

14
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

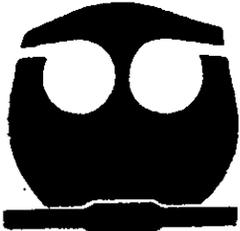
NUMERACION MAL COMPAGINADA.

**EVALUACION DE LA CORROSION
SUBPELICULAR Y ADHERENCIA EN
PINTURAS ANTICORROSIVAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA METALURGICA

P R E S E N T A :
MARIA ELENA OLVERA MARTINEZ



MEXICO D. F.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

258361



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

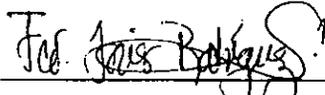
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	prof. Antonio Huerta Cerdán.
VOCAL	prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez.
SECRETARIO	prof. Carlos Rodríguez Rivera.
1er SUPLENTE	prof. Jorge Antonio González Sánchez.
2do. SUPLENTE	prof. Homero Castañeda López

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

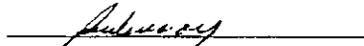
Laboratorio de Corrosión , Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química,
Edificio "D", U.N.A.M., México D. F.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

SUSTENTANTE:



Maria Elena Olvera Martinez

Agradecimientos

A DIOS:

Gracias por permitirme terminar una meta más en mi vida y por todo lo que siempre me has ayudado y acompañado.

A MIS PAPAS:

Juan Antonio Olvera Arteaga

Margarita Martínez Hernández

No tengo palabras para expresar mi agradecimiento hacia ustedes por ayudarme en todo momento dándome su cariño, confianza y comprensión y sobre todo por apoyarme cuando más lo necesitaba.

A MIS HERMANOS

Alicia, Susana, Marcos, Virginia, Antonio, Diana, Diego y Enrique

Siempre que estemos juntos y unidos no habrá nada difícil en la vida, les agradezco a todos por ayudarme en lo poco o mucho que pudieron para sacar adelante este trabajo, sobre todo a Alicia y Susi.

A mi bebe:

Andrés Olvera Martínez

Desde que te fuiste dejaste un gran vacío en mí y una gran frustración por no haber podido hacer más por ti, sin embargo siempre fuiste muy valiente a pesar de tu corta edad, a ti más que a nadie te dedico este trabajo.

A mis cuñados

Mario, Armando y Eduardo

Desde que los conocí siempre se han portado bien conmigo, gracias por ayudarme cuando se los pedí, en especial a Armando por todo lo mucho que me has ayudado,

A mi novio:

Nicolás Martínez Hernández

El cariño y el amor que nos ha unido espero que dure por siempre, gracias por todo tu amor, tu comprensión y tu apoyo en los momentos difíciles.

A mis amigos:

Edgar, Marco, Armando, Alfonso, Israel, Verónica, Manuel, Heriberto, Noel, Enrique, Cesar, Arturo, Carlos, Juan, Yanira, Maximino por su amistad y su apoyo, en especial a Edgar y a Marco por su ayuda para realizar la tesis.

A mis Profesores:

Gracias por su enseñanza y consejos a lo largo de mi carrera con nada se paga la educación y conocimiento que me han dado.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Te doy las gracias por la valiosa ayuda y la oportunidad que me brindaste para realizar la tesis, gracias por tu amistad porque nunca te portaste como profesor sino como un amigo que enseña generosamente sus conocimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por permitirme estudiar en esta gran universidad de la cual me siento muy orgullosa de pertenecer a ella.

A mi novio:

Nicolás Martínez Hernández

El cariño y el amor que nos ha unido espero que dure por siempre, gracias por todo tu amor, tu comprensión y tu apoyo en los momentos difíciles.

A mis amigos:

Edgar, Marco, Armando, Alfonso, Israel, Verónica, Manuel, Heriberto, Noel, Enrique, Cesar, Arturo, Carlos, Juan, Yanira, Maximino por su amistad y su apoyo, en especial a Edgar y a Marco por su ayuda para realizar la tesis.

A mis Profesores:

Gracias por su enseñanza y consejos a lo largo de mi carrera con nada se paga la educación y conocimiento que me han dado.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Te doy las gracias por la valiosa ayuda y la oportunidad que me brindaste para realizar la tesis, gracias por tu amistad porque nunca te portaste como profesor sino como un amigo que enseña generosamente sus conocimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por permitirme estudiar en esta gran universidad de la cual me siento muy orgullosa de pertenecer a ella.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	II
OBJETIVOS	III

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

1.1 Mecanismo de la corrosión en superficies metálicas recubiertas	
1.2 Clasificación de recubrimientos	2
1.2.1 Alquidálicos	2
1.2.2 Vinílicos	3
1.2.3 Epóxicos	3
1.2.4 Epóxi-alquitrán de hulla	4
1.2.5 Vinil-acrílicos	4
1.3 Sistema de recubrimientos	
1.3.1 Propiedades y características de los recubrimientos	5
1.3.2 Especificaciones para recubrimientos anticorrosivos	7
1.4 Mecanismos de adhesión en recubrimientos	
1.4.1 Unión química	9
1.4.2 Unión polar	10
1.4.3 Unión mecánica	11
1.5 Aspectos químicos de la adhesión	
1.5.1 Mojabilidad	11
1.5.2 Adhesión en sustratos de alta energía de superficie	13
1.5.3 Enlace de valencia primario	13
1.5.4 Enlace de valencia secundario	14
1.6 Aspectos físicos de la adhesión	
1.6.1 Contaminación del sustrato	15
1.6.2 Preparación de la superficie	15
1.6.3 Adhesión en superficies contaminadas	16

1.7 Fallas en recubrimientos anticorrosivos	
1.7.1 Ampollamiento	18
1.7.2 Delaminación	23
1.7.3 Caleo	24
1.7.4 Agrietamiento	24
1.7.5 Corrugado	24
1.7.6 Cambio de color	25
1.7.7 Herrumbramiento	25
1.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	25

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Descripción de las pruebas realizadas	33
2.1.1 Resistencia al ampollamiento (D714 ASTM)	33
2.1.2 Resistencia de un recubrimiento utilizando inmersión en agua (D 870 ASTM)	33
2.1.3 Método de prueba para la medición de la adhesión por medio de la cinta (D3359 ASTM)	33
2.1.4 Método de prueba para la resistencia de un recubrimiento utilizando un probador portátil de adhesión (D4541 ASTM)	34
2.1.5 Prueba de Impedancia Electroquímica	34

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3.1 Observaciones finales	38
3.2 Prueba visual de resistencia al ampollamiento (D714 ASTM)	41
3.3 Método de prueba para la medición de la adhesión por medio de la cinta (D3359 ASTM)	42
3.4 Método de prueba para la resistencia de un recubrimiento utilizando un probador portátil de adhesión (D4541ASTM)	43
3.5 Prueba de Impedancia Electroquímica	44

CAPÍTULO IV

Análisis de resultados

4.1 Adherencia y Evaluación visual	58
4.2 Prueba de Impedancia Electroquímica	60
4.3 Relación entre medidas de adherencia y medidas de capacitancia	66

CAPÍTULO V

Conclusiones	68
--------------------	----

BIBLIOGRAFÍA	70
---------------------------	----

RESUMEN

La corrosión de metales recubiertos se origina por la formación de defectos, permeabilidad de iones presentes en la solución, así como moléculas de O_2 y H_2O del medio en el que se encuentre, pérdida de la adhesión, delaminación y ataque del metal.

En el presente trabajo se estudió dos tipos de recubrimientos (Alquidálico y Vinil-epóxico) sobre acero al carbón, en los cuales se evaluó su resistencia a la inmersión en agua potable (D 870) por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), las placas recubiertas se evaluaron de acuerdo al tiempo establecido de prueba con la finalidad de seguir el comportamiento eléctrico y electroquímico de ambas pinturas y para efectos de comparación fueron expuestas al medio ambiente y se evaluaron de igual manera por EIS.

Los defectos relacionados con la adhesión se evalúan por medio de la norma D 3359 y D 4541, y para evaluar el grado de ampollamiento se utilizó la norma D 714.

INTRODUCCIÓN

Durante muchos años la sociedad de consumo ha exigido mejores condiciones de vida paralelas a sus necesidades crecientes, esto ha generado un formidable desarrollo industrial, los materiales que se han utilizado para su diseño y construcción requieren satisfacer condiciones específicas para su uso.

Es un hecho común el observar la gradual destrucción de los materiales de construcción utilizados en la fabricación de maquinaria, equipos, tanques, tuberías, etc.

La protección anticorrosiva a base de pinturas y recubrimientos viene a ser un seguro de vida para dichos materiales; es de notar que el diseño de construcción es un factor importante que hay que considerar para evitar que la corrosión se presente en partes donde el diseño estructural no fue el adecuado.

A la fecha se han desarrollado una gran diversidad de recubrimientos cuya formulación o composición obedece a la resolución de un problema en específico. Los recubrimientos anticorrosivos se emplean preferencialmente para proteger estructuras, equipos o contenedores metálicos en cualquier tipo de planta química.

Para el éxito de cualquier sistema de protección anticorrosiva es necesario que tanto la preparación de la superficie así como la aplicación de los recubrimientos se lleven a cabo de una forma correcta, pues de aquí se derivan mucha de las fallas tales como pérdida de la adhesión del recubrimiento, ampollamiento, delaminación, etc. La experiencia ha demostrado que el 70 % de la fallas en los recubrimientos es el resultado de una inadecuada preparación de la superficie o ya sea una mala selección del sistema de protección¹.

Debido a que en el fracaso de un recubrimiento se encuentran involucradas muchas variables, el presente trabajo describe los mecanismos asociados a las fallas más comunes descritas anteriormente y la forma de controlarlas y/o evitarlas.

OBJETIVOS

Los siguientes objetivos y las diferentes pruebas se aplicarán a ambos recubrimientos expuestos en las dos condiciones de ensayo:

- Comparar la resistencia de dos recubrimientos expuestos a la atmósfera y al ensayo de inmersión (ASTM D870).
- Realizar una evaluación visual del grado de ampollamiento mediante la norma ASTM D714.
- Con ayuda de la norma ASTM D3359 obtener una evaluación cualitativa del nivel de adherencia a lo largo del período de exposición.
- Determinar cuantitativamente la resistencia (o adherencia) de los recubrimientos aplicando la norma ASTM D4541.
- Evaluar el estado de los recubrimientos por medio de la Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

OBJETIVOS

Los siguientes objetivos y las diferentes pruebas se aplicarán a ambos recubrimientos expuestos en las dos condiciones de ensayo:

- Comparar la resistencia de dos recubrimientos expuestos a la atmósfera y al ensayo de inmersión (ASTM D870).
- Realizar una evaluación visual del grado de ampollamiento mediante la norma ASTM D714.
- Con ayuda de la norma ASTM D3359 obtener una evaluación cualitativa del nivel de adherencia a lo largo del período de exposición.
- Determinar cuantitativamente la resistencia (o adherencia) de los recubrimientos aplicando la norma ASTM D4541.
- Evaluar el estado de los recubrimientos por medio de la Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

1.1 Mecanismo de la corrosión en superficies metálicas recubiertas

El mecanismo está basado en la transferencia de masa dentro o bajo el recubrimiento. El mecanismo puede diferir significativamente y está relacionado con las propiedades del sistema de protección. La fig.1 describe las tres posibles interacciones de la corrosión en un material recubierto en un medio ambiente acuoso que contiene iones Na^+ y Cl^- . Se asume que el recubrimiento presenta defectos, tales como daño mecánico o poros, además, el recubrimiento es permeable a las moléculas de O_2 y H_2O y a los iones presentes. La corrosión del metal sin proteger en los hoyos ocurre como resultado de la formación de una celda electroquímica con una generación de NaOH en los bordes de los hoyos. La alcalinidad puede alcanzar $\text{pH} \approx 14$ y aumentar hasta alcanzar la separación del recubrimiento, la cual es comúnmente conocida como *delaminación catódica*

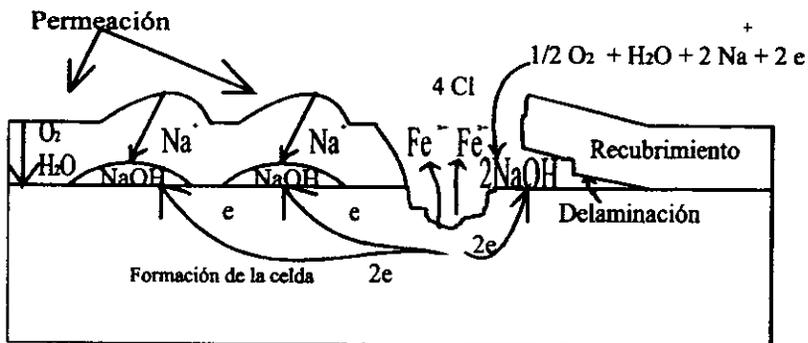


Fig. 1 Mecanismo de la corrosión en un metal recubierto

En el caso de recubrimientos con marcada conductividad (en los cuales la permeabilidad a los iones es muy alta) la formación de la celda con el área recubierta actuando como cátodo lleva a la corrosión por picadura aumentando la disolución anódica del metal en los hoyos. Además, los productos de la reacción catódica en la interfase metal/recubrimiento puede llevar a la pérdida de la adhesión y al ampollamiento². Presumiblemente, los recubrimientos con alta conductividad protegen menos que aquellos con baja conductividad.

1.2 Clasificación de los recubrimientos

En términos generales, un recubrimiento anticorrosivo se define como una mezcla o dispersión relativamente estable de un pigmento en una solución de resinas y aditivos³. Su composición o formulación debe ser tal que al ser aplicada sobre un sustrato metálico, sea capaz de formar una película seca que actúe como una barrera flexible, adherente y con máxima eficiencia de protección.

1.2.1 Alquidáticos

Los recubrimientos alquidáticos son fundamentalmente poliésteres de alcoholes polihidroxílicos y de ácidos policarboxílicos. Los ácidos, usualmente en forma de anhídridos, pueden ser ftálico, adípico, azelaico, isoftálico, sebácico, maléico, etc.

Los alcoholes comúnmente utilizados son el glicol, glicerol, sorbitol; la glicerina es el alcohol utilizado corrientemente para fabricar resinas alquidáticas. A menudo las resinas son especificadas en términos de porcentaje de ácido polibásico, como por ejemplo porcentaje de anhídrido ftálico.

Este tipo de recubrimientos es económico, es resistente a medios ambientes secos y húmedos sin salinidad, presenta buena adherencia, tolera cierto grado de impurezas en la superficie por lo que con frecuencia es suficiente una limpieza manual. Seca por evaporación de solventes e interacción con el aire.

No es recomendable para una inmersión continua, su resistencia química es regular y especialmente mala en condiciones alcalinas ante las cuales se saponifica y destruye. No resiste productos alcalinos de la corrosión por lo que una vez iniciada la corrosión interpelicular disminuye su adherencia.

1.2.2 Vinílicos

Las pinturas vinílicas utilizan resinas formadas a partir de monómeros que contienen dobles enlaces que polimerizan en moléculas de largas cadenas. Durante el secado no se necesita el oxígeno, seca por evaporación de solventes. Se forman películas tenaces y homogéneas. Tienen buena flexibilidad y resistencia a la abrasión, presentan excelente resistencia química a los ácidos orgánicos e inorgánicos en soluciones diluidas como HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, ácido cítrico, no es afectado por los derivados del petróleo tales como gasolina, diesel, petróleo crudo etc, a los álcalis y al alcohol

Proporcionan una superficie con alta resistencia a la intemperie aún en condiciones húmedas y corrosivas. Entre sus limitaciones principales se tiene su baja resistencia a éteres, cetonas, inmersión en hidrocarburos clorados. Con el tiempo es afectado por la exposición al sol, presentando un caleo superficial.

1.2.3 Epóxicos

Los ligantes de estos recubrimientos se fabrican a partir del bisfenol A y de la epíclorhidrina en distintas proporciones, según las propiedades específicas del producto acabado. No polimerizan por sí solas, sino que necesitan catalizadores, tales como aminas, poliamidas, ácidos grasos y resinas fenólicas⁴.

En términos generales el nivel de adherencia, dureza, flexibilidad y resistencia a los medios corrosivos no ha sido superado por ningún otro tipo de recubrimiento. Puede aplicarse sobre superficies de concreto, metálicas, galvanizadas. Presenta una excepcional resistencia a medios alcalinos y ácidos, soporta inmersiones continuas en la mayoría de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y en alcoholes.

Presenta un alto grado de impermeabilidad permaneciendo inalterable ante la exposición e inmersión en agua dulce, salada y vapor de agua. Estas características no las adquiere por sí solo, requiere de un agente de polimerización o catalizador. Su principal limitación considera la formación de un caleo superficial, así como a su alto costo.

2.4 Epoxi-Alquitrán de Hulla

Este recubrimiento se ha desarrollado específicamente para resolver problemas de corrosión continua en agua salada por periodos prolongados, se combina la alta resistencia y características de un recubrimiento epóxico con la alta impermeabilidad del alquitrán de hulla, no obstante, su resistencia a los solventes es afectada por lo que no se recomienda una corrosión continua en los mismos, por influencia del alquitrán de hulla, el recubrimiento tiende a agrietarse y caerse cuando se expone por largo tiempo a la acción de los rayos del sol.

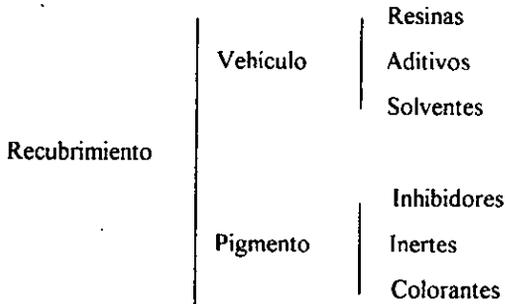
2.5 Vinil-Acrílicos

Recubrimiento que combina la alta resistencia química y la abrasión de los vinílicos con una excepcional resistencia al intemperismo y a los rayos del sol de las resinas acrílicas; su poder de retención de brillo y color es superior a cualquiera de los recubrimientos desarrollados a la fecha, por lo que además de ser resistente a medios salinos, ácidos y alcalinos dando lugar a una alta eficiencia de protección contra la corrosión presenta características decorativas^{3,4,5}.

1.3 Sistema de recubrimientos

1.3.1 Propiedades y características de los recubrimientos

Normalmente un recubrimiento considera los siguientes componentes:



Resina

Son compuestos orgánicos o inorgánicos poliméricos formadores de película cuyas funciones principales son la de fijar el pigmento, promover buena adherencia sobre el sustrato metálico, promover la formación de una barrera flexible, durable e impermeable a los agentes corrosivos del medio ambiente.

Aditivos

Son compuestos metálicos u organo-metálicos que no obstante que se adicionan en pequeñas cantidades tienen gran influencia sobre la viscosidad y estabilidad del recubrimiento.

Solventes

Son líquidos orgánicos de base alifática o aromática cuya función principal es la de disolver las resinas o aditivos y presentar un medio adecuado para el pigmento, se eliminan del recubrimiento a partir del proceso de secado, parte de las propiedades del recubrimiento tales como viscosidad, facilidad de aplicación y porosidad dependen de la naturaleza del solvente.

Pigmentos

Substancias sólidas orgánicas o inorgánicas que reducidas a un tamaño de partícula inferior a las 25 micras y dispersas en el vehículo, imparten a la película seca propiedades tales como resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, poder cubriente, así como protección a la resina de la acción degradante de los rayos ultravioleta del sol.

Un sistema de recubrimientos consta de una capa de primario, un intermedio y un acabado.

Primario

Un primario debe reunir los siguientes requisitos:

1. Una buena adhesión a la superficie por proteger.
2. Una unión superficial satisfactoria para la siguiente capa.
3. Habilidad para retardar la propagación de la corrosión en las discontinuidades, poros y roturas en el recubrimiento.
4. Resistencia química y al intemperismo a fin de que proteja la superficie durante el período anterior a la aplicación de la siguiente capa del sistema

Existen tres tipos de primarios:

1. *Primarios tipo barrera*: son películas impermeables como el hule clorado los epóxicos cargados con hojuelas de aluminio, que reducen el paso de agua, cloruros o sulfatos hacia la superficie del metal.
2. *Primarios inhibidores*: característicamente, estos incluyen una pigmentación especial a base de minio, estroncio, cromatos, molibdatos, hidróxido de plomo etc. Su función primordial es la de inhibir o retardar la corrosión del metal.
3. *Primarios ricos en zinc*: contienen polvo de zinc, que en contacto con la humedad forman un par galvánico, corroyéndose principalmente el zinc para proteger al acero.

Intermedio

La función del intermedio es para dar cuerpo, y en algunos casos, formar barreras protectoras del primario, previniendo la penetración del agua, del oxígeno y de los iones. Proporcionan las siguientes propiedades:

1. Un espesor de película adecuado para el sistema (capa de cuerpo).
2. Una unión uniforme entre el primario y el acabado (capa de enlace).
3. Una barrera superior con respecto a los agentes químicos agresivos que se encuentren en el medio ambiente.

Acabados

Son barreras iniciales para el medio ambiente, en algunos casos la barrera al medio ambiente es, principalmente una función del intermedio y del primario; mientras que el acabado únicamente sirve para proporcionar apariencia. Obviamente, la resistencia química del acabado debe ser suficiente para asegurar su permanencia intacta dentro del medio ambiente.

1.3.2 Especificaciones para recubrimientos anticorrosivos

Una especificación para un recubrimiento anticorrosivo considera limitaciones sobre las siguientes propiedades, características y pruebas de comportamiento.⁵

1. Tiempo de secado a) al tacto
 b) duro
2. Estabilidad
3. Flexibilidad
4. Adherencia
5. Densidad
6. Viscosidad
7. Color
8. Finura
9. Aplicación y apariencia
10. Poder cubriente
11. Pruebas de composición
12. Pruebas químicas o de inmersión
13. Pruebas especiales de comportamiento

La certificación a través de estas pruebas y de que el recubrimiento se encuentre dentro de las características, propiedades y composición correspondiente para una aplicación en específico, es de fundamental importancia para una alta eficiencia de protección a la corrosión.

1.4 Mecanismos de adhesión en recubrimientos.

La adhesión en películas de pintura es generalmente considerada como un fenómeno molecular⁶. Más allá de este concepto numerosas teorías han sido propuestas, pero ninguna de ellas explica todos los fenómenos asociados. La tabla 1 muestra las diferentes teorías y sus autores.

Tabla 1

Mecanismos de adhesión	Autores representativos
Enlace Mecánico	Bickerman, Wake A.O.
Enlace químico	Varios autores
Electrostática	Derjaguin, Weaver, Fowkes
Difusión	Voyutskii
Adsorción	Grimley, Lifshitz

Teoría del Enlace Mecánico: Explica la adhesión por anclaje mecánico de dos superficies con estructura morfológica especial.

Teoría del Enlace Químico: Asume enlaces covalentes cruzando la interfase de dos superficies sólidas.

Teoría Electroestática: Está basada en la transferencia de carga en interfases con formación de una doble capa eléctrica.

Teoría de Difusión: Considera la interdifusión y el arreglo de polímeros como elementos esenciales de interacción interfacial.

Teoría de Adsorción: Describe la adhesión por fuerzas de Van der Waals entre superficies sólidas eléctricamente neutras.

Diferentes mecanismos de adhesión pueden cooperar, y algunos mecanismos llegan a operar sólo bajo condiciones especiales.

Otro ejemplo es la unión desarrollada entre el acero y un recubrimiento epóxico (fig.3).

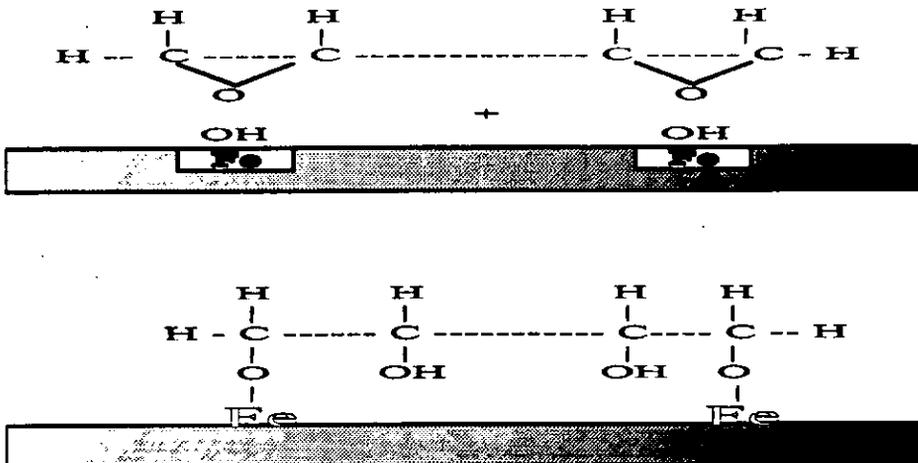


Fig. 3 Adhesión de un recubrimiento epóxico

1.4.2 Unión Polar

Esta unión consiste en una unión ejercida por los grupos polares que se encuentran en las moléculas de la resina, y los grupos polares que se encuentran sobre el sustrato. El grado de atracción entre el aglutinante resinoso y el elemento de la superficie metálica es lo que determina la unión polar. Desafortunadamente, las uniones polares únicamente pueden ser posibles cuando el recubrimiento y la superficie están lo suficientemente cerca uno de otro, a una distancia que debe estar por debajo de 5Å. Los granos de suciedad, polvo y las partículas de aceite considerablemente más gruesas que 5Å nulifican completamente toda adhesión.

1.4.3 Unión mecánica

La unión mecánica está asociada con la rugosidad de la superficie o el patrón de anclaje del sustrato, que proporciona la preparación o limpieza de la superficie (la cual, entre más rugosa sea, mejor es la unión mecánica; ya que el propósito de la rugosidad es el de incrementar el área de contacto real).

1.5 Aspectos químicos de la adhesión

1.5.1 Mojabilidad

La mojabilidad es un efecto de la energía de superficie que depende de la energía libre de superficie, o tensión superficial, del recubrimiento y el sustrato⁸.

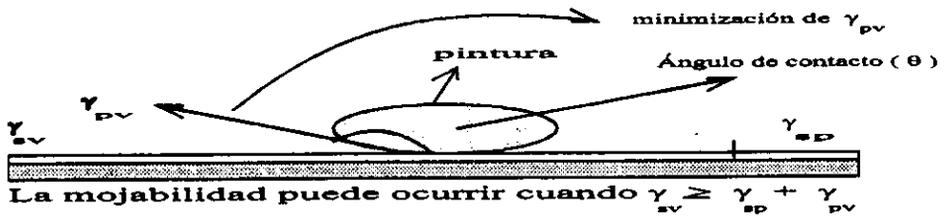
Todas las superficies tienen energía libre de superficie (tensión superficial). Las moléculas en la superficie de un líquido tienden a orientarse a sí mismas para minimizar el área superficial del líquido. El fenómeno es más visualizable en líquidos que en sólidos.

Los sólidos también tienen energía libre de superficie, sin embargo deben minimizar su propia área superficial por difusión de líquidos a través de su superficie. La energía libre del sustrato se opone a la tensión superficial del líquido (tal como una pintura), que se aplica sobre la superficie, y por la energía interfacial libre que minimiza el área de la interfase entre la pintura y el sustrato.

El contacto de la pintura (p) con el sustrato (s) se representa en la fig.4. Aquí, γ_{sv} es la energía libre de superficie del sustrato en aire (expresado como (v) vapor), γ_{pv} es la tensión superficial de la pintura en aire, y γ_{sp} es la tensión interfacial entre la pintura y el sustrato. Tratando las energías como vectores, en el equilibrio estas fuerzas pueden ser representadas por la ecuación de Young:

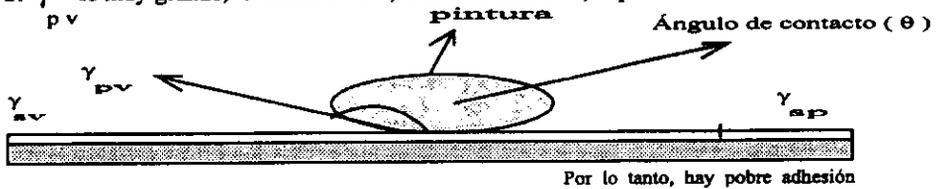
$$\gamma_{sv} = \gamma_{sp} + \gamma_{pv} \cos \theta$$

Teta (θ) es el ángulo de contacto entre el líquido en la superficie y la superficie misma. La mojabilidad puede ocurrir cuando θ tienda a cero y $\gamma_{sv} \geq \gamma_{sp} + \gamma_{pv}$.



A. Pobre mojabilidad

Si γ_{pv} es muy grande, θ tiende a 180° , $\cos \theta$ tiende a -1 , la pintura se levanta



B. Buena mojabilidad

Si γ_{pv} es muy pequeña, θ tiende a 0° , $\cos \theta$ tiende a 1 , la pintura puede mojar al sustrato

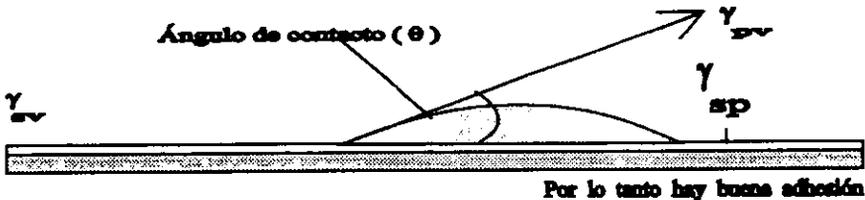


Fig. 4 Contacto de la pintura con el sustrato.

A. Existe una pobre adhesión. B. Existe buena adhesión

En metales limpios, la energía de superficie de la película de óxido es normalmente muy alta (cientos de dinas). Para recubrimientos con relativamente bajas energías de superficie (20 - 70 dinas/cm) no existe problema para mojar tales substratos.

Los problemas de adhesión pueden ocurrir en poliolefinas y fluoropolímeros o en superficies que han sido contaminadas con aceites u otras impurezas, estos contaminantes reducen la energía de superficie del substrato e impiden que la pintura moje la superficie.

1.5.2 Adhesión en substratos de alta energía de superficie

La clave para obtener buena adhesión en metales y otras superficies de alta energía es, por lo tanto, asegurar que el verdadero substrato sea presentado a la pintura. Usualmente esto envuelve la remoción de materiales extraños que interfieren con la adhesión.

Las consecuencias positivas de la renovación de la superficie aumentan cuando se realiza simultáneamente con la expansión de la superficie real del substrato, comparada con el área aparente plana, esta expansión de la superficie se obtiene mediante técnicas de limpieza.

1.5.3 Enlace de valencia primario

La adhesión química se relaciona a la estructura molecular de la pintura y el substrato. La reacción de enlace de valencia primario puede ocurrir cruzando cualquier interfase, las capas interiores y el substrato deben tener grupos reactivos funcionales. Los metales y superficies oxidadas, por ejemplo, pueden reaccionar con grupos ácidos.

Otros ejemplos de adhesión por enlace de valencia primario, son las uniones de valencia llevadas a cabo en recubrimientos de uretano sobre madera.

1.5.4 Enlace de valencia secundario

Muchas de las capas interiores de los recubrimientos logran la adhesión por asociaciones de valencia secundaria, tales como los enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. Los enlaces de energía de este tipo son considerablemente reducidos si se comparan con los de valencia primaria o enlaces químicos.

Desafortunadamente, muchos grupos que mejoran la adhesión, tales como hidroxilos, favorecen la absorción de agua, la cual puede afectar el desarrollo del sistema de recubrimiento. Muchos sustratos son ricos en grupos polares los cuales interactúan con las capas interiores de la película de pintura para formar un buen enlace. La superficie de todos los metales excepto los metales nobles son químicamente diferentes de su volumen total y son cubiertos naturalmente por productos de reacción del metal y su medio. Estos productos son fuertemente adherentes, tales como el óxido en aluminio, y generalmente contribuyen a una buena adhesión. Cuando el óxido superficial es menos adherente (como el óxido de Fe) como se observa, debe ser removido antes de aplicar el recubrimiento.

La madera, el papel y otras celulosas son ricas en hidroxilos. Como se observa, la clave para obtener adhesión en plásticos es la oxidación de su superficie para introducir grupos polares. Estos pueden servir como donadores de hidrógeno y receptores de grupos polares en los recubrimientos.

1.6 Aspectos físicos de la adhesión

Para que un recubrimiento se adhiera al sustrato, debe fluir en las porosidades de su superficie, y para maximizar el efecto mojar completamente el interior de las cavidades, desplazando el aire ocluido⁹. Es muy probable que el recubrimiento sólo llene parcialmente las cavidades, de ser así, se provee sitios para la acumulación de agua bajo la película, la acumulación de agua lleva a la pérdida de adhesión y a la eventual corrosión.

La penetración de la pintura en las cavidades es un fenómeno capilar, facilitado por:

- Superficies energéticas (es decir, baja tensión superficial de la pintura y alta energía de superficie del sustrato).
- Un incremento en el tamaño de la abertura y,
- Baja viscosidad de la pintura.

1.6.1 Contaminación del sustrato

Muchas condiciones pueden afectar la naturaleza y uniformidad de una superficie. Los sustratos pueden contaminarse con aceites, grasas, cera, suciedad, polvo etc.

Los residuos sueltos que permanecen en una superficie preparada pueden incluir escombros sin remover; residuos como los cloruros provienen del ataque con ácido muriático cuando se lleva a cabo la limpieza de la superficie. Estos residuos son peligrosos para la adhesión del recubrimiento.

Los residuos de pinturas viejas pueden dificultar particularmente la aplicación de un nuevo recubrimiento si no se realiza una remoción previa.

1.6.2 Preparación de la superficie

El propósito de la preparación de la superficie es remover todas las sustancias y devolver a la superficie una mejor aproximación al sustrato puro. La eficiencia de la preparación de la superficie depende del tipo de contaminantes y método de preparación de superficie.

Diversas técnicas de limpieza pueden ser utilizadas. Lavando simplemente la superficie con agua, por ejemplo, puede tener un efecto nominal en la remoción de contaminantes orgánicos de baja energía como aceites y depósitos de grasas.

El desengrase al vapor remueve efectivamente aceites y grasas, tiene poco efecto en las sales inorgánicas. La eficacia de la limpieza en ambos casos depende de la solubilidad del contaminante.

La energía térmica y mecánica mejoran la eficiencia de las operaciones en la preparación de la superficie. Las técnicas de limpieza a alta temperatura son muy efectivas por el incremento en la energía cinética de las moléculas (tanto del agente de limpieza como del contaminante).

La limpieza mecánica ayuda a remover más efectivamente las impurezas, pero por sí sola no puede remover contaminantes orgánicos solubles, estos se deben remover antes. Los métodos de limpieza mecánica tales como el chorro abrasivo, no son convenientes para sustratos débiles tal como madera y plásticos.

1.6.3 Adhesión en superficies contaminadas

En la práctica, la preparación óptima de la superficie no siempre es posible. El costo, la dificultad de acceso y la sensibilidad del sustrato pueden forzar la aplicación del recubrimiento sobre superficies mal preparadas.

La aplicación de la pintura sobre superficies contaminadas a menudo produce fallas de adhesión, a menos que el recubrimiento pueda asimilar la contaminación. El éxito del sistema puede depender de la habilidad del recubrimiento a desplazar o penetrar la contaminación y llegar al sustrato.

La asimilación es posible cuando una pintura se aplica sobre una superficie sucia. El desplazamiento ocurre cuando un recubrimiento con alta mojabilidad es aplicado sobre un acero húmedo (en casos extremos, bajo el agua). Los epóxicos curados con poliamida y amidoamina, son particularmente efectivos en este aspecto por la hidrofobicidad del agente curante. El desplazamiento no puede ocurrir cuando la tensión superficial del recubrimiento es más alta que la de la superficie contaminada. Un ejemplo de penetración es cuando una pintura de aceite de linaza se aplica sobre un acero oxidado, la pintura moja y atraviesa al óxido. La baja tensión superficial de las pinturas de aceite es responsable del excelente servicio registrado de estos recubrimientos sobre superficies contaminadas.

La habilidad del recubrimiento para entrar y penetrar los intersticios del contaminante se reduce con el incremento en la viscosidad de la fase continua. La reducción en la penetración es común donde el tiempo de secado es corto, por lo que la viscosidad incrementa rápidamente durante la cura.

1.7 Fallas en recubrimientos anticorrosivos

En un sistema de protección anticorrosiva, el recubrimiento puede fallar (además de las fallas más comunes que se describirán posteriormente) de manera adhesiva o cohesiva¹⁰.

La fuerza cohesiva, es la unión dentro del recubrimiento mismo que lo mantiene como una entidad. Para lograr la adhesión óptima, la fuerza adhesiva del recubrimiento deberá ser mayor que su fuerza cohesiva. La fig. 5 muestra los dos tipos de fallas antes descritas.

Cuando un recubrimiento falla de manera cohesiva, se debe a su poca resistencia interna.

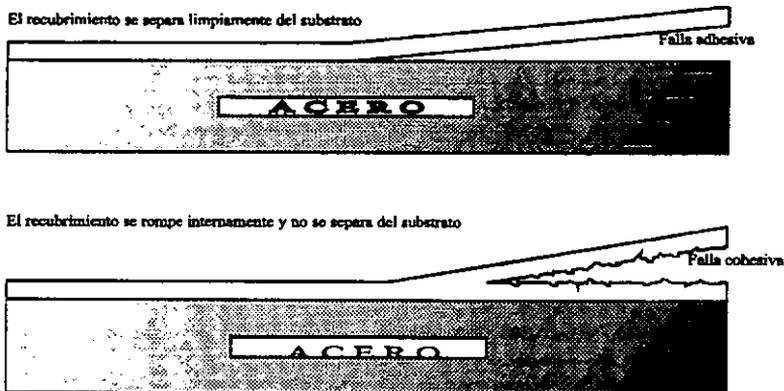


Fig. 5 Fallas por adhesión y cohesión

Las fallas adhesivas se describen a continuación.

1.7.1 Ampollamiento

Este término se emplea para describir la falla de un recubrimiento, cuando sobre su superficie aparecen proyecciones redondas que pueden ser grandes o pequeñas.

Las ampollas se pueden producir por:

- Exposición del sistema anticorrosivo a condiciones de alta humedad.
- Inmersión acuosa del recubrimiento cuando éste no es bien seleccionado.

Los mecanismos mediante los cuales se desarrollan son:

- Osmosis
- Aumento en la difusión de H_2O por un gradiente de temperatura
- Electroósmosis catódica
- Polarización externa del recubrimiento

Osmosis

Probablemente el agua penetra en las películas orgánicas en forma de vapor y aunque el recubrimiento retenga el agua líquida, permite el paso de las moléculas más pequeñas del vapor de agua, la velocidad a la cual ocurre varía de acuerdo con la naturaleza química de la película, su espesor, la diferencia en presión entre el lado mojado y el seco o la temperatura¹¹.

Para que un recubrimiento anticorrosivo formulado para una condición específica de inmersión desarrolle ampollas, debe existir un gradiente de presión que vaya desde el lado de la solución hasta algún espacio vacío, o bien, detrás de la película. Bajo estas condiciones el vapor de agua pasa a través de la película. El gradiente de fuerza es la presión de vapor de la solución, sin embargo, se puede describir en términos de la presión osmótica.

La presión osmótica describe la habilidad de una solución para diluirse por sí misma atrayendo agua del medio, de la atmósfera o de otras soluciones. Las soluciones salinas altamente concentradas tienen presiones osmóticas elevadas, mientras que la del agua absolutamente pura, es cero. Inversamente, el agua pura tiene una alta presión de vapor, mientras que la de una solución salina concentrada es baja. Además, elevando la temperatura de una solución se incrementa su presión osmótica.

En un ejemplo típico de ampollamiento en inmersión, una pequeña cantidad de vapor húmedo atraviesa el recubrimiento y condensa en un espacio vacío entre la película y el substrato. Esta pequeña cantidad de vapor encuentra alguna sustancia soluble en el agua, con la cual forma una solución concentrada que tiene una presión osmótica alta, entonces el agua es atraída a través de la película para diluir esta solución y formar una ampolla osmótica (fig.6).

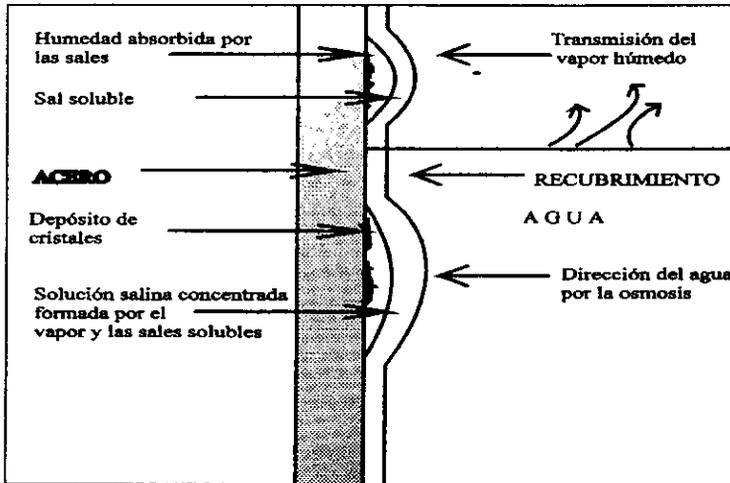


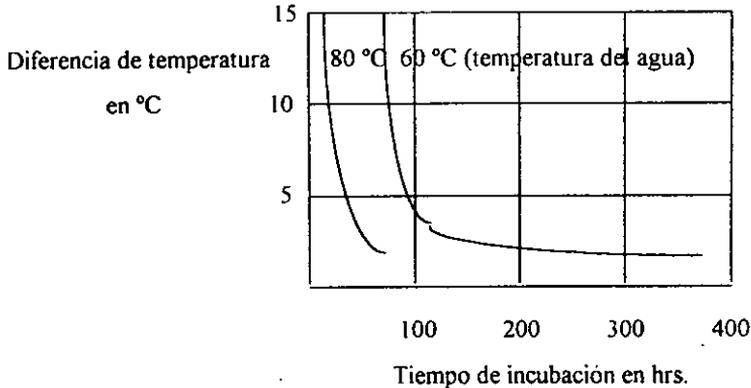
Fig. 6 Ampollamiento osmótico

Aumento en la difusión de H_2O por un gradiente de temperatura

En el siguiente ejemplo este mecanismo es descrito¹². Para la protección interna de un tubo de agua, un recubrimiento especial de poliamida fue recomendado, el recubrimiento soporta temperaturas arriba de los 200 F.

Después de un corto tiempo de pruebas se dijo que dió resultados excelentes. Pero debido a un gradiente de temperatura (agua caliente/pared del tubo fría) existe un peligro de ampollamiento.

La fig. 7 muestra el efecto de un gradiente de temperatura " tubo/agua " sobre el tiempo de incubación para el ampollamiento.

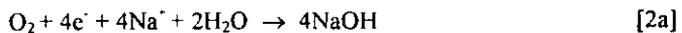


El tiempo de incubación incrementa cuando disminuimos el gradiente de temperatura y con una disminución de la temperatura del agua. Así las curvas cercanas a las abcisas, y para tubos con recubrimiento interno que contengan agua caliente, son menos deseables por el peligro de ampollamiento, la completa pérdida de la adhesión y la consecuente separación del recubrimiento.

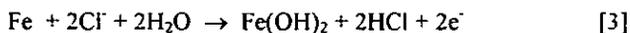
Electroósmosis catódica

La electroósmosis catódica es a menudo la fuerza que dirige al ampollamiento catódico.

De acuerdo a los principios de química coloidal, el agua neutra es transferida catódicamente a la interfase metal/recubrimiento. Pero las observaciones muestran que el ampollamiento catódico usualmente no contiene agua neutra sino una solución alcalina. Esta alcalinidad puede ser explicada sólo en términos de migración de cationes alcalinos y por la generación catódica de OH^- , por una reacción electroquímica de acuerdo a la ecuación 2a y 2b.



Por un mecanismo similar, el ampollamiento anódico se produce en un medio que contiene cloruros de acuerdo a la ecuación 3.



Los productos de reacción tienen una alta solubilidad en agua, llevando a un aumento en el transporte osmótico del agua. Este transporte es la fuerza que dirige el crecimiento de ambos tipos de ampollamiento.

Polarización externa del recubrimiento

En la práctica, la pérdida de adhesión y el ampollamiento son causados por la polarización catódica por la mala aplicación de la protección catódica.

El ampollamiento anódico y catódico puede ser identificado por el análisis de su contenido, especialmente midiendo el pH. Ambos tipos de ampollamiento son observados muy a menudo en la práctica. Es evidente que el ampollamiento anódico aumenta por la polarización anódica y el ampollamiento catódico por la polarización catódica.

El tamaño de las ampollas anódicas es marcadamente más pequeño que las ampollas catódicas, esto se explica en términos de la ósmosis y electroósmosis.

En la tabla 2 se resumen los mecanismos, características y la prevención del ampollamiento.

Tabla 2 Mecanismos, características y prevención del ampollamiento

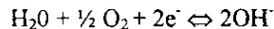
Proceso	Factores causantes del ampollamiento	Contenido y características	Posibles medidas de prevención
Osmosis	Metal hidrofílico contaminación y productos de corrosión	Oxidos, hidróxidos (agua neutra)	Pigmentos inhibidores en el primario, pasivación del metal
Aumento de la difusión de H ₂ O	Gradiente de temperatura metal (frío) medio (caliente)	Agua neutra	Pigmentación especial
Electroósmosis catódica	Recubrimiento cargado negativamente con respecto al medio ambiente	Agua neutra	Espesor de recubrimiento más grueso
Polarización catódica	Migración de cationes, generación de OH ⁻	NaOH alto pH	Remoción de iones alcalinos, alta resistencia del recubrimiento
Polarización anódica	Migración de aniones, corrosión anódica	Productos de corrosión hidrolizados, bajo pH	Remoción de aniones corrosivos, alta resistencia del recubrimiento

1.7.2 Delaminación

Este tipo de falla se caracteriza por la "separación gradual" de la película de pintura del metal. La delaminación de recubrimientos orgánicos de substratos metálicos puede ser acelerada por la presencia de agua u otro medio agresivo. El problema puede ser más serio cuando el metal se polariza catódicamente¹³.

La generación de alta alcalinidad por una reacción parcial catódica en presencia de cationes alcalinos no solo se presenta dentro de las ampollas formadas por estos productos de reacción catódica, sino también se presenta en los bordes de defectos tales como poros u hoyos dentro del recubrimiento, con la subsecuente separación del recubrimiento llamada *delaminación catódica* (fig. 1)

Generalmente se cree que la fuerza motriz que origina la delaminación catódica en los procesos de corrosión en presencia de aire es la reacción catódica:¹⁴



La reacción de los iones hidróxilos con los grupos polares de enlace del recubrimiento lleva a la delaminación y al consumo de los iones hidróxido. Esto lleva a disminuir la velocidad de delaminación con el tiempo

Este proceso puede ser retardado por la neutralización en presencia de ácidos y por polarización anódica.

Si una reacción catódica ocurre por polarización catódica, la delaminación puede ocurrir rápidamente. Sobre la base de este mecanismo, es obvio que se incrementa por polarización catódica, y cuando aumenta la concentración de iones alcalinos, como consecuencia se incrementa la extensión del área de delaminación. La velocidad y la extensión del área de delaminación pueden ser controladas por la concentración de oxígeno presente en el medio.

1.7.3 Caleo

Este se presenta cuando existe la formación de una capa polvosa sobre una superficie protegida y que se encuentra expuesta a la intemperie. Generalmente esta capa polvosa es blanca¹⁵.

Esta falla es originada por la degradación del recubrimiento debido principalmente a la acción de la luz ultravioleta, a la humedad, al oxígeno y a los agentes químicos.

1.7.4 Agrietamiento

El agrietamiento y la presencia de marcas se presentan debido a la contracción que ocurre dentro de la película al paso del tiempo. Eventualmente las fuerzas internas de contracción se vuelven mayores que la cohesión de las partículas dentro de la misma película y, por consiguiente, se presenta la ruptura de la misma.

Si es que llegasen a presentar estas fallas sin generar deficiencia alguna en cuanto a la adhesión, se recomienda retocar o recubrir con productos apropiados, y esto se puede hacer directamente sobre el recubrimiento viejo. Si las fallas se asocian con una adhesión pobre, toda el área completa deberá limpiarse, de acuerdo a la preparación de superficie especificada y posteriormente recubrirse nuevamente.

1.7.5 Corrugado

Describe la apariencia que presenta una superficie que no seca en una capa lisa, sino que presenta rugosidades. Generalmente este fenómeno se produce por un secado superficial y rápido del recubrimiento, lo que produce una diferencia en las velocidades de expansión y como consecuencia se tienen la presencia de un arrugamiento.

A pesar de su apariencia, una superficie rugosa puede proporcionar una buena protección al sustrato.

1.7.6 Cambio de color

Esta falla generalmente se origina por dos razones principales, uno, por reacción del aglutinante con los agentes atmosféricos y otro, por una mala selección del pigmento.

Se debe recordar que en ambientes químicos, la protección del sustrato es de mayor importancia que el cambio de color. Esto quiere decir que la mayoría de las veces, esta falla debe tolerarse a fin de obtener una protección adecuada del sustrato.

1.7.7 Herrumbramiento

El herrumbramiento de una superficie protegida puede aparecer como:

- 1) Puntos de herrumbre en las áreas dañadas
- 2) Poros oxidados
- 3) Nódulos de óxido que se producen a través del recubrimiento y
- 4) Oxidación debajo de la película que eventualmente produce descortezamiento u hojuelas del recubrimiento.

1.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

El comportamiento eléctrico y electroquímico de un sistema pueden representarse mediante el uso de circuitos equivalentes a diferentes estados de deterioro, los cuales consisten de varios arreglos de resistores y capacitores (fig. 7)¹⁶. La impedancia electroquímica del sistema a una onda senoidal de bajo voltaje origina como respuesta diagramas de Nyquist y Bode (fig. 8), tales diagramas son de mucha utilidad pues nos permiten obtener los parámetros del sistema metal-recubrimiento como son: la resistencia de la pintura (R_f), resistencia del poro (R_{po}), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), capacitancia del recubrimiento (C_f), capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y la impedancia por difusión de Warburg (W). Los cambios relativos en estos valores durante la vida del recubrimiento proporcionan información acerca del estado del recubrimiento.

La interpretación de la impedancia AC utilizando los datos del diagrama de Nyquist puede ser complicado, particularmente cuando se presentan defectos y la resistencia del recubrimiento es pequeña. Teóricamente el diagrama de Nyquist para dicho sistema puede tener dos respuestas, a altas frecuencias la respuesta es debida al arreglo en paralelo de la

capacitancia del recubrimiento (C_r) y la resistencia del poro (R_{po}), y a bajas frecuencias la respuesta es debida a la corrosión de la celda (R_{ct} C_{dl}) que se está dando en la base del defecto.

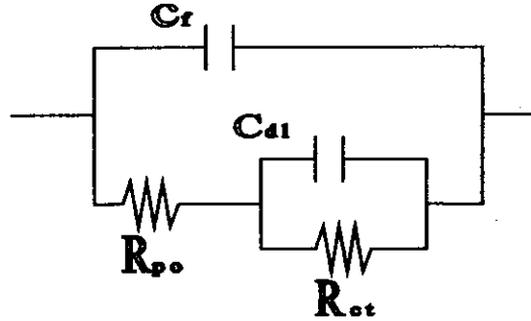


Fig. 7 Circuito eléctrico equivalente para un recubrimiento defectuoso .

El recubrimiento orgánico por sí mismo exhibe un comportamiento capacitivo normalmente observado en altas frecuencias (10^3 - 10^5 Hz). Si el metal se expone a un electrolito a través de defectos o a un rompimiento en general del recubrimiento, la corrosión del metal inicia y la interfase metal/solución responde como un circuito resistor-capacitor. Esta corrosión es normalmente observada en una región de baja frecuencia (10^{-3} - 10^1 Hz). Un intervalo general cuantitativo para la resistencia eléctrica de un buen recubrimiento es $>10^8$ Ohms.cm², mientras para un pobre recubrimiento se asocia con medidas menores a 10^6 Ohms.cm².

La buena resistencia a la corrosión de recubrimientos está asociada con películas de pintura estables de resistencias del orden de 10^8 a 10^{10} Ohms.cm², y capacitancias del orden de 10^{-10} F/cm². Relativamente la pobre protección a la corrosión¹⁸ ocurre cuando la resistencia disminuye abajo de $\sim 10^5$ Ohms.cm².

Esta técnica es particularmente aceptable para detectar la degradación de un recubrimiento orgánico¹⁹.

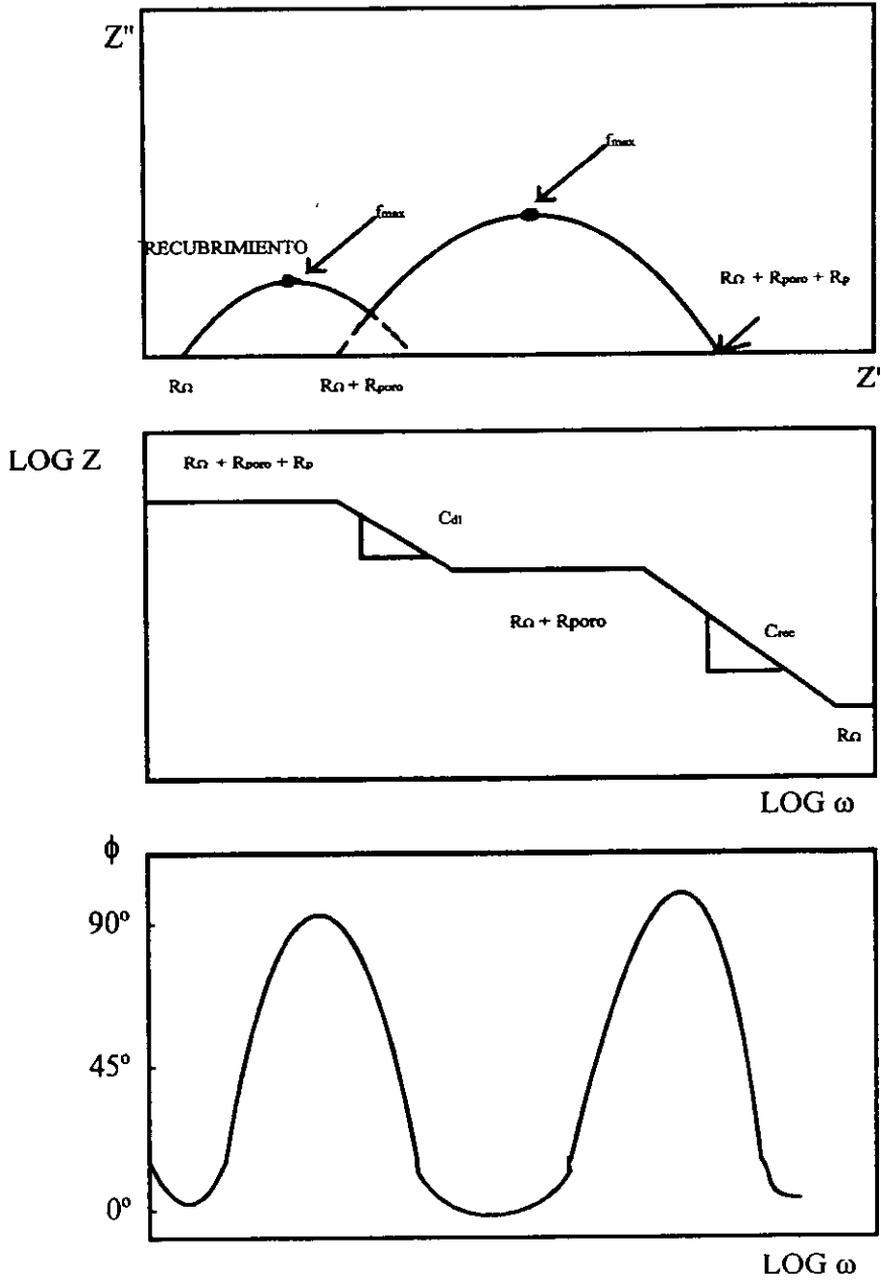


Figura 8 Diagramas de Nyquist, Bode(Impedancia) y Bode (ángulo de fase)

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la evaluación de los dos primarios (alquidámico y vinil-epóxico), expuestos a dos tipos de medios se necesitó lo siguiente:

Treinta y dos placas de acero al carbón con las siguientes dimensiones:

10 X 15 cm.

Substrato

Para la preparación de la superficie de cada una de las placas, se realizó los siguientes pasos:

- Lavado
- Desengrasado y,
- Por último un acabado de la superficie cercano a metal blanco(en un equipo Blast Cleaning Gabinet Clemco), con un perfil de anclaje de 1/3 del espesor de la película seca, esto solo por un lado para cada placa.

Recubrimiento

Se utilizaron dos tipos de primarios:

- 1) Alquidámico Cromato de Zinc 63-16000
- 2) Vinil-epóxico modificado rojo óxido (RP-7)

A continuación se mencionan las generalidades para cada uno de los primarios (de acuerdo con la hoja técnica):

Alquidálico Cromato de Zinc

Es un primario alquidal tipo esmalte, se recomienda utilizarlo sobre aluminio, acero, cromo, latón y metal galvanizado.

- Es un excelente promotor de adherencia
- Excelente resistencia a la corrosión
- Excelente resistencia a la humedad (no se recomienda en inmersión)
- Aplicar con pistola a una presión de 30-45 lb/in², aplicar una o dos capas a un espesor de 1mils de película seca

Dejar secar 30 min. antes de recubrir con esmalte acrílico Centari II^{MR} línea 989 o esmalte Alquidal.

Vinil Epóxico Modificado

Nervion RP-7 es un primario vinil-epóxico de un solo componente con inhibidores de corrosión.

Se utiliza para proteger superficies de acero al carbón expuestas a atmósferas corrosivas diversas, como costas, plataformas, embarcaciones, ambientes húmedos con y sin salinidad.

Posee una excepcional adherencia y una excelente capacidad para evitar la corrosión bajo película; resiste sin sufrir ningún tipo de alteraciones exposiciones a ambientes húmedos diversos, gases derivados del azufre e inmersión en agua.

Especificaciones técnicas:

- Tiempo de secado al tacto: < a 30 min.
- Duro: < 4 horas
- Poder cubriente: > 16 m² por litro
- Espesor seco recomendado: 1.5 mils. de pulgada
- Acabados recomendados: vinílicos base solvente, acabados vinil-acrílicos, acabado antivegetativo.

Propiedades físicas y químicas

- Resistencia a la intemperie: muy buena
- Resistencia a la abrasión: buena
- Flexibilidad y adherencia: excelente
- Resistencia a temperatura: hasta 70 °C
- Resistencia a ácidos: buena
- Resistencia a álcalis: buena
- Disolventes: no se recomienda
- Resistencia al agua: muy buena

Aplicación:

Se lleva a cabo mediante la aspersión, con rodillo, con brocha y por inmersión (en lugares bien ventilados).

Como se mencionó anteriormente se utilizaron 32 placas, 16 de las cuales se pintaron de alquidálico y 16 con el vinil-epóxico, las pruebas a las que estuvieron sometidas, así como el tiempo de exposición y el medio en el que fueron evaluadas se resumen en las tablas 2.1 y 2.2:

1.- Expuestas al ensayo de inmersión en agua potable

Tabla 2.1

Tiempo de exposición Días	Primario	Prueba
2	Alquidálico Vinil-epóxico	Impedancia D 714 ¹ D 870 ² D 3359 ³ D 4541 ⁴
5		
9		
15		
21		
30		
42		

2.- Expuestas a la atmósfera

Tabla 2.2

Tiempo de exposición Días	Primario	Prueba
2	Alquidálico Vinil-epóxico	Impedancia D 714 D 3359
5		
9		
15		
21		
30		
42		

(1) Prueba visual de resistencia al ampolamiento según norma ASTM

(2) Prueba de resistencia de un recubrimiento en inmersión en agua

(3) Método de prueba de medición de la adhesión por medio de la cinta según norma

(4) Método de prueba de resistencia de un recubrimiento utilizando un probador portátil de adhesión

En las tablas 2.3 y 2.4 se registraron las observaciones iniciales correspondientes a el estado del recubrimiento en cada placa utilizada:

Recubrimiento Alquidálico

Tabla 2.3

Placa	Observaciones iniciales
1 - 14	Presencia de pequeñas marcas debidas a la manipulación antes que el recubrimiento seacara
2	Existe un pequeño resquicio en la cual la pintura no cubre la placa
3	En una orilla hay dos diminutos orificios que la pintura no cubre

Recubrimiento vinil-epóxico

Tabla 2.4

Placa	Observaciones iniciales
16-32	No presenta defectos superficiales ni de aplicación de la pintura

2.1 Descripción de las pruebas realizadas

2.1.1. Resistencia al ampollamiento (D 714 ASTM)²⁰

Se define como la habilidad de un recubrimiento a resistir la formación en la película de proyecciones en forma de domos llenos de gas o líquido, que da como resultado la pérdida de adhesión local.

Esta norma se basa en una evaluación visual del recubrimiento mediante fotografías estándar que representan dos características del ampollamiento: tamaño y frecuencia, la cual se relaciona subjetivamente a una cierta escala. La evaluación se realiza comparando a el recubrimiento con cada una de las fotografías estableciendo su tamaño y frecuencia.

Las fotografías estándar han sido seleccionadas sobre la base de un número que va de 10, 8, 6, 4, y 2 y representan un incremento en el tamaño de la ampolla.

La frecuencia estándar ha sido seleccionada en cuatro intervalos, Densa (D), Medio Densa (MD), Medio (M), y Poco (F). La fig.2.1.1 muestra las fotografías estándar utilizadas.

2.1.2 Resistencia de un recubrimiento utilizando inmersión en agua (D 870 ASTM)²¹

Esta prueba cubre el procedimiento básico para evaluar la resistencia de un recubrimiento ya sea en agua u otra solución. La inmersión en agua puede causar la degradación del recubrimiento, por lo tanto el conocimiento de su resistencia a la inmersión es útil para predecir su tiempo de servicio.

La evaluación se realiza colocando a las placas de prueba (de los dos recubrimientos: alquidámico y vinil-epóxico) en un contenedor (40x30x30 cm) cubriéndolas totalmente de agua (potable), de acuerdo con el día, cada placa se saca para realizar las pruebas correspondientes.

2.1.3 Método de prueba para la medición de la adhesión por medio de la cinta (D 3359 ASTM)²²

Este método es utilizado para establecer si la adhesión de un recubrimiento a el substrato generalmente tiene un nivel adecuado. Existen dos tipos de prueba A y B.

El método A es particularmente utilizado en sitios de trabajo. El método B es más adecuado para utilizarlo en el laboratorio, pero no es recomendable para evaluar espesores de película de más de 5 mils (125 μm)

Para esta prueba se realiza una retícula con 6 u 11 cortes en cada dirección (los cuales deben de tener una separación de 2mm) hechas en la película del recubrimiento cuidando de que el corte llegue a el sustrato, enseguida se aplica sobre la cuadrícula una cinta semitransparente presionando ligeramente con una goma de lápiz, tirando después de ella y evaluando la adhesión mediante una escala establecida como se muestra en la fig.2.1.3.

2.1.4 Método de prueba para la resistencia de un recubrimiento utilizando un probador portátil de adhesión (D 4541 ASTM)²³

Esta prueba sirve para evaluar la resistencia de un recubrimiento a ser desprendido del sustrato (comúnmente referida como adhesión), determinando la fuerza máxima que alcanza antes de separarse del sustrato. El aparato que se utiliza es un probador de adhesión portátil mostrado en la fig. 2.1.4.

El procedimiento se realiza seleccionando un área en la placa limpiándola perfectamente, se utiliza un pequeño ensamble circular de superficie plana en la cual se aplica el adhesivo (cianoacrilato) pegándolo inmediatamente a la película, dejando un tiempo de 2 min para secar (cura). Se corta la película alrededor del ensamble y se coloca el aparato aplicando poco a poco la carga (MPa o lb/in²) hasta que se separe el recubrimiento del sustrato.

2.1.5 Prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Este método ha sido frecuentemente aplicado a sistemas de corrosión en un esfuerzo para determinar los mecanismos de corrosión del recubrimiento.

Utiliza un equipo de Impedancia conectado a una computadora. Se selecciona un área limpiándola perfectamente, esta área se pone en contacto con un electrolito (agua) mediante una base circular hecha especialmente para esta prueba, el área real del recubrimiento que estará en contacto con el agua es de 4.83 cm², para el caso de las placas expuestas a la atmósfera se deja reposar una hora, para las placas en inmersión la prueba se realiza inmediatamente.

Se utilizan tres electrodos, el de prueba (placa), de referencia (calomel) y el contraelectrodo (grafito), enseguida se realiza un barrido de frecuencia que va de 10000 Hz a 0.01 Hz analizándose de 27 a 30 puntos; y una amplitud de la onda de 10 mV.

FALTAN PAGINAS

De la: **35**

A la: **37**

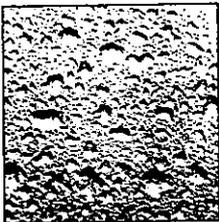
Tamaño de la Ampolla N°2



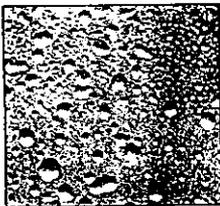
Poco



Medio

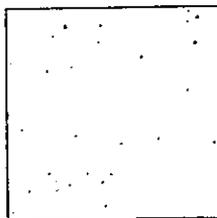


Medio denso



Denso

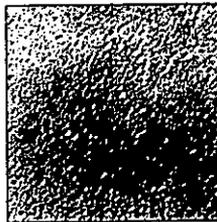
Tamaño de la Ampolla N°4



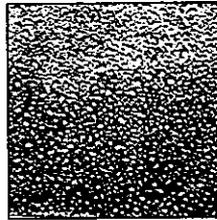
Poco



Medio



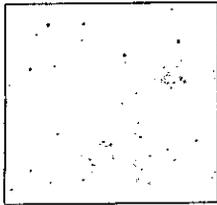
Medio denso



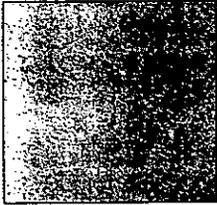
Denso

Figura 2.1.1 Evaluación del grado de ampollamiento en pinturas.

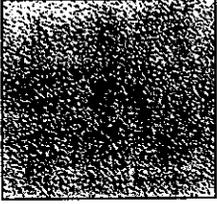
Tamaño de la Ampolla N°6



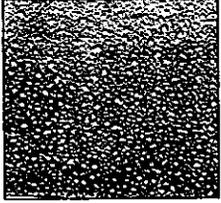
Poco



Medio



Medio denso

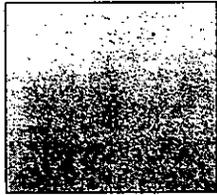


Denso

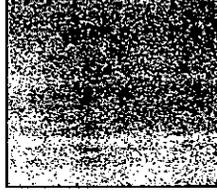
Tamaño de la Ampolla N°8



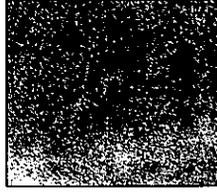
Poco



Medio



Medio denso



Denso

Clasificación	% Area en la cual la separación ha sucedido
5B	Ninguna
4B	
3B	
2B	
1B	
0B	Más grande que 65%

Figura 2.1.3. Tabla de evaluación de adherencia

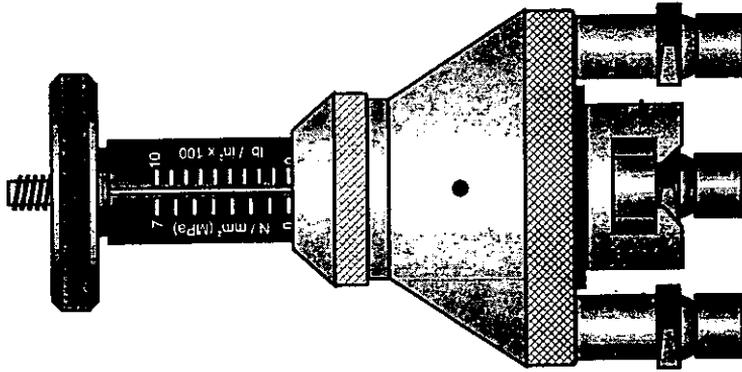


Figura 2.1.4. Probador de adhesión portátil.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3.1 Observaciones finales

De igual manera se registraron las observaciones finales correspondientes a cada día de acuerdo al medio en el que estaban expuestas las placas, como se muestran en las tablas 3.1.1 a la 3.1.4.

Placas expuestas a la atmósfera

Recubrimiento alquidático

Tabla 3.1.1

Día	Observaciones finales
2	No se observa presencia de corrosión
5	Igual que el día anterior
9	Toda la placa presenta manchas superficiales, probablemente la humedad de la atmósfera está penetrando la pintura
15	Las manchas ya no son visibles, posiblemente por lo cambios climáticos, es decir, como sólo son a nivel superficial el sol ayuda a secarlas
21	La pintura se mantiene intacta, no hay presencia de corrosión
30	Tampoco se observa algún cambio
42	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento

Recubrimiento vinil-epóxico

Tabla 3.1.2

Día	Observaciones finales
2	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
5	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
9	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
15	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
21	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
30	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
42	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento

Placas expuestas al ensayo de inmersión

Recubrimiento alquidático

Tabla 3.1.3

Día	Observaciones finales
2	No hay presencia de corrosión, el recubrimiento parece reblandecer
5	Igual que el día anterior
9	Se observan pequeñas ampollas cubriendo la superficie entera de la placa, estas ampollas tienen tamaños iguales
15	Las ampollas van creciendo, en la parte central (cuadrado ~3cm) las ampollas son más grandes, el resto de la placa contiene ampollas de menor tamaño
21	Las ampollas continúan aumentando de tamaño por toda la placa, la adhesión del recubrimiento hacia el sustrato va disminuyendo, esto se observa porque al realizar las diferentes pruebas este se separa del sustrato con facilidad
30	En una de las orillas se observa un óxido color café, lo que hace suponer un óxido de Fe, la parte posterior de la placa en la cual la superficie no fue preparada y que sólo se recubrió manualmente existe evidentemente ampollamiento, aquí las mismas ampollas son sitios de corrosión, el óxido va cubriendo las ampollas
42	El recubrimiento se desprende con facilidad debido a la alta concentración de ampollas en la placa

Recubrimiento vinil-epóxico

Tabla 3.1.4

Día	Observaciones finales
2	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
5	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
9	En un lado del recubrimiento existe diminutas ampollas, probablemente debido a que en esta parte el espesor del recubrimiento sea menor que en el resto de la placa
15	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
21	No hay indicios visuales de corrosión ni de deterioro del recubrimiento
30	En la parte posterior de la placa en la cual la superficie no fue preparada y al igual que el recubrimiento alquidálico solo se recubrió manualmente, empieza ampollarse ligeramente
42	Solo la parte posterior presenta ampollas que no parecen aumentar de tamaño

3.2 Prueba visual de resistencia al ampollamiento (D 714 ASTM)

Las placas expuestas a la atmósfera no presentaron ampollamiento

Placas expuestas al ensayo de inmersión

Tabla 3.2.1

Tiempo de exposición Días	Tamaño de las ampollas	
	Alquidático	Vinil-epóxico
2	-	-
5	-	-
9	8 MD	-
15	C: 4M F: 6M	-
21	Ø: 2M F: 6M	-
30	2D	-
42	2D	-

C: centro, Ø: dispersas, F: fondo

3.3 Método de Prueba de medición de la adhesión por medio de la cinta (D 3359 ASTM)

Placas expuestas a la atmósfera

Tabla 3.3.1

Tiempo de exposición (días)	Clasificación del recubrimiento	
	Alquidálico	Vinil-epóxico
0 (Placa testigo)	5B	5B
2	5B	5B
5	5B	5B
9	5B	5B
15	5B	5B
21	5B	5B
30	5B	5B
42	5B	5B

Placas expuestas al ensayo de inmersión

Tabla 3.3.2

Tiempo de exposición Días	Clasificación del recubrimiento	
	Alquidálico	Vinil-epóxico
2	2B	5B
5	2B	5B
9	0B	3B
15	0B	1B
21	No se pudo medir	3B
30	No se pudo medir	3B
42	No se pudo medir	3B

3.4 Método de Prueba de resistencia de un recubrimiento utilizando un probador portátil de adhesión (D 454I ASTM)

Esta prueba solo se realizó a las placas en inmersión.

Placas expuestas al ensayo de inmersión

Tabla 3.4.1

Tiempo de exposición Días	Resistencia en lb/in ²	Resistencia en lb/in ²
	Alquidálico	Vinil-epóxico
Placa testigo 0	250 Falla adhesiva ~100% área *	No se pudo medir, su resistencia es mayor al adhesivo utilizado.
2	100 Falla adhesiva ~100% área seleccionada	200 Falla adhesiva ~70% área
5	50 Falla adhesiva y cohesiva ~50% y ~50% del área	200 Falla adhesiva ~15% área
9	10 Falla cohesiva ~ 100% área	150 Falla adhesiva ~100% área
15	El recubrimiento no ofrecía resistencia Falla adhesiva	200 Falla adhesiva ~90% área
21	El recubrimiento no ofrecía resistencia Falla adhesiva	200 Falla adhesiva ~20% área
30	El recubrimiento no ofrecía resistencia Falla adhesiva	200 Falla adhesiva ~80% área
42	El recubrimiento no ofrecía resistencia Falla adhesiva	200 Falla adhesiva ~80% área

* Corresponde al área de la probeta utilizada para este ensayo

3.5 Prueba de Impedancia Electroquímica

Los siguientes resultados se obtuvieron de los diagramas de Nyquist (gráficas 3.5.1 a 3.5.4) para cada recubrimiento, con ayuda de un software llamado *Zview versión 4.1*

Placas expuestas a la atmósfera

Recubrimiento alquidálico

Tabla 3.5.1

Tiempo de exposición (días)	Resistencia del poro (Rpo) $\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Capacitancia $\times 10^{-9}$ (Farads)
0	1.59	0.315
2	1.08	0.289
5	0.6	0.173
9	1.12	0.332
15	2.53	0.294
21	1.13	0.263
30	1.7	0.191
42	2.38	0.159

Recubrimiento Vinil-epóxico

Tabla 3.5.2

Tiempo de exposición (días)	Resistencia del poro (Rpo) $\times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Capacitancia $\times 10^{-9}$ (Farads)
0	9.25	1.87
2	9.25	1.87
5	1.28	0.36
9	2.02	2.76
15	0.82	1.89
21	9.24	2.43
30	8.11	3.11
42	6.52	3.89

Placas en inmersión

Recubrimiento alquidálico

Tabla 3.5.3

Tiempo de exposición (días)	Resistencia del poro (Rpo) $\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Capacitancia $\times 10^{-9}$ (Farads)
0	1.59	0.315
2	0.04	0.919
5	0.16	2.313
9	0.125	0.83
15	0.144	2.62
21	0.140	8.06
30	0.139	35.6
42	0.133	49.8

Recubrimiento Vinil-epóxico

Tabla 3.5.4

Tiempo de exposición (días)	Resistencia del poro (Rpo) $\times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Capacitancia $\times 10^{-9}$ (Farads)
0	9.254	1.879
2	0.409	39.83
5	1.609	49.4
9	1.259	14.58
15	1.440	24.87
21	1.434	28.87
30	1.401	25.2
42	1.336	21.68

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático (día 0)

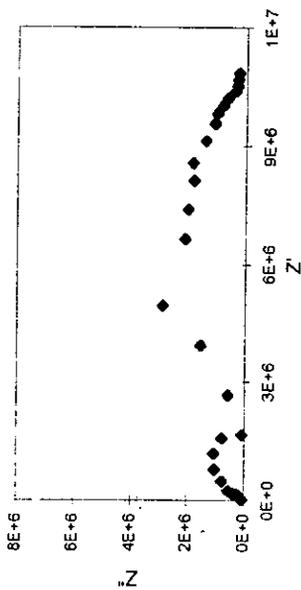


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático expuesto a la atmósfera (día 5)

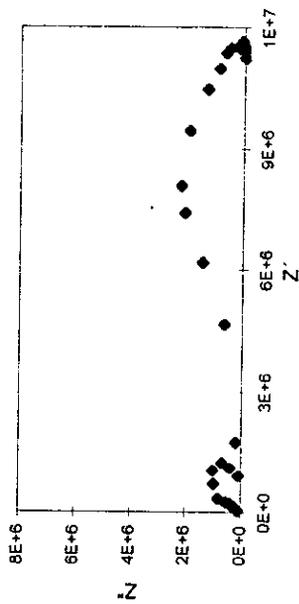


Diagrama de Bode

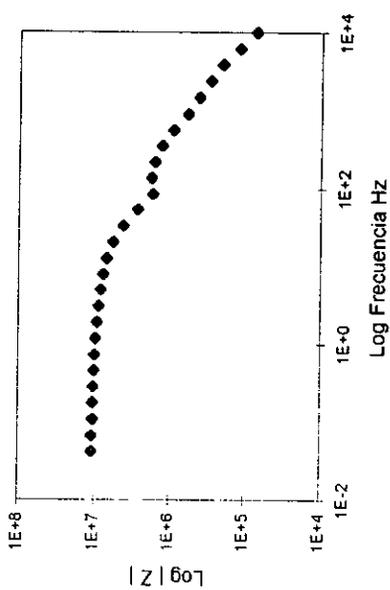
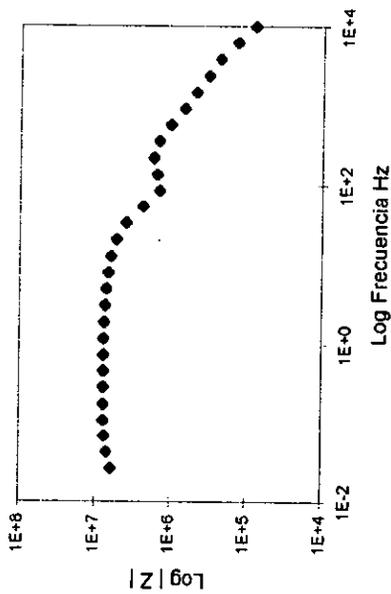


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.1 Recubrimiento alquidático expuesto a la atmósfera

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático expuesto a la atmósfera (día 9)

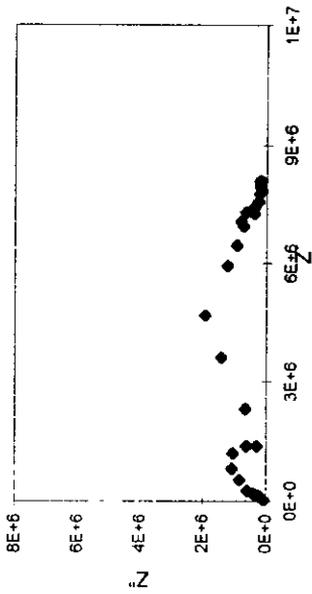


Diagrama de Bode

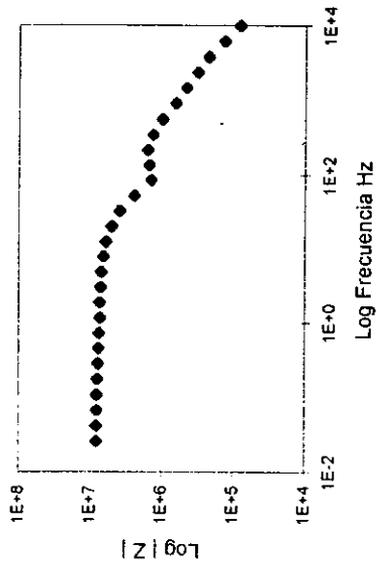


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático expuesto a la atmósfera (día 15)

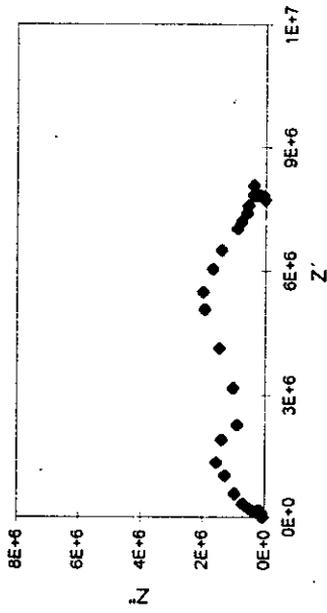
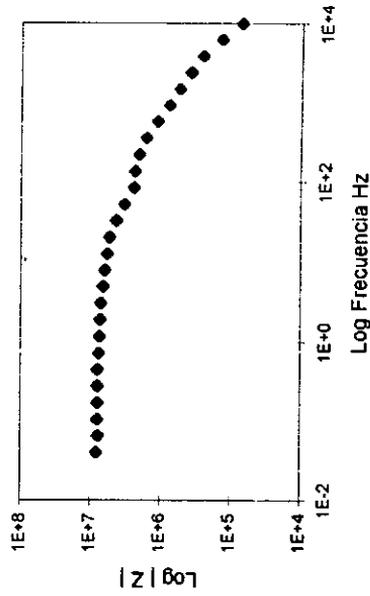


Diagrama de Bode



Gráfica 3.1 Recubrimiento alquidático expuesto a la atmósfera

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático expuesto a la atmósfera (día 21)

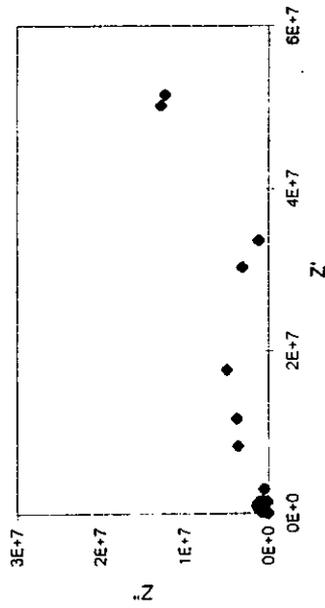


Diagrama de Bode

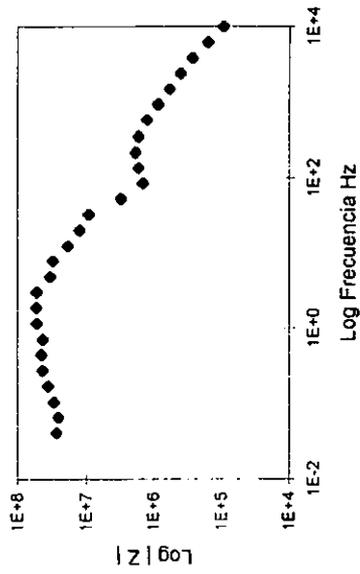


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático expuesto a la atmósfera (día 42)

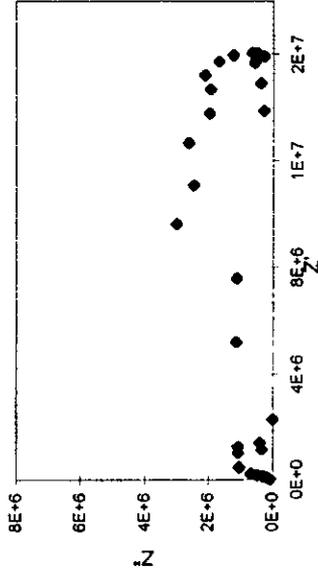
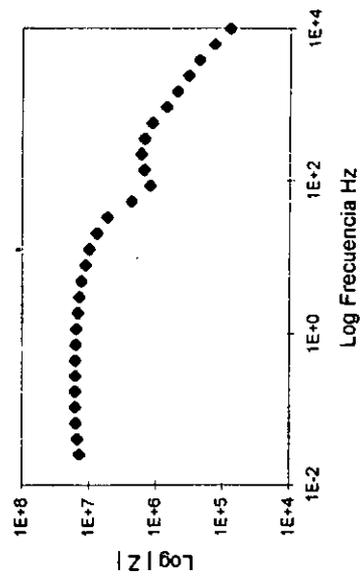


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.1 Recubrimiento alquidático expuesto a la atmósfera

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático (día 0)

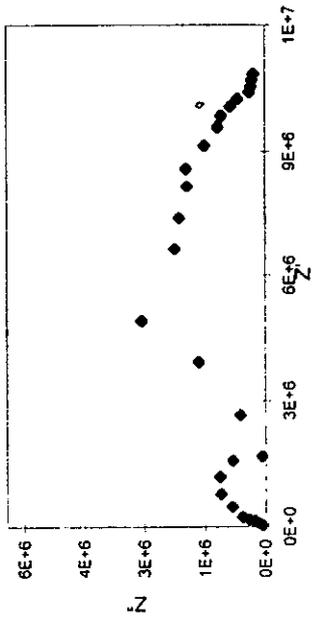


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático en inmersión (día 5)

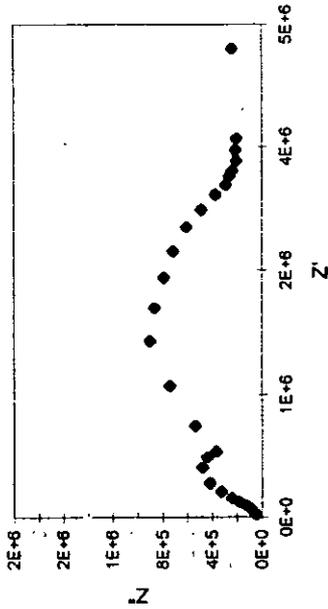


Diagrama de Bode

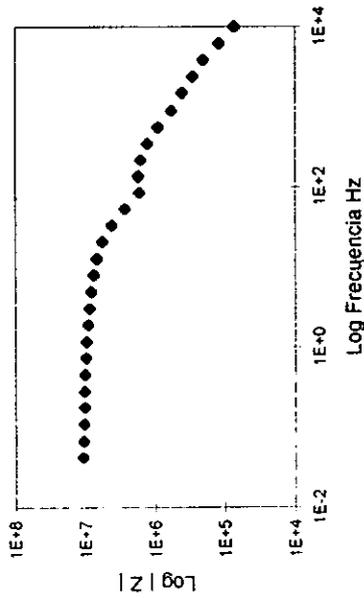


Diagrama de Bode

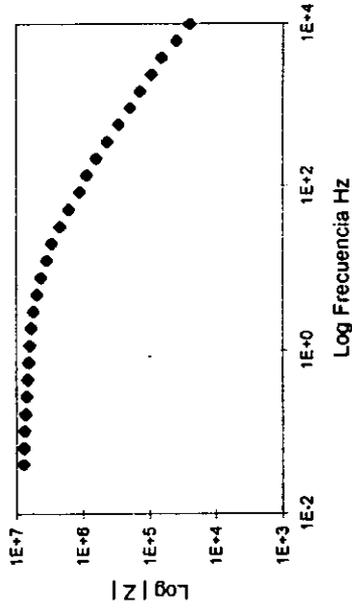


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidólico en inmersión (día 9)

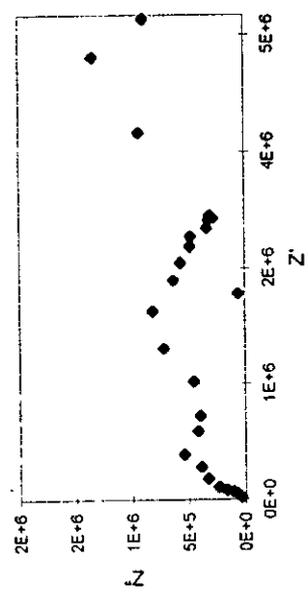


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidólico en inmersión (día 15)

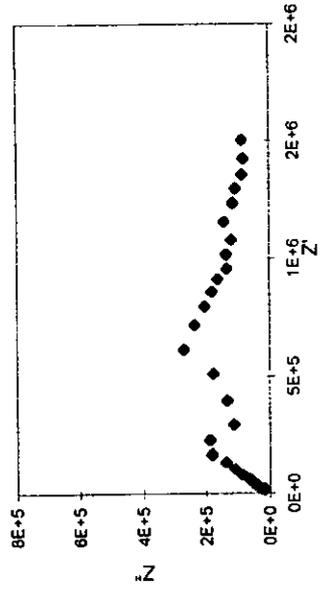


Diagrama de Bode

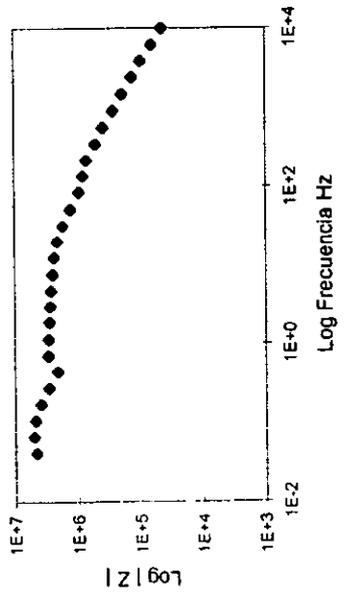
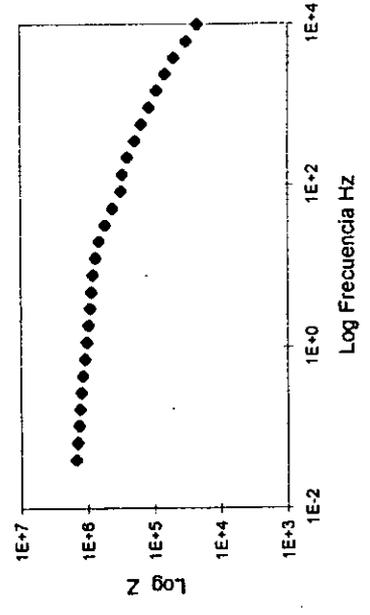


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.2 Recubrimiento alquidólico en inmersión

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático en inmersión (día 21)

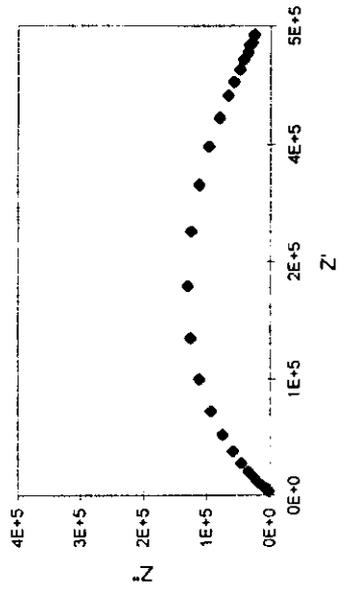


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento alquidático en inmersión (día 42)

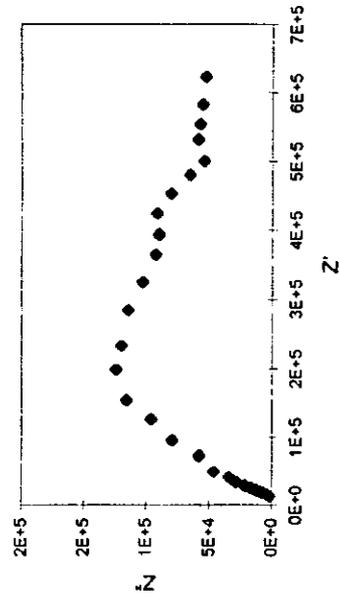


Diagrama de Bode

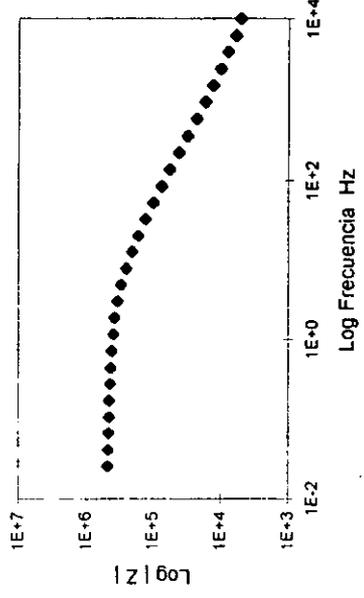
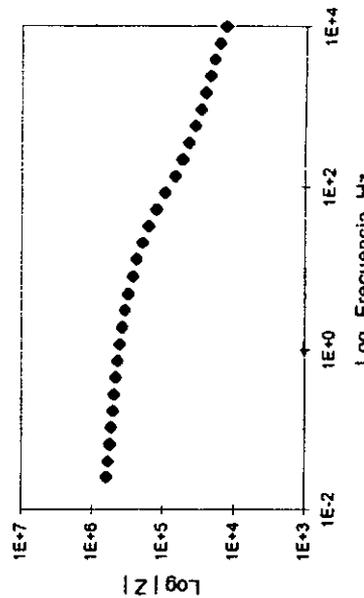


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.2 Recubrimiento alquidático en inmersión

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico (día 0)

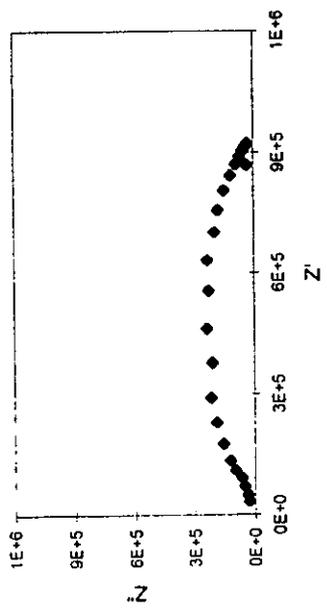


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico expuesto a la atmósfera (día 5)

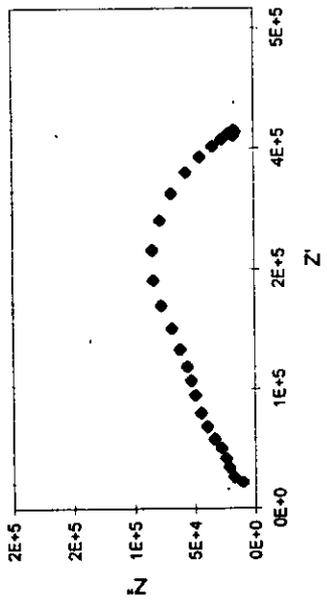


Diagrama de Bode

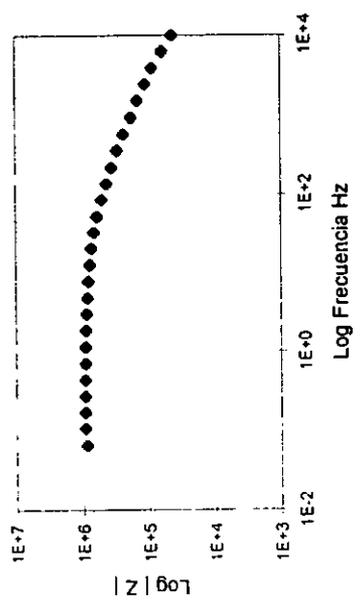
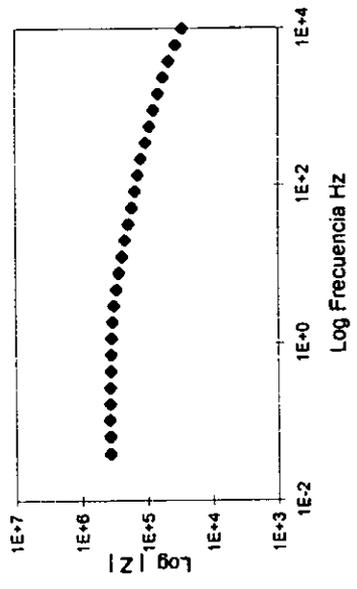


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.3 Recubrimiento vinil-epóxico expuesto a la atmósfera

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico expuesto a la atmósfera (día 9)

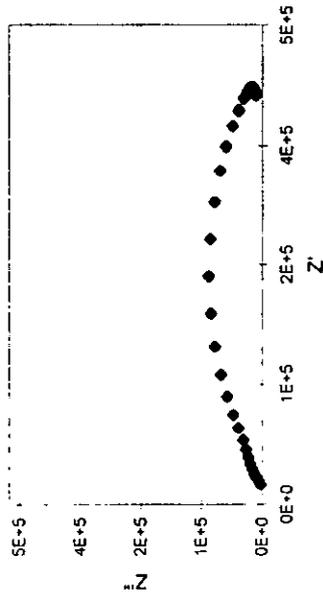


Diagrama de Bode

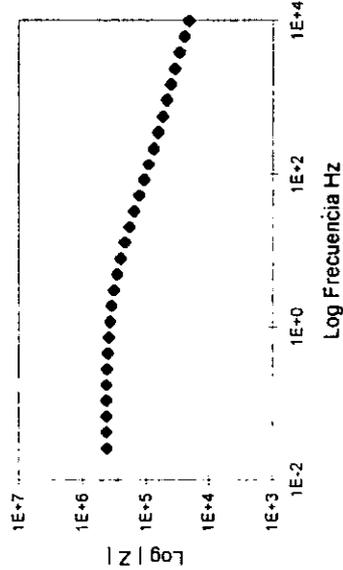


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico expuesto a la atmósfera (día 15)

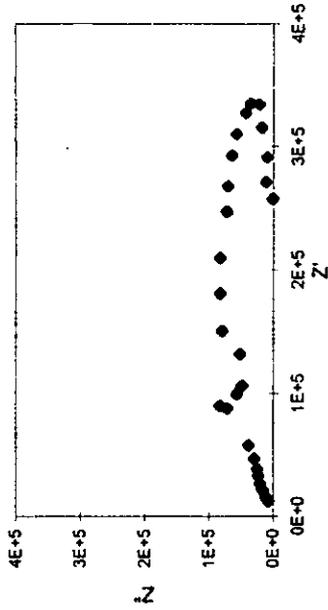
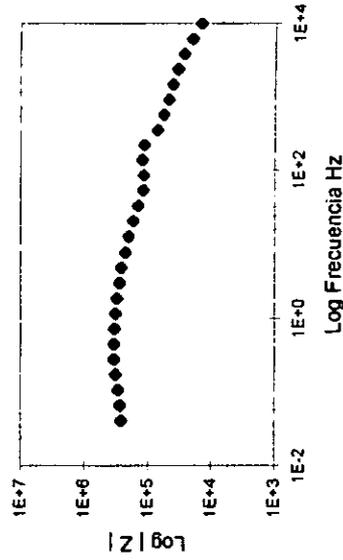


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.3 Recubrimiento vinil-epóxico expuesto a la atmósfera

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico expuesto a la atmósfera (día 21)

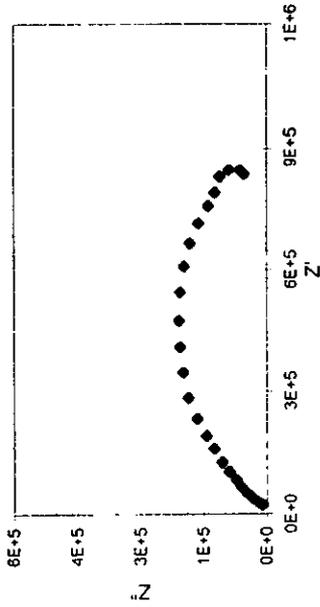


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico expuesto a la atmósfera (día 42)

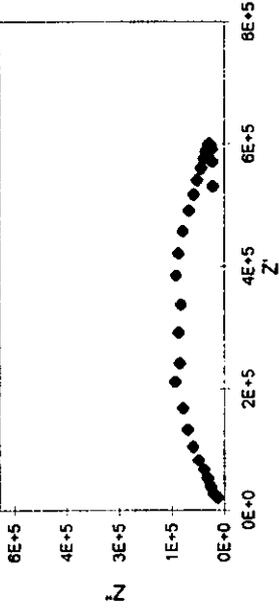


Diagrama de Bode

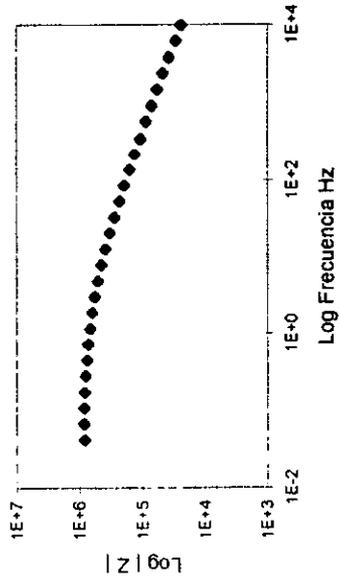
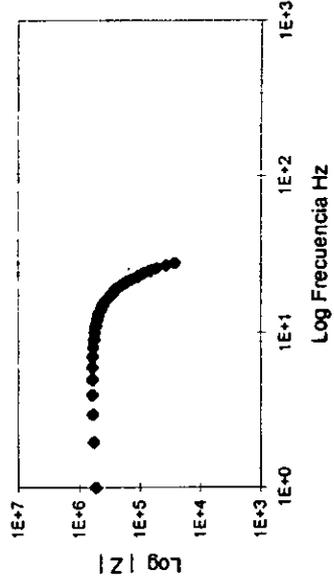


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.3 Recubrimiento vinil-epóxico expuesto a la atmósfera

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento
vinil-epóxico(día 0)

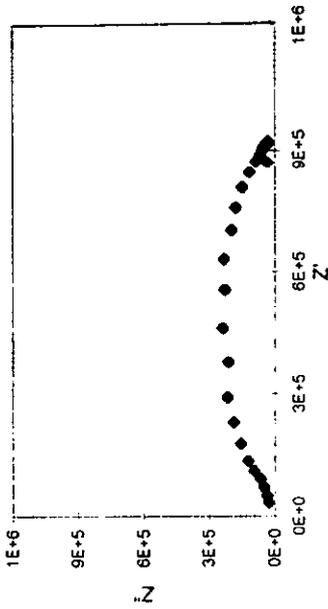


Diagrama de Bode

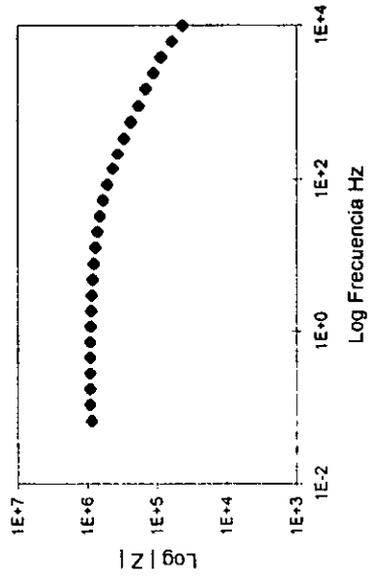


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento
vinil-epóxico en
inmersión (día 5)

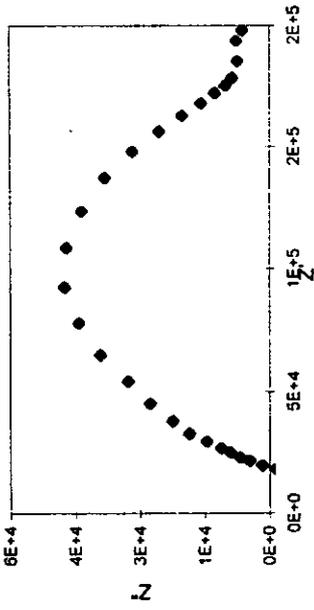
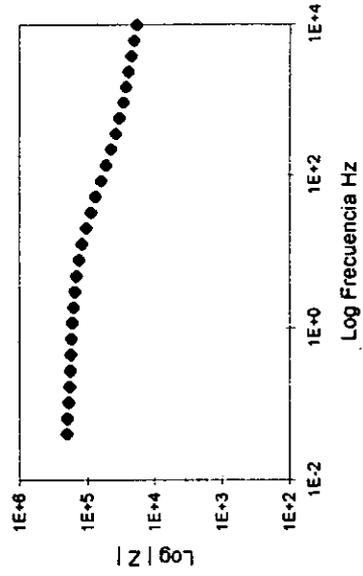


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.4 Recubrimiento vinil-epóxico en inmersión

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico en inmersión (día 9)

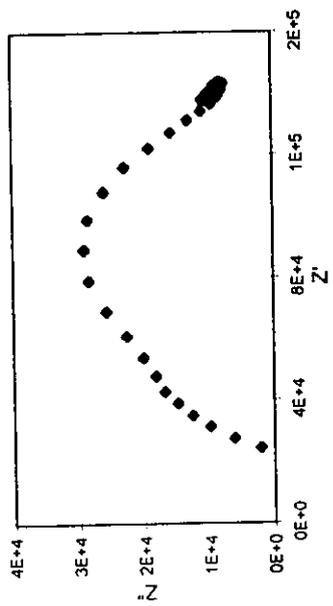


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico en inmersión (día 15)

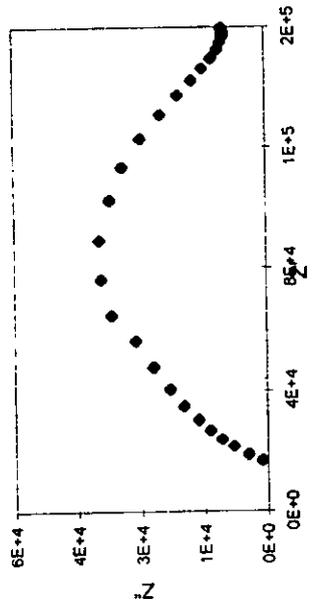


Diagrama de Bode

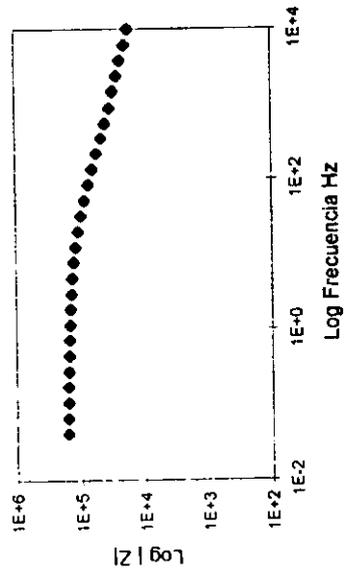
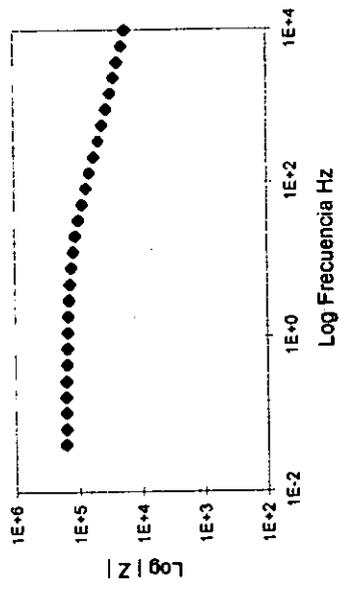


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.4 Recubrimiento vinil-epóxico en inmersión

Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico en inmersión (día 30)

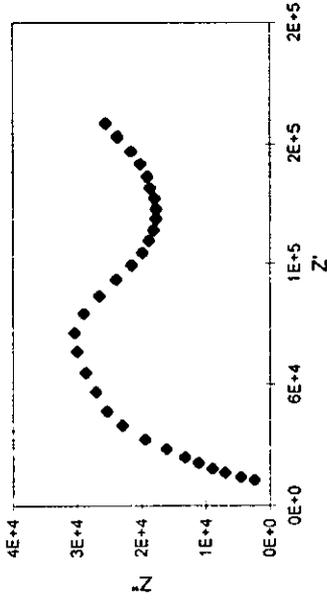


Diagrama de Nyquist para el recubrimiento vinil-epóxico en inmersión (día 42)

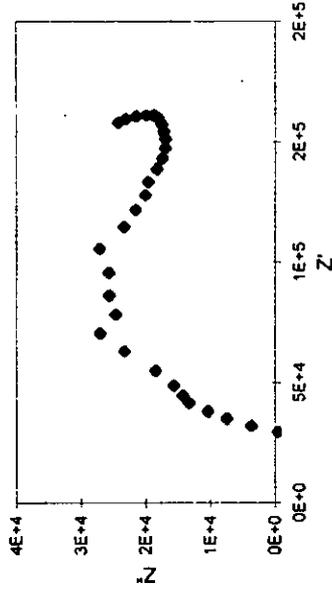


Diagrama de Bode

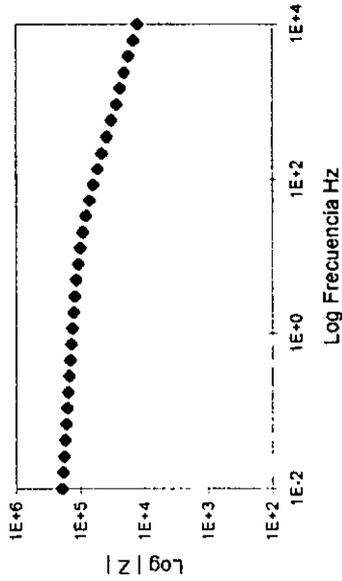
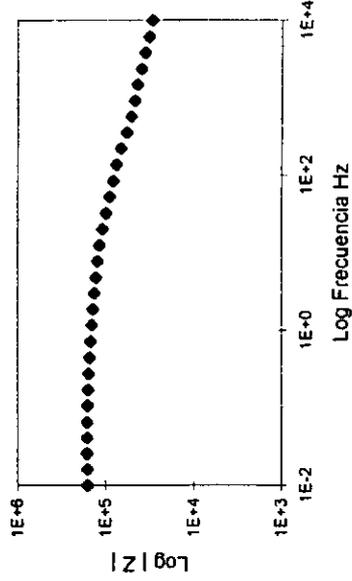


Diagrama de Bode



Gráfica 3.5.4 Recubrimiento vinil-epóxico en inmersión

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Adherencia y Evaluación visual

En las tablas 3.1.1 a 3.1.4 se puede leer la evaluación visual en general de las probetas de alquidálico y vinil-epóxico (RP-7) en las dos condiciones de exposición ;sin embargo resulta notorio el hecho que en ambas condiciones el vinil-epóxico se comportó mucho mejor que el alquidálico en las superficies preparadas expofeso, por otra parte la cara que no fue preparada y que solo se recubrió manualmente con cada una de las pinturas presenta ampollamiento, las ampollas desarrolladas en el alquidal son mucho más grandes y perjudiciales que las encontradas en el RP-7 en donde el tamaño de estas no parece aumentar al paso del tiempo.

Aunque este no es el tema queda de manifiesto que no solamente es importante el recubrimiento sino la preparación de la superficie.

El grado de ampollamiento en los recubrimientos se evalúo mediante la norma D714 por medio de estándares visuales. Solo se presenta ampollamiento en las placas expuestas al ensayo de inmersión. La tabla 3.2.1 reporta estos resultados, el RP-7 no desarrolla ampollas en la superficie preparada, en cambio en el alquidálico se aprecia claramente el progreso en el tamaño y frecuencia de las ampollas, presentando el grado máximo de ampollamiento al día 30.

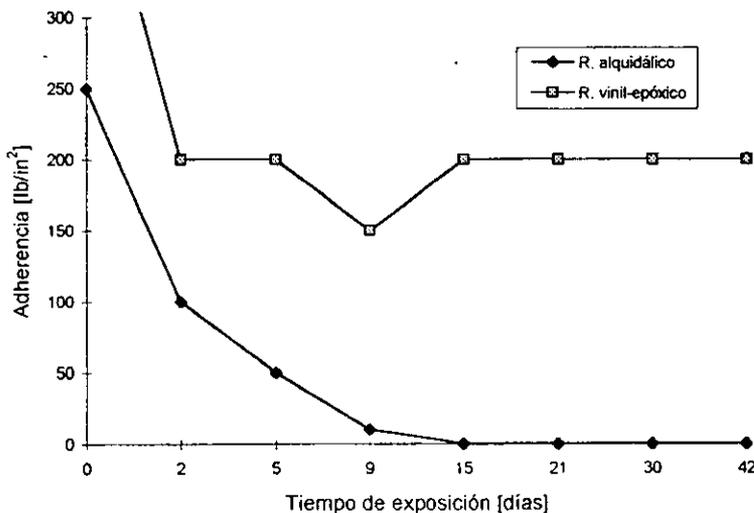
Respecto a la tabla 3.3.1 se observa la adherencia de los recubrimientos bajo las condiciones de ensayo de acuerdo a la norma ASTM D3359, es importante recordar que aunque es una prueba de tipo cualitativo es muy utilizada en campo; con base en esta norma la clasificación 5B quiere decir ausencia de desprendimiento del recubrimiento, esta clasificación se presenta en las placas expuestas a la atmósfera para los dos recubrimientos. Cuando se analizan las placas en inmersión si bien disminuye en ambos casos la adherencia , este efecto es sumamente pernicioso para el caso del alquidálico perdiéndose prácticamente toda la adherencia después de nueve días. Se ha llegado al extremo al día 21 en el que ya no se ha realizado el ensayo debido a la imposibilidad de hacer las incisiones.

Para el vinil-epóxico la adherencia disminuye de 5B a 3B y se mantiene constante durante los 42 días.

Paralelamente a los ensayos cualitativos se realiza uno cuantitativo de acuerdo a la norma D4541 de la ASTM, pero sólo se efectúo en las placas sujetas a inmersión, no se

midió la adherencia en las placas expuestas a la atmósfera porque se supone no existe variación en la resistencia del recubrimiento a ser desprendido del sustrato y porque no se presentó ampollamiento. Las placas testigo tanto para el alquidámico como para el vinil-epóxico presentan un máximo en la adherencia llegando al caso para el vinil-epóxico en que la fuerza adhesiva entre el metal y el recubrimiento supera la resistencia del adhesivo utilizado.

En la tabla 3.4.1 se muestran los resultados de dicho ensayo, el alquidámico exhibe una disminución de su adherencia desde 250 lb/in^2 hasta 100 lb/in^2 en tan solo dos días de exposición, para el día 5 disminuye a 50 lb/in^2 presentando dos tipos de falla: adhesiva y cohesiva, para el día 9 la resistencia ha disminuido drásticamente y a partir del día 15 ya no es posible realizar la prueba, esta tendencia se aprecia mejor en la gráfica 4.1, por otra parte la adherencia del RP-7 disminuye hasta 200 lb/in^2 desde el segundo día y se mantiene constante a lo largo de todo el período de exposición, dicho comportamiento se puede observar en la misma gráfica.



Gráfica 4.1 Tiempo de exposición vs Adherencia para el recubrimiento alquidámico y vinil-epóxico en inmersión

En la misma tabla se reporta el % de falla adhesiva y cohesiva en cada uno de los recubrimientos.

4.2 Prueba de Impedancia Electroquímica

Recubrimiento alquidático expuesto a la atmósfera

De la gráfica 3.5.1, analizando los diagramas de Nyquist y Bode al mismo tiempo, se puede apreciar claramente dos constantes de tiempo (debidas a la respuesta del recubrimiento y a la corrosión), ambas representadas por los dos semicírculos. El valor de la impedancia total para los días 0 y 5 es aproximadamente de 1×10^7 Ohms.cm², de 9×10^6 Ohms.cm² para los días 9 y 15 aumentando al día 21 y 42 hasta valores de 2×10^7 Ohms.cm². El aumento o disminución en el valor de la impedancia se debe a la variación que existe (conforme transcurre el tiempo de exposición) en la resistencia del poro (R_{po}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), ya que la impedancia total es la suma de la R_Ω + R_{po} + R_{tc}.

Recubrimiento alquidático en inmersión

Durante los primeros 15 días se observan dos constantes de tiempo (graf. 3.5.2.), el valor de la impedancia disminuye hasta 2×10^6 Ohms.cm², para los días 21 y 42 solo se tiene una constante de tiempo presumiblemente correspondiente a la respuesta del recubrimiento con valores de resistencia mucho más bajos, los diagramas de Bode corroboran la información.

Vinil-epóxico expuesto a la atmósfera

En la gráfica 3.5.3 para los días 0 al 15 se tienen dos constantes de tiempo aún cuando no se aprecian claramente, al inicio el valor de la impedancia es de 9×10^5 Ohms.cm² disminuyendo hasta 4×10^5 Ohms.cm² al día 5, para el día 9 aumenta ligeramente teniéndose fluctuaciones de su valor los días 15 y 21 (en el cual solo se observa un semicírculo), para el día 42 el valor de resistencia es más bajo que al inicio.

Vinil-epóxico en inmersión

En la gráfica 3.5.4 para el día 0 se tiene un solo semicírculo con un valor de resistencia de 9×10^5 Ohms.cm² parece existir un fenómeno a bajas frecuencias, para el día 5 el valor de la resistencia ha disminuido hasta 2×10^5 Ohms.cm² presentándose el mismo

fenómeno a bajas frecuencias. En los días 9 y 15 ocurren dos procesos que al parecer se van acoplando. Tal vez para el día 21 se ha hecho un acoplamiento total y el fenómeno que se presentaba al inicio comienza a verse como un proceso difusional representado por una línea recta a bajas frecuencias; esto indica que la corrosión ocurre por control difusional, para apreciar mejor este proceso se tendría que realizar un barrido de frecuencias más amplio. Para el día 42 el valor de resistencia de es de aproximadamente 2×10^5 Ohms.cm².

Cuando se observan dos semicírculos se presenta la corrosión bajo película controlada por la resistencia a la transferencia de carga, cuando se tiene un solo semicírculo con una línea recta al final del barrido de frecuencias la corrosión del sustrato ocurre bajo control difusional

Por otra parte en vista que se requiere ver el estado del recubrimiento se analiza el primer semicírculo de los diagramas de Nyquist, para lo cual se determina el diámetro del semicírculo con ayuda de un software llamado "Zview"; el diámetro del semicírculo se asume equivalente a la resistencia del recubrimiento o resistencia del poro (R_{po}), este paquete de computación también nos proporciona el valor de la capacitancia del recubrimiento (C_{rec}), la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Cabría esperar que la capacitancia del recubrimiento aumentara con respecto al tiempo debido a la degradación del recubrimiento y/o a la absorción de agua en la matriz polimérica.

La capacitancia se puede definir de dos maneras como:

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

es decir, como la cantidad de carga que pasa a través de un dieléctrico al aplicarse una diferencia de potencial, y como:

$$C = \frac{\epsilon_{rec} \epsilon^0 A}{d}$$

si la C_{rec} aumenta con respecto al tiempo y si ϵ^0 (permisividad del vacío), d (espesor del recubrimiento) y A (área del recubrimiento) permanecen constantes, el único parámetro que tendría que aumentar sería la constante dieléctrica del recubrimiento por la absorción de agua en la película.

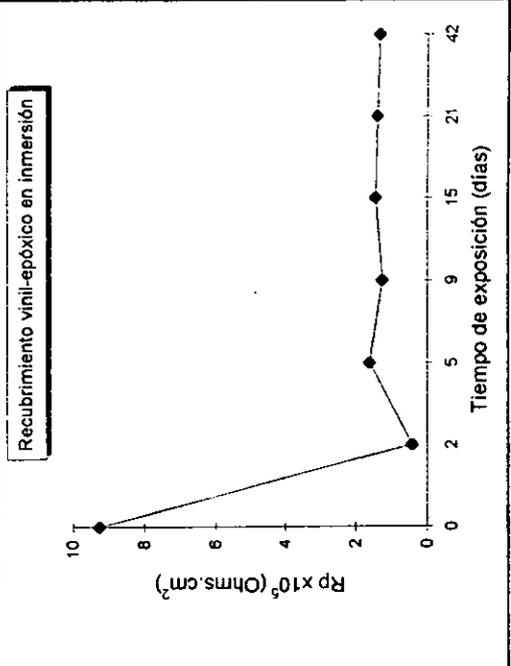
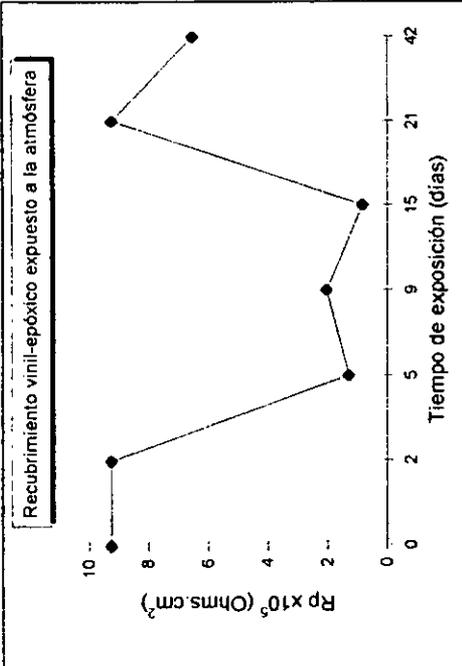
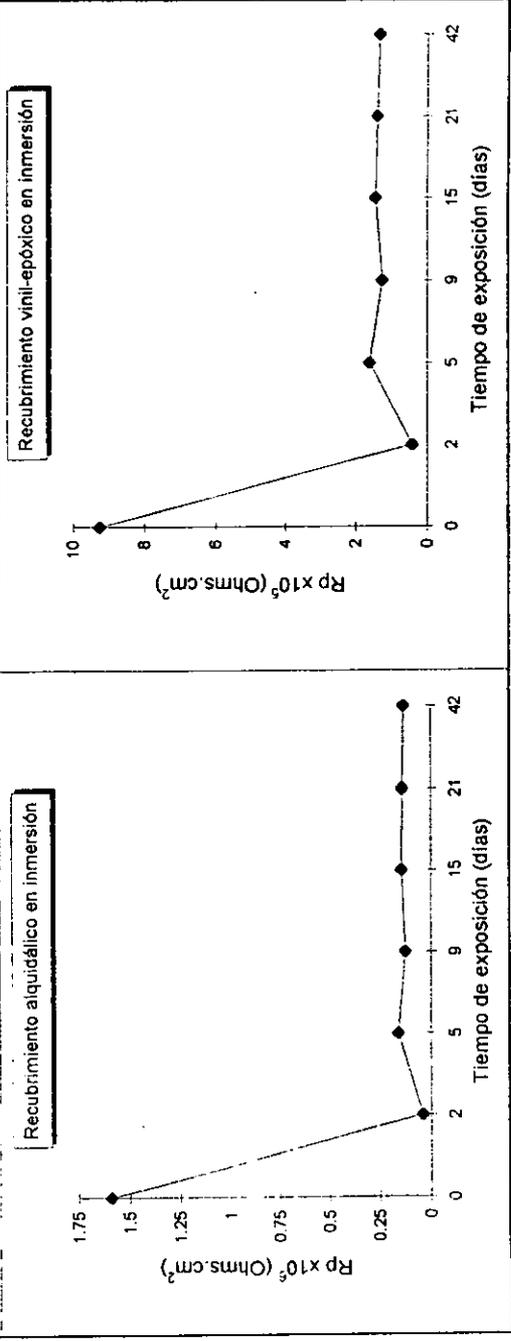
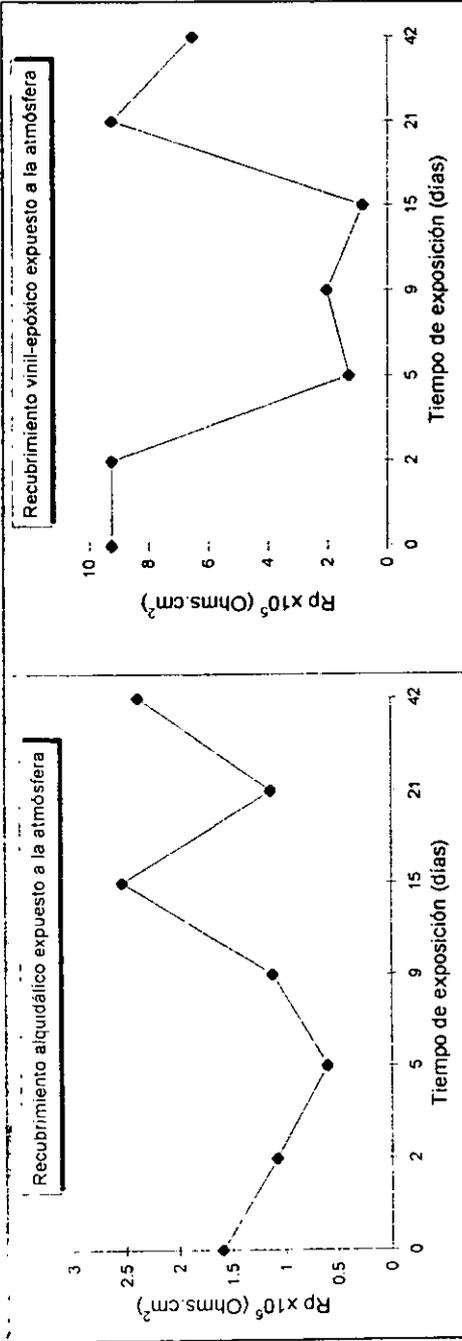
Las variaciones de la resistencia de la película (R_{po}) redundan en la protección a la corrosión. Si el recubrimiento se degrada cesa su protección y el metal comienza a corroerse. La gráfica 4.2.1 muestra el tiempo de exposición vs R_{po} para los dos recubrimientos expuestos a los dos medios. Para el recubrimiento alquidálico expuesto a ambas condiciones no es de extrañar que al inicio el valor de la resistencia sea el mismo ($1.59 \times 10^6 \text{ Ohms.cm}^2$); claramente es más agresiva la condición de inmersión puesto que a los dos días de exposición disminuye la R_{po} hasta $0.04 \times 10^6 \text{ Ohms.cm}^2$, en tanto que cuando el recubrimiento se expone a la atmósfera para ese mismo día la R_{po} es de $1.08 \times 10^6 \text{ Ohms.cm}^2$

En el caso de inmersión para el día 5 continúa esta tendencia estabilizándose en valores inferiores a $0.02 \times 10^6 \text{ Ohms.cm}^2$; sin embargo cuando se expone a la atmósfera la R_{po} presenta grandes variaciones llegando incluso a sobrepasar la resistencia inicial de la película, aquí cabe mencionar las variaciones del clima durante el tiempo de exposición en los cuales existieron intervalos de alta temperatura, lo cual se traduce en periodos de humectación y secado. Es importante recalcar que cuando se sobrepasa la resistencia inicial de la película es porque se forma un óxido incipiente, originado por la penetración de agua en la película, el cual sella los poros ocasionando que la resistencia del recubrimiento aumente.

Un análisis similar puede realizarse para el caso del recubrimiento vinil-epóxico también llamado RP-7. Las variaciones en la resistencia del poro pueden explicarse análogamente al recubrimiento alquidálico expuesto a la atmósfera.

Para el RP-7 en inmersión su resistencia inicial es de $9.25 \times 10^5 \text{ Ohms.cm}^2$, para el día 2 cae drásticamente hasta un valor de $0.41 \times 10^5 \text{ Ohms.cm}^2$ estabilizándose para los siguientes días.

Se debe hacer notar que para los recubrimientos en inmersión se trata de un periodo largo de exposición y corto para los recubrimientos expuestos a la atmósfera. Para el recubrimiento alquidálico expuesto a la atmósfera se está realizando un estudio más detallado con tiempos de exposición mas prolongados.



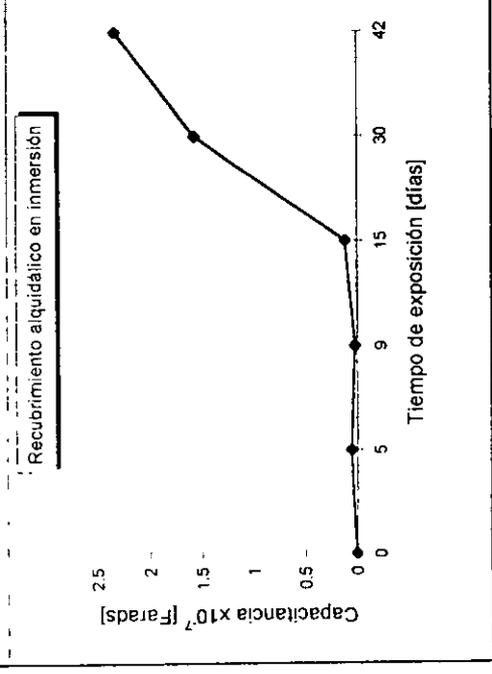
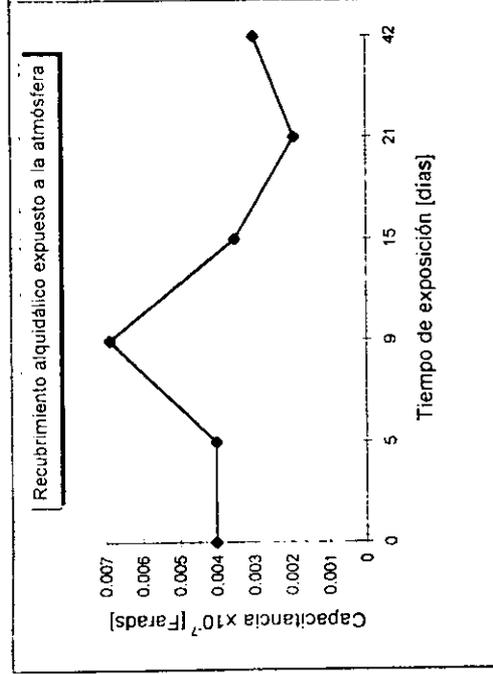
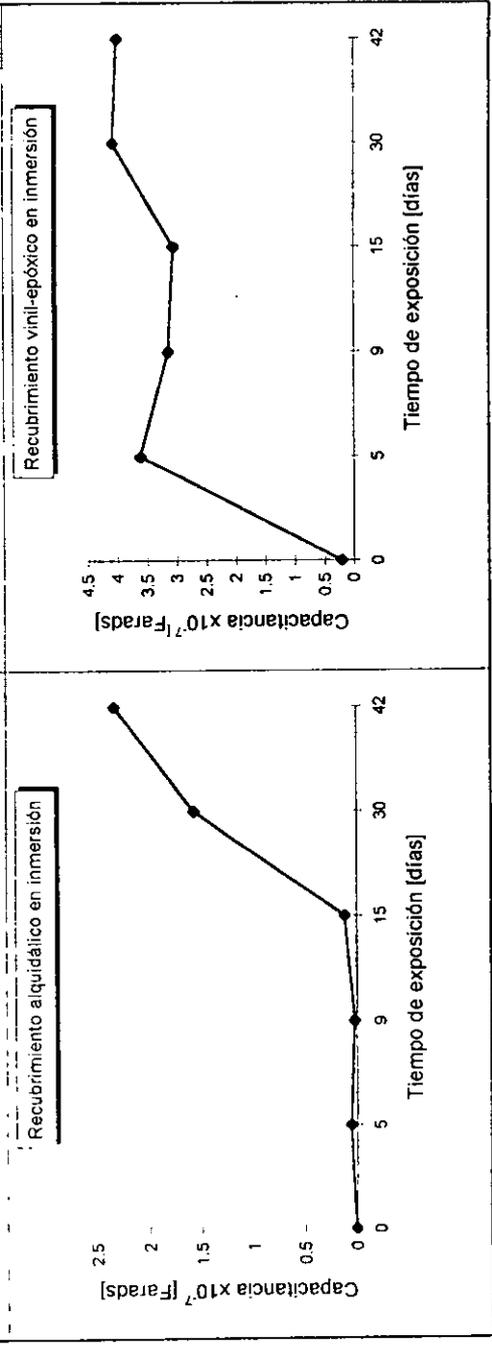
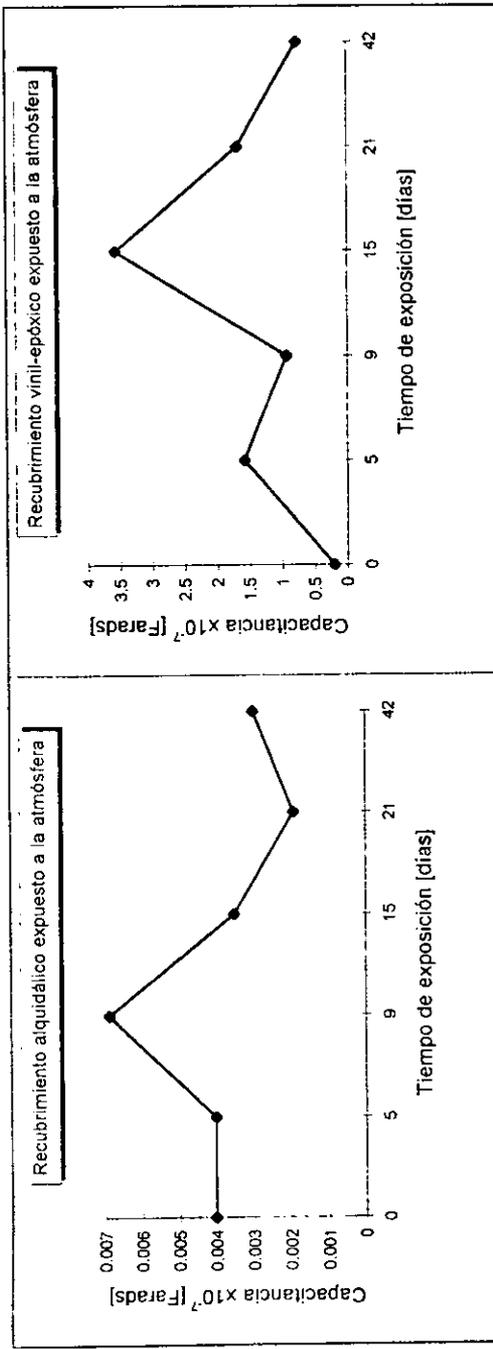
Gráfica 4.2.1 Tiempo de exposición vs Resistencia del poro

A partir de la gráfica 4.2.2 resulta interesante analizar el comportamiento de ambos recubrimientos en inmersión. Para el recubrimiento alquidálico los valores de capacitancia obtenidos son del orden de nanoFaradios, lo cual se puede relacionar al buen comportamiento aislante (Chein establece que un buen recubrimiento asocia capacitancias del orden de 10^{-10} Farads¹⁹). Se aprecia que la película de pintura se mantiene inalterable en sus propiedades aislantes durante los primeros 15 días, para después presentar una rápida degradación; en contraposición, en el RP-7 en inmersión existe un aumento en su capacitancia desde un valor inicial de 1.87×10^{-9} F hasta 49.4×10^{-9} F al día 5, los valores en la Crec oscilan durante los siguientes días, obteniéndose finalmente una capacitancia de 21.68×10^{-9} F en el día 42, esto puede deberse a la creación de un óxido que selle los poros de la película ocasionando una disminución en la absorción de agua, más como este óxido no es completamente aislante permite de nuevo el paso del agua hacia el recubrimiento.

En el caso del recubrimiento alquidálico expuesto a la atmósfera las variaciones climáticas redundan en su comportamiento capacitivo, específicamente para el día 9 se observa un aumento en la capacitancia por las condiciones de lluvia y humedad existentes, para los días subsecuentes la capacitancia vuelve a disminuir llegando hasta un valor de 0.159×10^{-9} Farads.

Para el RP-7 con una capacitancia inicial de 1.87×10^{-9} Farads se observa la misma tendencia hasta el día 9 aumentando su capacitancia a 2.768×10^{-9} Farads, los mismos cambios de clima hacen que los valores oscilen los días siguientes.

Es importante mencionar que el recubrimiento vinil-epóxico expuesto a ambos medios fue el que absorbió mayor cantidad de agua que el recubrimiento alquidálico.



Gráfica 4.2.2 Tiempo de exposición vs Capacitancia del recubrimiento

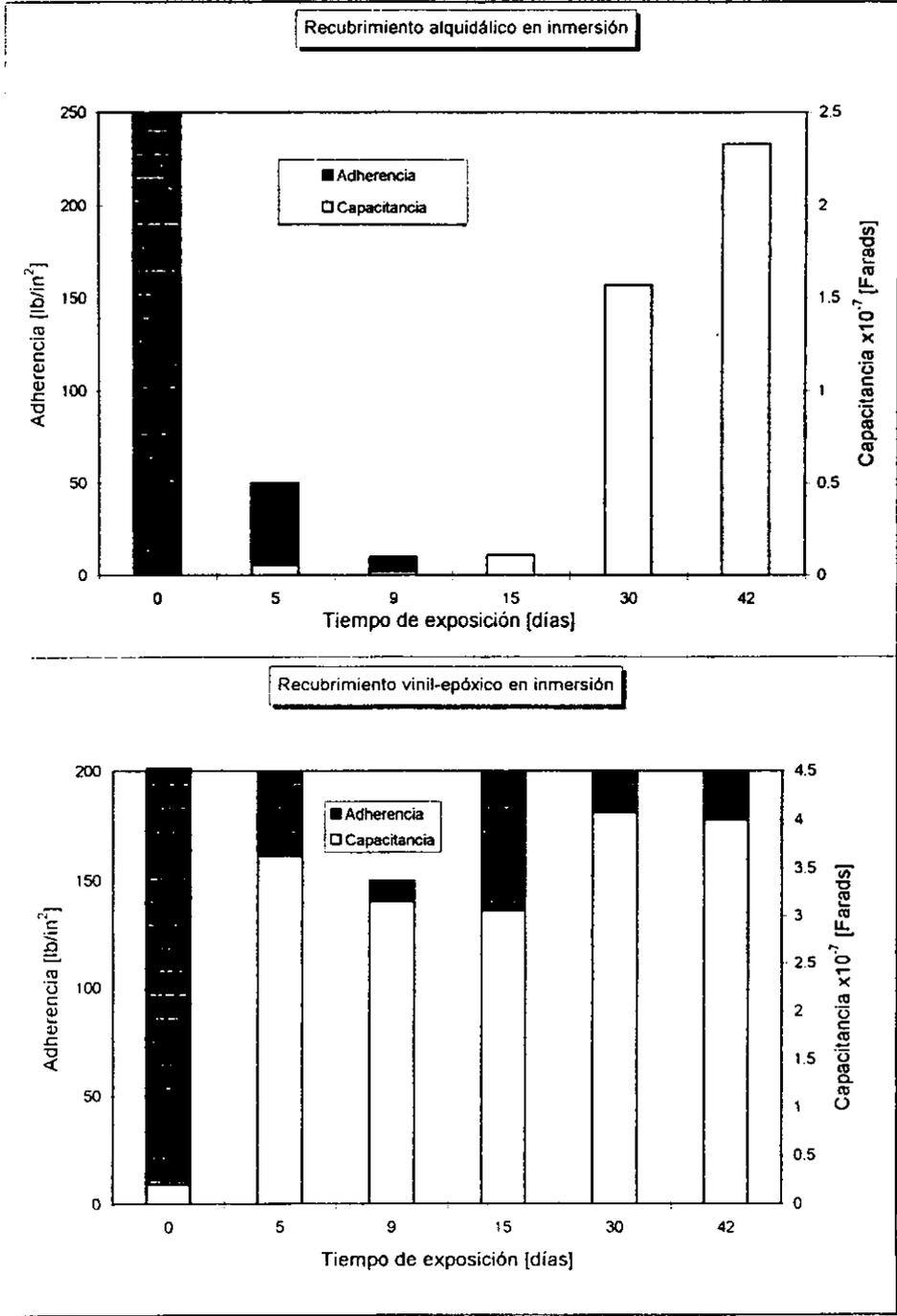
4.3 Relación entre medidas de adherencia y medidas de capacitancia

La adherencia de los recubrimientos se pierde debido entre otras cosas a la absorción de agua en el recubrimiento polimérico, esto mismo se asocia con la capacitancia en donde un aumento de esta sólo puede ser explicada por la degradación de la pintura o por la absorción de líquido por parte de la película.

En la gráfica 4.3.1 se aprecia que al tiempo cero para el recubrimiento alquidálico en inmersión se tiene un máximo de adherencia en contraste con un mínimo de capacitancia, lo cual se traduce en un recubrimiento sumamente protector y aislante, con el paso del tiempo la adherencia se pierde y la capacitancia va aumentando, encontrándose que los valores de capacitancia para los tres últimos ensayos (días 15, 21 y 42) va en aumento, en tanto que la adherencia no solo se ha perdido notablemente sino que incluso ya no se ha podido medir.

Para el RP-7 en inmersión se encuentra que la adherencia disminuye desde el día 2, pero parece alcanzar un valor constante de 200 lb/in^2 ; aún cuando hay variación en los primeros días para los valores de capacitancia esta parece estabilizarse para los tiempos largos de exposición presentando diferencias entre sus valores del orden de 5 nF

Las variaciones de capacitancia en el RP-7 a lo largo de todo el periodo de experimentación y su comportamiento distinto de los alquidales, podría llevar a pensar que el mecanismo de adherencia es distinto de un recubrimiento a otro y que fenómenos diferentes ocurren entre el vinil-epóxico y el alquidálico.



Gráfica 4.3.1 Tiempo de exposición vs Adherencia y Capacitancia del recubrimiento

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y de los objetivos planteados se tienen las siguientes conclusiones:

- El recubrimiento vinil-epóxico expuesto a las dos condiciones de ensayo presentó mayor resistencia en cuanto a su adherencia y a ampollamiento.
- El grado de ampollamiento evaluado por la norma D714 es más severo en las placas recubiertas con alquidálico expuestas al ensayo de inmersión, aún cuando el RP-7 presentó ligero ampollamiento esto solo se observa en la cara posterior que no fue preparada. Es decir, resulta evidente el efecto de la preparación de superficie así como la naturaleza del recubrimiento.
- El mecanismo de adhesión de ambos recubrimientos es diferente, en tanto que la adherencia se ve afectada por la absorción de agua en el polímero alquidálico, esta no se modifica en gran medida para el vinil-epóxico.
- Con la norma D3359 se realizó una evaluación cualitativa obteniéndose un buen nivel de adherencia para los dos recubrimientos expuestos a la atmósfera, este nivel disminuye cuando se exponen al ensayo de inmersión perdiéndose totalmente para el alquidálico desde el día 9, no así para el recubrimiento vinil-epóxico que aún cuando disminuye su adherencia logra estabilizarse en un valor adecuado.
- Para complementar la evaluación visual y los resultados cualitativos se realizó un ensayo cuantitativo mediante la norma D4541, en el que de nueva cuenta el recubrimiento alquidálico pierde su adherencia a partir del día 9, la resistencia del vinil-epóxico disminuye al segundo día y se mantiene constante (200 lb/in^2) a lo largo del periodo de exposición.
- La técnica de impedancia electroquímica fue una herramienta útil para conocer el estado del recubrimiento al paso del tiempo.

- Todas las pruebas en conjunto indican que el recubrimiento alquidático no es recomendable para inmersión, pero si para condiciones atmosféricas y de humedad. El vinil-epóxico se recomienda ampliamente para ambas condiciones de exposición . Utilizar uno y otro recubrimiento depende en gran medida de su resistencia en términos generales, así como de su costo.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Ramirez, "Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación", ANAFAPyT p.127.
- [2] W. Schwenk, "Adhesion Loss of Organic Coatings Causes and Consequences to Corrosion Protection", en Corrosion Control by Organic Coatings, H. Leidheiser Jr (ed.) NACE, Houston, p. 103, 1984.
- [3] P. Molera, "Recubrimientos de los Metales", Ed. Marcombo, Barcelona, p. 102, 103, 1989.
- [4] R. M. Burns, "Protective Coatings for Metals", Ed. Reihold Publishing Corporation City, 3ª ed, 1983.
- [5] E. Uribe, "Introducción a los recubrimientos Anticorrosivos", en Jornadas Técnicas Alternativas de Solución, Querétaro, Qro. Julio 1995, ANAFAPyT.
- [6] W. Funke, "The role of adhesion in corrosion protection by organic coatings", en Corrosion Control by Organic Coatings, H. Leidheiser Jr (ed.), NACE, Houston, 1984.
- [7] C. Ramírez, "Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación", ANAFAPyT, p. 128 – 131.
- [8] C. H. Hare, "Adhesion I", en Journal of Protective Coatings & Lining, p. 77 – 86, Mayo 1996.
- [9] C. H. Hare, "Adhesion II", Journal of Protective Coatings & Lining, p. 79 – 85, Julio 1996

- [10] C. Ramírez, "Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación", ANAFAPyT p.132.
- [11] Ibidem p. 29
- [12] W. Schwenk, " Adhesion Loss of Organic Coatings Causes and Consequences to Corrosion Proteccion Corrosion" en Control by Organic Coatings, H. Leidheiser Jr (ed.), NACE, Houston, p. 105 - 108, 1984.
- [13] J. E. Castle, "Catodic Disbondment of Well Characterised Steel/Coating Interfaces" en Corrosion Control by Organic Coatings, H. Leidheiser Jr (ed.), NACE, Houston, p. 78, 1984.
- [14] J. F. Cortés Ruiz Velasco Evaluación de la Delaminación catódica en recubrimientos alquidáticos y epóxicos mediante la Técnica de Impedancia Electroquímica. Tesis UNAM, Fac. Química 1996.
- [15] C. Ramírez, "Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación", ANAFAPyT, p. 138 – 144.
- [16] F. Thompson, D. Campbell, "Interpreting Nyquist Responses from Defective Coating on Steel Substrates", Corrosion Science, Vol. 36, N° 1, p. 187, 188, 1994.
- [17] J. N.Murray, H. P. Hack, "Testing Organic Architectural Coatings in ASTM Synthetic Seawater Immersion Conditions Using EIS", Corrosion Vol. 48, N° 8, p. 671 - 673, 1992.
- [18] M. Kending, J. Scully. "Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals", Corrosion Vol. 46 N° 1 p.22, 1990.

- [19] C-T. Chen, B. J. Skerry, "Assesing the Corrosion Reistance of Painted Steel by AC Impedance", *Corrosion*, Vol. 47, N° 8, p.598, 1991.
- [20] Standard Method of Evaluating degree of Blistering of Paints D714. Annual Book of ASTM Standards 1991
- [21] Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water immersion D870. Annual Book of ASTM Standards 1991
- [22] Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test D3359. Annual Book of ASTM Standards 1991.
- [23] Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Tester D 4541. Annual Book of ASTM Standards 1991.