



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ENSAYOS ELECTROQUIMICOS COMO ALTERNATIVA A LA EVALUACION DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS CON CAMARA DE NIEBLA SALINA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERA QUIMICA PRESENTA

CLAUDIA ALCANTARA SERRANO



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

265281

1998



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

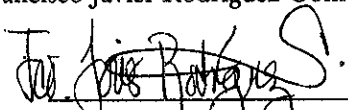
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado Asignado:

Presidente Prof. Saloma Terrazas Miguel  
Vocal Prof. Carranco Pérez Ana Isabel  
Secretario Prof. Rodríguez Gómez Francisco Javier  
1º. Suplente Prof. Rodríguez Rivera Carlos  
2º Suplente Prof. González Sánchez Jorge Antonio

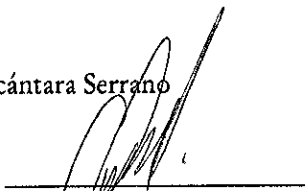
Sitio dónde se desarrolló el tema: Edificio "D" de la Facultad de Química.  
Ciudad Universitaria

Asesor del tema: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



Firma Asesor

Sustentante: Claudia Alcántara Serrano



Firma Sustentante

**A los que me dieron la gracia de creer que el mundo estaba  
formado de 5 partes y que estando juntas nada pasaría.**

## **DEDICATORIAS**

**Para mis padres: Ricardo Alcántara e Irma Serrano por darme su vida para que sea feliz y por quienes he logrado todo lo que soy.**

**A mis hermanos: Ricardo y Jesús Alberto, por sus risas, su apoyo y por estar conmigo siempre.**

**A mis bebes: Riqui, Barbi y Osvaldo, que me ayudan a descubrir cada dia algo mas hermoso.**

**Para Jorge: Por enseñarme que los anhelos mas grandes se realizan con solo desearlos.**

**A mis amigos: Gerardo, Hugo, Diana, Aida y Pablo...  
...y toodos los que me faltaron**

**Especialmente a mi amigo Francisco Javier: por sobre llevar este gran Karma**

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México “máxima casa de estudios” por que soy parte de ella.

Al Dr. Francisco por la ayuda al dirigir este trabajo.

A los profesores Miguel Saloma y Ana I. Carranco por las atenciones prestadas para llevar a cabo esta tesis.

A Carlos Rodriguez por el apoyo en el trabajo de laboratorio.

Al grupo de corrosión del edificio “D” de la Facultad de Química.

# ÍNDICE

	Página
INDICE	i
RESUMEN	ii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
CAPITULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	40
CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFÍA	64

## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de ensayos de Impedancia Electroquímica realizados a 2 tipos de recubrimientos: epóxicos y alquidáticos; se evaluó su comportamiento usando 5 pigmentos inhibidores de la corrosión. De los 5 pigmentos usados, con el fin de comparar su desempeño, cuatro corresponden a los llamados de “nueva generación”, por su baja toxicidad, el quinto pigmento inhibidor es el cromato de zinc, que es comúnmente usado, pero que posee una alta toxicidad.

El procedimiento experimental, así como las características de las placas usadas se siguieron conforme a la propuesta de norma del Dr. Kendig<sup>[13]</sup>.

Estos resultados pretenden ser la base para poder establecer una comparación con respecto a resultados obtenidos en Cámara de Niebla Salina.



## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de ensayos de Impedancia Electroquímica realizados a 2 tipos de recubrimientos: epóxicos y alquidáticos; se evaluó su comportamiento usando 5 pigmentos inhibidores de la corrosión. De los 5 pigmentos usados, con el fin de comparar su desempeño, cuatro corresponden a los llamados de “nueva generación”, por su baja toxicidad, el quinto pigmento inhibidor es el cromato de zinc, que es comúnmente usado, pero que posee una alta toxicidad.

El procedimiento experimental, así como las características de las placas usadas se siguieron conforme a la propuesta de norma del Dr. Kendig<sup>[15]</sup>.

Estos resultados pretenden ser la base para poder establecer una comparación con respecto a resultados obtenidos en Cámara de Niebla Salina.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente la industria de los recubrimientos está en gran crecimiento. Esto debido a que los recubrimientos satisfacen una gama muy amplia de necesidades para cualquier tipo de población.

Los recubrimientos tienen diversas formas de presentación de acuerdo al uso para el que se requieren, en el ámbito urbano o industrial. Si bien pueden ser usados con finalidad estética, uno de sus principales usos es en protección de superficies.

A nivel industrial los recubrimientos son indispensables ya que son una poderosa herramienta para proteger instalaciones y equipos. Dicha protección consiste entre otras en alargar el tiempo de vida de los equipos o el tiempo antes de darles mantenimiento, y eso repercute en la calidad del proceso y en los costos de operación, de mantenimiento, etc.

Uno de los grandes problemas de la industria es que sus equipos están expuestos a la atmósfera, pero el problema es aún mayor al observar que las condiciones atmosféricas están en función del lugar de trabajo. La atmósfera produce degradación en los equipos y esta degradación se presenta en forma de corrosión. Cuando a un equipo o instalación se le da una protección preventiva adecuada los daños son menores y una forma de proveer esta protección es por medio del uso de recubrimientos anticorrosivos.

La aplicación de recubrimientos no sólo consiste en pintar la superficie, sino que requiere de todo un proceso para seleccionar el recubrimiento o recubrimientos que podrán satisfacer nuestras necesidades. Algunas variables importantes de este proceso de selección son por ejemplo: el material a proteger, la preparación de la superficie, el espesor de la película, la atmósfera de trabajo, etc.

En la composición de un recubrimiento anticorrosivo está presente de forma importante un componente que es el pigmento inhibidor, este pigmento es de vital importancia, ya que si el inhibidor es el adecuado proporcionará muchas ventajas.

Conforme se han desarrollado nuevos materiales, la industria de los pigmentos ha tenido que ir desarrollando nuevos pigmentos para cumplir también con las regulaciones de tipo ambiental, en lo que concierne a los residuos y la toxicidad de estos materiales; las nuevas generaciones de recubrimientos se han desarrollado con el principio básico de reemplazar los pigmentos de cromatos y fosfatos por fosfosilicatos, metaboratos y otras

especies de tipo orgánico, que son los que actualmente se conocen como “Recubrimientos Ecológicos” o “recubrimientos amigables con el medio ambiente”.

El objetivo que se pretenden lograr con la implementación de estos nuevos materiales es proveer de mayor protección al material, que sean de menor precio, y sobre todo que se logre abatir en gran medida los problemas de materiales o residuos tóxicos ocasionados por el uso de recubrimientos con pigmentos basado principalmente en cromatos.

Considerando todos estos aspectos y con el fin de proporcionar mejores materiales que solucionen algunos de estos problemas y satisfagan las necesidades demandantes de cualquier población, se decidió evaluar el desempeño de dos tipos de recubrimientos. Se analizaron recubrimientos epóxicos y alquidáticos con el fin de evaluar su comportamiento para condiciones específicas de trabajo, estas condiciones han sido propuestas por Kendig et. al.<sup>[13]</sup>; una de las características importantes es que las placas de trabajo poseen espesores de película muy delgados y se trabaja por 24 horas continuas bajo inmersión de solución salina.

Se probaron 5 pigmentos inhibidores, comprobando las suposiciones de que los recubrimientos no tóxicos tienen igual o mejor desempeño que los producidos a base de cromatos y plomo. De los resultados obtenidos tanto para los recubrimientos epóxicos como para los alquidáticos, los recubrimientos con pigmentos de cromato de zinc no fueron mejores en ningún caso.

Se utilizó la técnica de impedancia de espectroscopía electroquímica (EIS)<sup>[19,20]</sup> que provee una herramienta poderosa para llevar a cabo el análisis de la degradación de los recubrimientos.

Los resultados arrojados de este tipo de materiales fueron satisfactorios en algunos casos, ya que dichos resultados muestran comportamientos estándares y definidos para los recubrimientos epóxicos, los cuales muestran resistencias muy altas a la degradación y los recubrimientos alquidáticos que presentan gráficos muy claros de los cuales se pueden hacer comparaciones con otras investigaciones realizadas acerca de este tema<sup>[13]</sup>.

Es importante destacar que los resultados, en la mayoría de los casos, fueron los esperados para el tipo de materiales con los que se trabajó.

## OBJETIVOS

1. Evaluar el desempeño de recubrimientos epóxicos y alquidáticos, sometidos a condiciones específicas de trabajo, con el fin de determinar un buen sistema de protección a base de uno o varios tipos de recubrimientos.
2. El objetivo principal del presente trabajo es la utilización de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) como una alternativa para Cámara de Niebla Salina, para evaluar el comportamiento de dos tipos de recubrimientos, cada uno de los cuales se probó con 5 diferentes pigmentos inhibidores aplicados sobre placas de acero al carbón.
3. A partir de los resultados obtenidos determinar cuál es el mejor pigmento inhibidor de acuerdo a su comportamiento

## CAPÍTULO 1

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 1. GENERALIDADES SOBRE RECUBRIMIENTOS

Desde la antigüedad diversas civilizaciones han utilizado pinturas con la función de proteger y embellecer materiales que deseaban conservar. De esta forma los griegos, fenicios y egipcios usaron recubrimientos en cerámica y para teñir, pero también desde entonces los recubrimientos tenían ya la función de proteger contra la corrosión, sin embargo su función primordial era la del arte.

Con el tiempo y de acuerdo a su uso, la industria de los recubrimientos los ha diferenciado en tres clases dependiendo de la función que van a realizar clasificándolos de la siguiente forma:

Clasificación	Función	Características
Pinturas	Estética	Espesor: 50 $\mu\text{m}$
Recubrimientos	Protección anticorrosiva	Espesor: 50-1000 $\mu\text{m}$
Revestimientos	Protección anticorrosiva en ambientes muy agresivos y erosivos	Espesor: >1000 $\mu\text{m}$ .

Cuadro 1.1. Clasificación de recubrimientos

Los componentes principales de un recubrimiento son:

1. Vehículo (fase continua): solución compuesta de resina y solvente.

- \* No volátil: resinas, aceites y plastificantes
- \* Volátiles: solventes y diluyentes

2. Pigmento (fase discontinua): material sólido finamente pulverizado generalmente de origen inorgánico.

- \* Inhibidores: protección y decoración

3 Funcionales: extensivos y especiales

- \* Aditivos: Su función principal es como dispersantes, humectantes y emulsificantes

En la industria de pinturas existe la tendencia a sustituir la palabra pintura por acabado o recubrimiento. Por tanto una pintura es un recubrimiento protector fácil de aplicar que puede ser de diferentes tipos dependiendo del vehículo o del formador de película orgánico o del motivo de aplicación de pintura.

Un recubrimiento es un material que por sus características ofrecerá una protección continua contra ambientes industriales, marinos, o de trabajo, a pesar de la abrasión y desperfectos que pueda tener el recubrimiento [10].

Las pinturas pueden ser en polvo, sólo contener aceites y el pigmento, o ser una pintura con solventes o pintura de agua.

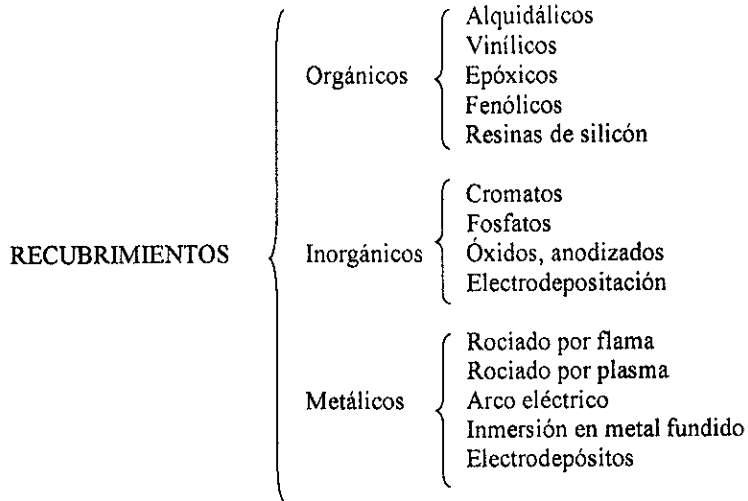
El fundamento de los recubrimientos anticorrosivos estriba en aislar un metal del medio agresivo interponiendo algún tipo de barrera entre ambos.

## **1.1 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS**

### **CLASIFICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS**

Esta clasificación varía de acuerdo a la función que van a realizar él o los diferentes recubrimientos que se utilicen en la superficie a tratar.

## A. Por su composición



## 1. Recubrimientos orgánicos:

Son aquellos que en general pueden aplicarse en forma líquida sobre una superficie y después secarse para dar como resultado una capa sólida continua. El secado involucra reacciones químicas o simplemente una evaporación del solvente. Algunos ejemplos son: pinturas, lacas, esmaltes y barnices.

\*naturales: se encuentran en forma natural

\*sintéticos: reacción química necesaria

## 2. Recubrimientos inorgánicos:

Son aquellos producidos por medio de tratamientos químicos y anódicos, los cuales incluyen cromatos, fosfatos, óxidos o recubrimientos anodizados. Los recubrimientos químicos pueden ser formados sobre superficies de hierro, acero, aluminio, magnesio, cadmio, zinc y otros metales y aleaciones

\*Ricos en Zinc. Se utilizan en ambientes marinos.

\*Cerámicos

\* Vidriados

\*De conversión (fosfatizados, cromatizados)

### 3 Recubrimientos metálicos:

El propósito de este tipo de recubrimientos es el de alterar las características de la superficie de manera que resistan principalmente.

Ambientes corrosivos

Abrasión por rozamiento

Proveer lubricación

\*sacrificio: zinc, cadmio, aluminio (con relación al acero)

\*protección: cobre, estaño, cromo, níquel, plata y oro (en relación con el ambiente)

Un recubrimiento es también una pintura [10], la cual se ha llegado a definir desde el punto de vista anticorrosivo como un material que conjuga propiedades de barrera ambiental, inhibición química y resistencia eléctrica [7]. Cuando se habla acerca de la barrera ambiental, su capacidad de protección depende en gran medida del tamaño de la unidad monómera del polímero, así como también del tamaño de la partícula que quiere pasar. En el caso de la inhibición química, consiste en reducir la velocidad de corrosión que se presenta en la intercara metal /superficie. Para tal efecto se emplean pigmentos tales como: plomo, cromatos, boratos, fosfatos, molibdatos y otros. El último es la resistencia eléctrica que se opone al flujo de electrones.

### B Por su resina

Sólo se considera la parte correspondiente a recubrimientos orgánicos debido a que este trabajo está enfocado a las mismas

1. Naturales. aceites, alquitrán de hulla y asfálticos
2. Sintéticos: Vinílicos, epóxicos, alquidálicos, poliuretanos, fenólicos, hule clorado, aminas, amidas, acrílicos, poliésteres, polietilenos, silicón



## SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS

En la protección por recubrimientos orgánicos se emplea una serie de recubrimientos que forman el esquema de pintura, el cual puede estar constituido como máximo por tres componentes diferentes: primario, enlace y acabado. Estos deben estar relacionados unos con otros de modo que el sistema completo se comporte como un simple elemento.

### PRIMARIO:

Capa o capas de bajo espesor adheridas directamente al sustrato metálico, en su fórmula contiene pigmentos inhibidores y tiene las siguientes características:

1. Inhibidor de corrosión
2. Buena adherencia del sustrato metálico con la capa intermedia
3. Resistencia química a la corrosión
4. Buena distensión (flexibilidad)
5. Gran poder de humectación

De estas características, las dos mas importantes para que un recubrimiento funcione adecuadamente dentro del recubrimiento protector son el control de la corrosión y el aseguramiento de una buena adherencia entre la pintura intermedia y el sustrato que se desea proteger.

En la formulación del primario entra en juego el componente de inhibición de corrosión que posee determinados pigmentos adicionados a la resina, y la existencia de grupos polares en el vehículo que aseguren un equilibrio entre las propiedades de adherencia y permeabilidad del polímero.

## 1.2 CARACTERÍSTICAS DE RECUBRIMIENTOS

### 1.2.1 RECUBRIMIENTOS ALQUIDÁLICOS

Las resinas alquidálicas son fundamentalmente poliésteres de alcoholes polihidroxicos y de ácidos policarboxílicos, combinados con los ácidos de diversos aceites secantes, semisecantes y no secantes en diferentes proporciones, de acuerdo al producto deseado

Son recubrimientos económicos que presentan secado rápido, dureza, buena retención del brillo y buena resistencia al agua. Este tipo de recubrimientos tolera un cierto grado de impurezas, por lo cual con frecuencia es suficiente con una limpieza manual

No es recomendable para condiciones de inmersión continua: su resistencia química es regular y es mala en condiciones alcalinas.

No se recomienda su aplicación sobre concreto, galvanizado o inorgánico de Zinc, ni para exposiciones de temperaturas mayores a 60°C.

### 1.2.2 RECUBRIMIENTOS EPÓXICOS

Los ligantes de las pinturas epóxicas se fabrican a partir del bisfenol A y de la epiclohidrina en distintas proporciones, según las propiedades esperadas del producto acabado.

Presentan buena tenacidad y resistencia a la abrasión, flexibilidad, humedad y ataque químico en ambientes corrosivos, pero con bajo poder de disolución y bajo contenido de sólidos a la viscosidad de aplicación.

Presenta excepcional resistencia a medios alcalinos, alto grado de impermeabilidad y buena resistencia a los medios ácidos, soporta salpicaduras, escurrimientos e inmersiones continuas en agua dulce, salada y vapor de agua.

Su principal limitación es la formación de un caleo superficial sin menoscabo a sus propiedades de película, así como su alto costo relativo y tiende a fragilizarse.

### 1.3 INHIBIDORES

Definición: Sustancia que adicionada en bajas proporciones disminuye la velocidad de corrosión<sub>[18]</sub>.

#### 1.3.1 PIGMENTOS INHIBIDORES

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

Pigmentos de protección catódica:

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

#### 1.3.2 REQUERIMIENTOS PARA UN INHIBIDOR IDEAL DE USO EN RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

Todo sistema de recubrimiento exterior diseñado para protección anticorrosiva requiere de uno o más inhibidores como uno de sus principales constituyentes. En algunos casos el inhibidor está presente sólo en la primera capa, y en algunos otros casos el inhibidor está presente en la capa superficial del sistema de recubrimiento.

Todos los recubrimientos orgánicos son permeables al agua, iones y oxígeno; ellos difieren sólo en el grado de permeabilidad cuando el recubrimiento es aplicado y cuando se encuentra en servicio.

La función de un inhibidor es para reducir a una velocidad de corrosión despreciable la reacción que ocurre cuando el constituyente está presente en la interfase recubrimiento/sustrato.

A continuación se dan las principales características que debe tener un inhibidor ideal para uso en recubrimientos orgánicos, bajo las suposiciones que el agua está en fase acuosa (por ejemplo, agregados de más de 25 moléculas de agua), que puede formarse una interfase sustrato/recubrimiento cuando el sistema está expuesto a relativa alta humedad o a soluciones acuosas. La formación de esta fase acuosa en la interfase es reversible. A veces el sistema es expuesto a condiciones secas, el agua sale del recubrimiento y las uniones polímero/metal se restablecen. La evidencia para esta suposición es cualitativa y se basa en la observación de que en muchos sistemas la adherencia recubrimiento/metal falla a un valor muy bajo cuando el sistema es expuesto a agua caliente<sub>(18)</sub>.

- \* El inhibidor debe ser efectivo a pH's en el intervalo de 4 a 10 e idealmente en el rango de 2 a 12
- \* El inhibidor deberá reaccionar con la superficie del metal de tal manera que se forme un producto con mucha menor solubilidad que la que posee el inhibidor sin reaccionar.
- \* El inhibidor de la corrosión debería tener una solubilidad baja pero suficiente.
- \* El inhibidor de la corrosión debería formar una película en la interfase sustrato/recubrimiento tal que no reduzca la adhesión.
- \* Debe ser efectivo tanto como inhibidor anódico como catódico.

El inhibidor de la corrosión debiera inhibir las dos reacciones catódicas más importantes, la del oxígeno:  $\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$  y la del hidrógeno:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ . La reacción predominante que se presenta en la superficie del sustrato cuando el oxígeno está presente es aquella que involucra al agua y al oxígeno.

#### 1.4 ENSAYOS NATURALES

Con la finalidad de comprobar la eficiencia de un recubrimiento se llevan a cabo diversos tipos de pruebas que verifiquen el desempeño de dichos materiales.

En el caso de los recubrimientos se acostumbra hacer ensayos con el material exponiéndolo directamente a medios en los que se desea usar el material. Con las muestras que se ensayan se llevan a cabo los procedimientos de aplicación, limpieza de superficie y de preparación en general sobre la superficie en la que se piensa usar. Las muestras se prueban por periodos de tiempo definidos, al término de los cuales, se les verifica su desempeño.

De esta forma los recubrimientos son expuestos por periodos prolongados y continuos a ambientes marinos, de alta humedad, secos, etc., en los cuales se pretende hacer una aplicación de estos recubrimientos.

## 1.5 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Las técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de los fenómenos de corrosión permiten analizar las múltiples etapas y procesos involucrados en las reacciones que se presentan en la interfase metal-electrólito. Las reacciones de corrosión en ambientes acuosos se consideran de naturaleza electroquímica debido a que involucran una etapa de transferencia de carga a través de la interfase metal-electrólito. Las mediciones electroquímicas realizadas sobre el sistema de interés proporcionan información acerca de:

- a) La velocidad de corrosión general y la posibilidad de identificar fenómenos de corrosión localizada así como formas de ataque que involucren diferentes etapas, mismas que en un momento dado pueden ser identificadas y separadas para su estudio.
- b) La posibilidad de identificar y estudiar mecanismos de reacción en un proceso de electrodo como puede ser la presencia de elementos de aleación en el acero que mejoran su resistencia al daño por hidrógeno.

La transferencia de carga a través de una interfase metal-electrolito se presenta después que se ha dado una sucesión de fenómenos elementales más o menos acoplados:

- \* Transporte de especies reactivas en el seno de la solución, asociadas frecuentemente con reacciones químicas en la fase acuosa.
- \* Adsorción de las especies reactivas en el electrodo (metal).
- \* Reacciones químicas y electroquímicas en la interfase.
- \* Procesos de desorción y transporte de especies desde la interfase al seno del electrolito.

La adsorción y las reacciones químicas y electroquímicas tienen lugar en la superficie del electrodo, pero la transferencia de masa es un fenómeno de fase homogénea que debe analizarse con mucho cuidado. El propósito del que estudia electroquímica es el de ser capaz de estudiar cada fenómeno elemental que participa en las reacciones de electrodo de manera aislada. Por lo tanto, se deben utilizar técnicas capaces de extraer datos que permitan que los diversos fenómenos involucrados sean separados para su estudio.

### **1.5.1 MÉTODO DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL.**

Esta técnica usa datos obtenidos a partir de mediciones de polarización anódica y catódica. Los datos de la polarización catódica son preferidos, debido a que estos son fáciles de medir experimentalmente .

Previo a la aplicación del sobrepotencial catódico y luego anódico, el voltámetro indica el potencial de corrosión de un metal en la solución con respecto al electrodo de referencia. Si el logaritmo (base 10) de la corriente se grafica en función del sobrepotencial aplicado, se obtiene un gráfico similar al mostrado en la figura 1.5.1

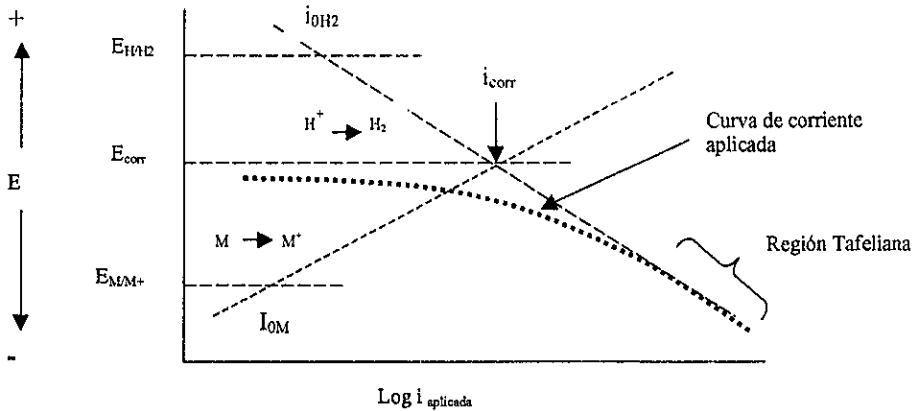


Figura 1.5.1 Curva de polarización de un metal que se corroe mostrando la extrapolación de Tafel.

La curva de polarización obtenida está indicada por los puntos unidos por una línea, la parte de la curva que se encuentra por arriba del potencial de corrosión se llama rama anódica, mientras que la parte de la curva que se encuentra por debajo, se le llama rama catódica de la curva de polarización. Como se puede observar en la figura 1.5.1, la rama catódica de la curva es no lineal a bajos sobrepotenciales, pero para sobrepotenciales aplicados mayores, ésta se torna lineal en una gráfica semilogarítmica. La corriente eléctrica provocada en el sistema durante la polarización catódica es igual a la diferencia entre la corriente correspondiente al proceso de reducción y la correspondiente al proceso de oxidación o disolución del metal en el medio de prueba. Con ayuda de la ecuación:  $i_{(catódica)} = i_{red} - i_{oxid}$  y la figura 1.5.1, se aprecia que a sobrepotenciales catódicos relativamente grandes, la corriente obtenida se va aproximando a una corriente catódica total real, puesto que el otro proceso (el anódico), se torna despreciable, el caso inverso se presenta cuando se aplican sobrepotenciales anódicos grandes sobre el sistema; esto es lo que se conoce como aproximación de alto campo.

En la práctica, una curva de polarización presenta el comportamiento lineal en un gráfico semilogarítmico aproximadamente a 120 mV más negativos o menos positivos que el potencial de corrosión. Esta región de linealidad es referida como la Región de Tafel. Como puede verse, a sobrepotenciales catódicos relativamente altos, la densidad de corriente obtenida y la correspondiente a la de evolución de hidrógeno tienden a ser prácticamente la misma. Para determinar la velocidad de corrosión a partir de las mediciones de polarización, la región de Tafel se extrapola al potencial de corrosión.

Bajo condiciones ideales, la exactitud del método de extrapolación de Tafel es igual o mayor que la de los métodos gravimétricos. Con esta técnica es posible medir velocidades de corrosión extremadamente bajas y puede ser usado para hacer seguimiento continuo de la velocidad de corrosión de un sistema.

Aunque la técnica se realiza rápidamente y con gran exactitud, existen numerosas restricciones que deben considerarse con la intención de que este método pueda ser utilizado satisfactoriamente. Para asegurar una exactitud razonable, la región de Tafel debe extenderse por lo menos una década en la gráfica semilogarítmica. En muchos sistemas esto no puede lograrse debido a interferencias por efectos de polarización por concentración, fenómenos de transporte de masa, y otros efectos externos. Además, el método puede ser aplicado sólo a sistemas que presentan un solo proceso de reducción, puesto que la región de Tafel se distorsiona si más de un proceso de reducción está presente<sup>(21,10)</sup>.

## 1.5.2 LA ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

### Introducción

El método de impedancia faradaica se basa en la impedancia que presenta la reacción electroquímica a la señal de corriente alterna impuesta. La impedancia del sistema electroquímico está constituido por la resistencia de la disolución en serie con la impedancia del electrodo, y esta última está formada por la capacidad de la doble capa eléctrica en paralelo con la impedancia que presenta la reacción del electrodo, conocida como impedancia faradaica. Para analizar los datos de impedancia se suele representar el



componente real (resistencia) en función del componente imaginario (capacidad) en el plano complejo, para los distintos valores de frecuencia

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica ha sido ampliamente aplicada a sistemas que se corroen, en un esfuerzo por determinar el mecanismo del proceso de corrosión para un sistema dado, especialmente la naturaleza de la etapa controlante de la rapidez del proceso, así como de medir la velocidad de corrosión considerando a esta como un proceso de ataque general o localizado. Las ventajas de la técnica son principalmente la precisión con la cual una pequeña perturbación de onda senoidal puede ser medida en un ambiente por sí mismo "ruidoso eléctricamente", la celda electroquímica. Además, el tipo de señal aplicada al sistema bajo estudio, es de una magnitud tal que no perturba demasiado al sistema de su condición de estado estacionario.

El fundamento general de la técnica de EIS (de su nombre en inglés), es el de aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o corriente conocido) al sistema electroquímico estudiado y observar la respuesta (voltaje o corriente resultante). Virtualmente siempre se asume que las propiedades del sistema electrodo-electrolito son invariantes respecto al tiempo, y esto es precisamente uno de los propósitos básicos de la espectroscopia de impedancia para determinar sus propiedades e interrelaciones, así como la dependencia que el sistema bajo estudio guarda con las variables controlantes como son la temperatura, el pH, la concentración de oxígeno, presión hidrostática aplicada y el voltaje o corriente estáticos aplicados.

Una multitud de procesos microscópicos fundamentales toman lugar en todo el sistema electroquímico cuando éste es estimulado y, de acuerdo a esto se provoca una respuesta eléctrica global. De los diferentes tipos de estímulos eléctricos usados en los estudios de impedancia, el más común y que es utilizado en este trabajo consiste en medir la impedancia directamente en el dominio de la frecuencia por la aplicación de un voltaje a una frecuencia sobre la interfase, y medir el cambio de ángulo de fase y la amplitud, o las partes real e imaginaria de la corriente resultante a esta frecuencia.

Cualquier propiedad intrínseca que afecte la conductividad de un sistema electrodo/electrólito y su correspondiente interacción con el medio que lo rodea, o un estímulo externo puede ser estudiado utilizando EIS. Los parámetros derivados a partir del espectro de impedancia caen generalmente en dos categorías:

- a) Aquellos asociados sólo al material mismo, tales como la conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentraciones de equilibrio de especies cargadas.
- b) Aquellos concernientes a la interfase electrodo-electrólito, tales como la adsorción, constantes de rapidez de reacción, capacitancia en la región de interfase, y coeficientes de difusión de especies reaccionantes así como de especies neutras en el electrolito mismo.

### RESPUESTA A UNA PEQUEÑA SEÑAL DE ESTÍMULO EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA.

Una señal monocromática:

$$V(t) = V_m \text{Sen}(\omega t) \quad (1)$$

involucrando la frecuencia única:

$$f = \omega / 2\pi \quad (2)$$

se aplica a una celda electroquímica y se mide la corriente resultante en estado estacionario:

$$i(t) = I_m \text{Sen}(\omega t + \theta) \quad (3)$$

Aquí  $\theta$  es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, la cual se hace cero para comportamiento puramente resistivo. Se puede ahora definir a la Impedancia convencional como:

$$Z(\omega) = V(t) / i(t) \quad (4)$$

su magnitud o módulo es:

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m \quad (5)$$

y su ángulo de fase es:  $\theta(\omega)$ .

La impedancia es un concepto más general que el de resistencia debido a que la primera toma diferencias de ángulo de fase en consideración, y se ha convertido en un concepto fundamental en la teoría electromagnética.

La magnitud y dirección de un vector planar en un sistema ortogonal de ejes puede ser expresado por el vector suma de los componentes a y b, a lo largo de los ejes, esto es, por medio del número complejo:

$$Z = a + bj \tag{6}$$

donde el número imaginario  $j$  es igual a:  $j = \sqrt{-1} = \text{Exp}(j\pi/2)$ , e indica una rotación en sentido inverso a las manecillas del reloj por  $\pi/2$  relativo al eje x. Por lo tanto, la Impedancia  $Z$ , tiene una parte real "a" a lo largo del eje x, y la parte imaginaria "b", a lo largo del eje y. Una Impedancia  $Z(\omega) = Z' + jZ''$ , como toda cantidad vectorial puede ser graficada en el plano de coordenadas polares, como lo muestra la figura 1.5.2.1

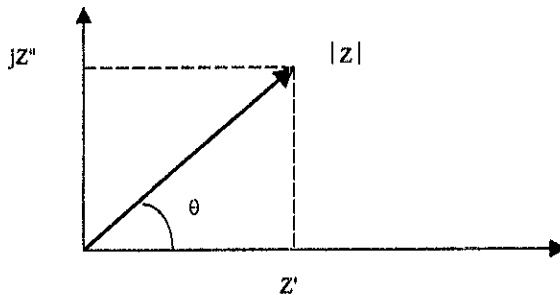


Figura 1.5.2.1 Representación vectorial de la Impedancia.

Aquí los valores de las dos coordenadas rectangulares son:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \text{Cos } \theta \tag{7}$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \text{Sen } \theta \tag{8}$$

con ángulo de fase:  $\theta = \text{Tan}^{-1}(Z'' / Z')$  (9)

y el módulo de la Impedancia será:  $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$  (10)

Lo anterior define el diagrama de Argand o plano complejo, ampliamente utilizado en análisis matemático y en ingeniería eléctrica.

Se puede notar que las variaciones con el tiempo, que originalmente se presentaron para el voltaje aplicado y para la corriente resultante han desaparecido, y la Impedancia es invariante con el tiempo. Ya se ha mencionado que la Impedancia tiene un componente real y uno imaginario, esto se debe a que la Impedancia cuantifica las contribuciones de los diversos elementos resistivos involucrados, esto es:

a) La reactancia Capacitiva..... $X_C = 1 / j\omega C$

b) La reactancia Inductiva..... $X_L = j\omega L$

c) Resistencia..... $R$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular, ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  en hertz),  $R$  es la resistencia,  $C$  es la capacitancia y  $L$  es la Inductancia, siendo así, cualquier término involucrado en la Impedancia es una función de la frecuencia angular. Por lo tanto, la magnitud y ángulo de fase del vector Impedancia representando la respuesta de un circuito que contiene elementos resistivos varía conforme varía la frecuencia angular  $\omega$ .

Una vez que la experimentación con Impedancia está completada, los datos en bruto obtenidos a cada frecuencia medida consiste de los siguientes componentes:

\*El componente real de voltaje ( $E'$ ).

\*El componente imaginario de voltaje ( $E''$ ).

\*El componente real de la corriente ( $I'$ )

\*El componente imaginario de la corriente ( $I''$ ).

A partir de éstos se puede calcular el cambio de ángulo de fase ( $\theta$ ) y la magnitud de la Impedancia total ( $Z$ ) para cada frecuencia aplicada, así como muchas otras funciones de Impedancia.

Así mismo se pueden utilizar una variedad de formatos para representar gráficamente estos datos. Cada formato ofrece ventajas específicas que permiten revelar ciertas características de un sistema químico dado, esto es, que se tiene la posibilidad de descubrir el comportamiento verdadero de un sistema químico real analizando los diversos formatos de presentación de resultados de las mediciones de Impedancia.

### Diagrama de Nyquist.

La figura 1.5.2.2 muestra un formato muy común para evaluar los datos de Impedancia electroquímica, el “Diagrama de Nyquist”. Este formato es conocido también como diagrama de Impedancia en plano complejo. En este caso se grafica el componente imaginario de la Impedancia ( $Z''$ ) contra el componente real de la Impedancia ( $Z'$ ) para cada frecuencia a la que se aplicó la señal senoidal de voltaje. La figura 1.5.2.2 ilustra la respuesta de Impedancia esperada de un proceso de corrosión simple<sub>(5)</sub>.

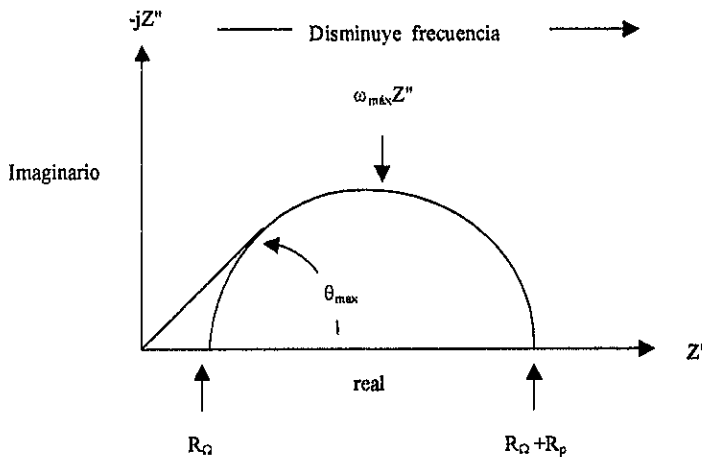
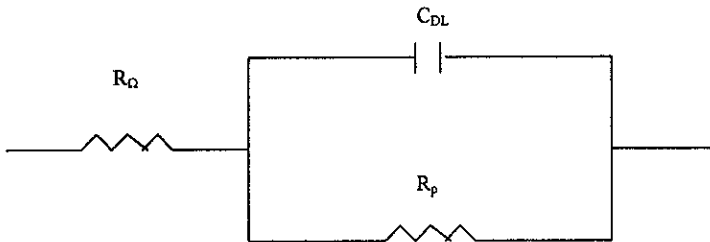


Figura 1.5.2.2 Diagrama de Nyquist para un sistema electroquímico simple.

Del diagrama se observa que a altas frecuencias, la Impedancia del sistema es casi enteramente causada por una resistencia ohmica,  $R_\Omega$ , la cual se asocia comúnmente a la resistencia del electrólito y productos de corrosión presentes en la superficie del metal que se estudia. La frecuencia angular alcanza su límite superior en el extremo izquierdo del semicírculo en donde éste toca al eje real. En el límite de bajas frecuencias, extremo derecho del semicírculo, la Impedancia se aproxima nuevamente a una resistencia ohmica, pero ahora el valor es  $(R_p + R_\Omega)$

Un circuito eléctrico equivalente que puede utilizarse para modelar una interfase electrodo/electrolito simple se muestra en la figura 1.5.2.3, en esta representación “eléctrica” de la interfase electrodo - electrolito,  $R_p$  representa la resistencia de polarización y  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa.



**Figura 1.5.2.3** Circuito eléctrico equivalente para un sistema electroquímico simple.

Las principales ventajas de los diagramas de Nyquist son primeramente que este formato hace fácil ver los efectos de la resistencia ohmica del sistema influenciada fuertemente por el diseño de la celda electroquímica. Otra ventaja de este diagrama es que enfatiza el efecto de los diversos “elementos eléctricos” que componen el circuito y así relacionarlos con las características propias del sistema electroquímica bajo estudio. La desventaja del diagrama de Nyquist es que la variable importante “frecuencia” no aparece explícitamente.

### El Diagrama de Bode.

La figura 1.5.2.4 muestra el diagrama de Bode obtenido a partir de los mismos datos graficados en el diagrama de Nyquist de la figura 1.5.2.1, y por lo tanto representa información modelable con el circuito eléctrico equivalente mostrado en la figura 1.5.2.3 El diagrama de Bode permite examinar el módulo de la Impedancia,  $|Z|$ , como se calcula con la ecuación (10), así como el cambio de ángulo de fase,  $\theta$ , en función de la frecuencia

El diagrama de Bode tiene algunas ventajas distintas a las que presenta el Nyquist. Dado que la frecuencia aparece como uno de los ejes, es fácil analizar a partir del diagrama cómo es que la Impedancia depende de la frecuencia. Este diagrama utiliza el logaritmo base 10 de la frecuencia para proporcionar un amplio intervalo de frecuencias que se puedan graficar en una sola representación.

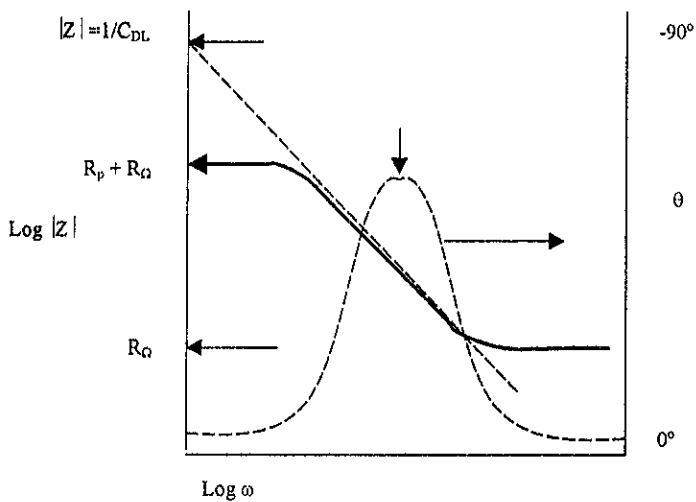


Figura 1.5.2.4 Diagrama de Bode para un sistema electroquímico simple.

El diagrama de Bode también muestra la magnitud de la norma de la Impedancia en un eje  $\log |Z|$ , tal que se puede fácilmente graficar un amplio intervalo de valores de Impedancia. Esto puede ser una ventaja cuando la Impedancia depende fuertemente de la frecuencia, como es el caso con un capacitor.

La curva de  $\log |Z|$  vs  $\log \omega$  puede proporcionar los valores de  $R_p$  y  $R_\Omega$ . A altas frecuencias el diagrama de Bode la figura 1.5.2.4 muestra que las resistencias ohmicas dominan la Impedancia y el  $\log(R_\Omega)$  puede ser leído a partir de la meseta horizontal a altas frecuencias

A bajas frecuencias la resistencia de polarización también contribuye, y  $\log(R_p + R_\Omega)$  puede ser leída a partir de la meseta horizontal a bajas frecuencias. A frecuencias intermedias, la curva debería mostrar una línea recta con pendiente (-1). Extrapolando esta línea al eje de  $\log |Z|$  para  $\omega = 1$  ( $\log \omega = 0$ ,  $f = 0.16$  Hz) se obtiene el valor de  $C_{dl}$  a partir de la relación:

$$|Z| = 1/C_{dl}.$$

## 1.6 ENSAYOS ACELERADOS

Existen diferentes técnicas para determinar la degradación de un recubrimiento, algunos de los más usados en la práctica son por ejemplo: cámara de niebla salina y algunas variantes de ella y el ensayo PROHESION, por mencionar algunos de los más importantes.

### 1.6.1 CÁMARA DE NIEBLA SALINA (CNS)

El ensayo más utilizado por la industria para evaluar la degradación de un material desde hace mucho tiempo es el ensayo de cámara de niebla salina

Conforme ha evolucionado la tecnología, las técnicas comúnmente usadas se han ido desarrollando para cumplir con los requerimientos de la sociedad, por ello, en el ensayo de cámara de niebla salina se han incluido variantes en su desarrollo con el fin de llevar a cabo pruebas más agresivas, que en un determinado caso simulen una atmósfera más real a la que puede obtenerse con las condiciones normales de ensayo.

Las condiciones normales para llevar a cabo este ensayo están contenidas en la norma ASTM B117<sub>(23)</sub> que se refiere a la resistencia de recubrimientos en CNS.

### USOS

Este ensayo se utiliza primordialmente en dos modalidades:

- \* En la primera se introduce el metal en la cámara de niebla salina y éste permanece en exposición dentro de la cámara hasta que por medio de evaluación visual se comprueba



que el recubrimiento falla. En ese momento se contabilizan las horas de exposición y se reportan. Este tipo de procedimiento se conoce como "ensayo a la falla", y es el menos utilizado.

- \* En la segunda variante se fija un periodo de exposición en horas. Se sigue el procedimiento normal para este ensayo, al término del tiempo establecido se retira la muestra y se evalúa para determinar las condiciones en las que se encuentra el recubrimiento. Este tipo de ensayo se conoce como "pasa o no-pasa", y es el de uso más común en la práctica.

La evaluación de las probetas después del tiempo de exposición se realiza siguiendo un procedimiento de acuerdo al fin para el que se desea emplear el material. Por ejemplo para recubrimientos estéticos, al término del ensayo se le realizan pruebas para evaluar brillantez, color y caleo, por mencionar algunas. Para un recubrimiento anticorrosivo, se busca determinar agrietamiento, delaminación, etcétera. Y en general para cualquier tipo de recubrimientos se buscará fallas de ampollamiento y oxidación, estas fallas son intolerables en cualquier caso y su regulación está referida en las normas D 714<sub>[23]</sub> y D610<sub>[24]</sub> respectivamente.

## DESARROLLO DEL ENSAYO

El aparato requerido para el ensayo de la Cámara de Niebla Salina consiste de un gabinete, un contenedor de solución salina, un suministro de aire comprimido, una o más boquillas de atomización, soportes para las probetas, sistema de calentamiento del gabinete y un sistema de control. En estos gabinetes se evita el goteo desde el techo sobre las probetas ensayadas.

En el mercado estos aparatos se encuentran en diferentes tamaños de acuerdo al tipo de probetas que se deseen evaluar.

En ocasiones las probetas pintadas que se van a exponer en la Cámara de Niebla Salina se les realiza una incisión de manera que quede expuesto el metal base. Las condiciones de la inmersión se describen en la norma ASTM 1654<sub>[23]</sub>.

Se recomienda recubrir los bordes (orillas y esquinas) de la probeta, usualmente utilizando cera, con el fin de que estas partes descubiertas de la probeta no afecten el ensayo

Se colocan las probetas en la cámara evitando el contacto entre ellas y evitando que los productos de corrosión y condensados lleguen a escurrir e interfieran con las demás probetas

\* Solución salina

La concentración requerida de la solución es de aproximadamente 5% en peso de NaCl en agua destilada. La solución de NaCl debe estar libre especialmente de Cu y Ni, y debe estar a 35°C y pH entre 6.5 y 7.2 en el momento de la atomización.

\* Aire comprimido

El aire comprimido debe estar libre de aceite y suciedad y mantenerse en un rango de presión de 69 a 172 kN/m<sup>2</sup>.

Para conseguir la limpieza del aire, se recomienda usar trampa de agua o de otros materiales como alumina activada, lana, asbesto, etc.

\* Zona de Exposición.

La zona de exposición dentro del gabinete deberá mantenerse a temperatura constante y aproximadamente igual a 35°C. La atomización deberá ser tal que se colecten de 1 a 2 ml de solución condensada por hora. La concentración del NaCl colectado debe ser de aproximadamente 5% en peso y con el mismo pH que al iniciar el ensayo.

Las boquillas de atomización deberán estar direccionadas de tal forma que la solución no se deposite directamente sobre las probetas.

## APLICACIONES

El ensayo de CNS es el típicamente usado en la industria, ya que predice la resistencia de un material, pero sólo con base en el tiempo de exposición dentro de la cámara.

Una desventaja importante de este ensayo es que no simula condiciones naturales, ya que en realidad ninguna pieza estará expuesta a rocío continuamente, sino que por periodos que varían con base en los factores climatológicos

Por otra parte, cuando se desea extrapolar el tiempo de exposición con los ensayos naturales es difícil encontrar una correlación que haga esto adecuadamente, en la literatura existen artículos que reportan que esta correlación sí existe, pero otros reportan que no existe dicha correlación, de cualquier forma y en caso de que existiera no debe perderse de vista que intervienen muchos más factores que una correlación para poder predecir el tiempo con los ensayos naturales

Cuando se aumenta la concentración de agente agresivo en ocasiones los mecanismos se modifican y si esto ocurre, el ensayo deja de ser representativo del comportamiento que se desea evaluar o probar a condiciones aceleradas.

## DOS DEFECTOS DE CNS.

El ensayo de CNS, a pesar de ser el más comúnmente usado, presenta dos grandes problemas en los resultados que arroja, estos son:

- \* Acepta recubrimientos que en la práctica no tienen buen desempeño, esto quiere decir, que en determinadas condiciones algunos recubrimientos cuyo desempeño no es bueno, se ven favorecidos y el ensayo los evalúa como "de buen desempeño".
- \* Rechaza recubrimientos que en la práctica funcionan bien, este es el caso contrario en el que un buen recubrimiento debido a las condiciones de trabajo o la mala aplicación de éste, es rechazado

Puede afirmarse que un recubrimiento que soporta una determinada cantidad de horas en exposición en CNS, no necesariamente se comportará bien cuando sea expuesto en condiciones reales de trabajo.

Por otra parte, la CNS parece dar resultados aceptables al comparar varios recubrimientos entre sí.

## 1 6.2 OTROS ENSAYOS A PARTIR DE CNS.

### \* CÁMARA DE NIEBLA SALINA ACÉTICA

A partir del ensayo de CNS, y buscando nuevas formas de evaluar todo tipo de materiales, el ensayo original se ha modificado, variando el contenido o características de la niebla, de modo que existen otras variantes de CNS una de ellas es el llamado ensayo de Cámara de Niebla Salina Acética Este ensayo se desarrolla bajo el mismo procedimiento que para el ensayo normal de CNS, usando el mismo equipo y los mismos parámetros de trabajo con excepción de la solución salina. Este ensayo se propone especialmente para la industria militar debido a su especial agresividad y a que las piezas de interés militar estarán sujetas a condiciones muy agresivas

### \* ENSAYO PROHESION

Un ensayo acelerado de mucha aplicación en los últimos años es el ensayo PROHESION el cual consiste en una niebla salina de menor concentración en cloruros que el ensayo tradicional, pero además con una concentración específica de sulfato de amonio ( con el objeto de simular lluvia ácida), así mismo se realizan ciclos de humectación y sacado con la niebla por medio de un suministro de aire por el compresor, esta condición acerca más el ensayo a las condiciones reales de trabajo, en donde la humectación no siempre es al 100%

**\* INTEMPERÓMETRO ("WEATHEROMETRO")**

Otro ensayo acelerado muy utilizado en la industria es el llamado "weatherometro", el cual consiste en una cámara especial donde se tiene un recipiente de agua destilada que se somete a calentamiento mediante resistencia. Las paredes de la cámara están formadas por las placas a ensayar. De esta forma sobre las probetas siempre existe condensación de agua y junto con la condensación se realizan periodos de humectación y secado y exposición a rayos ultravioleta (con lámparas de arco eléctrico o Xenón).

Se simula con este ensayo condiciones de humectación y la acción de la luz solar sobre el recubrimiento.

## CAPÍTULO 2

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### DESCRIPCIÓN

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica provee un estándar de evaluación rápida y cuantitativa de la calidad de un acero pintado con respecto a la resistencia a la corrosión. Pero en realidad esta evaluación no predice exactamente la vida del recubrimiento.

Este ensayo se basa en la aplicación del análisis de impedancia para medir la rapidez de corrosión de dos tipos de recubrimientos sobre placas de acero comercial.

Para realizar este ensayo se utilizaron placas de acero comercial recubiertas de dos tipos de pinturas, se utilizaron recubrimientos epóxicos y alquidálicos, cada uno de los cuales fue probado con 5 tipos diferentes de pigmentos, que se describen en esta misma sección y con los cuales se tratará de definir el mejor de ellos con base en su comportamiento bajo las condiciones de trabajo.

La prueba se desarrolló usando un electrolito de NaCl al 3% en peso. Una muestra de acero al carbón pintada es expuesta al ensayo por 24 hr. El primer espectro de impedancia electroquímica es obtenido 10 minutos después de la inmersión de la muestra en el electrólito y el segundo espectro después de 24±2 horas de exposición.

#### 2.1 CONDICIONES DE EXPERIMENTACIÓN

La mayoría de los experimentos se realizaron a condiciones constantes durante toda la prueba

Las condiciones experimentales se establecieron siguiendo el borrador de la propuesta que hace el Dr. Kendig para una nueva norma de evaluación de velocidad de corrosión por medio de impedancia <sup>(15)</sup>

**Barrido de frecuencia**

1° espectro (a 0 hr): 5000 Hz a 0.1Hz

2° espectro (a 24 hr): 5000 Hz a 0.01 Hz

**Amplitud de señal:**

10 mV

**Área de Exposición:**

63 cm<sup>2</sup>

**Potencial**

El espectro de impedancia de la muestra es medido a potencial de circuito abierto. Si el potencial de circuito no es estable por la alta resistencia d.c. de la muestra recubierta, entonces se polariza a -600 mV vs ECS durante la medición de impedancia.

**Espesor de la película**

Entre 1 y 4 mils. (25.4-100µm)

## **2.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO**

### **EQUIPO**

Para llevar a cabo el análisis de impedancia se utilizó un Analizador de Respuesta en Frecuencia ACM Auto AC. Dicho equipo consta de un procesador con tres entradas para los cables correspondientes a cada electrodo, una entrada a la toma de corriente y una conexión hacia la computadora.

Los resultados experimentales se rescataron en una computadora con ambiente Windows, por medio de un software provisto por ACM.

## CELDA ELECTROQUIMICA

Para efectuar el análisis de Impedancia se necesitó de una celda, que de acuerdo a las especificaciones del ensayo, el área de dicha celda debe ser tan grande como lo permita la placa, esto basado en el hecho de que la capacitancia guarda una relación inversamente proporcional con el área y de esta forma se logra disminuir el error experimental. Para construir la celda se utilizó un tubo de plástico de 9 cm de diámetro y 10 cm de altura, con un área transversal de  $63 \text{ cm}^2$ . El tubo fue pegado al sustrato de pintura por compresión utilizando silicon. El recipiente contendrá el electrólito.

Se sumergirán en el electrolito contenido en la celda el electrodo de referencia y el contraelectrodo para cerrar el circuito eléctrico con la placa de metal pintado que servirá como electrodo de trabajo

## ELECTRODO DE TRABAJO

Una placa de acero al carbón de baja aleación (1010) pintada, libre de defectos obvios sirve como electrodo de trabajo, a la cual se le retira el recubrimiento en una de las esquinas para hacer las conexiones eléctricas del sistema.

Las dimensiones de la placa son 10cm de largo por 15 cm de ancho, la película de cada placa tiene espesor diferente, pero todos ellos dentro del rango de 1 a 4 mil, para cada tipo de recubrimiento

## ELECTRODO DE REFERENCIA

Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de calomel saturado o ESC,  $[\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-]$ . Este electrodo está formado por mercurio cubierto de una capa de cloruro insoluble (calomelanos),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , en equilibrio con una solución de cloruro de potasio,  $\text{KCl}$ , el término de saturado se refiere a la concentración de cloruro de potasio a  $25^\circ\text{C}$

## CONTRAELECTRODO

Se utilizó un disco de acero inoxidable de  $19.6 \text{ cm}^2$  de área conectado a una barra guía que permita sujetar el contraelectrodo a la tapa de la celda.



La figura 2.1 muestra el electrodo de referencia y el contraelectrodo utilizados en este procedimiento experimental

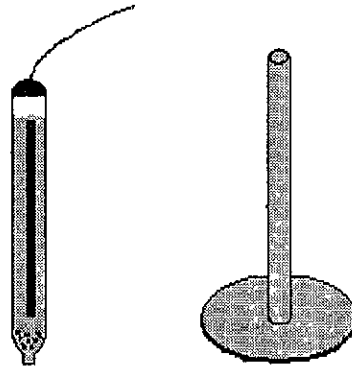


Fig 2.1 Esquema de los electrodos de referencia y auxiliar

### ELECTROLITO

El electrolito usado es una solución de NaCl al 3% en peso, preparada con reactivo grado analítico y agua destilada y desionizada. El volumen del electrolito usado en las pruebas fue de 400 ml aproximadamente.

En la figura 2.2 se muestra de manera esquemática la celda con sus respectivas conexiones.

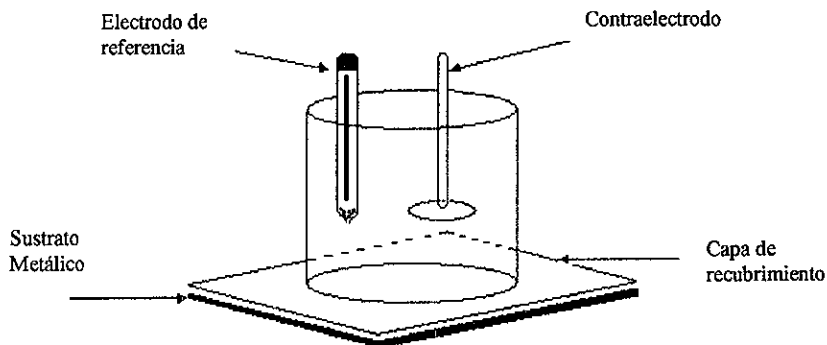


Fig 2.2 Celda electroquímica

### 2.3 PARÁMETROS VARIABLES DURANTE EL ENSAYO

Las variables que no permanecen constantes en el ensayo para todas las pruebas son el potencial y el espesor de la película, a continuación se presenta una relación de dichos parámetros

#### MEDICIÓN DE ESPESORES

Antes de comenzar la experimentación se realizó la medición de los espesores de cada película de recubrimiento, utilizando el aparato marca Elcometer modelo 345. Para cada placa se hicieron 6 medidas de espesor, con el fin de verificar la uniformidad de la película en la superficie de la placa

A continuación se presenta una tabla que muestra los espesores medidos en  $\mu\text{m}$  (1 mil = 25  $4\mu\text{m}$ )

Pigmento	Cr-Zn		Si-Ca		Benzol		CEZ		Meta-B	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
No. medición										
1	61	65	79	72	46	46	21	18.7	51	52
2	61	61	73	73	45	50	18.5	18.6	53	51
3	57	60	85	74	43	43	18.9	17.2	51	56
4	58	55	78	74	39	41	20	19.3	55	50
5	52	59	69	61	38	35	18.5	16.6	50	54
6	54	57	63	61	37	36	16.5	15.4	50	53

Tabla 2.1 Recubrimientos Alquidáticos (en  $\mu\text{m}$ )

Pigmento	Cr-Zn		Si-Ca		Benzol		CEZ		Meta-B	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
No. medición										
1	50	51	60	62	57	63	81	86	48	61
2	49	50	61	60	60	54	83	84	47	56
3	49	57	63	67	61	65	82	87	58	62
4	52	57	64	62	62	60	84	82	56	55
5	47	54	63	75	59	65	77	83	61	69
6	46	46	65	63	60	61	76	77	62	66

Tabla 2.2 Recubrimientos Epóxicos (en  $\mu\text{m}$ )

## MEDICIÓN DE POTENCIAL

Las mediciones del potencial de reposo se realizaron utilizando un multímetro, cuando el potencial no permanecía estable el sistema se polarizaba a  $-600\text{mV}$  con respecto a calomel para realizar el ensayo de impedancia.

Recubrimiento	Ensayos polarizados a $-600\text{mV}$
Epóxico	Si-Ca, CEZ y Meta-B
Alquidático	Si-Ca y Meta-B

Tabla 2.3 Relación de probetas polarizadas a  $-600\text{mV}$

## 2.4 CARACTERÍSTICAS DE LOS PIGMENTOS INHIBIDORES

### CROMATO DE ZINC (Cr-Zn)

El Cromato de Zinc básico es también conocido como Tetroxi-Cromato de Zinc. Este es el más popular de los oxo-cromatos. Su fórmula química es  $4\text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnCrO}_4$ . Su principal uso es en la producción de primarios lavables y estos pigmentos tienen 3 funciones principales:

1. Formar una película orgánica e inorgánica sobre la superficie del metal.
2. Prevenir o retardar la corrosión.
3. Proveer una base que proporcione adherencia e integridad para subsecuentes sistemas de recubrimientos protectores.

El espesor de recubrimientos que forman una película continua es recomendada - p.e. 0.5 mils-. Películas arriba de 1.0 mils de espesor de película seca no desarrollan buena adherencia o adecuada resistencia. Este pigmento es especialmente efectivo cuando se aplica a acero galvanizado o aluminio, pero no es efectivo si es aplicado sobre algún otro primario. Debe ser aplicado directamente al sustrato metálico.

## PROPIEDADES FÍSICAS

Apariencia	Polvo amarillo
Peso por galón (lb)	32.3-33.1
Adsorción en aceite(g/100g)	46
Tipo de inhibidor	Anódico
Gravedad Especifica	3.87-3.97
Solubilidad en agua	0.02g CrO <sub>3</sub> /lt

## SÍLICA INTERCAMBIADORA DE IONES CALCIO (SI-Ca)

Es un pigmento anticorrosivo no tóxico. Es fácilmente dispersable, con un alto desempeño como pigmento anticorrosivo, principalmente usado en:

- Pinturas base agua
- Industrias de recubrimientos en general
- Protección y mantenimiento en aplicaciones de recubrimientos
- Pinturas automotivas

## PROPIEDADES FÍSICAS

Tamaño de partícula (µm)	3.8 - 5.2
pH (10% suspensión acuosa)	8.8 - 9.8
Adsorción en aceite(g/100g)	60
Contenido de calcio (base seca)	6%
Humedad (160° C)	3%
Densidad (@ 20°C)	1.8 (g/ml)

## SAL AMÍNICA DE BENZOTIAZOL (Benzol)

Es un pigmento anticorrosivo que provee resistencia a la corrosión parecida al pigmento cromato de zinc. Es insoluble en agua. Está compuesto por 70% en sal de amina de (2-benzotiazolítico) ácido succínico en xileno.

## PROPIEDADES FÍSICAS

Apariencia	solución ligeramente amarilla
Viscosidad (@ 20°C)	160 mPa (± 10 mPa)
Densidad (@ 20°C)	0.99 g/cm <sup>3</sup>

## FOSFOSILICATO DE ESTRONCIO, CALCIO Y ZINC (CEZ)

Es un pigmento inhibidor no refractante que se emplea en sistemas de protección de recubrimientos. Es genéricamente identificado como fosfosilicato de estroncio, calcio y zinc; se incluye dentro de los inhibidores “no tóxicos”, ya que en su manufactura no se utilizan compuestos como lo son el cromo (hexavalente) y el plomo. Se recomienda para usarse en una gran variedad de sistemas de resinas, es igual de efectivo en resinas del tipo alquidálico, como epóxicos, látex. El fino tamaño de partícula y su baja absorción al aceite, hace que sea un pigmento que se utilice en aplicaciones de películas delgadas (<1mil), y en sistemas donde un alto grado de brillo es deseado sin descuidar su alta resistencia a la corrosión. Funciona como protector catódico o anódico, pero es más usado como protector catódico.

## PROPIEDADES FÍSICAS

Apariencia	blanco, incoloro
Tamaño de partícula (µm)	2.0
pH	7.0
Adsorción	
en aceite (lb/100lb pig.)	26.0
en agua (lb/100lb pig.)	31.0
Humedad	1.0%
Gravedad específica	3.01
Peso por galón	25.1

## METABORATO DE BARIO. Meta-B

El pigmento efectivo de metaborato de bario, es preparado por metaborato de bario con

silica ha sido modificado para proveer un funcionamiento superior que el de aquellos pigmentos basados en cromo y plomo, con la ventaja de no acarrear problemas toxicológicos como lo tendría si se emplearan pigmentos a base de cromo y plomo. Las bajas concentraciones que requiere el uso de este pigmento para proporcionar una efectiva protección a la corrosión, generalmente se traduce como un bajo costo para un alto desempeño contra la corrosión. Es un inhibidor a la corrosión nuevo y efectivo que puede ser empleado tanto en recubrimientos base agua como para aquellos recubrimientos base aceite, debido a sus propiedades de alcalinidad y al ion metaborato el cual pasiva al ánodo esencialmente en la misma forma que el ión cromato.

#### PROPIEDADES FÍSICAS

Apariencia	Polvo blanco
Densidad (g/ml)	3.25 - 3.35
Peso por galón (lb)	27.5
Adsorción en aceite	23
Volumen (ml/Kg)	298
Sol. en agua (@ 20°C)	0.4%
pH (@ 20°C)	9.7 - 10.2

## 2.5 TÉCNICA EXPERIMENTAL

El ensayo se realiza para cada placa.

1. Se le adiciona el electrolito a la celda electroquímica y se hacen las conexiones correspondientes para hacer contacto eléctrico entre los tres electrodos a través del electrolito.
2. Se mide el potencial de reposo utilizando un multímetro, si el potencial no es estable debido posiblemente a la alta resistividad del recubrimiento, la muestra se polariza a -600 mV vs. ESC. Se registra el potencial del sustrato vs el electrodo de referencia.

3. Se conectan los tres electrodos a la interfase del analizador
4. Se da comienzo al análisis

El primer espectro de impedancia se obtiene en menos de 1 hr después de la introducción del electrolito.

El espectro de impedancia es obtenido al potencial de circuito abierto. Se registra la impedancia entre 5000Hz y 0.1 Hz usando una perturbación de potencial de no más de  $\pm 10\text{mV}$  con referencia al potenciómetro controlador de potencial.

5. La muestra entonces permanece inmersa en la celda en el electrolito por 24 hr.
6. Después la muestra es expuesta y observada a potencial de circuito abierto. Se registra la impedancia entre 5000 Hz y 0.01 Hz usando una perturbación de potencial de no más de  $\pm 10\text{mV}$  con referencia al potenciómetro controlador de potencial. Si no es constante el potencial a circuito abierto obtenido puede ser debido a una aparente condición de circuito abierto de la muestra como un resultado de la alta resistividad de la especie, se polariza la muestra a  $-600\text{ mV}$  vs ESC mientras se registra la impedancia entre 5000 Hz y 0.01 Hz

## 2.6 EVALUACIÓN VISUAL DE CORROSIÓN

Después de concluido el ensayo se llevó a cabo la evaluación visual de la corrosión en las placas, por medio del estándar dictado por la norma ASTM D-610<sub>[23]</sub>.

Dicha norma consiste en una comparación visual que se hace entre las placas que presentan corrosión y algunos cuadros que presentan diferentes grados de corrosión que se muestran en la norma. Cada cuadro corresponde a un nivel de degradación en la placa y al hacer esta comparación se especifica un grado de corrosión para la placa a la cual se desea determinar la corrosión.

## CAPÍTULO 3

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

El análisis de los resultados obtenidos se hará a continuación siguiendo los parámetros establecidos por la técnica de impedancia electroquímica, apoyando la discusión en diagramas de Nyquist y Bode según sea requerido, también se evaluará los dos tipos de recubrimientos con base en sus características y en el tipo de pigmento inhibidor y en las condiciones de trabajo establecidas.

A pesar de que el trabajo experimental fue hecho siguiendo la metodología de la propuesta de norma de Kendig<sub>(13)</sub>; existieron algunas variantes en el desarrollo experimental, como por ejemplo el potencial de celda para cada probeta al cual se llevó a cabo el ensayo, que es una variable importante para la evaluación del recubrimiento.

#### 3.1 RECUBRIMIENTOS ALQUIDÁLICOS

Los diagramas de los ensayos de los recubrimientos alquidáticos muestran curvas muy claras, la dispersión de puntos es mínima y gracias a esto se pueden describir algunos fenómenos que se presentaron al realizar los ensayo. En general, los diagramas de Nyquist describen muy bien los procesos, siendo poco necesario el uso de los diagramas de Bode, debido a ello una gran parte de la discusión se hará sólo con la ayuda de los diagramas de Nyquist

#### CROMATO DE ZINC (Cr-Zn)

Para estas dos probetas se esperaba que los potenciales de reposo no fueran muy negativos al estabilizarse el sistema, se encontró que el sistema a  $t=0$  horas se estabilizó rápidamente en potenciales de  $-364.2\text{mV}$  y  $-385.2\text{mV}$  vs ESC y a  $t=24\text{hrs.}$  en  $-567.02\text{mV}$  y  $-561.6\text{mV}$  vs ESC para las probetas 1 y 2, respectivamente, es evidente el descenso en el potencial de cerca de 200 unidades que está enlazado con algunos fenómenos que se observan y que a continuación se analizan y describen.



## DIAGRAMAS DE NYQUIST

\* a t= 0 hrs.

Los diagramas de ambas placas se muestran en la misma figura (figura 3.1.1), con el fin de establecer una comparación más evidente entre ellas.

Ambas probetas muestran comportamiento similar, aún cuando este comportamiento abarca diferentes rangos de frecuencia para los dos ensayos.

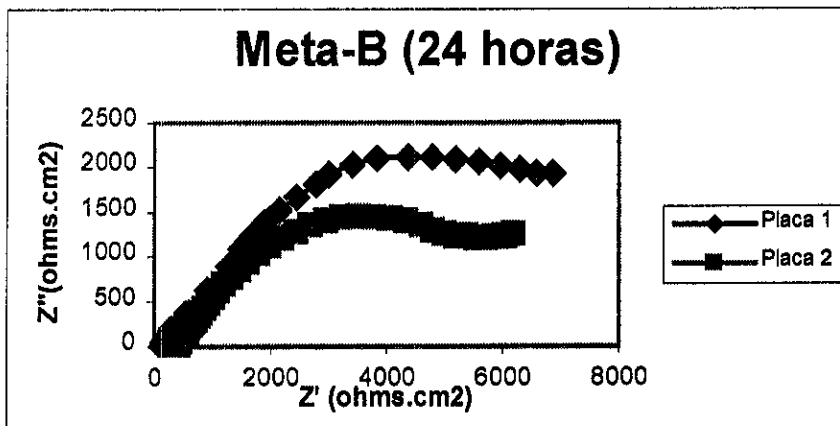


Figura 3.1.1 Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (0 horas)

En la placa 2 se puede observar claramente que a bajas frecuencias, en impedancias del orden de  $3 \times 10^5$  ohms.cm<sup>2</sup> la curva tiende a trazar una curva reversa, misma que se observa de manera no tan evidente en la placa 1 y a frecuencias un poco más bajas, en impedancias del orden de  $1.2 \times 10^5$  ohms.cm<sup>2</sup>; sin embargo el comportamiento de ambas placas puede atribuirse a la porosidad del recubrimiento.

\* a  $t=24$  hrs.

Los diagramas de estas dos probetas mostrados en la figura 3.1.2 son casi idénticos, esto es evidencia de que a estas condiciones el comportamiento del recubrimiento es homogéneo y de que las placas han sufrido degradación, ya que la impedancia ha disminuido dos ordenes de magnitud y para este ensayo es de aproximadamente  $6.5 \times 10^3$  ohms.cm<sup>2</sup> para ambas placas; esta caída tan drástica en los valores de impedancia puede explicarse por la porosidad intrínseca del recubrimiento que se vio a  $t=0$  como un regreso en la curva de impedancia en frecuencias bajas, así mismo se observa la posible presencia de dos constantes de tiempo.

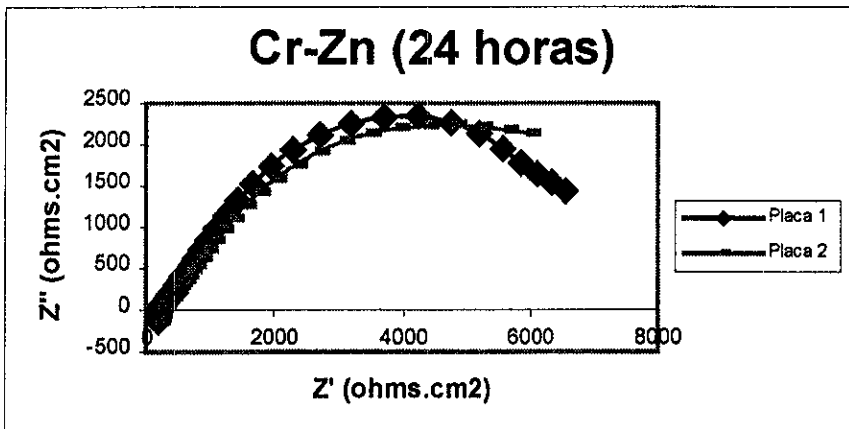


Figura 3.1.2 Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (24 horas)

SILICA INTERCAMBIADORA DE IONES CALCIO (Si-Ca)

DIAGRAMAS DE NYQUIST

\* a  $t=0$  hrs

El comportamiento de las probetas con este pigmento es sensiblemente similar a las de (Cr-Zn); el comportamiento es heterogéneo en ambos casos para el ensayo a  $t=0$ hrs, sin

embargo estas probetas presentan impedancias más bajas que las de (Cr-Zn), esto implica que su resistencia a la degradación es menor a estas condiciones, aun cuando sus espesores son mayores. Es importante hacer notar que las muestras son polarizadas a  $-600\text{mV}$  vs ESC y a estas condiciones algunas procesos se favorecen y a esto puede deberse su baja resistencia.

La figura 3.1.3 muestra los diagramas de las placas 1 y 2, en ambos diagramas puede observarse un semicírculo a altas frecuencias y después una línea recta que puede asociarse con fenómenos difusivos, sin embargo para confirmar que se trata de fenómenos difusivos y no de otro semicírculo se tendría que realizar el ensayo para frecuencias más bajas, tentativamente  $0.001\text{ Hz}$ , lo cual es una condición difícil de ensayar y poco práctica de acuerdo con los objetivos buscados. Debe recordarse que en el experimento propuesto por Kendig la frecuencia que se debe alcanzar es  $0.01\text{ Hz}$ , pero hace la aclaración que para propósitos prácticos es suficiente  $0.03\text{ Hz}$ .

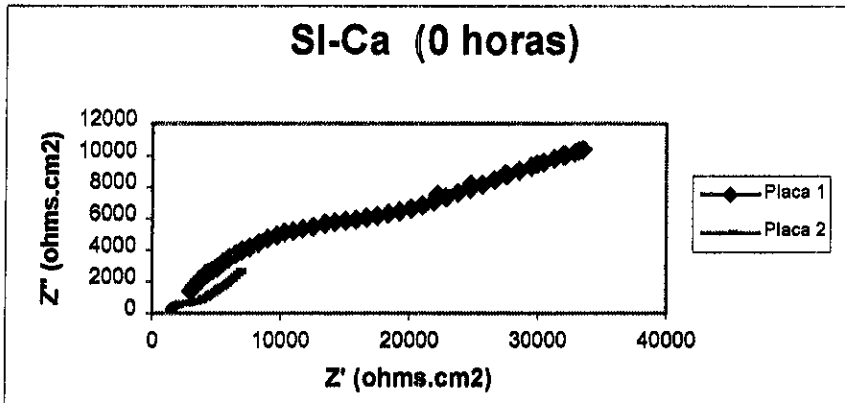


Figura 3.1.3 Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (0 horas)

Se observa que las impedancias del primer semicírculo para la placa 1 son de  $2 \times 10^4$  y para la placa 2 de  $2 \times 10^3$  en el caso de que el segundo proceso no fuera difusivo sino que se tratara de otro semicírculo podría asumirse que el segundo semicírculo es debido a un proceso de transferencia de carga.

Aunque ambas placas presentan comportamiento semejante para las mismas condiciones de trabajo, es notorio que las resistencias al inicio del ensayo son diferentes en cuando menos un orden de magnitud.

\* a  $t=24$  hrs

El ensayo a 24 horas para estas placas se realizó también a  $-600\text{mV}$  vs ESC y puede observarse en los dos diagramas mostrados en la figura 3.1.4 un solo semicírculo y además los mismos valores numéricos de impedancia para ambos diagramas aún con el sistema polarizado. De esto puede proponerse que los dos fenómenos se han acoplado, esto se ve mejor en los diagramas de Bode

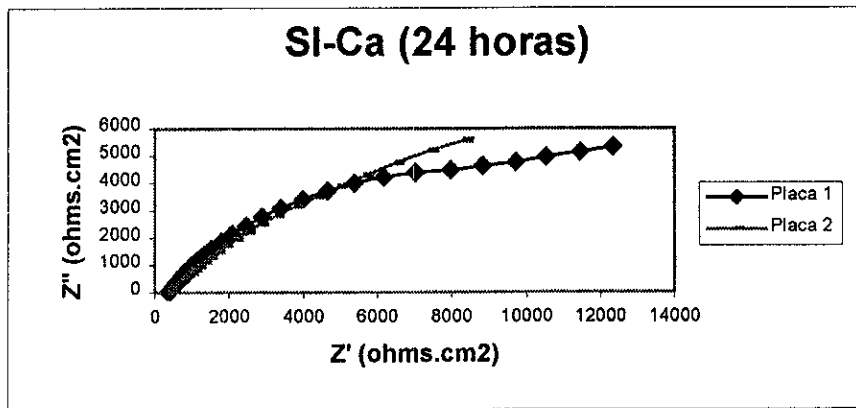


Figura 3.1.4. Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (24 horas)

## DIAGRAMAS DE BODE

\* a  $t=24$  hrs.

Los diagramas de ángulo de fase para las placas 1 y 2 mostrados en la figura 3.1.5 para el ensayo a 24 horas proveen más información acerca de los posibles procesos para estas placas que lo que muestra el de Nyquist. Puede observarse de un análisis sencillo de los diagramas de ángulo de fase la presencia de dos constantes de tiempo, en las que la segunda apenas se distingue.

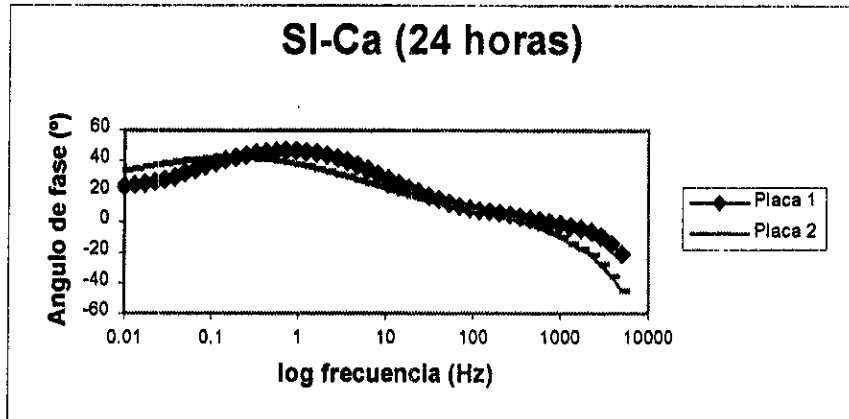


Figura 3.1.5. Diagramas de Ángulo de fase de placas 1 y 2 (24 horas)

Con los resultados obtenidos y específicamente con los valores de impedancia para el ensayo a 0 horas y a 24 horas, se puede hablar con más certeza de la heterogeneidad en el recubrimiento, y en todo caso no debido al recubrimiento en sí sino al método de aplicación y la preparación de superficie.

#### SAL AMINICA DE BENZOTIAZOL (Benzol)

#### DIAGRAMAS DE NYQUIST

\* a t= 0 hrs

La figura 3.1.6 muestra los diagramas de Niquist para el ensayo a cero horas de exposición de las placas 1 y 2.

En la placa 1 se aprecia un fenómeno de adsorción a bajas frecuencias, lo cual es lógico ya que el inhibidor está basado en la sal amínica de un ácido que es la que podría provocar el fenómeno de adsorción. Por otra parte, comparando los espesores de ambas placas se observa que a pesar de que son del mismo orden, el potencial de reposo de la probeta 2 es más negativo ( $\approx 10\text{mV}$ ), pero también en este diagrama existe evidencia de porosidad, ya que la curva marca una zona en la que se regresa a bajas frecuencias en la zona capacitiva y este

fenómeno ha sido asociado a la presencia o formación de poros, más allá de la porosidad intrínseca del polímero.

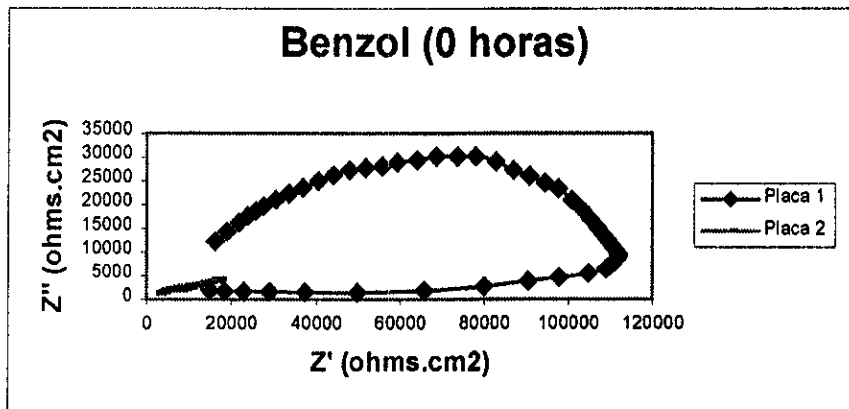


Figura 3.1.6. Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (0 horas)

\* a  $t=24$  hrs.

La forma de ambos diagramas en la figura 3.1.7 es muy similar, al igual que el valor de los potenciales  $-450\text{mV}$  y  $-480\text{mV}$  vs ESC para las placas 1 y 2 respectivamente,

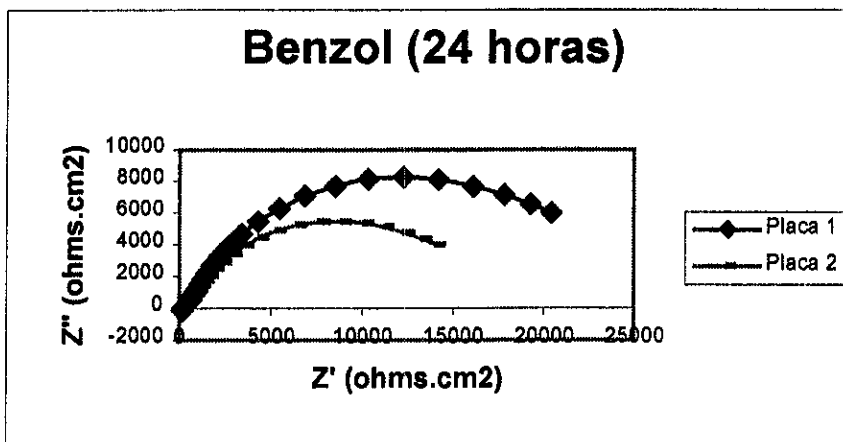


Figura 3.1.7. Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (24 horas)

lo cual quiere decir que el recubrimiento a las 24 horas de exposición se ha deteriorado pues el potencial disminuyó prácticamente 500mV alcanzando valores que se esperan para metal desnudo, por otra parte, esto se ve corroborado por el hecho de que la medición se ha realizado sin necesidad de polarizar, lo cual habla ya del deterioro

## DIAGRAMAS DE BODE

\* a  $t=24$  hrs.

De los diagramas de ángulo de fase mostrados en la figura 3.1.8 se observa la posible existencia de 2 constantes de tiempo, donde la primera podría asociarse a la resistencia del recubrimiento que sería sumamente pequeña, pero es importante hacer notar que los recubrimiento alquídlicos no son recomendables en condiciones de inmersión.

Además puede observarse la homogeneidad del comportamiento del recubrimiento después de 24 horas, ya que los diagramas parecen ser uno solo.

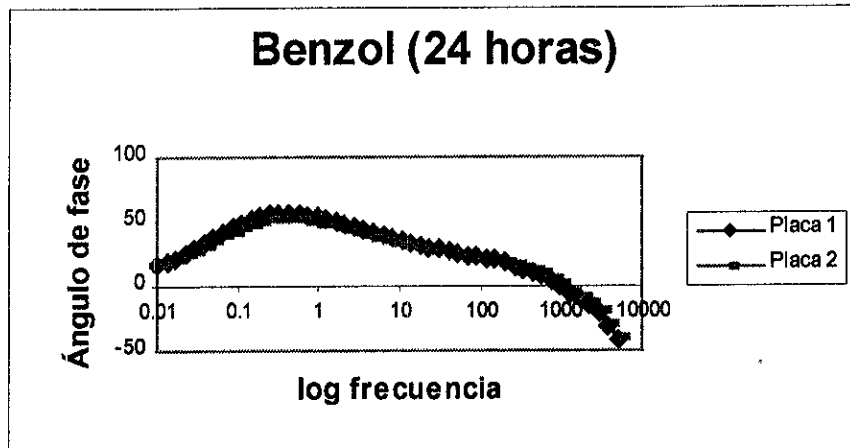


Figura 3.1.8. Diagramas de Ángulo de fase de placas 1 y 2 (24 horas)

Finalmente, con lo observado en los diagramas de ángulo de fase se puede aseverar que la resistencia a la transferencia de carga asociada al semicírculo mayor que aparece en los diagramas de Nyquist es debida a la presencia del inhibidor sobre la superficie metálica.

## FOSFOSILICATO DE CALCIO, ESTRONCIO Y ZINC (CEZ)

## DIAGRAMAS DE NYQUIST

\* a  $t=0$  hrs

Los diagramas de las probeta 1 y 2 del pigmento (CEZ) se muestran en la figura 3.1.9, se observa que la curva de la placa 2 coincide con las del pigmento Benzol en donde al llegar a impedancias del orden de  $5 \times 10^4$  y de  $2 \times 10^5$  para las placas 1 y 2, respectivamente, trazan la curva hacia frecuencias más altas y aunado a este comportamiento, el valor de los potenciales (alrededor de  $-400\text{mV}$ ) indica que existe porosidad en los recubrimientos, de donde cabe esperar mal comportamiento del recubrimiento.

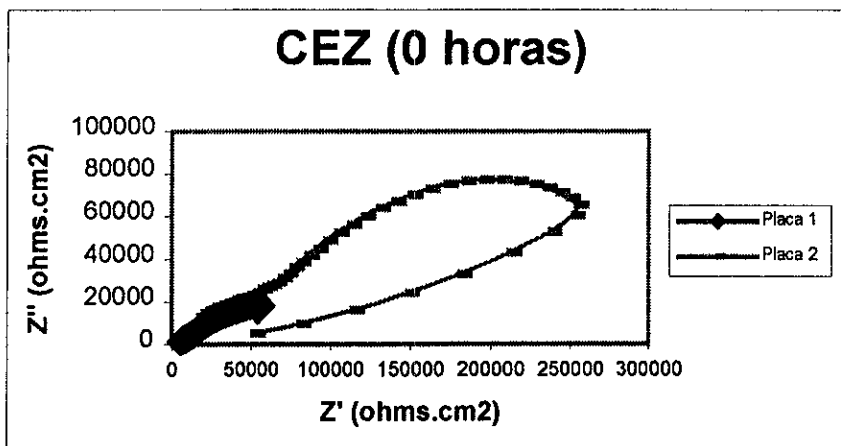


Figura 3.1.9. Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (0 horas)

En estos diagramas también se observan dos semicírculos, el primero está asociado al recubrimiento orgánico del orden de  $1 \times 10^4$  y el segundo semicírculo puede asociarse probablemente al fenómeno de transferencia de carga.



\* a  $t=24$  hrs

La primera observación importante de esta prueba fue el valor de los potenciales, los cuales disminuyeron en más de 150mV, lo cual significa que el recubrimiento ha sufrido elevado grado de deterioro. Siguiendo con el análisis se puede observar una similitud muy grande en los diagramas de las placas 1 y 2 (figura 3.1.10), en las cuales se observan claramente tres fenómenos.

El primer fenómeno que es mostrado por el primer semicírculo que se observa a altas frecuencias está asociado con la resistencia del recubrimiento que ha disminuido en aproximadamente 500 ohms.cm<sup>2</sup>.

El segundo semicírculo que se observa puede asociarse al fenómeno de transferencia de carga, donde la resistencia a la corrosión es debida al inhibidor dentro del recubrimiento. Estas resistencias son de  $1 \times 10^4$  aproximadamente.

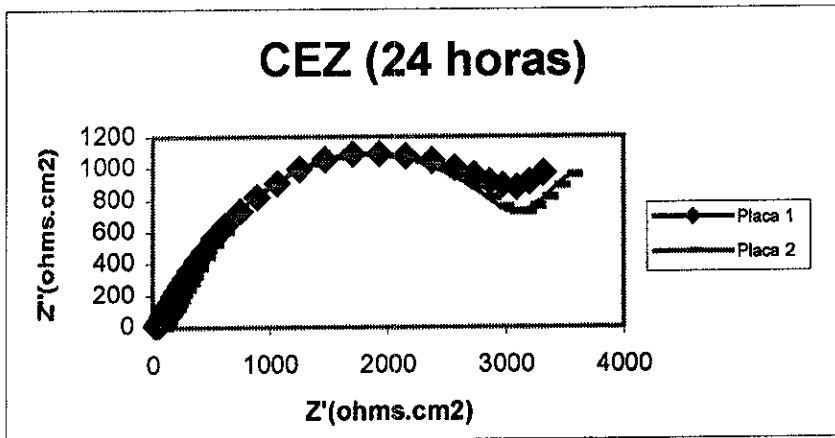


Figura 3 1 10. Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (24 horas)

Y finalmente el último fenómeno puede asociarse a la difusión de especies a través de una película de óxido que se forma y que de inicio parece tener un efecto pasivante promovido por el inhibidor.

## METABORATO DE BARIO (Meta-B)

## DIAGRAMAS DE NYQUIST

Los ensayos de las probetas con el pigmento (Meta-B) a 0 y 24 horas fueron realizados a potenciales de  $-600\text{mV}$ , y a pesar de esta condición de trabajo los resultados se observan claramente y permiten hablar favorablemente de este recubrimiento.

\* a  $t = 0$  hrs.

De los diagramas de Nyquist mostrados en la figura 3.1.11, se observa para la probeta 1, un semicírculo a altas frecuencias ( $\approx 1 \times 10^4$ ) y otro a bajas frecuencias que puede asociarse a la difusión de especies.

Para la probeta 2 el diagrama muestra mucha inestabilidad y es difícil poder hablar de su comportamiento.

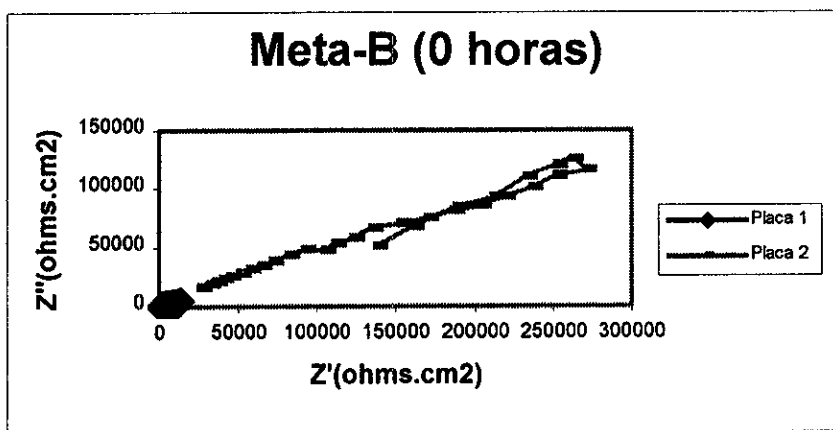


Figura 3.1.11. Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (0 horas)

\* a t = 24 hrs.

Para este ensayo a las 24 horas los diagramas se homogeneizan más entre sí y también en cuanto a los demás pigmentos, ellos se muestran en la figura 3.1.12; los diagramas muestran, al igual que en los casos anteriores, tres fenómenos para ambas probetas.

Primero se observa un semicírculo a bajas frecuencias con resistencias de alrededor de  $1 \times 10^3$  ohms.cm<sup>2</sup> donde se observa que la resistencia del recubrimiento ha disminuido. El segundo semicírculo está asociado a transferencia de carga con impedancias del orden de  $6 \times 10^3$ .

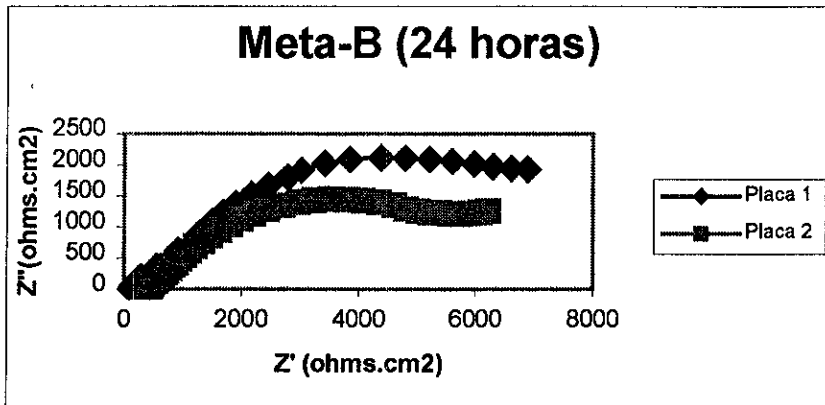


Figura 3.1.12. Diagramas de Nyquist de placas 1 y 2 (24 horas)

Por último el tercer fenómeno sólo se muestra esbozado en ambas curvas y es muy incierto cualquier comentario, sin embargo la tendencia está, como en los pigmentos anteriores, asociada a difusión en una película pasivante que se ha estabilizado.

### 3.2 RECUBRIMIENTOS EPÓXICOS

Los ensayos realizados con los recubrimientos epóxicos arrojan diagramas diferentes a los realizados con los recubrimientos alquidáticos. En esta sección el análisis se desarrolla apoyándose en diagramas de Nyquist y Bode según se requiera.

En general los diagramas de Nyquist para los recubrimientos epóxicos resultan muy dispersos haciendo difícil su interpretación, siendo en algunos casos más fácil el uso de diagramas de Bode, sin embargo en algunos casos ninguno de los dos tipos de diagramas logra definir un comportamiento para este tipo de material, debido a la alta resistencia intrínseca de los epóxicos.

#### CROMATO DE ZINC (Cr-Zn)

#### DIAGRAMAS DE NYQUIST

\* a t= 0 hrs

Los diagramas de Nyquist de las dos probetas se muestran en la figura 3.2.1; son completamente diferentes entre sí, tanto en el valor de sus resistencias como en su comportamiento, la placa 1 muestra un semicírculo, aunque este sólo se dibuja parcialmente y muestra resistencias de  $4 \times 10^8$ . El diagrama de la placa 2 abarca rangos de impedancias muy pequeños, además de ser muy disperso, lo cual no permite definir su comportamiento. Se puede decir que el comportamiento del recubrimiento con el pigmento (Cr-Zn) a estas condiciones es heterogéneo.

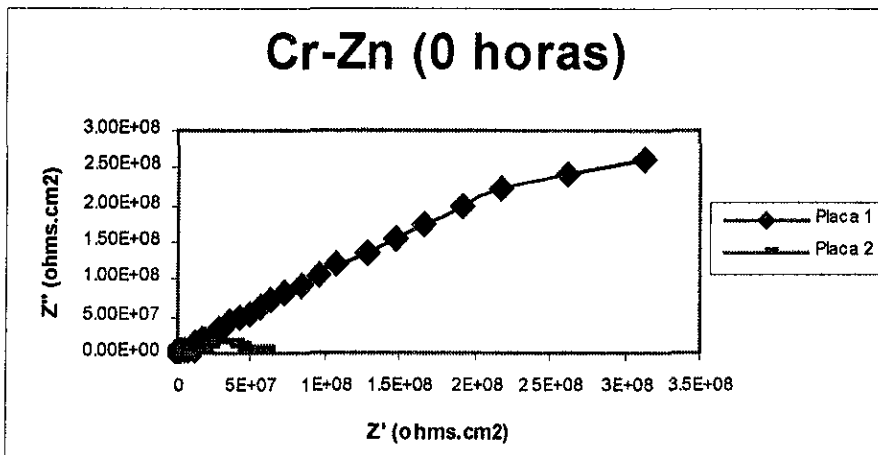


Figura 3.2.1. Diagrama de Niquyst para placa 1 y 2 (0 horas)

\* a  $t=24$  hrs.

Los diagramas de estas placas (figura 3.2.2) a 24 horas muestran mucha similitud entre ellos, esto da muestra de que a este tiempo de exposición el comportamiento se homogeneiza.

Primeramente el semicírculo parcial observado en la placa 1, en estas dos gráficas se observa nuevamente y esta vez se observa el semicírculo ya completado, a frecuencias más bajas se observa otro posible semicírculo debido a transferencia de carga, que a simple vista, en este diagrama no es posible afirmar.

Del mismo modo la curva de la placa 2 presenta un comportamiento muy similar al de la placa 1, tanto en valores de impedancias como en tendencias y posibles fenómenos.

Las resistencias para ambas placas disminuyeron en un orden de magnitud con respecto a la más grande en el ensayo a cero horas, encontrándose en un valor aproximado de  $3 \times 10^7$ . Por lo

anterior puede decirse que a este tiempo de exposición el recubrimiento funciona adecuadamente, ya que el comportamiento es homogéneo y no se observa un deterioro drástico del recubrimiento

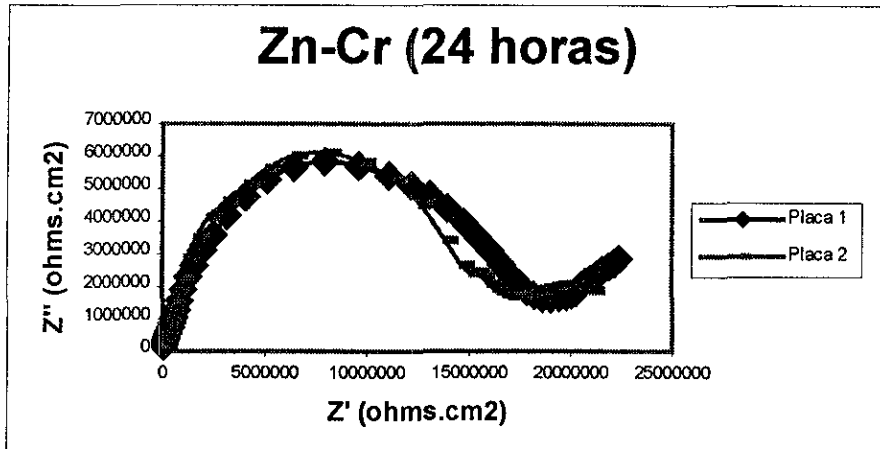


Figura 3.2.2. Diagrama deNyquist para placas 1 y 2 (24 horas)

#### SILICA INTERCAMBIADORA DE IONES CALCIO (Si-Ca)

Los diagramas de Nyquist obtenidos de este recubrimiento no permiten describir el comportamiento debido a la gran dispersión de puntos, por lo cual el análisis de estos recubrimientos se hará usando los diagramas de impedancia en su representación de ángulo de fase.

#### DIAGRAMAS DE BODE

Los diagramas de ángulo de fase de estas placas muestran mas claramente el comportamiento de este pigmento. Es importante hacer notar el dato de que en comparación con el pigmento (Cr-Zn), el pigmento (Si-Ca) tiene espesores del mismo rango y también el mismo vehículo, de lo cual se esperaría un comportamiento parecido, sin embargo, la impedancia total del sistema del

pigmento (Si-Ca) es de alrededor de  $1 \times 10^{10}$ , en contraste con los del pigmento (Cr-Zn) que son del orden de  $1 \times 10^8$ ; cabe mencionar que existe un criterio<sup>[17]</sup> que considera a las pinturas con resistencias de  $1 \times 10^{10}$  o mayores como resistentes, y pinturas con resistencias del orden de  $1 \times 10^7$  y  $1 \times 10^9$  se consideran en una zona de transición en la cual el comportamiento del recubrimiento es incierto.

\* a  $t=0$  hrs.

Los datos del ensayo a cero horas sólo muestran evidencia de que las impedancias son mayores que las del pigmento (Cr-Zn) y esto puede ser debido a la forma de la partícula del inhibidor.

El ángulo de fase se mantiene durante casi todo el intervalo de experimentación en valores cercanos a  $90^\circ$ , lo cual lleva a pensar en un comportamiento capacitivo, mostrado en la figura 3.2.3.

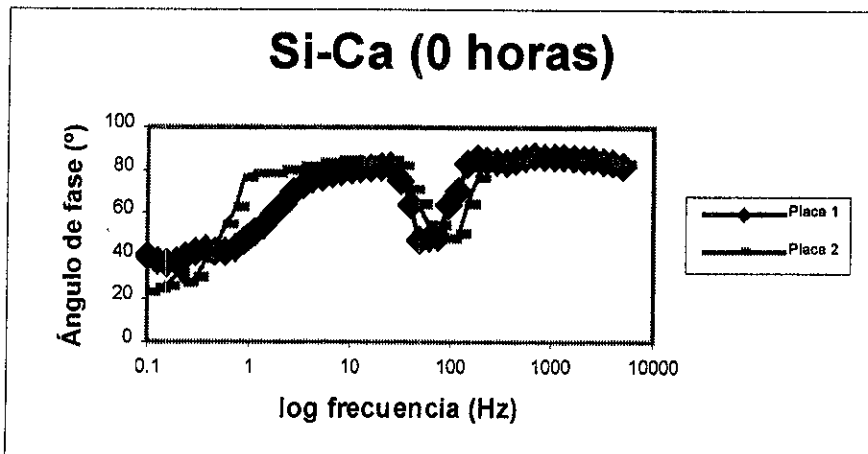


Figura 3.2.3 Diagrama de ángulo de fase para placas 1 y 2 (0 horas)

\* a  $t=24$  hrs

Del ensayo realizado a 24 horas (figura 3.2.4) se puede decir que los diagramas nuevamente (como en el caso del Cr-Zn) lograron mostrar un comportamiento homogéneo para este tiempo de exposición, y que además muestran tendencia resistiva a frecuencias menores de 10 Hz

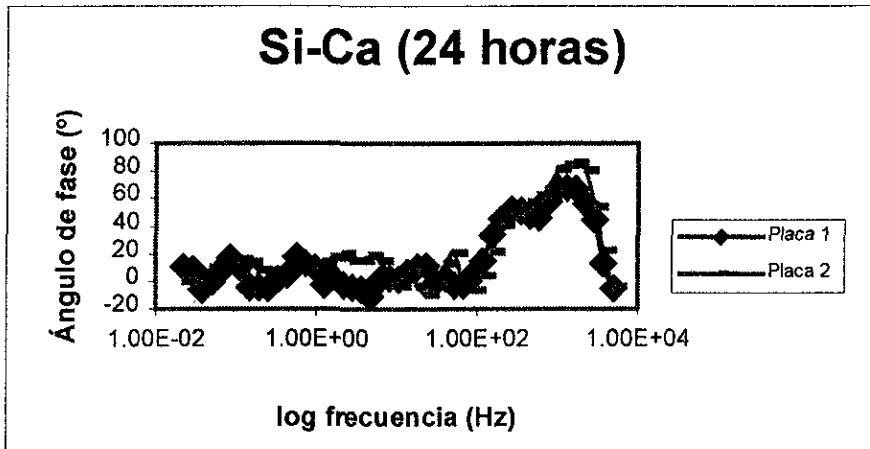


Figura 3.2.4 Diagrama deNyquist para placas 1 y 2 (24 horas)

Pueden observarse para las dos probetas que los ángulos de fase están entre  $0^\circ$  y  $10^\circ$ , y que las impedancias a bajas frecuencias son del orden de aproximadamente  $5 \times 10^7$ , de donde se observa que ha disminuido en dos órdenes de magnitud con respecto al ensayo a cero horas, dicho resultado es negativo considerando que son solo 24 horas las que ha estado expuesto el recubrimiento; este resultado muestra que en comparación con el pigmento (Cr-Zn) el pigmento (Si-Ca) no presenta mejor comportamiento obteniéndose de esta forma los mismos resultados, el único logro a estas condiciones es en cuanto al uso de un material más ecológico, o en todo caso menos tóxico que el pigmento (Cr-Zn), sin embargo no se ha hablado en esta discusión de una condición importante de trabajo que es la polarización de  $-600\text{mV}$  vs ESC a la que se sometió el recubrimiento y que posiblemente modificó el proceso de degradación del mismo. Al respecto debe mencionarse que Kendig et al no hacen



distinción entre aquellos recubrimientos que se polarizan para tomar el diagrama de impedancia y aquellos que no se polarizan.

### SAL AMINICA DE BENZOTIAZOL (Benzol)

Los ensayos para este recubrimiento se realizaron sin polarizar el sistema, los potenciales del sistema con respecto a calomel lograron estabilizarse en valores de  $-340\text{mV}$  y  $-383\text{mV}$  vs ESC para las placas 1 y 2, respectivamente, a cero horas de exposición, en donde los valores de los potenciales hablan acerca de la permeabilidad del recubrimiento.

### DIAGRAMAS DE NYQUIST

\* a  $t=0$  hrs.

Los diagramas de las placas 1 y 2 de la figura 3.2.5 muestran comportamiento algo similar, aunque en rangos de frecuencia e impedancia muy diferentes.

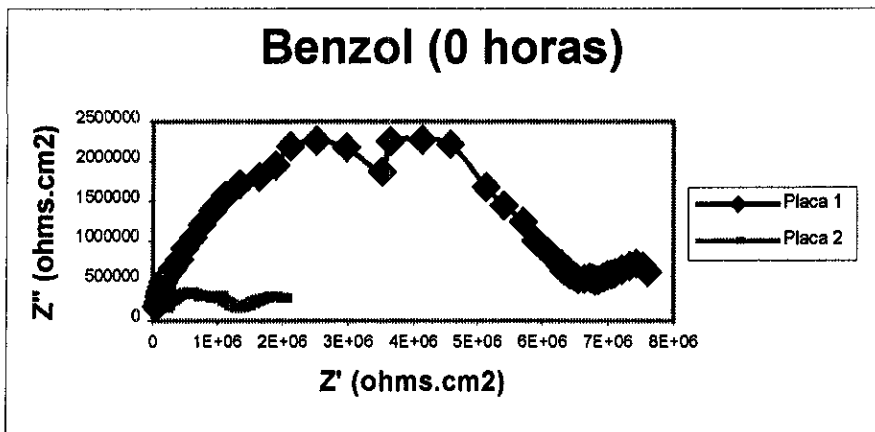


Figura 3.2.5 Diagrama deNyquist para placas 1 y 2 (0 horas)

En el diagrama de la placa 1 se observa un semicírculo ligeramente deformado a altas frecuencias y parece existir un segundo proceso a bajas frecuencias que no se define claramente, para la segunda placa el proceso a altas frecuencias es el mismo, pero a bajas frecuencias el proceso cambia, observándose que el segundo semicírculo es más grande que el de la placa 1. Las resistencias para la placa 1 son de  $8 \times 10^6$  y de la placa 2 de  $2 \times 10^6$ .

\* a  $t=24$  hrs.

Los diagramas de las placas 1 y 2 para el ensayo a 24 horas de exposición son mostrados en la figura 3.2.6. Para el diagrama de la placa 1 a altas frecuencias se observa nuevamente como a  $t=0$  un primer semicírculo seguido de otro a frecuencias intermedias que en realidad no se alcanza a definir, esta curva podría ser de un solo proceso aunque pueden ser dos procesos acoplados.

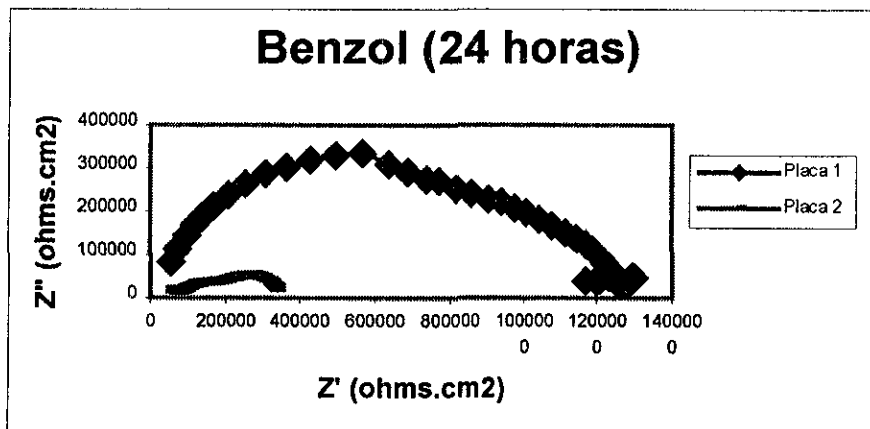


Figura 3.2.6 Diagrama deNyquist para placas 1 y 2 (24 horas)

La placa dos, a pesar de tener comportamiento parecido se traza en un rango muy pequeño de impedancias, a frecuencias altas. El comportamiento tan diferente de estas dos placas deja evidencia de que a estas condiciones el recubrimiento no trabaja adecuadamente.

## FOSFOSILICATO DE CALCIO, ESTRONCIO Y ZINC (CEZ)

Los diagramas para estos ensayos muestran una gran dispersión de puntos, lo cual hace muy difícil poder observar el comportamiento de estas probetas en su representación en Nyquist.

Los espesores de estas placas son los más altos en toda la serie de placas, del orden de  $80\mu\text{m}$  ( $\approx 3\text{mils}$ ), pero además son los que presentan una mayor dispersión en sus valores. Es importante mencionar que el espesor de película seca es una variable muy importante en el proceso de degradación del recubrimiento, de esta forma se esperaría que al ser mayor el espesor de película, estas probetas presentarían mayores resistencias a la degradación, esto puede observarse en los valores de impedancia que se presentan en los ensayos a cero y 24 horas, con valores de  $1 \times 10^9$  y  $1 \times 10^8$ , respectivamente, y que en comparación con el pigmento (CEZ), donde el valor más alto de impedancia es de  $\approx 1 \times 10^6$ , son más altos en 3 órdenes de magnitud. Sin embargo, esta dispersión no parece reflejarse en  $t=0$  hrs y menos aún en  $t=24\text{hrs}$  en zonas preferenciales de reactivos agresivos. Esto puede deberse en gran medida al poder nivelante del recubrimiento con el pigmento

## DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA

\* a  $t=0$  hrs

Los diagramas de Bode del ensayo a cero horas mostrados en la figura 3.2.7 para las placas 1 y 2 muestran comportamiento sensiblemente similar tanto en el módulo del vector Impedancia como en ángulo de fase, sin embargo este comportamiento no logra definir algún proceso asociado con la degradación del recubrimiento.

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

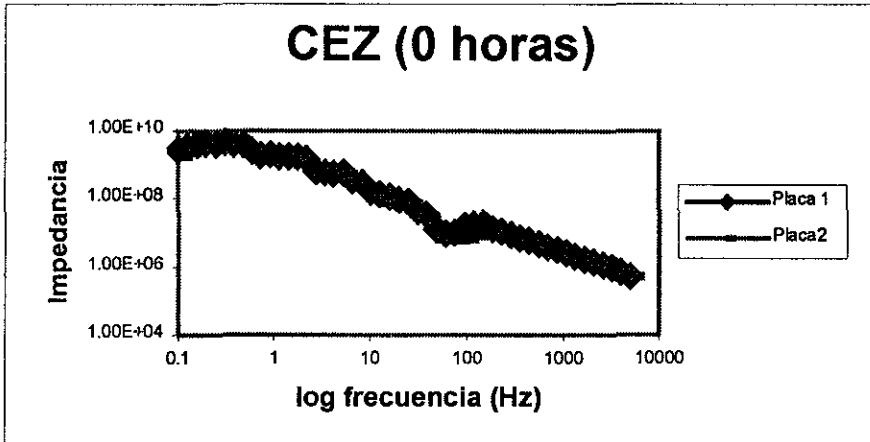


Figura 3.2.7 Diagramas del módulo del vector impedancia para placas 1 y 2 (0 horas)

\* a  $t=24$  hrs.

Para el ensayo a 24 horas en la figura 3.2.8 se aprecian algunos cambios, sobre todo en impedancia donde se observa el desplazamiento de la curva una década hacia abajo, aún con esto los cambios son menores respecto a los diagramas para los ensayos a cero horas

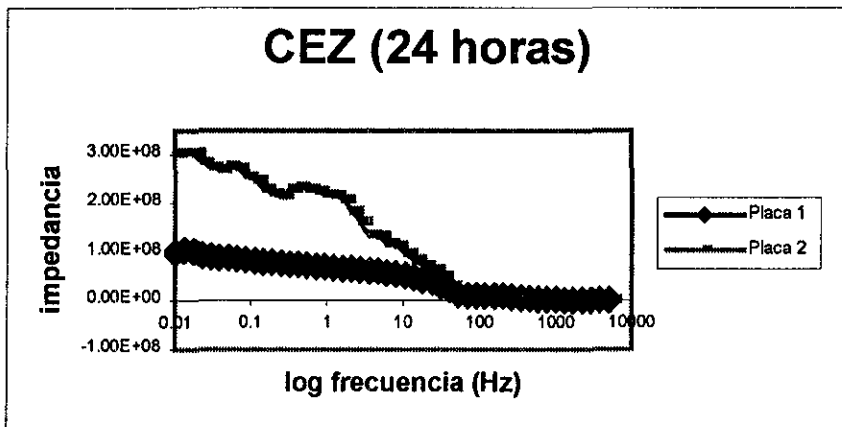


Figura 3.2.8 Diagramas del módulo del vector impedancia para placas 1 y 2 (24 horas)

Es importante mencionar que el ensayo se realizó con diferencias de potencial de 600mV con respecto a calomel. De lo anterior, puede decirse que al parecer el recubrimiento seguirá ofreciendo protección al sustrato metálico y este comportamiento a las condiciones mencionadas corrobora la eficiencia de este pigmento.

## METABORATO DE BARIO (Meta-B)

### DIAGRAMAS DE NYQUIST

\* a  $t=0$  hrs

De la misma forma que en el caso anterior, los diagramas tanto para la placa 1 como para la placa 2 no muestran un comportamiento claro, sin embargo las impedancias de este ensayo presentan valores sumamente altos, del orden de  $1 \times 10^8$ , lo cual es evidencia de buen desempeño del material, dadas las buenas características del recubrimiento, el sistema fue polarizado a  $-600\text{mV}$  vs ESC.

\* a  $t=24$  hrs.

Resulta interesante observar los diagramas a 24 horas de exposición de las placas 1 y 2 mostrados en la figura 3.2.9, en los que la dispersión de puntos sigue siendo muy grande, pero en los que sin embargo parecen apreciarse los siguientes procesos:

- 1°. Un proceso a altas frecuencias con una resistencia de  $1 \times 10^7$ , atribuido a la resistencia del material.
- 2°. Un segundo proceso que muestra impedancias de  $2 \times 10^7$ , que posiblemente corresponde a transferencia de carga.

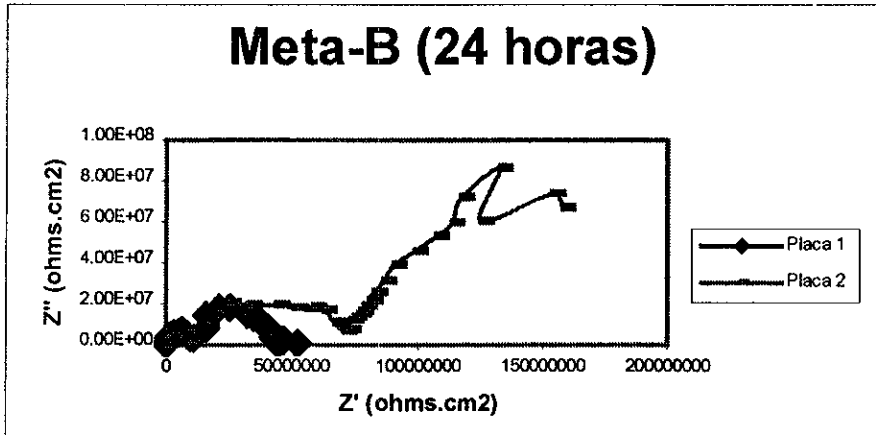


Figura 3.2.9 Diagramas de Nyquist para placas 1 y 2 (24 horas)

y finalmente un tercer proceso observado solo en la segunda placa que aparentemente es debido a difusión de especies a través de una incipiente película pasivante

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se puede llegar a las siguientes conclusiones.

1. De los dos recubrimientos usados (epóxicos y alquidáticos), el epóxico resultó tener mejor desempeño para estas condiciones de trabajo.
2. El pigmento inhibidor (Si-Ca) presentó mejor desempeño en recubrimiento alquidático y el pigmento (CEZ) en recubrimiento epóxico, en comparación con los otros cuatro probados, para las mismas condiciones de experimentación.
3. En general los “pigmentos de nueva generación” resultan tener igual o mejor desempeño que los fabricados con cromo o plomo.
4. Se corroboran los beneficios de usar EIS contra Cámara de Niebla Salina, ya que ofrece un análisis más detallado de los procesos de degradación.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Bolusselmi, C. Fiudad, B , *The characterisation of the coated layer at the interface carbon steel-natural salt water by impedance spectroscopy*. Corrosion Science, Vol.39, No 9, pp 11711-1724,1997
2. Bucharsky E C and Real S.G., *Evaluation of Zinc-Rich-Paint Coating Performance by electrochemical Impedance Spectroscopy*. July 1993. Editorial Changes.
3. Castañeda López H., *Estudio del proceso de corrosión del acero de refuerzo en concreto mediante la técnica de Impedancia Electroquímica*. Tesis de Licenciatura. México, Facultad de Química, U.N.A.M. (1994)
4. Eickhoff A. J., *Corrosion inhibitive pigments and how they function*. September 1993. Editorial Changes.
5. Feliu S, Galván C. and Morcillo M., *The charge Transfer reaction in Nyquist Diagrams of Painted Steel*. Corrosion Science, Vol. 30, No. 10., 1990.
6. Feliu S. and Morcillo M , *Impedance Study of the effect of a thin Rust layer at the steel Paint Interface on Coating Deterioration*. Journal of Coatings Technology. Vol 68, No. 858, July 1996.
7. Fontana M.G , *Corrosion Engineering*. Singapur 1984. Ed. Mc. Graw Hill.
8. Gamry Instruments, Inc., *Application note Rapid Electrochemical Assessment of Paint*. 1997.
9. Gervasi C.A. and Di Sarli A.R., *Corrosion Protection of Steel in Artificial sea water using Zinc rich alkyd pints. An assessment of the pigment -content effect by EIS*.
10. González Abraham Y., *Estudio de un recubrimiento primario vinil-epóxico y acabado vinílico de altos sólidos en una tubería para el transporte de agua potable utilizando el método de Impedancia Electroquímica* Tesis de Licenciatura México, Facultad de Química, U.N.A.M. (1996).
11. González Sanchez J.A , *Evaluación de la tenacidad de fractura en el erresto de grieta de un acero para la conducción de hidrocarburos*. Tesis de Maestría. México, Facultad de química, U.N.A.M. (1998)
12. Hirayama B and Haruyama S., *Electrochemical Impedance for Degraded Coated Steel Having Pores*. Corrosion Science, Vol 47, No. 12, December 1991



- 13 Hlandy K., Callow L.M. and Dawson J.L., *Corrosion Rates from Impedance Measurements: An introduction*. Corrosion Journal, Vol. 15, No. 1, 1981
14. Jones D.A. and Wei D.F., *Ac Impedance Spectroscopy for evaluating Corrosive degradation of Coated Steel* Corrosion. Paper No 327, 1994.
15. Kendig M., Scully J, *Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the life prediction of organic coatings on metals*. Corrosion Science, Vol. 46, No.90, 1990
16. Kendig M.W., *Standard Method of Rapid Evaluation of the Corrosion Resistance of Painted Steel*.ASTM (Draft 1996).
17. Kendig M. & Jeanjaquet S., *Rapid Electrochemical Assessment of Paint*. Journal of Coatings Technology. Vol 68, No. 863, December 1996.
18. Leidheiser H, *Mechanism of corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings*. Journal of Coatings Technology. Vol 53, No. 678, July 1981.
19. Mansfeld F. & Tsai C.H., *Determination of coating deterioration with EIS. I.Basic Relationships*. Corrosion Science. Vol. 47, No. 12, December 1991.
20. Tsai C.H & Mansfeld F., *Determination of coating deterioration with EIS. II.Development of a method for field Testing of protective coatings.*. Corrosion Science. Vol. 49, No. 9, September 1993.
21. Meas Y., López G. *Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión. Ingeniería Hidráulica en México. Enero-abril,1996*
22. Rodríguez Gómez F.J., *Evaluación del proceso de corrosión en acero galvanizado pintado*. Tesis de Maestría, Facultad de Química, U N.A.M. (1990)
23. *Standard Method of Salt Spray (FOG)*. ASTM B117-73. 1974.
24. *Standard Method of Evaluation degree of Rusting on Painted Steel Surfaces*. ASTM D610-68. 1968.
25. Van Westing E. P. M., Ferrari mG. M., *The determination of coating performance with impedance measurements: I. Coating polymer properties*. Corrosion Science, vol. 34, No. 10. December 1992.
26. Van Westing E. P. M., Ferrari mG. M., *The determination of coating performance with impedance measurements: II. Water uptake of coatings*. Corrosion Science, vol. 36, No.6, October 1993.