonelaje es usado como recubrimiento para proteger al acero. La mayoría del zinc se usa para recubrimientos galvanizados o electrodeposición. Aproximadamente el 10% del tonelaje dedicado a recubrimientos se aplica en forma de recubrimientos ricos en zinc [MUNGER, 1986]

1.3.1 Protección por recubrimientos metálicos de zinc

Los recubrimientos de zinc protegen en dos formas diferentes: Sirven como barrera y también como un protector galvánico en superficies de acero. El zinc tiene una velocidad de corrosión mucho más baja que el acero en todas las atmósferas, excepto las muy contaminadas (ácida o alcalina), el recubrimiento de zinc puede dar protección en contra de la herrumbre por largos periodos [MUNGER, 1991]

Generalmente la protección que dan los recubrimientos de zinc, se encuentra directamente relacionada con el espesor que se aplica sobre el acero.

1.3.2 Recubrimientos orgánicos ricos en zinc

El desarrollo de los recubrimientos orgánicos ricos en zinc se presentó en Europa poco antes que en Australia.

Los recubrimientos orgánicos de este tipo, son básicamente los siguientes:

Recubrimiento de hule clorado rico en zinc, recubrimiento epóxico- rico en zinc, recubrimiento tipo estireno- rico en zinc y aceite libre de humedad-rico en zinc.

Después de los 40's, las resinas epóxicas se desarrollaron rápidamente para proveer de un buen vehículo a los recubrimientos ricos en zinc. Hoy existen dos tipos de vehículos epóxicos los cuales, al igual que el hule clorado, hacen más eficaces los productos orgánicos ricos en zinc. Éstos están basados en resinas epoxi-poliamídica y las resinas fenóxicas.

Estos vehículos orgánicos generalmente son dieléctricos, esto significa que en cuanto el recubrimiento se seca y está listo para usarse, el zinc está en contacto partícula a partícula a través del film. Las partículas de zinc deben estar en contacto desde la base del metal limpio y a través de la superficie para que el recubrimiento sea conductor y prevenga la corrosión por protección catódica.

1.3.3 Recubrimientos inorgánicos de zinc

Los recubrimientos orgánicos ricos en zinc presentan una desventaja ante los recubrimientos inorgánicos de zinc y esta ha sido su poca efectividad para proteger por largos periodos a estructuras de grandes dimensiones o nuevas estructuras.

Los recubrimientos inorgánicos de zinc aplicados a una superficie de acero limpia han cambiado completamente el viejo concepto de pintado y repintado.

Los inorgánicos de zinc han hecho una gran contribución hacia la preservación de materiales insuficientes, esto elimina la necesidad de reemplazamiento de estructuras existentes, reduce el costo de estructuras de acero y provee un substancial incremento de expectativa de vida.

1.3.3.1. Desarrollo de recubrimientos inorgánicos de zinc

La invención de los recubrimientos inorgánicos de zinc se le atribuye a Víctor Nightingall de Australia quien fué el primero en mezclar polvo de zinc con silicato de sodio para hacer un recubrimiento que vendría a reemplazar al galvanizado.

Los recubrimientos protectores para superficies metálicas deben someterse a condiciones severas para que puedan considerarse tanto eficaces como

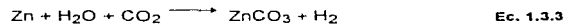
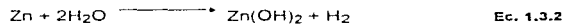
efectivos. Los recubrimientos tienen que quedar continuos y a la vez permanecer intactos a elementos corrosivos, además de suficientemente duros para resistir a abrasión normal y golpes mecánicos, por último tener un alto grado de adherencia a la superficie metálica.

Si un recubrimiento no cumple con tales especificaciones, no se puede considerar como protectorio, ya que si se llegara a fisurar, esto permitirá la entrada del agente corrosivo y la eventual desintegración del sustrato ferroso debajo del recubrimiento.

1.3.3.2. Composición de los recubrimientos inorgánicos de zinc

Los recubrimientos inorgánicos de zinc pueden componerse de silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, silicato coloidal o silicatos orgánicos hidrolizados; cualquiera de ellos son materiales reactivos, al menos hasta el momento que son aplicados. Este tipo de recubrimiento está en un estado de constante cambio durante el curado.

Algunas reacciones típicas del zinc son:



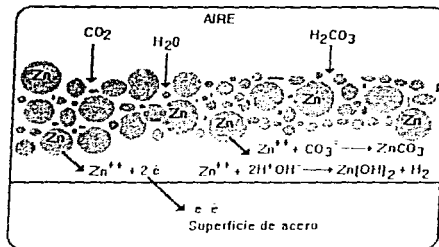


FIG. 1.3.1 [MUNGER, 1986] Reacción continua del CO₂ y el H₂O dentro del recubrimiento inorgánico de zinc. El mecanismo que siguen estas reacciones es la causa de la protección catódica contra la corrosión, tan pronto como los espacios vacíos del recubrimiento se sellan con los productos de reacción del zinc.

Las superficies galvanizadas o el mismo zinc puro reaccionan con el CO₂ y O₂ del aire para formar carbonato de zinc u óxido de zinc en la superficie casi tan pronto como se encuentran en contacto, sin embargo esta reacción que ocurre más o menos fácilmente y es visible, es un fenómeno superficial y sólo avanza a baja velocidad por muchos años, invariablemente en atmósferas muy corrosivas.

Los inorgánicos de zinc dan lugar a reacciones considerablemente más complejas que el zinc metálico, y se elaboran con una mezcla de polvo de zinc metálico y una solución compleja de silicato, adicionalmente a esto, vale la pena mencionar, que el curado de los inorgánicos de zinc tiene lugar dentro de los mismos.

1.3.3.3 Propiedades de los recubrimientos inorgánicos de zinc

CARACTERÍSTICAS DE PRIMARIOS DE ZINC		Inorg. de Zn pes curado (ác. fosfórico)	Inorg. de Zn auto curado base agua	Inorg. de Zn auto curado ba- se agua (VH4)	Inorg. de Zn auto curado base solvente silicato org.	Orgánico de Zn un compo- nente	Orgánico de Zn dos com- ponentes	Inorgánico de Zn modificado	Primario especial y rec. enlace	
Tipo de curado		Inorgánico			Lata		Constante		Lata	
Efecto de la luz solar		No le afecta				Cales		Caleamiento		Variable
Humedad		Estrés alta				Muy Bueno		Sobresiente		
A l i c i m e n t e s o u t s a s a f i m e r i n a a l i n t e	Acidos	Requieren acabado								
	Alcalis	Requieren acabado								
	Oxidantes	Requieren acabado								
	Solventes	SOBRESALIENTE				LIMITADO		MUY BUENO		LIMITADO
D e r r a m e s	Acidos	NO ES RECOMENDADO PARA REGISTRO								
	Alcalis	NO ES RECOMENDADO PARA REGISTRO								
	Oxidantes	NO ES RECOMENDADO PARA REGISTRO								
	Solventes	SOBRESALIENTE				LIMITADO		MUY BUENO		BUENO
Inmersión en agua		CON RESPECTIVO ACABADO				No recomendado		Cual específico		---
Fondo de tanque		PARA CARGA MARINA DE COMBUSTIBLE				No se usa		Con acabado		---
Resistencia a la abrasión		SOBRESALIENTE				Bueno		Bueno		Excelente
Estabilidad al calor		SOBRESALIENTE				Bueno		Bueno		Excelente
Dureza		SOBRESALIENTE				Bueno		Bueno		Excelente
Brillo		SIN BRILLO				Mate		Mate		Mate
Color		NORMALMENTE GRIS								Poco oscuro

ac. = acabado
rec. = recubrimiento

Tabla 1.3.1. Características de los inorgánicos de zinc.

1.3.3.4. Química de los silicatos

Cada vehículo, soluble en agua, silicato orgánico o sílica coloidal, reacciona o se hidroliza para formar un polímero de ácido silícico que cuando se adiciona el zinc al recubrimiento, se crea un polímero de zinc-silica oxigenado. Esta combinación es muy insoluble y forma una matriz fuerte que rodea al polvo de zinc para formar el recubrimiento.

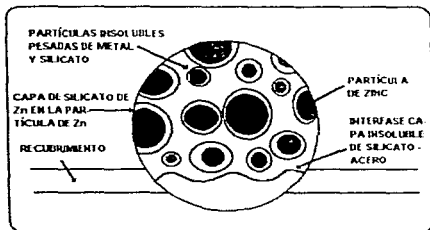
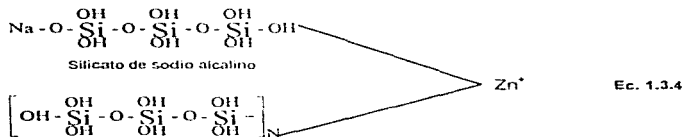


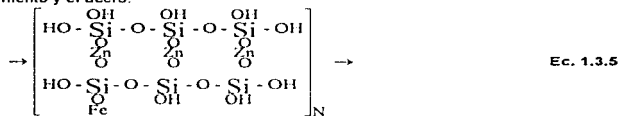
FIG. 1.3.2. [MUNGER, 1986] Acercamiento de un recubrimiento inorgánico de zinc.

Rochow [MUNGER, 1986] señala que no sólo es posible la formación de un ácido silícico, sino de varios, los cuales se condensan o polimerizan y en donde el agua atrapada entre la matriz de siloxano permite la formación de un gel, el cual es el ligante del recubrimiento; al evaporarse dicha agua, se forma la película de silicato insoluble.



La reacción inicial es una deshidratación sencilla en la que se concentran tanto el zinc como la mezcla de silicato en la superficie del acero.

La humedad del aire reacciona con el zinc y el polímero de ácido silícico para iniciar el proceso de curado, a su vez iones de hierro reaccionan con la matriz de silicato en la interfase del recubrimiento y el acero.



Con exceso de Zn^{2+} del polvo de zinc, el polímero de silicato continúa creciendo para eventualmente saturarse con zinc.

1.3.3.5. Primarios de Preconstrucción.

Uno de los usos más importantes de los recubrimientos inorgánicos de zinc ha sido el de primarios de preconstrucción. Estos materiales son un poco diferentes en formulación de los espesos recubrimientos inorgánicos de zinc, sin embargo son elaborados con las mismas materias primas.

El propósito de los primarios de preconstrucción inorgánicos de zinc es el de proveer de una superficie libre de corrosión al acero, durante la etapa de fabricación de piezas de este material, tal recubrimiento debe secar rápidamente para que no se dañe con la manipulación de las piezas al efectuar el ensamblado o soldado de las mismas. Los primarios de preconstrucción pueden actuar como una base para algún acabado o pueden limpiarse ligeramente y recubrirse por un inorgánico de zinc adicional para aumentar la resistencia a la corrosión.

1.3.3.6. Ventajas de los Primarios de Preconstrucción de Inorgánicos de Zinc.

Las dos principales razones para usar un primario están basadas en la preparación de la superficie:

1. La preparación de acero por chorro de arena automático es más económico en comparación con otros métodos de limpieza.
2. Puede decirse que una pieza después de limpiarse con chorro de arena, está prácticamente lista para recubrirse con el primario.
3. Cuando el primario inorgánico de zinc se aplica totalmente, el acero pueden almacenarse, moldearse, cortarse, soldarse y fabricarse, y aún así permanecer libre de corrosión después de muchos meses o años.
4. El inorgánico de zinc intacto proporciona una buena base para cualquier recubrimiento de acabado.

Los tres tipos de primarios de base zinc son:

El inorgánico base agua, tiene una excepcional resistencia a la corrosión, seca rápidamente, es fácil de manejar y tiene alta resistencia a la abrasión. Es excelente al aplicarse en acero caliente, de otra manera, no es tan satisfactorio en acero frío bajo condiciones de alta humedad.

El segundo tipo se basa en inorgánicos base solvente y es el más común de todos. Este primario da excelentes resultados en el frío y en condiciones de alta humedad y puede ser aplicado por equipo automático de aspersión por succión. No proporciona un secado tan rápido como el de base agua, sin embargo, puede ser manipulado en pocos minutos después de su aplicación.

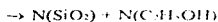
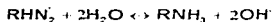
El tercer tipo es con base orgánica rica en zinc. Este es un recubrimiento de vehículos epóxicos, además de ser mucho más susceptible a la abrasión e igualmente menos durable que el inorgánico base solvente.

1.3.3.7. Recubrimiento inorgánico de zinc de "paquete sencillo"

El desarrollo de este tipo de recubrimientos ha tenido un impacto trascendental en la aplicación y manejo de los recubrimientos inorgánicos de zinc. Los productos de "paquete sencillo" originalmente fueron recomendados para los casos en que el inorgánico de zinc va a ser recubierto con un acabado. Estos

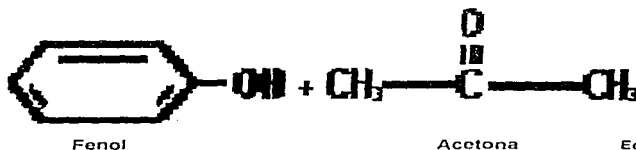
recubrimientos se componen de base-solvente o material de silicato orgánico-inorgánico de zinc. Su principal problema se presenta en el almacenamiento de los productos, los cuales son mezclados antes de su uso. Un aspecto importante de este tipo de inorgánicos es el uso de aminas, tales como la ciclohexilamina o trietanolamina, las cuales son una fuente de iones OH^- que no reaccionan con el vehículo de polisilicato.

Cuando se aplica, la amina reacciona con la humedad atmosférica para dar iones OH^- . La hidrólisis básica del alquil-polisilicato forma la matriz polisilica y se elimina alcohol por evaporación.

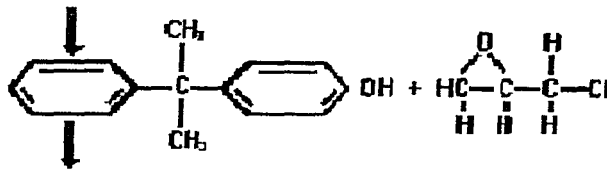


1.3.4 Resinas epóxicas

Los principales tipos de resinas epóxicas que se usan para los recubrimientos resistentes a la corrosión son aquellas basadas en la condensación del bisfenol A y epiclorohidrina. En este caso, el polihidroxi bisfenol A reacciona, en medio alcalino con epiclorohidrina para formar una resina epóxica básica.

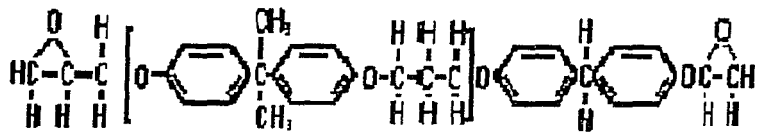


Ec. 1.3.8



Bisfenol A

Epiclorohidrina Ec.1.3.9



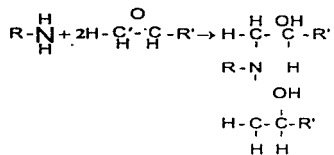
Resina Epóxica

El éxito de este tipo de resinas radica en la reacción química del agente curante con el grupo hidroxilo secundario en el cuerpo de la resina y los grupos epóxicos terminales de la misma. Esto significa que tiene dos grupos activos que pueden reaccionar separadamente con diferentes agentes de cura. La mayoría de estos agentes son aminas alifáticas, aductos epóxicos, poliamidas de bajo peso molecular, aminas aromáticas ácidas y anhídricas y resinas fenolformaldehidas.

Las resinas epóxicas básicas pueden presentarse en forma de un líquido de relativa baja viscosidad o en forma de sólido de dureza decreciente, dependiendo del tamaño de la molécula.

1.3.4.1 Recubrimientos epóxicos curados con poliamidas

Las poliamidas son compuestos de cura que poseen grupos amino atrapados, los cuales reaccionan con el grupo epóxico en la resina. La reacción es similar a la que se presenta entre la amina alifática y la resina epóxica básica, sólo que la poliamida da como resultado, en el mecanismo de entrecruzamiento, un producto más grande.



Ec. 1.3.10

Los recubrimientos epóxicos curados con poliamidas son muy suaves y flexibles. Las poliamidas tienen alta resistencia alcalina, pero son muy deficientes frente a los ácidos. Esta clase de recubrimientos curan rápidamente a temperatura ambiente y tienen larga vida de almacenamiento, sólo que siendo los compuestos poliamídicos moléculas muy voluminosas, la mayor parte de esta clase de recubrimientos son empacados en dos contenedores, uno para la solución de resina epóxica y otro para la resina poliamídica que es el agente de cura.

1.4. Electroquímica

Uno de los principales objetivos de la Electroquímica es dilucidar los aspectos cinéticos y mecanísticos de los procesos de electrodo. En las últimas décadas, la electródica nombre hoy aceptado para designar estos conocimientos ha progresado a una velocidad continuamente creciente, y representa una de las áreas más activas de la electroquímica.

En las últimas décadas, la investigación electroquímica se ha orientado principalmente hacia el estudio de los procesos en los electrodos mediante el tratamiento cinético de los mismos.

El estudio de la cinética y el mecanismo de los procesos sobre el electrodo es el objetivo de la cinética electródica. En estos procesos se produce la transferencia de carga a través de la interfase metal-disolución, y llevan consigo cambios de la concentración de las especies implicadas en dicha interfase. En consecuencia, las reacciones en el electrodo pueden ser afectadas por el transporte de materia hacia o desde el electrodo donde tiene lugar la reacción. La cinética de un proceso electródico está gobernada por la etapa más lenta de las que integran el proceso global, y el conocimiento de las características y propiedades de la misma permite controlar el proceso. *[COSTAS, 1981]*

La investigación detallada de la cinética de los procesos de electrodo es de gran importancia, no sólo por su interés teórico, sino también por su utilidad práctica, como fundamento de muchas aplicaciones y origen de grandes industrias. El estudio de la corrosión metálica conduce a muchos sistemas de protección de metales.

1.4.1 Procesos de electrodo

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico (metal) y la otra un conductor iónico (disolución), se denominan procesos de electrodo, y agrupan el conjunto de cambios que acompañan a dicha transferencia.

Los procesos de electrodo son muy variados y comprenden, por ejemplo:

depósito de metales
desprendimiento de gases

1.4. Electroquímica

Uno de los principales objetivos de la Electroquímica es dilucidar los aspectos cinéticos y mecanísticos de los procesos de electrodo. En las últimas décadas, la electródica nombre hoy aceptado para designar estos conocimientos ha progresado a una velocidad continuamente creciente, y representa una de las áreas más activas de la electroquímica.

En las últimas décadas, la investigación electroquímica se ha orientado principalmente hacia el estudio de los procesos en los electrodos mediante el tratamiento cinético de los mismos.

El estudio de la cinética y el mecanismo de los procesos sobre el electrodo es el objetivo de la cinética electródica. En estos procesos se produce la transferencia de carga a través de la interfase metal-disolución, y llevan consigo cambios de la concentración de las especies implicadas en dicha interfase. En consecuencia, las reacciones en el electrodo pueden ser afectadas por el transporte de materia hacia o desde el electrodo donde tiene lugar la reacción. La cinética de un proceso electródico está gobernada por la etapa más lenta de las que integran el proceso global, y el conocimiento de las características y propiedades de la misma permite controlar el proceso. [COSTAS, 1981]

La investigación detallada de la cinética de los procesos de electrodo es de gran importancia, no sólo por su interés teórico, sino también por su utilidad práctica, como fundamento de muchas aplicaciones y origen de grandes industrias. El estudio de la corrosión metálica conduce a muchos sistemas de protección de metales.

1.4.1 Procesos de electrodo

Los procesos de intercambio de carga cuya transferencia tiene lugar entre dos fases, una de las cuales es un conductor electrónico (metal) y la otra un conductor iónico (disolución), se denominan procesos de electrodo, y agrupan el conjunto de cambios que acompañan a dicha transferencia.

Los procesos de electrodo son muy variados y comprenden, por ejemplo:

depósito de metales
desprendimiento de gases

transformaciones de sólidos
intercambio electrónico
o reacciones acompañadas de intercambio protónico

Cuando en el proceso se transfiere carga positiva al electrodo, se habla de un proceso catódico o de reducción, mientras que si se trata de un anódico o de oxidación es cuando se transfiere carga negativa al electrodo

METAL	INTERFASE	DISOLUCIÓN
Seno del metal	Gradiente de Potencial	Seno de la disolución
Composición cte.	Zona de reacción	Composición cte.

FIG. 1.4.1 Interfase entre un sistema metal-disolución

La interfase metal-disolución, indicada en la fig. anterior, está caracterizada por un gradiente de potencial que da lugar a una redistribución de carga, responsable de la estructura de la doble capa electroquímica. La reacción que se produce en esta interfase se llama reacción de electrodo y puede agrupar varias etapas, entre las que debe estar la etapa de transferencia de carga, correspondiente a la etapa en la que la carga pasa de una fase a otra, y en ella participan los constituyentes de las dos fases.

1.4.2. Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas pueden ser empleadas siempre y cuando una transferencia de carga eléctrica debida a la diferencia de potencial entre un electrodo y un electrolito ocurra. El electrodo y el electrolito forman una media celda en la cual se suscitan reacciones físicas y químicas con su propio grado de variación y complejidad. En tales casos la polarización de la celda con un potencial induce una respuesta en forma de corriente eléctrica. Esto es la base de las técnicas electroquímicas, donde todas las propiedades, las cuales establecen el estado de la interfase (temperatura, presión, área...) son constantes y la respuesta de una de las propiedades eléctricas (corriente o potencial) es observada. La transferencia de carga eléctrica provoca una oxidación o reducción, la cual obedece a la ley de Faraday. Así que, el proceso en el cual ocurre la transferencia de carga es llamado faradáico.

1.4.2.1 Polarización electroquímica

Cuando una placa metálica se sumerge en un medio corrosivo ambos procesos de oxidación y reducción ocurren sobre la superficie del material. Típicamente el espécimen oxidado (corroído) y el medio (disolvente) es reducido. El espécimen debe funcionar como ánodo y cátodo a la vez y ambas corrientes anódicas y catódicas ocurren en la superficie metálica. El espécimen que se encuentra en contacto con un líquido corrosivo adquiere un potencial (respecto a un electrodo de referencia) llamado potencial de corrosión E_{corr} . Un espécimen en el potencial de corrosión presenta ambas corrientes anódicas y catódicas en su superficie. Sin embargo, estas corrientes son exactamente iguales en magnitud así que no hay una corriente que medir. El potencial de corrosión puede definirse como el potencial al cual la velocidad de oxidación es exactamente igual a la velocidad de reducción.

Al estudiar la velocidad de las reacciones de electrodo se observa que el valor de dicha velocidad depende del potencial aplicado al electrodo. Este fenómeno se puede interpretar teniendo en cuenta que el paso real de corriente a través de la interfase desplaza al electrodo de su condición de equilibrio, cuando ocurre esto se dice que se ha producido la polarización del electrodo. La polarización recoge el conjunto de efectos originados por el paso de corriente, que hace que el potencial del electrodo sea distinto de su valor de equilibrio. La variación de la polarización del electrodo se conoce como despolarización, y la especie responsable de esta variación se llama despolarizador.

Si el electrodo mantiene su polarización, es decir, que no tienen lugar cambios de potencial con el paso de corriente, se habla de un electrodo no-polarizable. En cambio, se tiene un electrodo polarizable cuando un aumento del potencial no origina paso de corriente apreciable. En la figura 1.4.2 está representado el equivalente eléctrico de un electrodo, que consiste de un condensador y una resistencia conectados en paralelo. Cuando el electrodo se comporta como si la resistencia fuera cero (caso (a)), no tienen lugar variaciones de potencial por el paso de corriente, y se tiene un electrodo no-polarizable. Pero si la resistencia es muy grande no hay casi paso de corriente faradáica y el potencial toma un valor determinado, con lo que se tiene un electrodo polarizable (caso (b)).

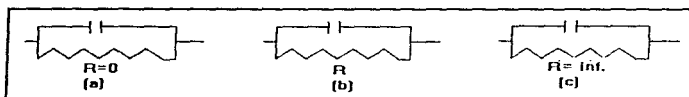


FIG. 1.4.2 [COSTAS, 1987] Representación del equivalente eléctrico del electrodo: a) electrodo no-polarizable (ideal); b) electrodo parcialmente polarizable (caso real) y c) electrodo polarizable (ideal).

1.4.2.2 Doble capa electroquímica

En la zona comprendida entre dos fases conductoras contiguas se originan diferencias de potencial. Como cada fase se considera individual, ha de ser eléctricamente neutra, en la interfase debe presentarse una separación de cargas. En el sistema metal-disolución, las partículas cargadas y dipolos se encuentran orientados en función de los iones presentes en la interfase y de los efectos de atracción a que están sometidos. La ordenación estructural de la interfase metal-disolución, denominada doble capa electroquímica, permite explicar el comportamiento cinético de los procesos de electrodo, pues la velocidad de la reacción electroquímica varía con el potencial en la interfase y depende del número de especies electroactivas presentes en dicha zona.

1.4.2.2.1 Estructura de la Doble Capa Electroquímica:

El modelo más sencillo de distribución de los iones en la interfase metal-disolución fué propuesto por HELMHOLTZ en 1879. Supone la existencia de una doble capa de cargas, unas situadas en el lado del metal y las otras en el lado de la disolución, que en conjunto se comporta como un condensador de placas paralelas. El exceso de carga sobre el metal está equilibrado por una cantidad equivalente de iones de carga opuesta en la disolución, situados a una distancia mínima fija del metal, y todas las cargas están uniformemente distribuidas.

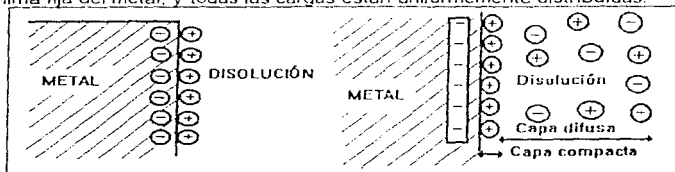


FIG. 1.4.3 [COSTAS, 1987] Modelo de la doble capa propuesto por Helmholtz y Stern.

Bajo estas condiciones, la capacidad de la doble capa debe ser constante, dependiendo sólo de la superficie y de la separación de las dos capas, de modo que el potencial debe variar linealmente con la distancia al metal, con un gradiente dado por la densidad de carga superficial.

Gouy-Chapman.- Considera que las cargas del lado de la disolución están distribuidas estadísticamente y no de modo uniforme.

Stern.- Combina el modelo de Helmholtz y el de Gouy-Chapman. Supone que la distribución continua de carga está cortada en el plano de máxima aproximación y, en consecuencia, la doble capa queda dividida en dos regiones: la capa compacta, llamada también capa de Helmholtz o capa interna, que va desde el metal al plano de máxima aproximación, y la capa difusa, que se extiende desde el plano de máxima aproximación hasta el seno de la disolución [COSTAS, 1981]

1.4.3. Impedancia Electroquímica

Algunas de las ventajas de las técnicas de impedancia CA son el uso de sólo muy pequeñas señales las cuales no perturban las reacciones de corrosión, es por esto que a la Impedancia Electroquímica se le conoce como una técnica de bajo campo, ya que utiliza perturbaciones de entre 10 y 20 mV, y se mide velocidades de corrosión en conductividad baja, donde los métodos tradicionales DC fallan, y el hecho que la resistencia de polarización así como el dato de capacitancia se obtienen en la misma medición. Haruyama propuso un dispositivo de monitoreo de corrosión el cual mide valores de impedancia CA a dos frecuencias y reportó valores de velocidad de corrosión para un gran número de sistemas metal/electrolito los cuales incluyen agua de la toma y agua destilada. [MANSFELD, 1981]

Información técnica y aspectos de registro y análisis, concerniente a datos de impedancia CA está diseminada a lo largo de la literatura de estudios básicos en Electroquímica, como son: determinación de parámetros de batería, propiedades de recubrimientos orgánicos, evaluación de fenómenos de disolución y pasivación y estudios de electrodeposición. Epelboin y colaboradores discutieron sus resultados de impedancia y distinguieron entre la resistencia de polarización (R_p) y la resistencia a la transferencia de carga (R_t). Dawson y colaboradores, aplicaron mediciones electroquímicas para el complicado tema de la corrosión de acero reforzado en concreto. Macdonald y colaboradores, usaron

medidas de impedancia en un estudio de corrosión de aleaciones de Cu-Ni en agua corriente de mar.

1.4.3.1. Análisis de Datos de Impedancia Electroquímica

Este tipo de técnica suele ser muy útil para analizar interfases electroquímicas, como la superficie de un electrodo corroído, la cual puede representarse como una combinación de elementos de un circuito eléctrico pasivo, tales como resistencia, capacitancia e inductancia. [HLADKY, et al., 1980]

Al aplicarse un voltaje alterno a dicho circuito, la corriente resultante puede determinarse por la ley de Ohm:

$$V = i \times R \quad \text{Ec. 1.4.1}$$

donde la resistencia R es remplazada con la expresión de reactancia del capacitor o inductor, la forma más conveniente de expresarla es la de números complejos, $j = \sqrt{-1}$:

$$X_R = R \quad \text{Ec. 1.4.2}$$

$$X_C = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Ec. 1.4.3}$$

$$X_L = j\omega L \quad \text{Ec.1.4.4}$$

donde:

ω = frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$)

R = resistencia

C = capacitancia

L = inductancia

X_R = reactancia resistiva

X_C = reactancia capacitiva

X_L = reactancia inductiva

Esta notación hace posible la representación de la impedancia como un vector en el plano real-imaginario en la forma de un diagrama de Argand.

Una impedancia, Z, puede ser definida especificando la magnitud $|Z|$, y el ángulo, φ ; o alternativamente, especificando las magnitudes de los componentes real, Z', e imaginario, Z''.

Las dos notaciones son equivalentes ya que:

$$Z' = |Z| \cos \varphi \quad \text{y} \quad Z'' = |Z| \sin \varphi \quad \text{Ec. 1.4.5 y 1.4.6}$$

o en notación de número complejo:

$$|Z| = Z' + jZ'' \quad \text{Ec. 1.4.7}$$

1.4.4. Circuitos equivalentes

Es conveniente considerar circuitos equivalentes hipotéticos para representar el electrodo corroído. El circuito equivalente propuesto por Randles ha sido usado para un muy amplio rango de aplicaciones de muchos sistemas electroquímicos.

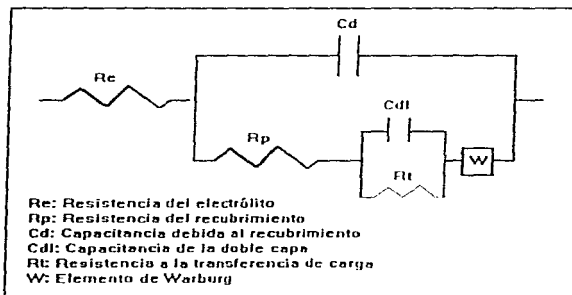


FIG. 1.4.4 Circuito de Randles

La resistencia, R_e , representa la solución. C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica resultante de los iones adsorbidos y las moléculas de agua y R_t es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última cantidad determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie. En el diagrama de Nyquist, el eje horizontal (x) representa la parte real de la celda de impedancia, por ejemplo el componente resistivo y el eje vertical (y) el componente imaginario, por ejemplo la reactancia capacitiva.

1.4.5. Representación de los datos de Impedancia Electroquímica

1.4.5.1 Diagrama de Nyquist

Un medio útil de representar los datos obtenidos cuando varía w , es el diagrama de Nyquist. Este diagrama es una extensión del diagrama de Argand usando a la frecuencia como una variable. El diagrama consiste de un grupo de puntos, cada uno representando la magnitud y dirección del vector de impedancia a una frecuencia en particular.

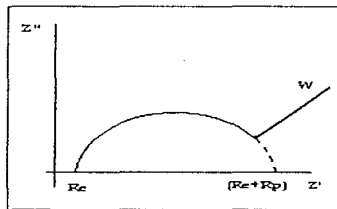


FIG. 1.4.5 Diagrama de Nyquist

Puede observarse que a altas frecuencias, la intersección de la impedancia con el eje real equivale a la resistencia del electrolito R_e y a bajas frecuencias es posible la obtención de la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} , ya que $R_{tc} = R_e + R_p$.

La línea recta a 45° representada en la figura 1.4.5. es el elemento de Warburg [SKERRY, 1987], el cual indica la presencia de difusión, dicho fenómeno suele presentarse a menudo debido a complicaciones ocasionadas por la concentración. La impedancia de Warburg, representa la impedancia de los procesos descritos de la concentración y difusión, la impedancia de Warburg tiene el número complejo:

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{w}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{w}} \quad \text{Ec. 1.4.8}$$

Esta ecuación implica que a cualquier frecuencia, las partes reales e imaginarias de la impedancia de Warburg son iguales y proporcionales a $\frac{1}{\sqrt{w}}$, σ es el

coeficiente de Warburg. A altas frecuencias el término $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ es muy pequeño, ya que la impedancia de Warburg describe un proceso de transferencia de masa involucrando difusión iónica, por lo tanto se observa solamente a bajas frecuencias.

1.4.5.2 Diagrama de Bode

Es una representación logarítmica de la frecuencia como abscisa y dos ordenadas: el ángulo de fase y el módulos de la impedancia. Este diagrama suele ser de mucha utilidad ya que al ser logarítmico puede visualizarse más en conjunto todos los datos obtenidos en la experiencia.

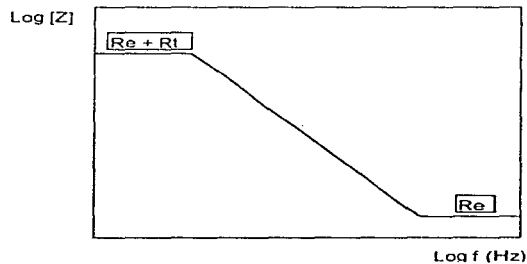


Fig. 1.4.6. Diagrama de Bode

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

- a) Evaluar el grado de deterioro de un sistema inorgánico de zinc autocurable-epóxico catalizado con poliamidas, por medio de la técnica de Impedancia Electroquímica.**

- b) Evaluar asimismo la protección del sistema empleado de forma intacta y con un defecto menor.**

- c) Verificar cuál de los dos equipos empleados (CAPCIS) o (ACM) tiene una mayor sensibilidad en el barrido de frecuencia.**

CAPÍTULO 3: TÉCNICA EXPERIMENTAL

3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.1. Material Empleado

3.1.1 Sustrato

Se emplearon paneles de acero de forma rectangular. A dichos paneles se les colocaron probetas de plástico de 4 cm de diámetro, éstas se pegaron con silicón. El objetivo es que estas probetas contengan al electrólito, que en este caso de estudio, es agua de la llave de Ciudad Universitaria.

Preparación de la Superficie

Como lo especifica la norma SSPC-SP-10, los paneles utilizados se limpiaron con unhorro de arena metálica, para obtener acabado a metal blanco.

Es de mencionar que esta labor pudo realizarse en la compañía de pinturas EL NERVION, la cual además proporcionó el sistema de recubrimiento requerido.

3.1.2 Recubrimientos

3.1.2.1 Primario

El primario utilizado es un INORGÁNICO DE ZINC AUTOCURABLE BASE SOLVENTE; de la marca Nervión RP-4, constituido por polvo de zinc metálico, disolventes y un vehículo formador de película. Una vez mezclados los componentes y aplicado el recubrimiento, no se requiere de solución curadora para el endurecimiento final de la película.

Por su alto contenido de zinc metálico, Nervión RP-4 proporciona protección galvánica a superficies de Acero al Carbón; formando una película dura, con excelente resistencia a la mayoría de los solventes y a los ambientes húmedos salino y marino. Seca rápidamente a temperaturas arriba de 0°C y entre 60 y 95% de humedad relativa. Resistente a temperaturas de hasta 400°C.

Usos

Nervión RP-4 se recomienda para la protección de estructuras, maquinaria y equipos expuestos a la intemperie en ambientes sumamente corrosivos como costas y atmósferas industriales, también para proteger superficies de acero al carbón expuestas a un alto grado de humedad relativa durante la aplicación. Es un excelente recubrimiento para interiores de tanques de agua, combustibles y muchos solventes orgánicos.

No se recomienda que esté en contacto directo con ácidos, álcalis, ni disolventes clorados.

Especificaciones Técnicas

TIEMPO DE SECADO	Al tacto	< 20 min
	Duro	< 2 horas
	Para inmersión	72 horas
DENSIDAD	2.50 g/cm ³	
VISCOSIDAD (Ford No. 4)	38 seg	
FINURA HEGMAN	1 H	
SÓLIDOS EN PESO	79 +/- 1 %	
PODER CUBRIENTE	> 20 m ² /litro	
RENDIMIENTO	4.5 m ² /litros a 3 mils de espesor	

Especificaciones técnicas (primario)

(continuación)

ESPESOR SECO EMPLEADO	4.7 mils
CAPAS APLICADAS	4
ACABADOS RECOMENDADOS	Epóxicos en general, vinílicos, vinil-acrílicos.

TABLA 3.1. Especificaciones técnicas del primario inorgánico de zinc autocurable.Propiedades Físicas

Resistencia a la intemperie: Excelente.

Resistencia a la abrasión: Muy buena.

Flexibilidad y adherencia: Muy buena.

Resistencia Química

En ácidos: Adecuado en sistema completo (con acabado).

En álcalis: Adecuado en sistema completo (con acabado).

En disolventes: Muy buena. No se recomienda el contacto directo con disolventes clorados.

En agua: Muy buena.

Relación de Mezcla

El material viene envasado de acuerdo a la relación de mezcla adecuada. Mezclando el contenido correspondiente al pigmento (7kg aprox.) con el vehículo (3 litros aprox.)

Aplicación

El primario se aplicó por aspersión, dejando pasar más o menos 20 minutos entre cada capa; esto sólo para asegurar que no hubiesen escurrimientos posteriores.

3.1.2.2 Acabado

El acabado empleado en el presente trabajo fué el EPÓXICO CATALIZADO CON POLIAMIDAS. Este acabado forma una película brillante, dura y flexible con excelente adherencia; destaca por su resistencia a la corrosión, a una gran variedad de agentes químicos, derivados del petróleo y al agua dulce o salada.

Usos

Se utiliza en la protección de tanques, tuberías, estructuras, equipos, accesorios y superficies en general expuestas a atmósferas corrosivas, humedad y agentes químicos. Puede aplicarse sobre madera, concreto y una gran variedad de superficies metálicas.

Especificaciones Técnicas

TIEMPO DE SECADO	Al tacto	< 4 hora
	Duro	< 24 horas
	Para inmersión en agua	6 días
DENSIDAD	Comp. epóxico	1.25 g/cm ³
	Comp. poliamídico	0.91 g/cm ³
VISCOSIDAD DE LA MEZCLA (Ford No.4)	> 60 seg	
FINURA HEGMAN	> 6 H	
SÓLIDOS EN PESO	63 +/- 1% (color blanco)	
PODER CUBRIENTE	> 16 m ² /litro	
RENDIMIENTO PRÁCTICO PROMEDIO	7 m ² /litro a 2 mils de espesor seco	

Especificaciones técnicas (acabado)

(continuación)

ESPESOR SECO EMPLEADO	7,5 mils
CAPAS APLICADAS	5
PRIMARIOS RECOMENDADOS	Epóxicos en general, primarios ricos en zinc.

TABLA 3.2. Especificaciones técnicas del acabado epóxico catalizado con poliamidas.Propiedades Físicas

Resistencia a la intemperie:	Buena
Resistencia a la abrasión:	Buena
Flexibilidad y adherencia:	Excelentes
Resistencia a la temperatura:	Hasta 100° C

Resistencia Química

En ácidos:	Muy buena
En álcalis:	Buena
En disolventes:	Buena
En agua:	Excelente

Aplicación

Método:	Aspersión, rodillo o brocha
Substrato:	Concreto, madera, lámina galvanizada, acero al carbón, fibra de vidrio, etc.

3.1.3 Equipos para las mediciones de Impedancia Electroquímica**3.1.3.1 Analizadores de respuesta en frecuencia**

La técnica experimental se realizó en dos equipos diferentes; el primero fué un analizador de respuesta en frecuencia de la marca CAPCIS Voltech CV 2001 (Frequency Response Analyzer), dicho equipo presenta ciertas limitaciones sobretodo cuando efectúa el análisis a bajas frecuencias; el segundo fué de la marca ACM Instruments, Core Running, Serie No. 318, Versión 3.01.

En ambos equipos se usó un intervalo de frecuencias desde 10 kHz hasta 100 mHz. La amplitud de señal utilizada en el analizador CAPCIS fué de 50 mV, y en el ACM fue de 30 mV, ésto se efectuó con el propósito de poder hacer un mejor análisis de los diagramas y con base en la experiencia que se tuvo con el primer equipo. El número de datos obtenidos en cada corrida fue, en la mayoría de los casos de 30; sin embargo, en los casos en los que se presentaba mucha dispersión se detenía el experimento antes de obtener los 30 puntos.

Básicamente el circuito que se construye con la instalación de cualquiera de los dos equipos es el siguiente:

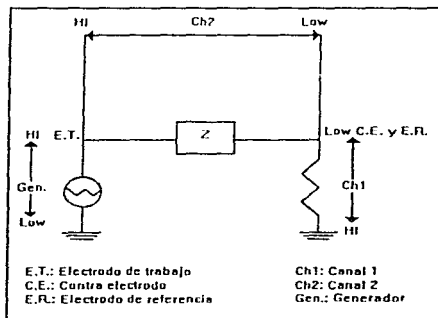


FIG. 3.1. Circuito del analizador de respuesta en frecuencia

El analizador consta de tres canales y una interfase que lo comunica con una computadora portátil, la cual tiene un software que ayuda a la presentación de los datos. El generador de señal se conecta a tierra por una parte y por la otra se conecta al electrodo de trabajo. El canal 2 está conectado entre: a) el electrodo de trabajo y b) el electrodo de referencia junto con el contraelectrodo, y su función es determinar la diferencia de potencial. Por último, el canal 1 conectado entre la resistencia de referencia, se cortocircuita con el canal dos y tierra; y se emplea para medir la corriente debida a la perturbación.

3.1.3.2 Computadora y software

Para el uso del analizador en frecuencia CAPCIS se requirió de una computadora portátil de la marca Mitsuba con interfase serial El software que incluye en el llamado SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis), CAPCIS/UMIST) el cual registra los datos que se obtienen durante el experimento.

En el caso del equipo ACM Instruments, se utilizó una computadora 486x la cual contenía el programa Core Running Serial No. 318 Versión 3.01, el cual a su vez registra y traza los diagramas de Bode y Nyquist, para cada corrida experimental, en Windows.

3.1.3.3. Simulador "BOUKAMP"

Cuando se empleó el analizador marca CAPCIS fue necesario, para ayudar en la interpretación de los datos obtenidos (diagrama de Bode y Nyquist), usar el simulador de circuitos equivalentes "Boukamp", desarrollado por el prof. Bernard Boukamp.

3.2. Variación del sistema

Se colocaron en una misma placa metálica dos probetas contenedoras del electrólito, esto con el propósito de que a las dos les correspondiera el mismo espesor de película.

Una de ellas tuvo recubrimiento intacto durante todos los días que duró el experimento y a la segunda desde el primer día se le hizo una fisura de 1 cm de largo que llegó hasta el sustrato metálico, con el fin de apreciar de qué forma el sistema primario de zinc-acabado epóxico protegería al metal aún con daños menores.

Con el analizador de respuesta en frecuencia CAPCIS la resistencia de referencia fué, en las probetas intactas de 1×10^4 Ohms y en las probetas perforadas de 100 Ohms, debido a que esta resistencia debe ser de tamaño similar a lo que se va a medir, por lo cual en las probetas intactas es mucho más grande pues el recubrimiento posee una resistencia mayor que en las probetas con el recubrimiento dañado. Para el equipo ACM dicha resistencia se ajusta automáticamente, pero los valores estuvieron oscilando entre los mencionados

3.3. Condiciones estudiadas. Equipo CAPCIS

PRIMARIO	INORGÁNICO DE ZINC AUTOCURABLE
ACABADO	EPÓXICO CATALIZADO CON POLIAMIDAS
COLOR PRIMARIO	GRIS
COLOR SECUNDARIO	BLANCO
APLICACIÓN	ASPERSIÓN

Condiciones de estudio (CAPCIS)

(continuación)

PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE	CHORRO DE ARENA
TIEMPO DE CURADO	12 días
ESPESOR PROBETA INTACTA	12.25 mils
ESPESOR PROBETA PERFORADA	12.25 mils
RESISTENCIA DE REF. (prob. intacta)	1e4 ohms
RESISTENCIA DE REF. (prob. perforada)	100 ohms
ELECTRODO DE TRABAJO	PANEL DE ACERO AL CARBÓN
ELECTRODO DE REFERENCIA	CALOMEL SATURADO
CONTRA ELECTRODO	GRAFITO
BARRIDO DE FRECUENCIA	10 kHz a 100 mHz
AMPLITUD DE LA SEÑAL	50 mV
# DE MEDICIONES DE IMPEDANCIA	30
# DE DIAS DE EXPERIMENTACION CON LAS PROBETAS INTACTAS	28 DIAS
# DE DIAS DE EXPERIMENTACION CON LAS PROBETAS FISURADAS	16 DIAS
ELECTRÓLITO EMPLEADO	Agua potable, de C.U.

TABLA 3.3. Condiciones de estudio para el equipo CAPCIS.

3.4. Condiciones estudiadas. Equipo ACM Instruments

PRIMARIO	INORGÁNICO DE ZINC AUTOCURABLE
ACABADO	EPÓXICO CATALIZADO CON POLIAMIDAS

Condiciones de estudio (ACM)

(continuación)

COLOR PRIMARIO	GRIS
COLOR SECUNDARIO	BLANCO
APLICACIÓN	ASPERSIÓN
PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE	CHORRO DE ARENA
TIEMPO DE CURADO	12 días
ESPESOR PROBETA INTACTA	12.25 mils
ESPESOR PROBETA PERFORADA	12.25 mils
RESISTENCIA DE REF. (prob. intacta)	variable del orden de 10^6
RESISTENCIA DE REF. (prob. perforada)	variable del orden de 10^3
ELECTRODO DE TRABAJO	PANEL DE ACERO AL CARBÓN
ELECTRODO DE REFERENCIA	CALOMEL SATURADO
CONTRA ELECTRODO	GRAFITO
BARRIDO DE FRECUENCIA	10 kHz a 100 mHz
AMPLITUD DE LA SEÑAL	30 mV
# DE MEDICIONES DE IMPEDANCIA	30
# DE DIAS DE EXPERIMENTACION CON LAS PROBETAS INTACTAS	32 DIAS
# DE DIAS DE EXPERIMENTACION CON LAS PROBETAS FISURADAS	32 DIAS
ELECTRÓLITO EMPLEADO	Agua potable, de C.U.

TABLA 3.4. Condiciones de estudio para el equipo ACM.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1 Probetas intactas (equipo CAPCIS).

Como se mencionó esta experimentación duró 28 días, en la cual se obtuvo bastante dispersión en los diagramas de Nyquist, sobre todo en los primeros días, hay que recordar que el equipo CAPCIS tenía poca sensibilidad a bajas frecuencias; sin embargo, siempre se aprecia la presencia de un arco capacitivo como el que se muestra en la gráfica 4.1 que pertenece al día 7.

Los diagramas de Bode, ejemplo gráfica 4.2, son muy similares entre sí, y no muestran cambios bruscos, donde una tendencia más o menos lineal es la más cercana.

Visualmente la probeta no presentó en ningún momento, deterioro alguno.

4.2. Probetas fisuradas (equipo CAPCIS).

Este experimento transcurrió durante 16 días, en los cuales se observa la presencia de dos semicírculos a partir del 5to día, éstos pueden apreciarse en las gráficas 4.3 y 4.5 que corresponden a los diagramas de Nyquist para los días 9 y 16, respectivamente.

Los diagramas de Bode correspondientes (gráficas 4.4 y 4.6) no aportan información reelevante, ya que no existen cambios notables.

En esta parte de la experiencia se nota la formación de un producto gelatinoso color blanco, el cual se piensa, resulta de la interacción del inorgánico de zinc con el medio acuoso, este gel se presentó al final de la primera semana.

4.3 Probetas intactas (equipo ACM).

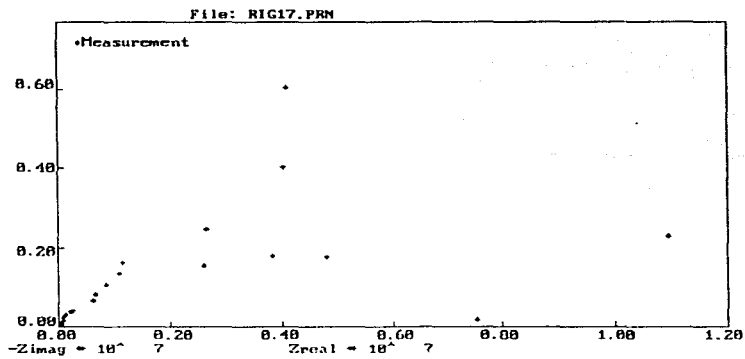
Durante 32 días se sometió a experimentación la probeta con el equipo ACM Instruments, el cual proporciona un mayor rango de visualización, ya que no tenían que interrumpirse las corridas experimentales en el análisis a bajas frecuencias; los diagramas de Nyquist correspondientes a esta parte se presentan en las gráficas 4.7, 4.10, 4.13 y 4.16, para los días 3,7,15,32, respectivamente y en los cuales puede

apreciarse la existencia de un arco capacitivo a altas frecuencias, y a bajas se aprecia dispersión.

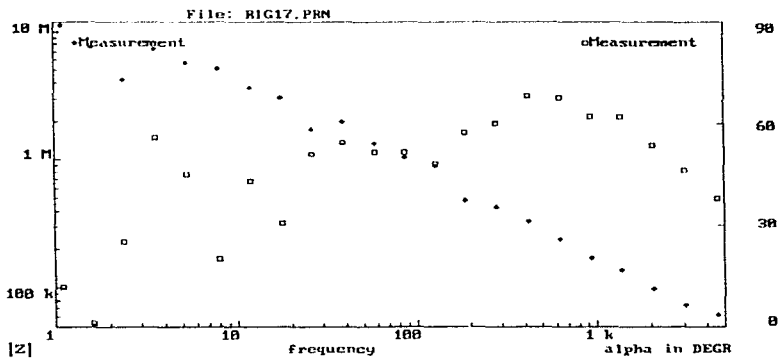
4.4 Probetas fisuradas (equipo ACM)

Durante los primeros días de experimentación se encuentra que los diagramas de Nyquist presentan en primera instancia un arco capacitivo y una línea a 45° , como se muestra en las gráficas 4.19 y 4.22 correspondientes al tercero y quinto día; a partir de la primera semana se denota la presencia de un solo arco, pero esto se debe en realidad a que existen dos semicírculos, donde el primero casi no se distingue por la magnitud del segundo, esto se puede apreciar en las gráficas 4.25 y 4.28 para el noveno y vigésimoquinto día respectivamente.

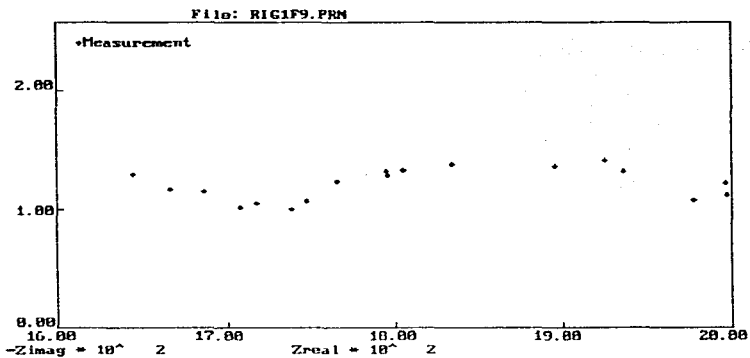
Así mismo los diagramas de Bode ($|Z|$ vs. \log frec.) muestran una línea generalmente recta, la cual se deforma en el rango de bajas frecuencias.



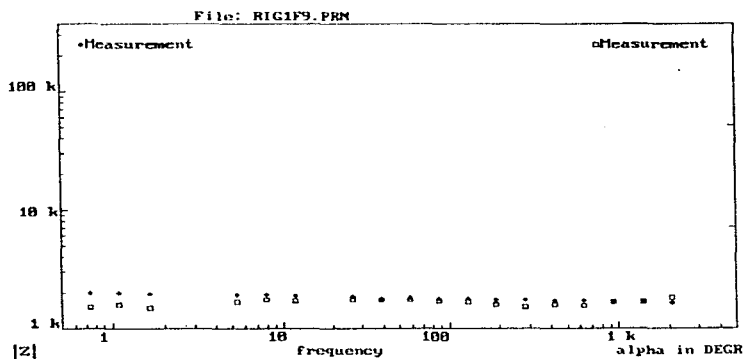
Gráfica 4.1 Diagrama de Nyquist. Probeta intacta, día 7.



Gráfica 4.2 Diagrama de Bode. Probeta intacta, día 7.



Gráfica 4.3 Diagrama de Nyquist. Probeta fisurada, día 9.



Gráfica 4.4 Diagrama de Bode. Probeta fisurada, día 9.

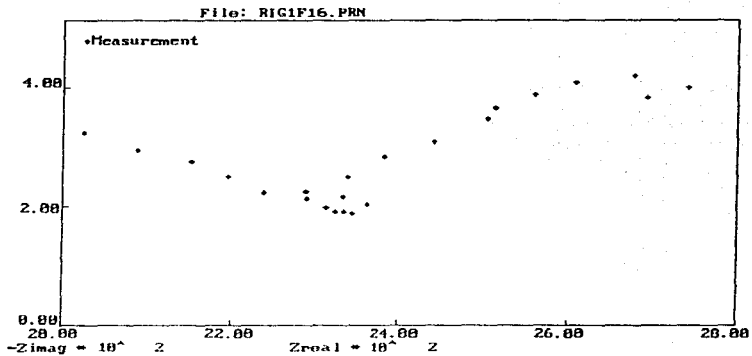
45

30

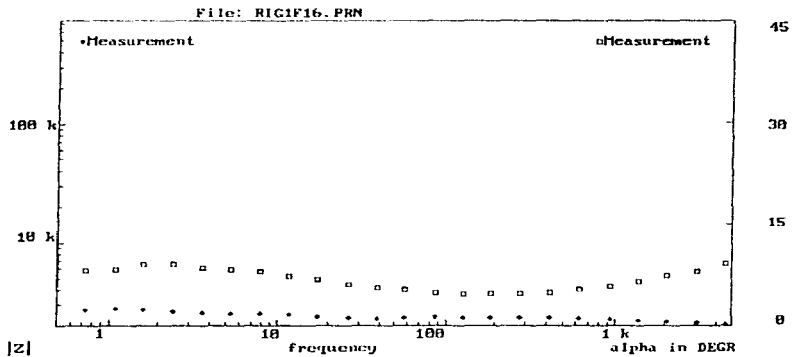
15

0

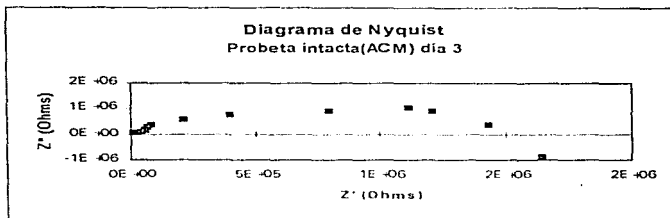
61



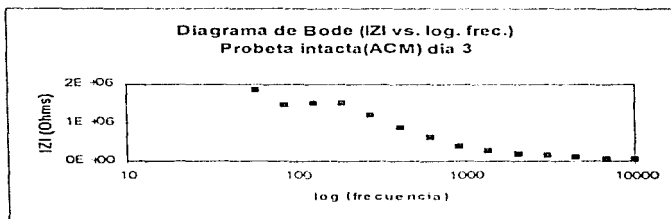
Gráfica 4.5 Diagrama de Nyquist. Probeta fisurada, día 16.



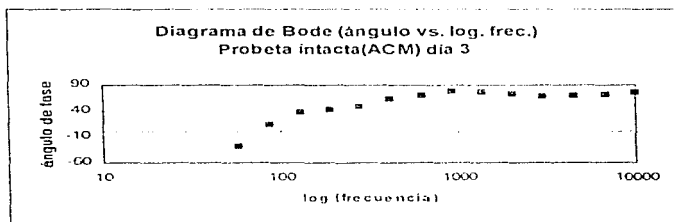
Gráfica 4.6 Diagrama de Bode. Probeta fisurada, día 16.



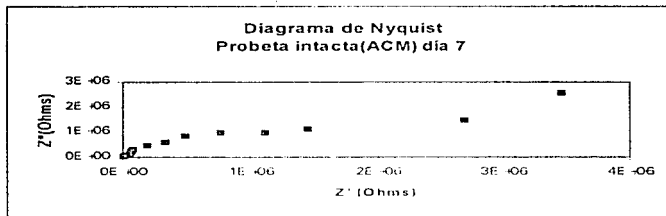
Gráfica 4.7 Diagrama de Nyquist. Probeta intacta, día # 3.



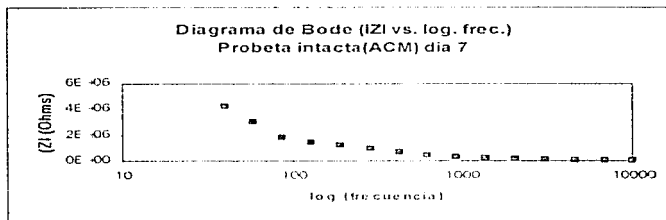
Gráfica 4.8 Diagrama de Bode (|Z| vs. log. f). Probeta intacta día # 3.



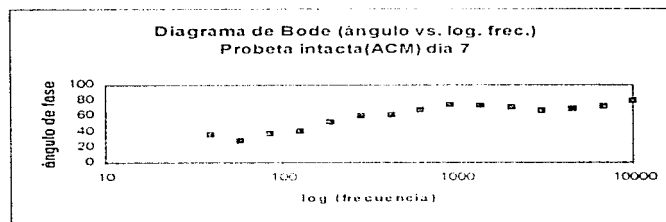
Gráfica 4.9 Diagrama de Bode (ángulo vs. log. f). Probeta intacta, día # 3.



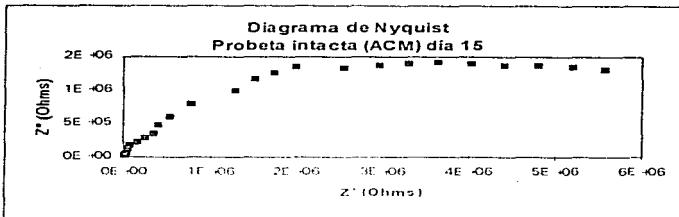
Gráfica 4.10 Diagrama de Nyquist. Probeta intacta, día # 7.



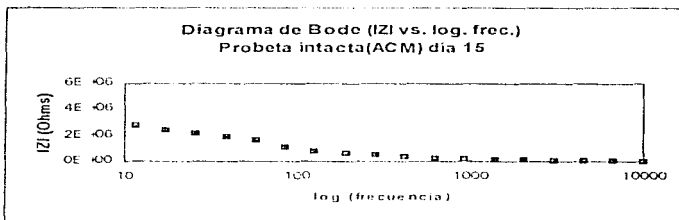
Gráfica 4.11 Diagrama de Bode (|Z| vs. log. f). Probeta intacta día # 7.



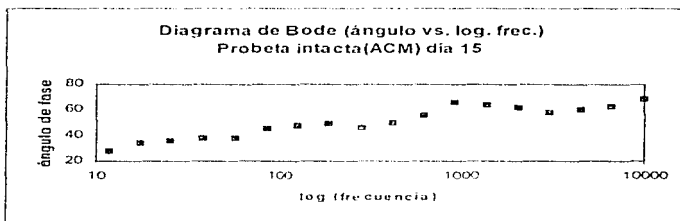
Gráfica 4.12 Diagrama de Bode (ángulo vs. log. f). Probeta intacta, día # 7.



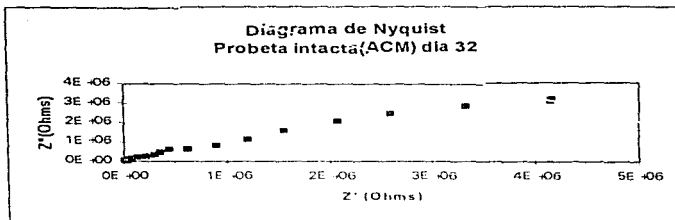
Gráfica 4.13 Diagrama de Nyquist. Probeta intacta, día # 15.



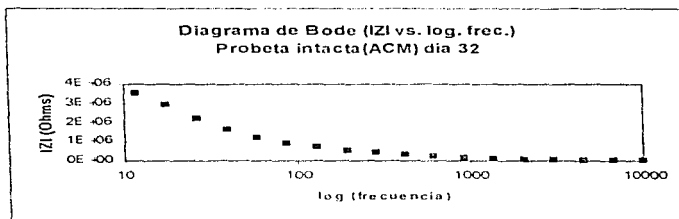
Gráfica 4.14 Diagrama de Bode ($|Z_I|$ vs. log. f). Probeta intacta día # 15.



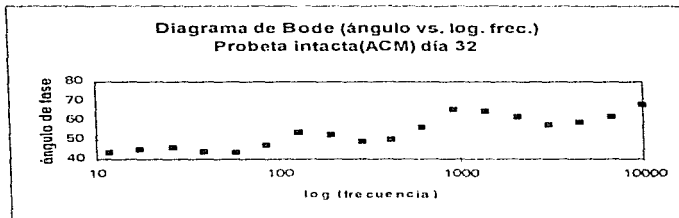
Gráfica 4.15 Diagrama de Bode (ángulo vs. log. f). Probeta intacta, día # 15.



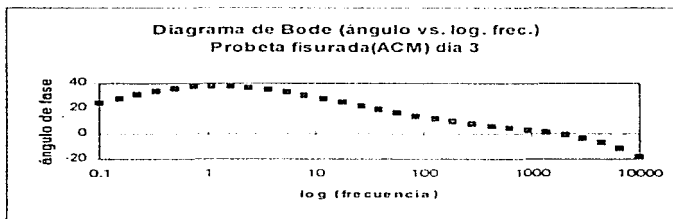
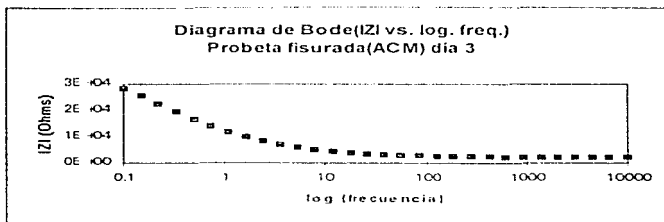
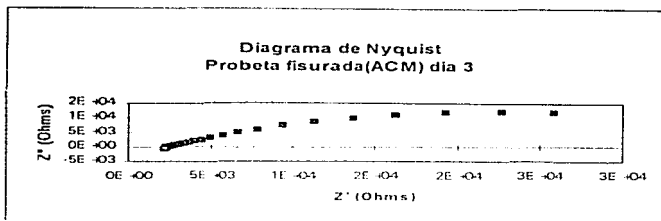
Gráfica 4.16 Diagrama de Nyquist. Probeta intacta, día # 32.

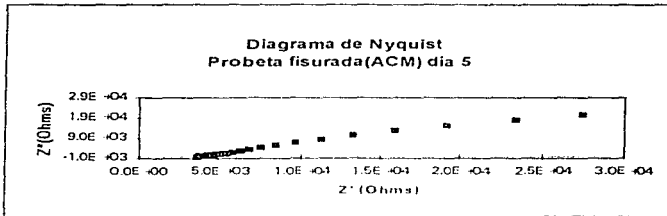


Gráfica 4.17 Diagrama de Bode (|Z| vs. log. f). Probeta intacta día # 32.

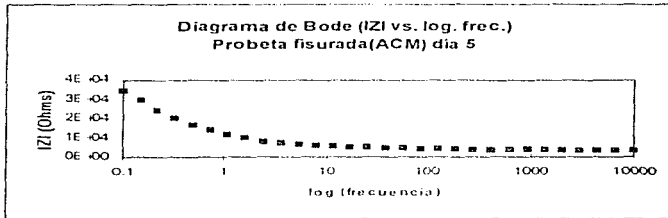


Gráfica 4.18 Diagrama de Bode (|Z| vs. log. f). Probeta intacta día # 32.

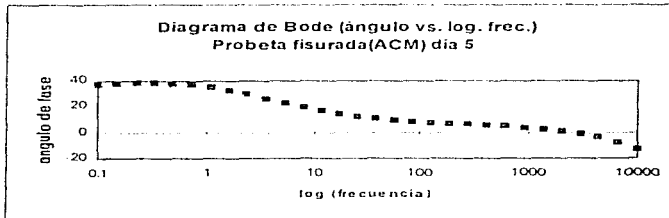




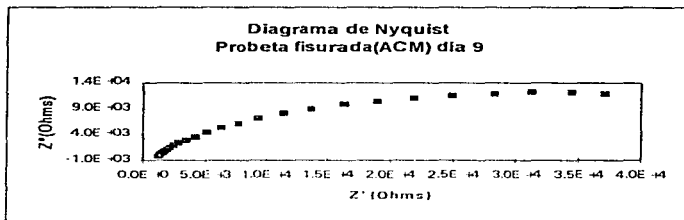
Gráfica 4.22 Diagrama de Nyquist. Probeta fisurada, día # 5.



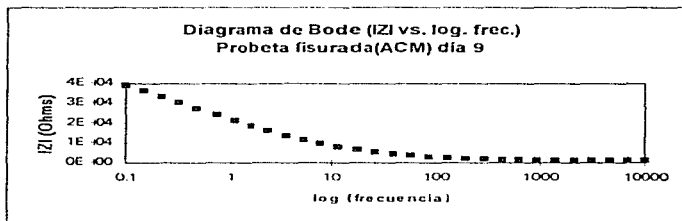
Gráfica 4.23 Diagrama de Bode (|Z| vs. log. f). Probeta fisurada, día # 5.



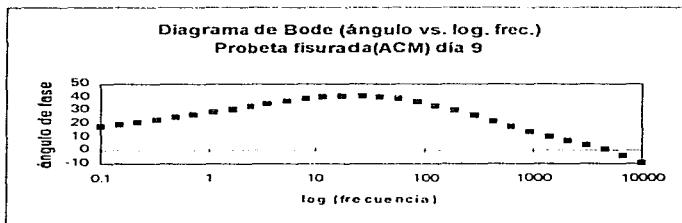
Gráfica 4.24 Diagrama de Bode (ángulo vs. log. f). Probeta fisurada, día # 5.



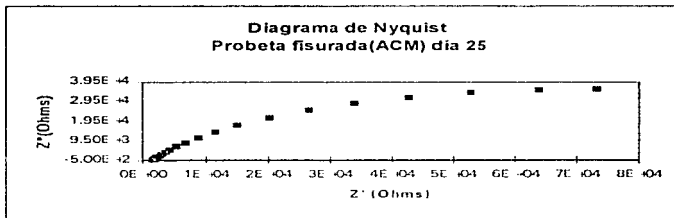
Gráfica 4.25 Diagrama de Nyquist. Probeta fisurada, día # 9.



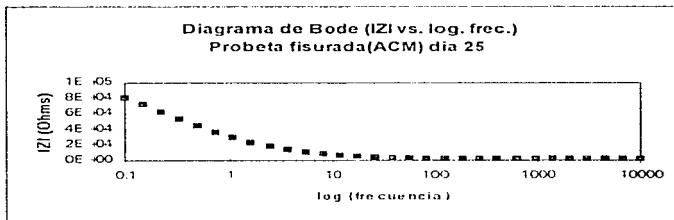
Gráfica 4.26 Diagrama de Bode ($|Z|$ vs. log. f). Probeta fisurada, día # 9.



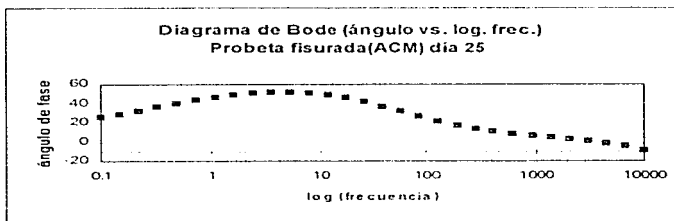
Gráfica 4.27 Diagrama de Bode (ángulo vs. log. f). Probeta fisurada, día # 9.



Gráfica 4.28 Diagrama de Nyquist. Probeta fisurada, día # 25.



Gráfica 4.29 Diagrama de Bode (|ZI| vs. log. f). Probeta fisurada, día # 25.



Gráfica 4.30 Diagrama de Bode (ángulo vs. log. f). Probeta fisurada, día # 25.

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se emplearon dos equipos diferentes, como ya se mencionó en el capítulo III (Técnica experimental), cuyos resultados se analizarán por separado.

5.1 Probetas intactas con el analizador de respuesta en frecuencia CAPCIS

En la mayoría de los diagramas obtenidos apareció mucha dispersión y lo que podía visualizarse en el diagrama de Nyquist a altas frecuencias, era un arco capacitivo, como se ilustra en la fig 4.1, es por esto que se optó por un análisis a altas frecuencias propuesto por Feliu y colaboradores [FELIU, et al., 1990, SIMOES, et al., 1995]

Este método establece el cálculo de la Capacitancia a altas frecuencias de la siguiente forma

$$C=1/(2 \pi f Z''')$$

Donde

C= Capacitancia (F)

π = 3.1416

f = frecuencia (Hz)

Z'''= parte imaginaria de la Impedancia (Ohms)

La parte imaginaria de la impedancia se leyó a una frecuencia de 4.52×10^3 Hz todos los días.

Como se puede apreciar en la gráfica 5.1, el valor de C aumenta hasta la primera semana, donde se estabiliza y esto ocurre por la retención de líquido en la matriz polimera. Del cálculo de la capacitancia, se aprecia que es del orden de décimas de nanofaradios (10^{-9}), lo cual quiere decir que si la capacitancia se expresa de la siguiente forma $C=dQ/dV$, y el potencial puede considerarse una constante, significa que al obtener una capacitancia tan pequeña lo es también dQ , que es la transferencia de carga, por lo tanto, el sistema empleado en el presente trabajo responde satisfactoriamente y como se esperaba al estar en presencia de agua potable.

Por otro lado, si la Capacitancia se expresa de la siguiente forma $C=(\epsilon \times \epsilon^0 \times A)/l$ donde:

- C= Capacitancia (F)
- ϵ = cte. dieléctrica
- ϵ^0 = permitividad del vacío (F/m)
- A= área expuesta (m²)
- l= espesor de la película de recubrimiento (m)

Al obtener los valores de la capacitancia, podemos obtener los de la cte. dieléctrica, ya que la permitividad del vacío, el área expuesta y el espesor de película son constantes, así que cualquier variación sólo es atribuible a la cte. dieléctrica. En la gráfica 5.2 puede apreciarse que el valor de ϵ tiende a ser constante, éste llegará a ser cuando mucho el valor de ϵ para el agua (78.5); esto sucede cuando la matriz polimérica ya no puede absorber más agua por estar saturada de ésta

5.2 Probetas fisuradas con el analizador de respuesta en frecuencia CAPCIS

En varios diagramas de Nyquist se distingue la presencia de dos semicírculos como se muestra en las figuras 4.3 y 4.5, los cuales representan el comportamiento del recubrimiento con un daño.

Analizando el primer semicírculo bajo el siguiente método:

$$C = \frac{1}{2 \times \pi \times f \times R_2}$$

Donde

- C= Capacitancia(F)
- π = 3.1416
- f= frecuencia en el punto máximo (Hz)
- R_2 = Resistencia del semicírculo (Ohms)

Se obtienen valores de 10^{-8} , es decir, decenas de nanofaradios, los cuales se encuentran representados en la gráfica 5.3, esto significa que el recubrimiento alcanza a proteger aún con un daño menor, dicha protección la efectúa

catódicamente, mediante la formación de un gel blanco (óxido de zinc), cuando llega a formarse un óxido rojo es porque el zinc se agota y el hierro empieza a oxidarse.

Al analizar el segundo semicírculo con el mismo método, se obtiene que la capacitancia oscila entre valores de 10^{-5} y 10^{-4} (gráfica 5.3), lo cual representa el comportamiento de la doble capa donde ocurre un proceso faradaico. Al profundizar más en este proceso se recurrió a hacer la gráfica 5.4 la cual explica el comportamiento del valor inverso de la resistencia del segundo semicírculo (R_{tc}) a través del tiempo, este valor es importante ya que

$$1/R_{tc} \propto i_{corr}$$

Pese a que sólo se obtienen 5 puntos, la tendencia es a disminuir, ello implica que la velocidad de corrosión disminuye y por lo tanto se confirma que el recubrimiento inorgánico de zinc protege aún con un daño menor.

5.3 Probetas intactas (equipo ACM)

El análisis de esta parte experimental se basó en los diagramas de Nyquist, los cuales se presentan en las gráficas 4.7, 4.10, 4.13 y 4.16 y puede apreciarse un arco capacitivo. Es por esto que al igual que en las probetas intactas con el equipo CAPCIS, se efectuó un análisis a altas frecuencias sugerido por Felu y colaboradores [FELIU, *et al.*, 1990; SIMOES, *et al.*, 1995], cuyos resultados se muestran en la gráfica 5.5 y en la cual se observa un comportamiento donde puede apreciarse que la capacitancia tiene valores de nanofaradios (10^{-9}), esta variable tiende a aumentar hasta la primera semana, donde se estabiliza hasta el final de la experimentación; esto quiere decir que si la capacitancia es tan pequeña la resistencia medida es muy grande y entonces el sistema empleado está comportándose perfectamente ante las condiciones en que se le sometió. En una interpretación clásica de la impedancia, la resistencia determinada a altas frecuencias se refiere a una característica del recubrimiento.

5.4 Probetas fisuradas (equipo ACM)

Para este análisis de resultados se procedió a realizar el método a altas frecuencias propuesto por Felu [FELIU, *et al.*, 1990; SIMOES, *et al.*, 1995], cuyos valores

pueden apreciarse en la gráfica 5.6 y por medio de la cual puede verse que aún con el recubrimiento dañado, se obtienen capacitancias muy pequeñas (10^{-7}), lo cual representa que el sistema es capaz de proteger ya sea por sí mismo o por la formación de productos de corrosión del zinc o por una combinación de ambos.

Al analizar los diagramas que resultaron de esta experimentación (gráficas 4.19-4.30), pareciera presentarse un efecto difusivo, representado por una línea a 45° en los diagramas de Nyquist que puede apreciarse sobre todo en los primeros días (gráficas 4.19, 4.22).

Para aclarar esto, se seleccionaron algunos datos al azar, que estuvieran dentro de esta recta, para representarlos de otra forma.

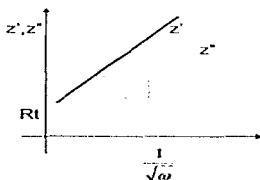


FIG. 5.1 Representación del método de Randles

Esta representación es por el método de Randles [WALTER, 1986], donde se grafica tanto la parte real de la impedancia Z' , como la imaginaria Z'' , con respecto al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia angular $1/\sqrt{\omega}$, y si se obtienen rectas como resultado es una prueba contundente de que el sistema estudiado presenta un proceso difusivo.

El método de Randles se hizo para los primeros días de experimentación como se muestra en la gráficas 5.7 y 5.8 pertenecientes al tercero y quinto día, de los cuales pueden obtenerse dos parámetros importantes σ (coeficiente de Warburg [Ohms $s^{1/2}$]) y R_t (resistencia a la transferencia de carga), los cuales están representados en la gráfica 5.9.

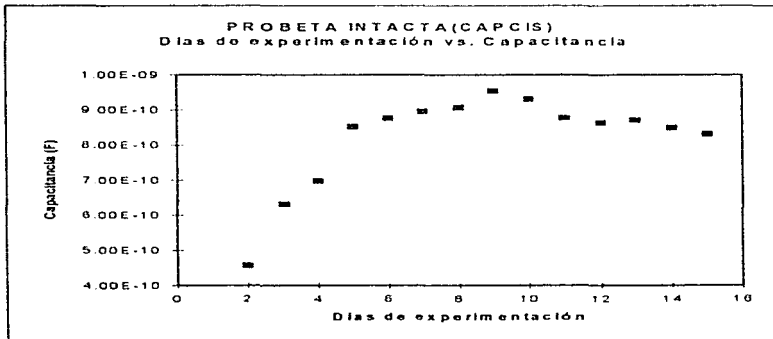
Lo que corresponde ahora es dilucidar qué especie es la que se difunde en el sistema. Como se mencionó la presencia de difusión sólo ocurre en los primeros días, por lo que pudiera tratarse de la difusión de O_2 a través de los productos de corrosión del zinc, que son de apariencia gelatinosa.

No puede decirse que la difusión ocurre a través del sistema inorgánico de zinc-epóxico ya que la probeta se encuentra fisurada, lo cual provoca que al ser expuesta al medio se formen productos de corrosión, a través de los cuales si se presenta la difusión. De otra forma, podría decirse que si el sistema presenta difusión en las probetas intactas, se trataría de una mala barrera a los gases, generalmente estos recubrimientos son buenas barreras al agua, porque se trata de material hidrofóbico [THOMAS, 1991].

Por otra parte para el resto de los días de exposición, se formó en los diagramas de Nyquist dos semicírculos, aunque el que se presenta a altas frecuencias se distingue muy poco, pero de todas formas se procedió a calcular la capacitancia en el punto máximo de frecuencia y se obtuvieron valores de 10^{-6} (gráfica 5.10). lo cual representa la transferencia de carga en la interfase metal-recubrimiento, y en donde puede apreciarse que el valor a partir de la segunda semana de experimentación se estabiliza

Día de experimentación	Capacitancia (F)
1	4.57e-10
2	6.31e-10
3	6.97e-10
4	8.51e-10
5	8.76e-10
6	8.95e-10
7	9.07e-10
9	9.54e-10
11	9.03e-10
15	8.77e-10
16	8.63e-10
18	8.71e-10
21	8.49e-10
28	8.31e-10

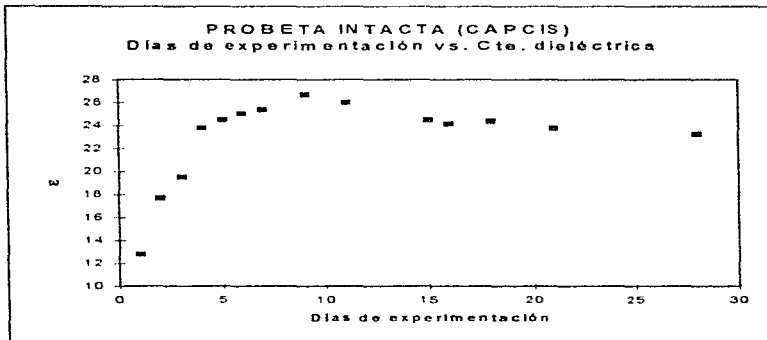
Tabla 5.1 Capacitancia a alta frecuencia. Probeta intacta. Equipo CAPCIS.



Gráfica 5.1. Capacitancia a alta frecuencia. Probeta intacta. Equipo CAPCIS.

Día de experimentación	Capacitancia (F)	ϵ
1	4.57e-10	12.181
2	6.31e-10	17.647
3	6.97e-10	19.492
4	8.51e-10	23.799
5	8.78e-10	24.498
6	8.95e-10	25.03
7	9.07e-10	25.365
9	9.54e-10	26.68
11	9.03e-10	26.009
15	8.77e-10	24.526
16	8.63e-10	24.135
18	8.71e-10	24.359
21	8.49e-10	23.743
26	8.31e-10	23.24

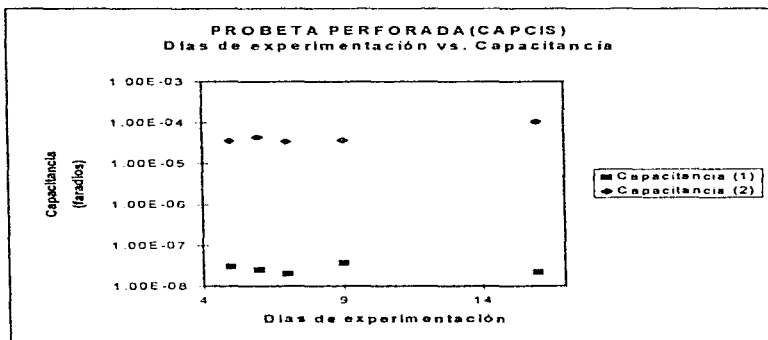
Tabla 5.2. Constante dieléctrica.
 Probeta Intacta. Equipo CAPCIS.



Gráfica 5.2 Constante dieléctrica. Probeta intacta. Equipo CAPCIS.

Día de experimentación	Capacitancia 1er. semicírculo (1)	Capacitancia 2do. semicírculo (2)
5	3.01e-8	3.60e-5
6	2.51e-8	4.44e-5
7	2.03e-8	3.47e-5
9	3.65e-8	3.67e-5
16	2.20e-8	1.06e-5

Tabla 5.3 Capacitancia de los semicírculos 1 y 2. Probeta fisurada. Equipo CAPCIS.

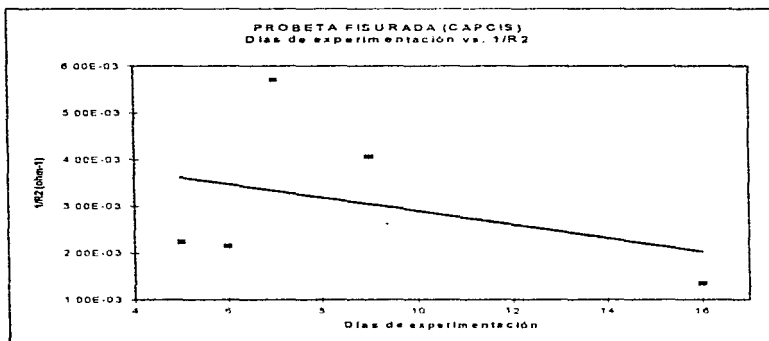


Gráfica 5.3 Capacitancia de los semicírculos 1 y 2. Probeta fisurada. Equipo CAPCIS.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Día de experimentación	$1/R_2$ (Ohms ⁻¹)
5	2.23e-3
6	2.15e-3
7	5.71e-3
9	4.06e-3
16	1.35e-3

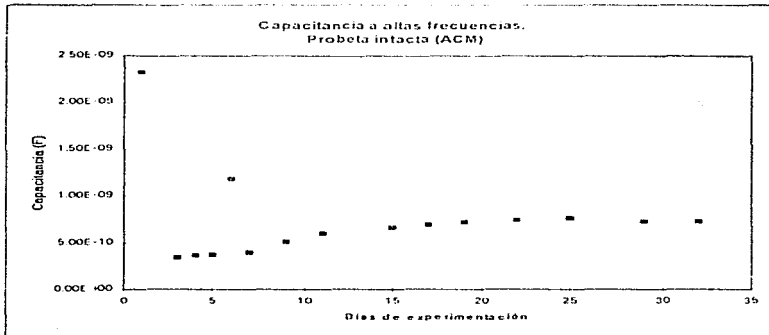
Tabla 5.4 Recíproco de R_2 . Probeta fisurada. Equipo CAPCIS.



Gráfica 5.4 Recíproco de R_2 . Probeta fisurada. Equipo CAPCIS.

Días de experimentación	Capacitancia (F)
1	2.33E-09
3	3.40E-10
4	3.64E-10
5	3.68E-10
6	1.18E-09
7	3.99E-10
9	5.10E-10
11	6.03E-10
15	6.68E-10
17	6.96E-10
19	7.25E-10
22	7.45E-10
25	7.62E-10
29	7.25E-10
32	7.31E-10

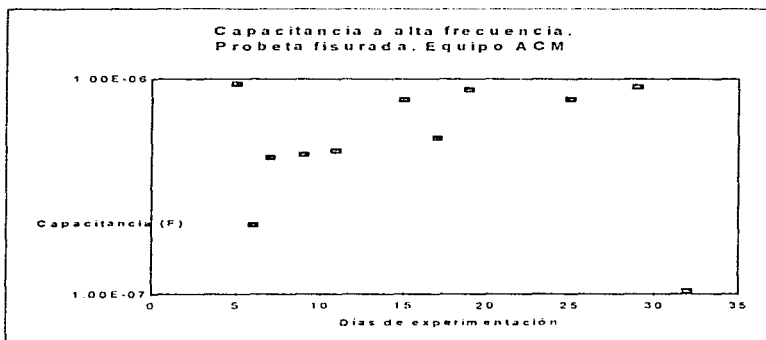
Tabla 5.5. Capacitancia a alta frecuencia. Probeta intacta. Equipo ACM.



Gráfica 5.5. Capacitancia a alta frecuencia. Probeta intacta. Equipo ACM.

Días de experimentación	Capacitancia (F)
5	9.50E-07
6	2.10E-07
7	4.30E-07
9	4.44E-07
11	4.62E-07
15	7.96E-07
17	5.28E-07
19	8.88E-07
25	8.02E-07
29	9.16E-07
32	1.03E-07

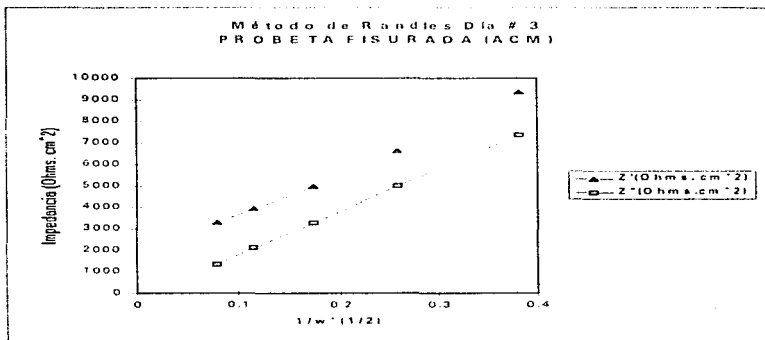
Tabla 5.6. Capacitancia a alta frecuencia.
Probeta fisurada. Eq. ACM.



Gráfica 5.6. Capacitancia a alta frecuencia. Probeta fisurada. Equipo ACM.

Frecuencia (Hz)	$1/\omega^{1/2}$	Z' (Ohms. cm ²)	Z'' (Ohms.cm ²)
1.0826	0.3834	9345.0062	7360.1703
2.395	0.2578	6644.272	5002.8407
5.2983	0.1733	4984.1411	3285.585
11.721	0.1165	3956.8	2112.6
25.93	0.0783	3317.78	1353.93

Tabla 5.7. Método de Randles. Probeta fisurada. Día 3.



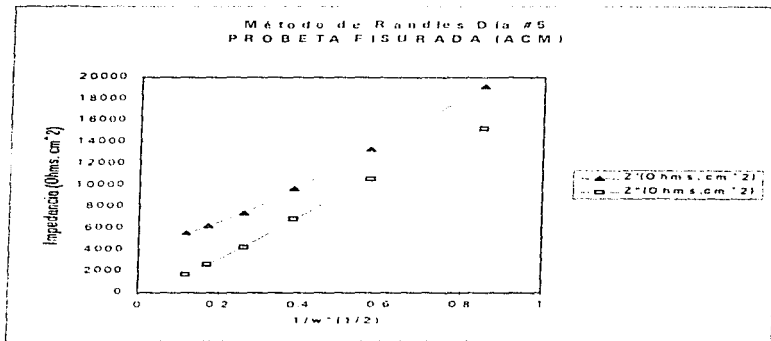
Gráfica 5.7. Método de Randles. Probeta fisurada. Día 3.

SERIE	Pendiente σ	Intercepción Rt para Z'	Factor de Correl.
Z'	19817.414	1648.88	0.9990
Z''	19757.28	-165.556	0.9997

Tabla 5.7.1. Coef. de Warburg y Rt. Probeta fisurada. Día 3.

Frecuencia (Hz)	$1/w^{(1/2)}$	Z' (Ohms. cm^2)	Z'' (Ohms. cm^2)
0.2212	0.8482	19201.3446	15287.5507
0.4894	0.5703	13353.3576	10957.953
1.0828	0.3834	9674.8737	6874.1836
2.395	0.2578	7491.6317	4307.3724
5.2983	0.1733	6266.027	2653.6243
11.721	0.1165	5537.02	1684.8946

Tabla 5.8. Método de Randles. Probeta fisurada. Día 5.



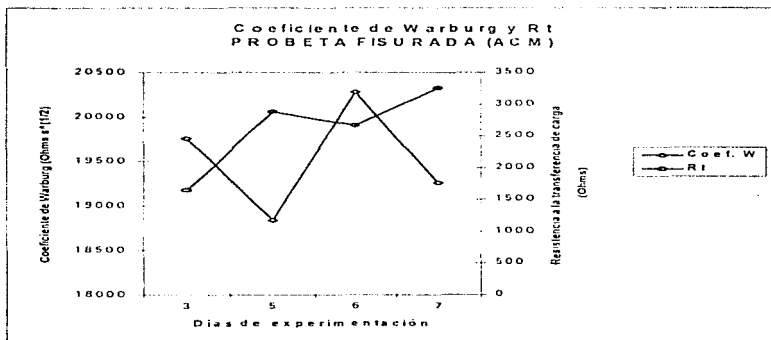
Gráfica 5.8. Método de Randles. Probeta fisurada. Día 5.

SERIE	Pendiente C	Intercepción Rt para Z'	Factor de Correl.
Z'	18813.64	28886.59	0.9975
Z''	18640.88	-483.857	0.9993

Tabla 5.8.1. Coef. de Warburg y Rt. Probeta fisurada. Día 5.

Día de experimentación	Coefficiente de Warburg σ	Resistencia a la transf. de carga
3	19757.28	1648.88
5	18840.88	2886.59
6	20277.54	2664.763
7	19259.4	3248.857

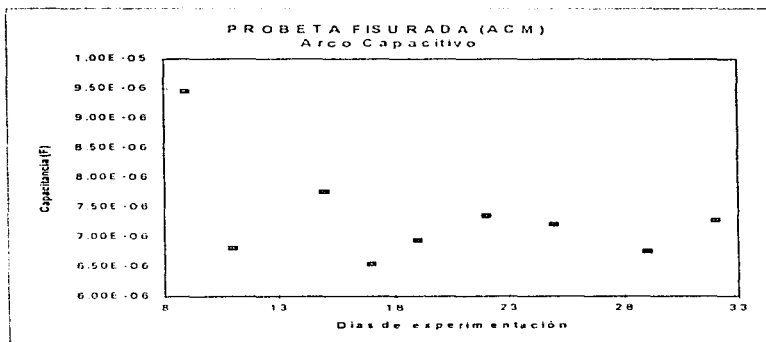
Tabla 5.9. Resultados del Método de Randles. Probeta fisurada. Eq. ACM.



Gráfica 5.9. Coeficiente de Warburg y Rt. Probeta fisurada. Equipo ACM.

Día de experimentación	Capacitancia (F)
9	9.46E-06
11	6.81E-06
15	7.77E-06
17	6.55E-06
19	6.95E-06
22	7.36E-06
25	7.21E-06
29	6.76E-06
32	7.29E-06

Tabla 5.10. Capacitancia a alta frecuencia. Arco capacitivo. Probeta fisurada. Equipo ACM.



Gráfica 5.10. Capacitancia a alta frecuencia. Arco capacitivo. Probeta fisurada. ACM.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- 1.- Tanto con el equipo CAPCIS como con equipo ACM pudo apreciarse que en las probetas intactas, por el método a altas frecuencias, la capacitancia se mantuvo constante a partir de la primera semana.
- 2.- El valor de esta capacitancia osciló entre 10^9 y 10^{10} faradios, lo cual significa que el sistema inorgánico de zinc-epóxico catalizado con poliamidas responde satisfactoriamente pues impide la transferencia de carga a través de él.
- 3.- En las probetas fisuradas, con el equipo CAPCIS, se visualizaron en el diagrama de Nyquist a partir de la segunda semana dos semicírculos; en el primero se obtuvieron valores de capacitancia máxima del orden de 10^6 faradios, los cuales representan el comportamiento del recubrimiento y los valores de la capacitancia del segundo semicírculo fueron de 10^4 o 10^5 faradios, que representan el comportamiento de la doble capa electroquímica.
- 4.- Así mismo con el equipo ACM se evaluó la capacitancia por el método a altas frecuencias, el cual resultó ser muy pequeño, del orden de 10^7 . En ambos casos esto representa que el sistema aún protege con daños menores a la placa de acero.
- 5.- En el caso de las probetas fisuradas con el equipo ACM, se presentó cierta difusión en los primeros días de estudio, la cual podría pensarse se debe al O_2 difundándose a través no del sistema de recubrimiento, sino de los productos de corrosión.
- 6.- Dentro del sistema de protección empleado, el zinc fué el elemento que protegió mediante la acción de la pila galvánica zinc-acero.

7.-Con el uso de los dos equipos CAPCIS y ACM, pudo corroborarse la efectividad del sistema inorgánico de zinc- epóxico catalizado con poliamidas.

8.-El equipo ACM Instruments mostró poseer una mayor sensibilidad y con él pudieron apreciarse más claramente los efectos de un daño menor en el sistema.

RECOMENDACIONES

1.-Desarrollar primarios y acabados compuestos a base de zinc, pues fué la materia prima que demostró actuar eficazmente en la protección del acero contra el ataque corrosivo del agua potable

2.-Definitivamente tratar de eliminar en lo posible el uso excesivo de pinturas base solvente, pues representan una gran contaminación al fabricarlas y aplicarlas.

3.-Dar mayor impulso al desarrollo de pinturas base-agua, algunas de las cuales ya poseen las características protectoras de las pinturas base-solvente.

4.-Fabricar estas pintas base-agua con zinc ya que es la materia prima que demostró ser efectiva contra el ataque corrosivo del agua potable.

5.-Acrecentar el estudio de la Impedancia Electroquímica, porque es una herramienta muy útil para el estudio de interfases electroquímicas, especialmente en la interpretación de los diagramas, ya que este punto representa uno de los mayores problemas al emplear esta técnica electroquímica.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- 1.-AMERICAN SOCIETY FOR METALS, Metals Handbook. "Surface cleaning finishing, and coating". Novena edición, vol. 5, 1990**
- 2.-CAMPO Garrido, G C Agrupación Mexicana de Ingenieros en Corrosión. Primeras jornadas técnicas de ingeniería en corrosión "Inhibidores de Corrosión". Control 5, S.A. de C.V.**
- 3.-COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA "Programa Agua Limpia" México, 1995.**
- 4.-COSTAS, J M "Fundamentos de electrólisis Cinética electroquímica y sus aplicaciones" Editorial Alhambra, España, 1991**
- 5.-DEGRÉMOUNT "Manual Técnico del Agua" Editorial Artes Gráficas Grijelmo, S.A., España, 1979**
- 6.-FELIU, S., GALVAN, J C , MORCILLO, M "The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel" Corrosion Science Vol 30 No. 10 1990, pp. 989-998.**
- 7.-GUZMÁN Castro, Y "Estudio por impedancia faradámica del proceso de deterioro de sistemas de pinturas para instalaciones de distribución de agua potable". Tesis de Licenciatura Facultad de Química UNAM, 1995.**
- 8.-HERNÁNDEZ Muñoz. "Abastecimiento y distribución de Agua" Editorial Paraninfo, S.A., primera edición, España, 1987**
- 9.-HLADKY, K , CALLOOW, L M y DAWSON, J.L. "Corrosion rates from impedance measurements. An introduction" Journal Corrosion Br. Vol. 15 No. 1. 1980.**

- 10.-LARA Zúñiga, C.A. "Selección e inspección de recubrimientos". Memorias del curso. Facultad de Química, Edificio D, Ciudad Universitaria, del 15 al 19 de abril de 1996.
- 11.-LÓPEZ Zavala, L.H. "Comparación de inhibidores de corrosión de tipo filmico". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 1989.
- 12.-MANSFELD Florian. "Recording and Analysis of AC Impedance data for Corrosion Studies I. Background and Methods of Analysis". Corrosion, NACE, Vol 36 No 5 Mayo 1981 pp 301-307
- 13.-MONTROYA Nafarrete, C.M. "Propuesta de un manual para la prevención de la corrosión en tuberías de agua potable". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 1993
- 14.-MUNGER Charles, G. "Corrosion Prevention by Protective Coatings". An Official NACE Publication, segunda edición, 1986.
- 15.-MUNGER Charles, G. "Inorganic Coating Systems". Material Performance, noviembre 1991, pp 34-38
- 16.-PÉREZ Millán, A. "Recubrimientos barrera física para controlar la corrosión". Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM, 1989.
- 17.-SECRETARÍA DE DESARROLLO SOCIAL. "Diario Oficial. NOM 127-SSA1- 1994, Salud ambiental, agua para uso u consumo humano"; segunda edición, lunes 15 de agosto de 1994.
- 18.-SIMOES, A.M.P., CASTELA, A.S., FERREIRA, M.G.S., y JOHN, V. "Memorias del 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección". 22-27 octubre 1995, Tenerife-Islas Canarias-España. pp 227,228

- 19.-SKERRY, B.S. y EDEN, D.A. "Electrochemical testing to asses corrosion protective coatings". Progress in Organic Coatings, No. 15. 1987.
- 20.-THOMAS, N.L. "The barrier properties of paint coatings". Progress in organic coatings. Vol. 19. pp. 101-121. 1991
- 21.-WALTER, G.W. "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals". Corrosion Science. Vol. 26. No. 9. pp. 681-703. 1986.