

5

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

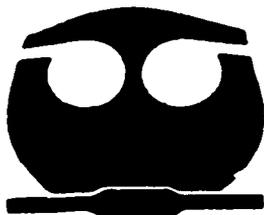
**FACULTAD DE QUIMICA**

**"Evaluación electroquímica del primario CFE-P21  
en placas de aluminio mediante las técnicas de  
Resistencia a la Polarización y Espectroscopia de  
Impedancia Electroquímica".**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**P R E S E N T A ;  
JOSE HERNANDEZ ESPINOZA**



MEXICO, D. F.



**TESIS CON  
PALLA DE ORIGEN**

2002

**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**Paginación**

**Discontinua**

## Jurado Asignado:

Presidente            prof. JUAN GENESCA LLONGUERAS  
Vocal                prof. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ  
Secretario          prof. MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS  
1er Suplente        prof. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA  
2do Suplente        prof. MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

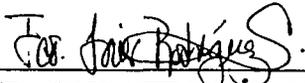
Laboratorio de Corrosión Edificio "D" de la Facultad de Química  
Ciudad universitaria.

ASESOR DEL TEMA



\_\_\_\_\_  
MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS

SUPERVISOR TÉCNICO



\_\_\_\_\_  
FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SUSTENTANTE



\_\_\_\_\_  
JOSÉ HERNÁNDEZ ESPINOZA

## **DEDICATORIAS**

**Este trabajo y lo que representa esta dedicado a:**

**Mi madre, Ma de los Ángeles**

**Mi hijo, Sebastian**

**Mi mujer, Carmen**

**Por todo lo que significan para mi y por todo lo que me han ofrecido en la vida.**

**A mi madre le debo toda mi vida.**

**A mi mujer el poder compartir hasta lo más profundo de la intimidad**

**Y**

**A mi hijo el motivo para ser mejor día con día.**

## AGRADECIMIENTOS

**A mi padre, el Sr. Leonel Hernández, por todo lo que significa y por que en cualquier problema puedo confiar totalmente con el.**

**A la familia Morales Hernández porque me han hecho sentir, siempre, como un miembro de su familia, mi tía Mireya, mis primos; José Luis y Verónica y en especial a mi tío José Luis Morales, que ha sido, es y será un ejemplo ha seguir de lo que significa un hombre HONRADO Y TRABAJADOR .**

**A mis sobrinas: Carlos, Mila Gabriela, Paola y Alexis, por ser una buena razón para vivir.**

**A mis hermanos, Gabriel y Leonel, por compartir una infancia que me mostró la importancia de la comunicación y el cariño que se debe tener entre hermanos.**

**A mi tía, Ma. Esther y a mi primo Humberto, por que siempre han sido un gran apoyo para mi familia.**

**A mis primos Mirna y Jafet por los momentos tan agradable que hemos compartido.**

**A mi Cuñado Adolfo por que siempre puede contar con el incondicionalmente.**

**A mis amigos:**

**José Juan, Medardo, Armando, Gilberto, Necho, Raúl Ramirez, Raúl Moto, Erendira y Edgar por compartir, excelentes momentos de mi vida.**

**A Luz María que es una excelente amigo con la que he compartido momentos trascendentes dentro y fuera de lo académico.**

**Y en especial a mi mejor amigo Cesar Pedraza Mañoz, mas que un amigo es mi *Hermano*, con el que he compartido muchos de los mejores momentos de mi vida.**

**A la Srita. Verónica Hinojosa por ser una excelente persona.**

**A mis compañeros de trabajo:**

**Sra. Lupita (D:E:P), Arturo, Cipriano, Edgar, Ing. Rabén, Jorge, Roberto, Oscar, Emilia.**

**A mis jefes:**

**Lic. Edna Orozco, Lic. Juan Chiger, Lic. Rosalba y en especial al Lic. Sergio Verdugo por que me ha enseñado aspectos de la vida que no conocia.**

**Un agradecimiento muy especial para la Sra. Lilia Rocha, que gracias ha ella gran parte de esto se pudo llevar a cabo. Le estaré eternamente agradecido por haber compartido momentos tan especiales.**

A mis compañeros de la escuela y en especial a los del área de corrosión:

Omar, Manuel, Luis, Hugo, Octavio, Juan Ramón, Alonso, Pío, Fidel, Estofanía, Antonio Salis, Edger Onofre, Leta, José Luis Villalobos, Verónica y Ruth.

A mis maestros, les doy las gracias por todos y cada uno de los conocimientos que me transmitieron a lo largo de mi carrera, en especial quisiera agradecer a:

Ing. Guillermo Salas, por las agradables pláticas que hemos tenido.

Mtro. Antonio Haerto, por toda la confianza que me ha brindado.

Mtra. Teresita Roberts para la cual no tengo palabras para agradecerle todo lo que me ha ofrecido durante toda mi estancia en la universidad.

Al maestro Carlos Rodríguez por todo el apoyo y confianza que me ha brindado dentro y fuera del laboratorio de corrosión. Muchas gracias.

Al Dr. Francisco Rodríguez, por todos los conocimientos, consejos, comentarios y críticas que me ha hecho, además de en este trabajo en toda mi formación. Gracias por ser un excelente docente y una mejor persona.

Al Doctor Juan Genesca Llongueras quiero expresarle mi mas sincera admiración y respeto por ser, sencillamente, el mejor maestro del cual he recibido, conocimiento, motivación y confianza, para poder avanzar hacia la excelencia, no solo como estudiante o profesionista también como ser humano ya que su ejemplo es el mejor modelo a seguir, MUCHAS GRACIAS:

Por ultimo quisiera agradecer a la persona mas importante para la realización de este trabajo, alguien que ha sido mi maestro, mi asesor, mi compañero y al que considero un gran amigo, el Sr. **MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS**. Gracias por todas esas largas pláticas que hemos tenido, mismas donde hemos compartido nuestros muy diferentes puntos de vista acerca de la vida. Y gracias por mostrarme que en la vida las situaciones se deben afrontar con responsabilidad y sin perder de vista su objetivo fundamental. Gracias, pero **MUCHAS GRACIAS** por todo.

**Lo que no me mata me hace mas fuerte.  
Así Hablo Zaratustra  
Federico Nietzsche**

# INDICE

	página
<b>Índice</b>	I
<b>Resumen</b>	II
<b>Objetivos</b>	III
<b>Capítulo 1</b>	
1.1 Fundamentos teóricos.	1
• Introducción	
• Resistencia a la corrosión	
• Recubrimientos	
• Técnicas electroquímicas	
1.2 Recubrimientos	
• Generalidades	
• Composición	
• Clasificación	
• Sistema de recubrimiento	
• Propiedades	
• Modos de aplicación	
• Fallas en recubrimientos	
1.3 Técnicas electroquímicas	
• Cinética de la corrosión	
• Resistencia a la polarización	
• Espectroscopia de impedancia Electroquímica	
❖ Respuesta a una señal de estímulo en el dominio de la frecuencia	
❖ Circuitos equivalentes y diagramas	
❖ Sistema de recubrimiento	
<b>Capítulo 2</b>	
Desarrollo experimental	44
2.1 Sistema	
2.2 Preparación del sustrato	
2.3 Recubrimientos utilizados	
2.4 Aplicación	I

- 2.5 Espesores de película seca
- 2.6 Electrolitos utilizados
- 2.7 Tiempo de exposición
- 2.8 Pruebas realizadas
- 2.9 Nomenclatura de los sistemas
- 2.10 Equipos utilizados

### **Capítulo 3**

- Resultados** 52
- 3.1 Resultados de EIS
- 3.2 Resultados de Rp
- 3.3 Fotografías

### **Capítulo 4**

- Análisis de resultados** 72
- 4.1 Efecto del tiempo
- 4.2 Efecto del medio de exposición
- 4.3 Efecto de los espesores
- 4.4 Comparación entre las técnicas utilizadas. Valores de Rp
- 4.5 Comparación de tipo de aplicación utilizada, brocha y pistola

### **Capítulo 5**

- Conclusiones** 93
- Bibliografía** 94

## RESUMEN

El uso de recubrimientos anticorrosivos en estructuras metálicas para evitar la corrosión, se ha venido incrementando a medida que se han cuantificado los daños que provoca este proceso tanto económicamente como materialmente.

A medida que las regulaciones ambientales exigen recubrimientos cada vez menos tóxicos, es prescindible la formulación de materiales con elementos no dañinos tanto para el medio ambiente como para el ser humano, tales como fosfatos, zinc, aluminio o la combinación de las anteriores.

El presente trabajo está dedicado a la evaluación de dos recubrimientos de marca registrada, el CFE P17, mordentador par acero galvanizado o aluminio y el CFE - P21, primario vinil epoxi-fosfato de cinc-óxido, ambos aplicados a placas de aluminio puro.

La evaluación electroquímica de estos recubrimientos se hizo con las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ) en dos diferentes medios, HCl ( $\text{pH} = 1$ ) y NaCl (3 % wt) durante 15 días de exposición.

Los recubrimientos se aplicaron por dos diferentes métodos, por aspersión (pistola de aire) y por pintado con brocha comercial.

Se encontró que los mecanismos de corrosión en los diferentes tipos de aplicación fueron los mismos, sin embargo los valores de la resistencia a la corrosión fueron mayores cuando se recubrió al aluminio mediante el uso de pistola de aire (en ambos medios).

Los valores de  $R_p$  mas altos fueron arrojados, mediante las dos técnicas, por los recubrimientos expuestos en soluciones ácidas, HCl, todo esto para los dos recubrimientos.

Si se aplica un espesor de 10 micras, del recubrimiento CFE P-17, es suficiente ya que su función principal es generar zonas de anclaje, para posteriormente obtener una buena adherencia del recubrimiento primario. Para el recubrimiento CFE P-21 se encontró que un espesor de 50 $\mu\text{m}$  ofrece buena protección contra la corrosión tanto en medios ácidos como neutros.

## **OBJETIVOS:**

- 1) Caracterizar electroquímicamente los recubrimientos orgánicos CFE P17 y CFE P21 como fuente alternativa en la protección del Aluminio en contra del proceso de corrosión.**
- 2) Observar las diferencias electroquímicas de los recubrimientos en función del tipo de aplicación utilizada (aspersión y brocha).**
- 3) A través de las técnicas de Resistencia a la Polarización e Impedancia Electroquímica evaluar el grado de protección de los recubrimientos tanto en medio ácido como neutro**

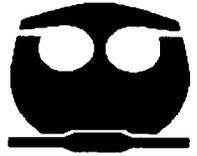
## **HIPÓTESIS**

**1. El mordentador, CFE - P17 ,al promover mayor adhesión entre el sustrato metálico y el primario, CFE-P21, deberá de proporcionar al sistema electroquímico mayor resistencia a la corrosión tanto en NaCl como en HCl de acuerdo a los espesores especificados en la hoja técnica del proveedor.**

**2. Los recubrimientos anticorrosivos, CFE-P17 y CFE-P21, se aplicarán mediante dos formas de aplicación, por aspersión (pistola de chorro) y brocha comercial, por lo que se espera:**

**2. 1 Que tanto la respuesta electroquímica de la técnica de EIS como la de Rp diferencien ambos sistemas de aplicación.**

**2. 2. Las diferencias electroquímicas encontradas (resistencia a la corrosión) deberán corresponder a los mismos mecanismos de corrosión de las placas ensayadas.**



# Capítulo 1

## **1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **1.1 Introducción**

La capacidad del ser humano para fabricar y utilizar herramientas es lo que ha dado pie al proceso de la evolución de la humanidad.

Casi todo lo que la actual civilización requiere depende de los metales. Se necesitan grandes cantidades de hierro y acero para fabricar automóviles, armar barcos, construir puentes, edificios, etc. Casi todos los usos de la electricidad dependen del cobre, el uso del aluminio está muy generalizado, así como otros metales y aleaciones de los mismos. Los metales llamados de la edad espacial también se utilizan gracias a la facilidad que ahora se tiene para su obtención<sup>1</sup>. La metalurgia puede definirse de varias formas.

- Tecnología de extracción de los metales a partir de sus minerales y la adaptación para su uso.
- La ciencia que estudia el comportamiento, la estructura, las propiedades y la composición de los metales y sus aleaciones

Dado el gran campo que abarca la ciencia de la metalurgia, esta se puede dividir en 2 grandes áreas:

1. Metalurgia Química.- tiene por objeto la extracción de metales a partir de sus minerales; y la refinación de los metales
2. Metalurgia Física.- se ocupa de las propiedades físicas y mecánicas de los metales, cómo son afectados por la composición, el trabajo mecánico y el tratamiento térmico<sup>2</sup>.

La corrosión de los metales es el resultado del deseo de los mismos para unirse preferentemente con el oxígeno de la atmósfera o de otros medios ambientes para retornar a la forma de un compuesto estable. La corrosión es un proceso electroquímico en el cual se lleva a cabo la liberación de energía eléctrica, para esto es necesario la presencia de un cátodo, un ánodo, un contacto eléctrico y una solución electrolítica, éstas últimas permitirán la conducción eléctrica y la conducción iónica, al existir una diferencia de potencial\* entre el ánodo y el cátodo se forma una celda electrolítica de corrosión como se ilustra en la figura 1.1.1<sup>3</sup>.

#### **1.1.1 Resistencia a la corrosión.**

La capacidad de un metal para resistir el ataque químico se denomina resistencia a la corrosión.

Excepto algunos metales nobles, todos los metales están expuestos al deterioro provocado por la corrosión. El hierro tiende a regresar a su estado original de óxido de Hierro, otros metales regresan a sulfuros, óxidos o carbonatos.

\* Cuando una corriente eléctrica fluye a través de un alambre conductor, se dice que lo hace porque existe una diferencia de potencial en los dos extremos del alambre. La diferencia de potencial entre dos puntos se define como el trabajo efectuado, cuando un Coulomb ( $6.24 \times 10^{12}$  electrones) de electricidad se mueve de un punto a otro<sup>4</sup>.

Los edificios, barcos, máquinas y en general todas las herramientas útiles para el hombre fabricados con metales están expuestos al ataque del medio ambiente y por lo tanto a corroerse. Con frecuencia la corrosión los vuelve inservibles y se deben desechar. Por todo lo anterior es necesario conocer los principios de la corrosión de los metales para poder utilizar las medidas preventivas correctas.

La forma más común de corrosión es el deterioro de los materiales, siendo éste producto de una reacción electroquímica, la cual es, en muchos casos, lenta y continua.

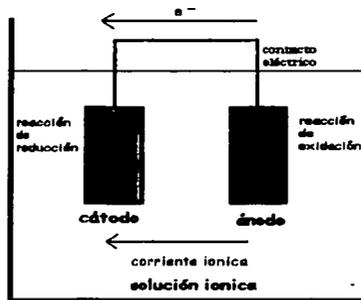


Figura 1.1.1. Celda electroquímica

El ánodo se refiere a la porción de una superficie conductora en la que tiene lugar una reacción de oxidación.

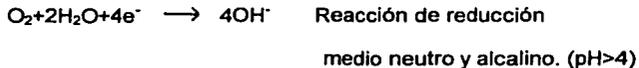
El cátodo se refiere a la porción de una superficie conductora en la que tiene lugar una reacción de reducción.

Las reacciones que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas son las siguientes.

Ánodo:



Cátodo:



Observando las reacciones anteriores se puede decir que en una reacción de oxidación el metal pierde electrones y pasa a un estado oxidado y en la reacción de reducción un metal gana electrones y pasa a un estado reducido. Para que se lleven a cabo las reacciones de reducción y oxidación es necesaria, además de una diferencia de potencial entre ellos, la presencia de sustancias que conduzcan carga iónicas, (electrolitos) y de un conductor eléctrico por donde fluyan los electrones. Estos dos últimos elementos, electrolito y conductor eléctrico, son los encargados de transportar la carga eléctrica de un metal a otro<sup>4</sup>, figura 1.1.1.

Dado que la corrosión es un proceso natural, el hombre ha buscado la forma de interrumpirlo, tratando que el metal no se destruya parcial o totalmente. La corrosión se puede disminuir y en algunos casos evitar, utilizando metales resistentes, modificando la agresividad del medio, aislándolo del medio o cambiando el comportamiento del sistema de corrosión formado.

Los métodos de protección más comunes son:

- Protección catódica (ánodos de sacrificio, corriente impresa).
- Recubrimientos.
- Anodizado.
- Inhibidores químicos.
- Revestimientos inorgánicos.
- Cementación metálica.
- Implantación de iones.

La selección de uno de estos métodos de protección depende de varios factores que deben ser considerados antes de tomar una decisión, particularmente cuando no se tiene una experiencia previa del ambiente corrosivo que se está tratando de aislar o del tipo de sistema que se quiere proteger<sup>5,6</sup>.

### **1.1.3 Recubrimientos**

Los recubrimientos son definidos como una dispersión de pigmentos en una solución de resinas y aditivos. Su composición debe ser tal que al ser aplicado al metal o al material a proteger, forme una película lo más estable posible para que forme una barrera en contra de la corrosión. Los recubrimientos, de forma general, ofrecen 3 tipos de protección sobre el metal en el cual está aplicado<sup>7</sup>.

- 1) **Carácter aislante.**- No permite la entrada de los reactivos que rodean la superficie.
- 2) **Inhibidor.**- Algún componente de la pintura actúa, mediante fenómenos de adsorción, formando como una película en el material, dificultando el contacto metal – medio ambiente.
- 3) **Protección catódica.**- el objetivo de la protección catódica es el de suministrarle electrones al material que se desea proteger, esto se realiza mediante ánodos de sacrificio o corriente impresa.

Hasta la fecha se han desarrollado una gran diversidad de recubrimientos. Esto se debe a que, de forma general, se requiere de un recubrimiento para cada problema en específico que se presenta. Aunque por si solo el recubrimiento no es 100 % eficiente, para que éste ofrezca la mayor protección posible es necesario que la preparación de la superficie así como su aplicación se lleven a cabo correctamente ya que de éstas dependen muchas fallas como pérdida de adhesión, de laminación, ampollamiento<sup>8</sup>, etc.

#### **1.1.4 Técnicas electroquímicas**

Las técnicas electroquímicas son una gran herramienta para el estudio de los fenómenos de corrosión ya que permiten analizar los procesos involucrados en las reacciones que se presentan en las distintas fases o zonas de un sistema electrolítico.

Estas técnicas proporcionan información acerca de:

- a) **Mecanismos de reacción en el sistema, reacciones involucradas.**

- b) Velocidad de corrosión.
- c) Tipo de corrosión que se presente en el sistema.
- d) Las formas de ataque que se involucran.

Las técnicas electroquímicas se pueden clasificar en dos grandes grupos:

Con perturbación externa y sin perturbación externa y éstas se pueden dividir como se muestra en la tabla 1.1.1<sup>9</sup>.

técnicas con perturbación externa		técnicas sin perturbación externa
técnicas de corriente directa (DC)	técnicas de corriente alterna (CA)	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• resistencia a la polarización (<math>R_p</math>)</li> <li>• extrapolación de Tafel</li> <li>• curvas de polarización</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espectroscopia de Impedancia Farádica (EIS)</li> </ul>	
		<ul style="list-style-type: none"> <li>• pérdida de peso (Gravimetría)</li> <li>• ruido electroquímico (EN)</li> <li>• análisis armónico</li> </ul>

Tabla 1.1.1 Técnicas electroquímicas

## 1.2 RECUBRIMIENTOS

Todo el mundo en la sociedad moderna es afectado de alguna manera por el fenómeno de corrosión. El ejecutivo de una corporación, el marino, el ingeniero químico o de materiales; el gerente de una refinería de petróleo; el superintendente de una fábrica de papel; o el grupo de mantenimiento de una industria o de un parque de diversiones todos son afectados por la corrosión, y todos intentan de alguna manera prevenir que se revierta el material bajo de su

control a su inutilizable estado original. El control de este proceso de reversión es la meta de la ingeniería de corrosión.

Algunos de los instrumentos más importantes utilizados en el área de la corrosión son los recubrimientos anticorrosivos. Se puede decir que cuando dichos recubrimientos son comparados con las pinturas, estos han estado disponibles por relativamente poco tiempo (desde finales de los años treinta, siglo xx). Sin embargo los recubrimientos, son en la actualidad, el método de control de corrosión mas ampliamente utilizado y que protege con mayor efectividad de los cambios ambientales a más superficies y sustratos que cualquier otro sistema de prevención de corrosión.

### **1.2.1 Generalidades**

#### **El porque de los recubrimientos**

La industria se enfrenta a un gran problema dadas las condiciones atmosféricas que se generan alrededor de ella y por lo tanto la degradación de sus equipos se presenta en forma de corrosión. Para que esta degradación sea menor se debe aplicar protección adecuada, una forma de hacerlo son los recubrimientos.

La aplicación de los recubrimientos no solo consiste en pintar la superficie, sino que requiere de todo un procedimiento para seleccionar el recubrimiento que pueda satisfacer todas las necesidades.

**Historia<sup>10</sup>**

Hace miles de años, antes de que sus propiedades protectoras fueran descubiertas, los recubrimientos fueron utilizados para decorar y con propósitos de identificación. Los primeros conocimientos de pinturas fueron encontrados en cavernas de Francia y España. Estos fueron aplicados, aparentemente por pura frotación del óxido de hierro sobre las superficies de las cavernas. Estos fueron las bases primitivas de los desarrollos subsecuentes de las pinturas.

En La tabla 1.2.1 se presenta un resumen cronológico del desarrollo que han tenido las pinturas o recubrimientos.

Año	Desarrollo
15000 a.c.	Primeras pinturas; cavernas en Francia y España
8000-6000 a.c.	Egipto: primeros pigmentos sintéticos
6000 a.c.	Asia: Pigmentos orgánicos, cera de abeja, los chinos usan Lacas
1500 a.c.	Egipto: Importan Indigo y hacen colores como azul, amarillo, desarrollan los primeros recubrimientos protectores para botes y para embalsamar.
1000 a.c.	Egipto desarrolla barnices de la goma de Acacia.
1122-221 a.c.	China decora con lacas los interiores y exteriores de barcos, armas y piezas de ornamento.
Era Romana	Se desarrollan colores artificiales.
400 d.c.	Japón usa lacas y desarrolla barnices.
600 d.c.	Se usa aceite vegetal para la preparación de barnices.
1100 d.c.	Se hacen las primeras descripciones para preparar barnices de aceite.
Edad media	Se considera el uso de pinturas para proteger madera.

Colonización de América	Usan pinturas realizadas con leche y tierras.
1790	La primera industria de barnices se establece en Inglaterra.
1803	Se describen 5 nuevas clases de barnices.
1840	Primeras referencias para el uso de zinc como recubrimiento.
1850	Se introduce el óxido de zinc como pigmento en las pinturas.
1736-1900	Se edita un libro con estándares para formulas de barnices, se reimprime 14 veces.
1909	Se introduce la primera resina sintética.
1918	Las sales de titanio se usan como pigmentos.
1920-1925	Se desarrollan las resinas alquídicas
1939	Primer recubrimiento inorgánico de zinc se desarrolla en Australia.
1940	Recubrimientos orgánicos ricos en zinc se desarrollan en Inglaterra.
1952	Aparecen las resinas epoxicas como recubrimientos, se curan con amina.
1955	Se desarrollan recubrimientos epoxipoliámidas, recubrimientos orgánicos base agua ricos en zinc
1965-1970	Se desarrollan recubrimientos inorgánicos de zinc de simple empaquetamiento

Tabla 1.2.1. Reseña histórica en el desarrollo de los recubrimientos

### Definición.

Un recubrimiento anticorrosivo se define como una mezcla estable de un pigmento en una solución que contiene resinas y aditivos, esta mezcla al ser aplicada sobre un sustrato metálico debe ser capaz de formar una película seca que actúe como barrera, es decir, que aisle lo más eficientemente posible al sustrato del medio que le rodea.

Por lo que se puede decir que el objetivo de un recubrimiento es el de aislar un metal del medio agresivo interponiendo una barrera protectora entre ambos<sup>11</sup>.

En la industria de los recubrimientos existe la tendencia a sustituir la palabra recubrimiento por pintura o revestimiento. Para diferenciar uno de otro se puede utilizar la siguiente tabla<sup>12</sup>.

Nombre	Función	Espesor característico
Pintura	Estética	25 $\mu$ m
Recubrimiento	Protección anticorrosiva	50 - 1000 $\mu$ m
Revestimiento	Protección anticorrosiva En ambientes muy agresivos Y erosivos	1000 $\mu$ m

Tabla 1.2.2 Definición

### 1.2.2 Composición

Los componentes principales de un recubrimiento son<sup>10</sup>:

- 1.- Vehículo
- 2.- Pigmento

**-Vehículo:**

Esta fase continua del recubrimiento está compuesta principalmente de una base que esta compuesta de resinas y los solventes. En algunos casos se encuentran elementos aditivos llamados modificadores.

**-Resinas:**

Las resinas son compuestos orgánicos o inorgánicos poliméricos que forman películas que fijan al pigmento, además promueven buena adherencia sobre el sustrato metálico, forman una barrera flexible, durable e impermeable. Las resinas son sustancias no volátiles.

**- Solventes**

Los solventes son básicamente líquidos de origen orgánico cuya función principal es la de disolver las resinas y formar un medio propicio para la fijación del pigmento, además de que gracias a éstos el recubrimiento obtiene propiedades de viscosidad, facilidad de aplicación, etc. Los solventes son sustancias muy volátiles que pueden producir problemas físicos al estar trabajando en ellos, tal como vómito, mareo, intoxicación, irritación en los ojos, etc.

**- Aditivos (modificadores)**

Son compuestos metálicos u órgano-metálicos que se adicionan en pequeñas cantidades modificando propiedades como la flexibilidad, resistencia a la deformación, viscosidad, estabilidad, etc.

- Pigmento

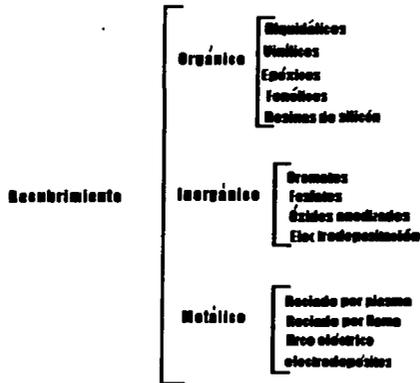
Son sustancias sólidas orgánicas o inorgánicas que reducidas a un tamaño de partícula inferior a las 25 micras y dispersas en el vehículo, imparten a la película seca propiedades de resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, poder cubriente, resistencia a la degradación, etc.

### **1.2.3 Clasificación**

Dado que la industria de los recubrimientos ha producido "un recubrimiento para cada problema específico", se han creado una variedad impresionante, por lo que se pueden clasificar de muchas formas.

- Por su composición
- Por su resina
- Por la aplicación destinada
- Por la finalidad
- Por el procedimiento de aplicación
- Por el tipo de polimerización que presenta

De manera muy general se pueden clasificar:



#### - Orgánicos

Se aplican en forma líquida, por ser lo más general, sobre la superficie del sustrato y al secarse producen una capa sólida continua, el secado puede producir reacciones químicas o simplemente evaporación del solvente. Algunos recubrimientos de este tipo son: Lacas, Esmaltes, Barnices.

#### - Inorgánicos

Son producidos por tratamientos de carácter electroquímico, electrodeposición mediante una corriente eléctrica, dentro de estos están los cromatos, fosfatos y óxidos.

**- Metálicos**

Son películas de metal que se colocan en la superficie del material a proteger. Esta película se forma o se deposita por varios métodos entre los que se encuentran la electrodeposición, la proyección, la solidificación, etc. La película de metal formada y el sustrato crearán un material compuesto, el cual ofrecerá mejores propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión que el sustrato, material a proteger, y el recubrimiento metálico, película depositada, por si solos<sup>13</sup>.

**1.2.4 Sistema de Recubrimiento**

Cuando se habla de un sistema de recubrimiento se refiere al esquema que lo conforma o cómo está constituido; estos elementos deben estar relacionados íntimamente para que actúen como uno solo. Estos son: primario, enlace o intermedio y acabado.

**- Primario**

Capa de bajo espesor adherido directamente al sustrato metálico, éste contiene principalmente pigmentos inhibidores de corrosión. El primario debe reunir las siguientes características:

- o Buena adhesión
- o Superficie compatible con el intermedio
- o Resistencia química
- o Buena flexibilidad

- Buena humectación

- Intermedio

Su función primordial es formar una barrera protectora del primario, proporcionando las siguientes propiedades.

- Unión uniforme entre el primario y el acabado.
- Una barrera muy estable con respecto a los agentes químicos del medio ambiente.

- Acabados

Es la capa que está expuesta de forma directa al medio ambiente, sirve para dar apariencia, pero su resistencia química debe ser suficientemente grande para asegurar su permanencia, es decir, que se mantenga intacto.

### 1.2.5 Propiedades

Dado que los recubrimientos están expuestos a un sin fin de situaciones, las propiedades que deben presentar son muchas y muy variadas. A continuación se enlistan la gran mayoría de ellas, sin profundizar en estas, ya que algunas de ellas se definen por sí solas se definen<sup>10</sup>.

- Resistencia al paso de los iones
- Resistencia al ataque químico
- Adhesión
- Resistencia a la abrasión
- Habilidad para expandirse y contraerse
- Resistencia a bacterias y hongos

- Resistencia al envejecimiento
  - Fácil aplicación
  - Resistencia a las temperaturas extremas
  - Resistencia a la radiación
  - Buena apariencia
  - Resistencia a la intemperie
- 
- Resistencia al agua.- Esta propiedad es la más importante ya que un recubrimiento estará expuesto a ambientes húmedos en la mayoría de los casos, de aquí que se tengan presentes los siguientes puntos:
    - ❖ Absorción de agua
    - ❖ Transferencia de vapor húmedo
    - ❖ Ósmosis
    - ❖ Gradiente térmico a través del recubrimiento

### 1.2.6 Modos de aplicación

-Pistola

Este método proporciona un control sobre el espesor aplicado, además que éste es más uniforme. La aplicación es rápida y muy controlada. Este método requiere de equipo extra como compresoras que generen la presión de aire necesaria.

Otros métodos son:

**BROCHA**

Las pinturas de aceite y algunas alquídicas pueden aplicarse fácilmente con brocha, pero la vinílicas, epóxicas, inorgánicas de zinc, poliuretanos y hules

clorados, no se prestan para este tipo de aplicación, excepto para retoques. Sin embargo, en algunos esquemas de protección se recomienda aplicar con brocha la primera capa para asegurarse de que se trabaja la superficie del sustrato. Cuando esto es necesario, el primario debe adelgazarse generosamente, para mejorar su fluidez.

## **RODILLO**

Este método es bueno con algunos recubrimientos y es imposible con otros. Algunos materiales secan en el rodillo y no son depositados, provocando que en un tiempo corto el rodillo se torne pesado y difícil de manejar. Algunos otros demuestran propiedades de fluidez muy pobres, aunque algunos vinílicos y hules clorados se pueden trabajar muy bien, su aplicación con este método puede originar el sangrado de la capa inferior, por ejemplo: si un vinílico blanco se aplica sobre una capa de vinílico rojo, el acabado tendrá un color ligeramente rosa.

### **1.2.7 Fallas en recubrimientos**

Un recubrimiento es un material complejo, hecho de una serie de elementos que interactúan unos con otros, resinas, pigmentos, catalizadores, solventes, etc. y éstos a su vez tienen diferentes funciones. Los solventes se evaporan, los no volátiles se depositan sobre la superficie, los catalizadores aceleran los procesos, etc. Obviamente con un material tan complejo y sofisticado se presentan muchas causas por las que falla:

1.- Un gran número de fallas ocurren debido a la formulación del recubrimiento- Tales fallas pueden ser caleo, ruptura, decoloración y fenómenos similares.

---

El caleo es la degradación del recubrimiento debida a la acción de la luz ultravioleta, la humedad, el oxígeno y agentes químicos.

2.- Muchos recubrimientos fallan debido a una selección inapropiada. Por ejemplo, un recubrimiento que es desarrollado para aceros y se utiliza en concreto o madera, rápidamente fallará por encontrarse en estas superficies.

3.- Fallas debidas a la naturaleza del sustrato, es decir, son incompatible con la superficie donde están siendo aplicadas. En este caso ocurre una reacción química entre la superficie y el recubrimiento, causando que la adhesión del recubrimiento se empobrezca y falle.

4.- Una mala preparación de la superficie es una de las causas más comunes en la falla de recubrimientos al no retirarse contaminantes, sustancias condensadas, pinturas viejas, etc. La preparación va desde técnicas muy avanzadas de limpieza hasta el lavado simple con agua. Algunas técnicas de lavado son:

- Desengrase al vapor
- Limpieza a alta temperatura
- Chorro de abrasivo (limpieza mecánica)

5.- Aplicación del recubrimiento, espesor inadecuado, porosidad, mal secado, mal curado.

6.- Fuerzas exteriores y fuerzas del tipo químico: abrasión, impacto. Intemperismo severo, causan que el recubrimiento falle rápidamente.

7.- La adhesión está relacionada con un gran número de causas por las que falla un recubrimiento, figura 1.2.1. Tales fallas incluyen: ampollamiento,

descascamiento, hojuelado, delaminación, contaminación en el interior del recubrimiento. De estas fallas dos son de gran importancia.

### I. Ampollamiento

El ampollamiento se manifiesta como proyecciones redondas de cualquier tamaño en la superficie. Generalmente el ampollamiento se produce por: alta humedad, mala selección del recubrimiento ante el medio.

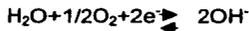
Los mecanismos que generan una ampolla pueden ser:

- o Ósmosis en la intercara recubrimiento-medio, paso de moléculas de agua por el recubrimiento, generando una gradiente de presión entre el lado mojado y el seco.
- o Aumento en la difusión de H<sub>2</sub>O por un gradiente de temperatura.
- o Electroósmosis catódica. Esta es la fuerza que dirige al ampollamiento. El agua neutra es transferida catódicamente a la interfase metal/recubrimiento.

### II. Delaminación .

La delaminación se caracteriza por la separación gradual de la película de pintura del metal.

La reacción que genera la delaminación en los procesos de corrosión en presencia de aire es:



Si una reacción catódica ocurre por polarización catódica, la delaminación ocurre rápidamente.

La concentración de iones alcalinos tiene como consecuencia el incremento del área de delaminación.

De la reacción anterior se puede ver que la velocidad y la extensión del área de delaminación pueden ser controladas por la concentración de oxígeno presente en el medio.

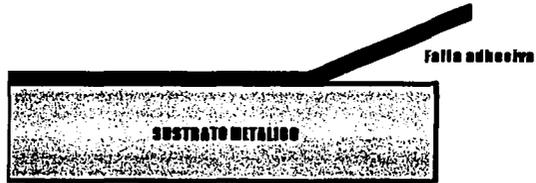


Figura 1.2.1. Esquema general de una falla por pérdida de adhesión.

### 1.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Desde que el hombre se dio cuenta del daño económico que causa la corrosión, se dio a la tarea de desarrollar formas de evitarla, esto basándolo en 2 conceptos.

- Descubrir el mecanismo por el que ocurre la corrosión.
- Evaluar la velocidad de corrosión, mediante métodos prácticos y eficientes.

#### 1.3.1 Cinética de la corrosión

Después de muchos estudios, en 1905 Tafel\* descubrió una relación de  $\Delta E$  y  $I_1$  que sirvió de base para descubrir el mecanismo de la corrosión.

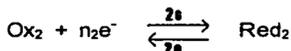
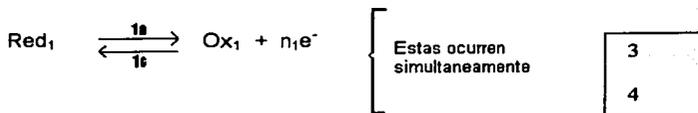
En 1938 Wagner y Traud\* sentaron las bases de la del teoría potencial mixto, la cual postula que aun sin asumir la existencia de ánodos y cátodos locales, se pueden explicar las reacciones de corrosión si se asume que las reacciones parciales de oxidación y reducción ocurren en la interfase metal /electrolito y que están en constante cambio bajo una distribución estadística de posición y tiempo<sup>14</sup>.

La corrosión de un metal en medio ácido esta dada por las reacciones



\*Como mencionan J. G. Llongueras y J. A. Mendoza, en su libro : Mas alla de la herrumbre, vol 1 editado por el fondo de cultura economico, 1986.

Estas reacciones se pueden ver de la siguiente forma.



La relación entre la  $i$  y el  $E$  se puede describir utilizando la ecuación de Butler-Volmer.

$$I = j_0 \left[ \exp\left((1-\alpha)\eta \frac{nF}{RT}\right) - \exp\left(-\alpha\eta \frac{nF}{RT}\right) \right] \quad 5$$

Esta ecuación representa el modo cómo varía la densidad de corriente a través de una interfase metal-disolución, en función de la diferencia  $\eta$  entre la diferencia de potencial real, en condiciones de no-equilibrio, y la diferencia de potencial de equilibrio<sup>15</sup>.

Donde:

$I$  = Corriente neta (A)

$j_0$  = Corriente de intercambio (A)

$\alpha$  = Factor de simetría, coeficiente de transferencia de carga (0-1)

$F$  = Constante de Faraday (96500 C/eq)

$\eta$  = Sobrepotencial = magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema, a partir de su valor de equilibrio original =  $E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}}$

$R$  = Constante de los gases (1.987 cal/mol)

T = Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )

Tafel<sup>3</sup> encontró en forma experimental que el flujo neto de corriente varía linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio,  $\eta$ , a través de la relación

$$\eta = b \log (I/I_{\text{corr}}) \quad 6$$

$$\eta = b (\log I + \log I_{\text{corr}}) \quad 7$$

$$\eta = b \log I + b \log I_{\text{corr}} \quad 8$$

La ecuación 8 corresponde a la ecuación general de una línea recta,  $y = mx + b$ . Si se representa de forma gráfica  $\eta$  vs.  $\log I$ , entonces de la ecuación 8,  $b$  es la pendiente y  $b \log I_{\text{corr}}$  es la ordenada al origen.

La ecuación 6 es una aproximación a la ecuación general de Bottler- Volmer (Ec. 5), válida solo cuando los sobrepotenciales anódicos son mayores de 100mv y los sobrepotenciales catódicos son mayores de -100mv, y el proceso es controlado por activación.

De la ecuación 5 se tiene que para  $\eta$  mayores de 100mv en sentido catódico

$$I = j_0 \left[ \exp \left( \alpha \eta \frac{nF}{RT} \right) \right] \quad 9$$

$$\log I_c = \log j_0 + \frac{\alpha n \eta F}{2.303 RT} \quad 10$$

despejando  $\eta$

$$\eta = \left( \frac{2.303RT}{\alpha nF} \right) * \log \left( \frac{I}{I_{corr}} \right) \quad 11$$

y de la ecuación 6

$$\eta = b \log (I/I_{corr})$$

por lo que

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha nF} = \text{Pendiente de Tafel} \quad 12$$

para un proceso donde el  $\eta$  es mayor de 100 mv en sentido anódico, el desarrollo es el mismo y

$$b = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \quad 13$$

para las reacciones 3 y 4 la ecuación de Butler-Volmer será

$$I_1 = I_{1a} + I_{1c} = J_{01} \left[ \exp \left( \frac{E - E_{01}}{b'_{1a}} \right) - \exp \left( \frac{-E - E_{01}}{b'_{1c}} \right) \right] \quad 14$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2c} = J_{02} \left[ \exp \left( \frac{E - E_{02}}{b'_{2a}} \right) - \exp \left( \frac{-E - E_{02}}{b'_{2c}} \right) \right] \quad 15$$

$$I_T = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c} \quad 16$$

donde:

$I_{1a}$  e  $I_{2a}$  = corrientes anódicas de los pares OX1/RED1 y OX2/RED2, respectivamente (+)

$I_{1c}$  e  $I_{2c}$  = corrientes catódicas de los pares OX1/RED1 y OX2/RED2, respectivamente (-)

$I_T$  = corriente total ( que se puede medir experimentalmente)

$E_{01}$  = potencial de equilibrio del par OX1/RED1

$E_{02}$  = potencial de equilibrio del par OX2/RED2

$J_{01}$  = corriente de intercambio para el par OX1/RED1 en el  $E_{01}$

$J_{02}$  = corriente de intercambio para el par OX2/RED2 en el  $E_{02}$

$$b'_{1a} = \frac{RT}{(1 - \alpha_1) n_1 F}$$

$$b'_{2a} = \frac{RT}{(1 - \alpha_2) n_2 F}$$

17

$$b'_{1c} = \frac{RT}{\alpha_1 n_1 F}$$

$$b'_{2c} = \frac{RT}{\alpha_2 n_2 F}$$

Estas pendientes,  $b'$ , están relacionadas con las pendientes de Tafel de la siguiente manera:

$$b = 2.303 b' \quad 18$$

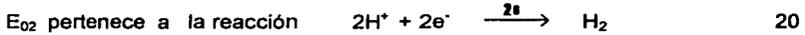
(escala log) (escala ln)

Y de estas pendientes depende el mecanismo de la reacción.

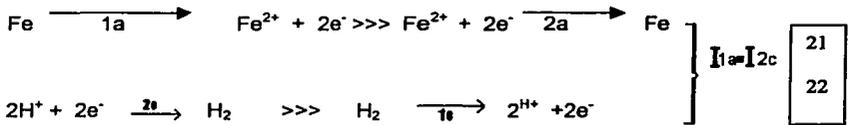
Pero el  $E_{\text{corr}}$  es un potencial mixto y por lo tanto debe estar situado entre los potenciales reversibles ( de equilibrio) de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión:

$$E_{01} < E_{\text{corr}} < E_{02}$$

donde:



Y en la mayoría de los casos se pueden despreciar los componentes anódicos y catódicos que no se involucran en el proceso de corrosión, con la condición de que al  $E_{\text{corr}}$  estas reacciones que se desprecian sucedan con velocidades muy pequeñas esto es:



Con lo que las ecuaciones 14 y 15 se reducen a:

$$I_r = I_{1a} + I_{2c} = J_{01} \left[ \exp \left( \frac{E - E_{01}}{b_{1a}} \right) \right] - J_{02} \left[ \exp \left( \frac{-E - E_{02}}{b'_{2c}} \right) \right] \quad 23$$

### 1.3.2 Resistencia a la polarización

Desde la década de los cincuenta, varios autores reportan haber encontrado relación entre la pendiente  $\Delta E/\Delta I$  de una curva de polarización y el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión.

En 1957 Stern y Geary\* demostraron que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada a potenciales alejados del potencial de corrosión, y se definió la resistencia a la polarización como:

$$Rp = \left( \frac{dE}{dI} \right)_{E_{corr}} \quad 24$$

La manera en que está relacionada la Rp con la  $I_{corr}$  es:

Dado que la Rp es la derivada de una curva de polarización en el  $\varphi_{corr}$ , se puede partir de la ecuación "general" que presenta un proceso de corrosión y hacer la primera derivada, para después tomar esta derivada en el punto  $\varphi_{corr}$  y se llegará a conocer de qué manera la Rp está relacionada con la  $I_{corr}$ .

Así de la ecuación 23 tenemos:

$$I_T = I_{1a} + I_{2c} = J_{01} \left[ \exp \left( \frac{E - E_{01}}{b_{1a}} \right) \right] - J_{02} \left[ \exp \left( \frac{-E - E_{02}}{b'_{2c}} \right) \right]$$

Se deriva esta ecuación con respecto a E ( para obtener la recta tangente en cualquier punto de la curva de polarización), se tiene:

\*Como mencionan W. L. Gonzáles, J. A. Mendoza y J. G. Llongueras, en su artículo : Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión, editado en la revista ingeniería Hidráulica, 1991.

$$\frac{dI_r}{dE} = \left\{ j_{01} \exp\left(\frac{E-E_{01}}{b'_{1a}}\right) \frac{b'_{1a}(1-0) - (E-E_{01})(0)}{(b'_{1a})^2} + \exp\left(\frac{E-E_{01}}{b'_{1a}}\right)(0) \right\} \\ - \left\{ j_{02} \exp\left(-\frac{E-E_{02}}{b'_{2c}}\right) \frac{b'_{2c}(-1+0) - (E-E_{02})(0)}{(b'_{2c})^2} + \exp\left(-\frac{E-E_{02}}{b'_{2c}}\right)(0) \right\} \quad 25$$

De donde:

$$\frac{dI_r}{dE} = \frac{j_{01}}{b'_{1a}} \exp\left(\frac{E-E_{01}}{b'_{1a}}\right) + \frac{j_{02}}{b'_{2c}} \exp\left(-\frac{E-E_{02}}{b'_{2c}}\right) \quad 26$$

Y la tangente en el punto  $E = E_{corr}$  será:

$$\left(\frac{dI_r}{dE}\right)_{E_{corr}} = \frac{j_{01}}{b'_{1a}} \exp\left(\frac{E-E_{01}}{b'_{1a}}\right) + \frac{j_{02}}{b'_{2c}} \exp\left(-\frac{E-E_{02}}{b'_{2c}}\right) \quad 27$$

si se considera al  $E_{corr}$  como un estado estacionario, entonces la corriente es igual a cero y esto quiere decir

$$J_{1a}(E_{corr}) = |J_{2c}(E_{corr})| = I_{corr} \quad 28$$

$$I_{corr} = J_{01} \exp\left(\frac{E_{corr}-E_{01}}{b'_{1a}}\right) = J_{02} \exp\left(\frac{-E_{corr}-E_{02}}{b'_{2c}}\right) \quad 29$$

por lo que

$$J_{01} = I_{corr} \exp\left(\frac{E_{01}-E_{corr}}{b'_{1a}}\right) \quad 30$$

$$J_{O_2} = I_{corr} \exp\left(\frac{-E_{O_2} - E_{corr}}{b'_{2c}}\right) \quad 31$$

Y sustituyendo las ecuaciones 31 y 30 en 27 tenemos:

$$\left(\frac{dI_T}{dE}\right)_{E_{corr}} = \frac{I_{corr}}{b'_{1a}} + \frac{I_{corr}}{b'_{2c}} \quad 32$$

$$\left(\frac{dI_T}{dE}\right)_{E_{corr}} = I_{corr} \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}}\right) \quad 33$$

Si de 24 tenemos

$$Rp = \frac{dE}{dI_T}$$

Entonces

$$\frac{1}{Rp} = \frac{dI_T}{dE} \quad 34$$

Por lo que

$$\frac{1}{Rp} = I_{corr} \left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}}\right) \quad 35$$

despejando  $I_{corr}$

$$I_{corr} = \frac{\frac{1}{Rp}}{\left(\frac{1}{b'_{1a}} + \frac{1}{b'_{2c}}\right)} = \frac{b'_{1a} * b'_{2c}}{b'_{1a} + b'_{2c}} * \frac{1}{Rp} \quad 36$$

Y como

$$b = 2.3b' \quad ; \quad b' = b/2.3$$

$$I_{corr} = \frac{\frac{b_{1a} * b_{2c}}{2.3} * \frac{b_{2c}}{2.3}}{\frac{b_{1a}}{2.3} + \frac{b_{2c}}{2.3}} * \frac{1}{Rp} \quad 37$$

de la manera que Rp se relaciona con la  $I_{corr}$  es:

$$I_{corr} = \frac{b_{1a} * b_{2c}}{(2.3)^2 (b_{1a} + b_{2c})} * \frac{1}{Rp} \quad 38$$

Es importante recordar, una vez que se ha realizado el desarrollo matemático, que la ecuación (9) está basada en las siguientes hipótesis:

- Las ecuaciones de Butler – Volmer de la cinética electroquímica son aplicables para el caso de control activacional.
- Que no se producen caídas óhmicas en el electrolito ni en las capas superficiales del electrodo, es decir, no existe control resistivo.
- No hay polarización por concentración, o lo que es, lo mismo, no existe control por transporte.
- El potencial de corrosión no está cercano a los potenciales de equilibrio de ninguna de las dos o más reacciones que están ocurriendo en el electrodo.
- El metal funciona simultáneamente como cátodo y ánodo en lugar de ser un mosaico de áreas catódicas y anódicas separadas, corrosión uniforme, área anódica = área catódica = 100%.
- No ocurren reacciones electroquímicas secundarias.

### 1.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es ampliamente aplicada a sistemas de corrosión y de manera específica para determinar el mecanismo de corrosión involucrado, identificar la etapa controlante del proceso, medir la velocidad de corrosión considerándolo como un proceso de ataque localizado y/o general.

La técnica de EIS consiste en aplicar un estímulo eléctrico al sistema (voltaje o corriente) y observar su respuesta. Esta señal o estímulo aplicado es de tal magnitud que no perturba demasiado al sistema, es decir, no desplaza al sistema de su condición de estado estacionario.

Cuando el sistema es estimulado se desarrollan procesos microscópicos fundamentales, estos son la respuesta del sistema. Este estímulo separa los mecanismos de cada contribución eléctrica y los representa mediante un comportamiento característico, es decir, discretiza al sistema<sup>9</sup>.

#### 1.3.3.1 Respuesta a una pequeña señal de estímulo en el dominio de la frecuencia.

Una señal monocromática:

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

$V(t)$  = Potencial al tiempo  $t$

$V_m$  = Amplitud de la señal de voltaje

Involucrando la frecuencia única:

$$f = \omega / 2\pi$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular

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

$$I(t) = I_m \text{Sen}(\omega t + \Phi)$$

$I(t)$  = Corriente al tiempo  $t$

$I_m$  = Amplitud de la señal de corriente.

Aquí  $\Phi$  es la diferencia de fase entre la señal del voltaje y la señal de la corriente, la cual se hace para comportamiento puramente resistivo. Se puede ahora definir a la impedancia convencional como:

$$Z(\omega) = V(t) / I(t)$$

Su magnitud o módulo es:

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

y su ángulo de fase es:

$$\Phi(\omega)$$

### 1.3.3.2 Circuitos Equivalentes y Diagramas

Las intercaras electroquímicas, tales como la superficie de un metal bajo un proceso de corrosión pueden ser representadas como una combinación de elementos eléctricos, como las resistencias y los capacitores<sup>16</sup>. Si un voltaje se aplica a estos la corriente resultante puede determinarse usando la ley de OHM.

$$V = IR$$

$V$  = Voltaje (Volts)

$I$  = Corriente (Amperes)

$R$  = Resistencia (Ohms)

La resistencia puede ser reemplazada por la reactancia  $X$  del elemento en cuestión, entonces

$$V = IX$$

La reactancia de un capacitor o inductor puede ser expresada en varias formas, la forma más conveniente de definirla es usando la forma compleja

$$X_R = R$$

$$X_C = 1/j\omega C$$

$$X_L = j\omega L$$

Donde:  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$ ,  $R =$  Resistencia,  $C =$  Capacitancia,  $L =$  Inductancia.

Esta notación se usa para representar cualquier reactancia ó la impedancia de una combinación de reactancias como un vector en un plano real-imaginario, el cual es conocido como diagrama de Argand, figura 1.3.1.

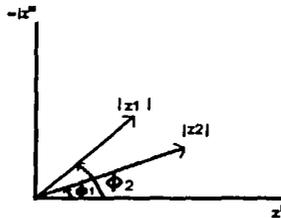


Figura 1.3.1. Diagrama de Argand

Una impedancia,  $Z$ , puede ser definida si se especifica la magnitud,  $|Z|$  y el ángulo de fase,  $\phi$ , referido a la parte real ó eje de las abscisas ó especificando la

magnitud de la parte real  $Z'$  y la imaginaria  $Z''$ , entonces las 2 notaciones son equivalentes.

$$\left. \begin{aligned} Z' &= Z \cos \phi \\ Z'' &= Z \sin \phi \end{aligned} \right\} Z = Z' + jZ''$$

Si la expresión de la reactancia contiene a la frecuencia angular,  $\omega$ , la magnitud y el ángulo de fase del vector de impedancia, representan la respuesta de un circuito que contiene elementos reactivos, los cuales variarán como varía la  $\omega$ .

Una manera de representar esta variación con la frecuencia es el diagrama de Nyquist. Este es una extensión del diagrama de Argand cuando la frecuencia es variable. El diagrama consiste en una serie de puntos, cada uno representa la magnitud y dirección del vector de impedancia a una frecuencia particular.

La figura 1.3.2 muestra los diagramas de Nyquist para circuitos en serie y paralelo de resistencias y capacitores.

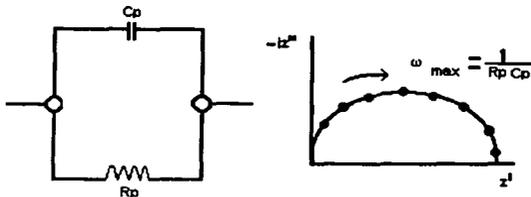


Figura 1.3.2. Combinación en paralelo de capacitor y resistencia y su diagrama de Nyquist.

Para apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia, es conveniente considerar un circuito eléctrico equivalente, este circuito debe comportarse de manera similar a la celda.

Randles propuso el siguiente circuito equivalente, figura 1.3.3, el cual presenta equivalencias para muchos sistemas electroquímicos.

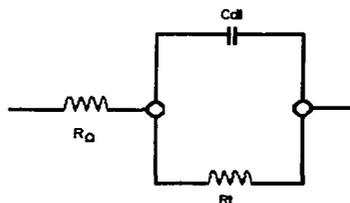


Figura 1.3.3. Circuito equivalente

La resistencia  $R_{\Omega}$ , representa la resistencia de la solución; la combinación en paralelo de la resistencia  $R_t$  y el capacitor  $C_{dl}$ , representa la interfase de corrosión,  $C_{dl}$  es la doble capa eléctrica, comportamiento capacitivo, resultado de la adsorción de iones y moléculas de agua, y  $R_t$  es la resistencia a la transferencia de carga. Este último parámetro determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la superficie. En un sistema controlado por activación,  $R_t$  es la cantidad medida por la técnica de resistencia a la polarización (ver apartado de la técnica de  $R_p$ ), por lo que  $R_t$  es el equivalente a  $R_p$ , ésta será usada en la ecuación de Stern-Geary para medir la densidad de corriente de corrosión.

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{R_t} = \frac{Cte}{R_t} \quad 39$$

La conducta del circuito equivalente, en términos de un diagrama de Nyquist, es mostrada en la figura 1.3.4.

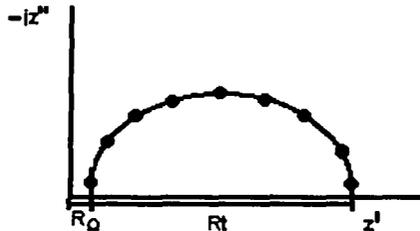


Figura 1.3.4 Plano complejo o diagrama de Nyquist del circuito de la figura 1.3.3.

El eje horizontal (abscisa) representa la parte real de la impedancia de la celda, el comportamiento resistivo, y el eje vertical (ordenada) el comportamiento imaginario, la reactancia capacitiva. A altas frecuencias, por lo regular 10KHz, el capacitor  $C_{dl}$ , conduce fácilmente y  $R_t$  es pequeña, sólo el efecto de la solución,  $R_0$ , permanece.

Cuando la frecuencia decrece,  $C_{dl}$  conduce cada vez menos y la respuesta sigue a un semicírculo. A bajas frecuencias ó frecuencia cero,  $C_{dl}$ , tiene un comportamiento de corriente directa, el capacitor deja de conducir y la impedancia de la celda se vuelve la suma de  $R_0$  y  $R_t$ .

En la práctica, la corrosión rara vez es un proceso controlado puramente por activación (transferencia de carga); también se presentan efectos debidos a concentración (difusión). Si esto acontece es necesario incluir un elemento adicional al circuito, nombrado  $W$  en serie con  $R_t$ , como se muestra en la figura 1.3.5. A este elemento se le llama impedancia de Warburg y describe la impedancia de los procesos relacionados con la concentración de las especies y la difusión de las mismas.

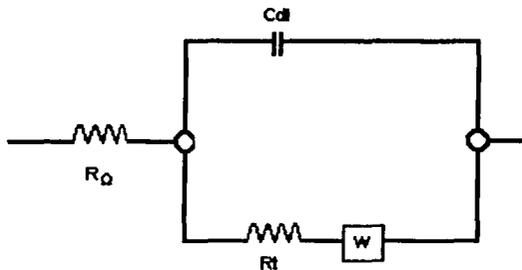


Figura 1.3.5 Circuito equivalente incluyendo la impedancia de Warburg.

La impedancia de Warburg tiene una forma compleja.

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

40

Esta situación implica que a cualquier frecuencia,  $\omega$ , la parte real y la imaginaria de la impedancia de Warburg son iguales y proporcionales a  $1/\sqrt{\omega}$ , donde  $\sigma$  es el coeficiente de Warburg. En el diagrama de Nyquist ó plano complejo esta impedancia es representada por una línea a 45° del eje de las abscisas, figura 1.3.6.

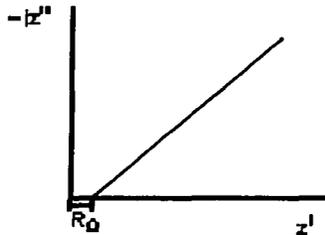


Figura 1.3.6. Plano complejo del componente de Warburg

La respuesta completa del circuito equivalente de Randles es mostrada en la figura 1.3.7, la cual es una combinación de la figura 1.3.4 y 1.3.6.

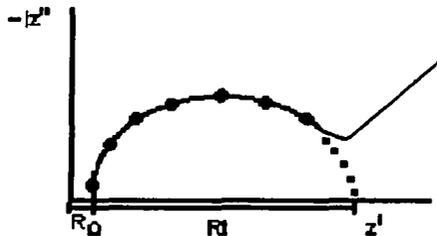


Figura 1.3.7. Plano complejo del circuito equivalente de la figura 1.3.5.

La figura 1.3.8 muestra el diagrama de Bode el cual es obtenido de los datos del diagrama de Nyquist. El diagrama de Bode representa información del circuito eléctrico mostrado en la figura 1.3.3.

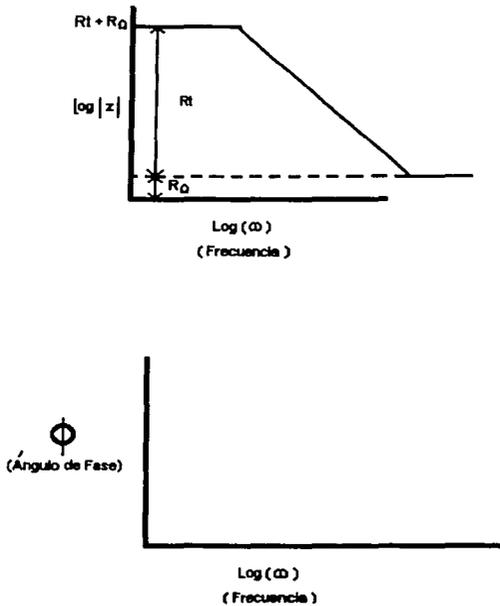


Figura 1.3.8 Diagrama de Bode

El diagrama de Bode permite examinar el módulo de la impedancia,  $|Z|$ , como se calcula con la ecuación

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad 41$$

Así como también el ángulo de fase,  $\theta$ , en función de la frecuencia.

Dado que la frecuencia es uno de los ejes, como se muestra en la figura 1.3.8, es fácil analizar a partir del diagrama como es que la impedancia depende de la frecuencia, El diagrama muestra la frecuencia en términos de su logaritmo, por lo que se puede visualizar un amplio intervalo de frecuencia.

El diagrama también muestra la magnitud de la norma de la impedancia en un eje  $\log |Z|$ , tal que se puede graficar un amplio intervalo de valores de impedancia. Cuando la impedancia depende fuertemente de la frecuencia, como el caso de un capacitor, este diagrama es muy útil<sup>17</sup>.

La curva de  $\log |Z|$  vs.  $\log \omega$  proporciona los valores de  $R_t$  y  $R_\Omega$ . A altas frecuencias el diagrama de la figura 1.3.8 muestra que las resistencias Óhmicas 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 a la transferencia de carga,  $R_t$ , domina la impedancia y puede ser leída a partir de la meseta horizontal por el  $\log (R_t + R_\Omega)$ . A frecuencias intermedias la curva debería mostrar una línea recta con pendiente (-1) extrapolando esta línea al eje de  $\log |Z|$  ( $\log \omega = 0$ ) se obtiene el valor de  $C_d$  a partir de la relación:

$$|Z| = \frac{1}{C_d \omega} \quad 42$$

Sin embargo, esta aproximación puede presentar errores significativos si la resistencia de la solución no es despreciable<sup>18</sup>.

### 1.3.3.4 Sistema de Recubrimiento

Cuando a un metal se le aplica un recubrimiento no conductor (poroso), se le asocia un circuito equivalente, como el que se muestra en la figura 1.3.9<sup>17</sup>.

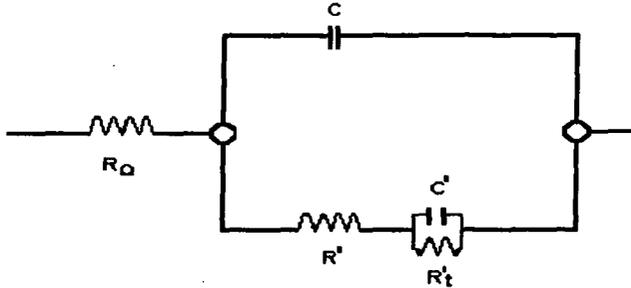
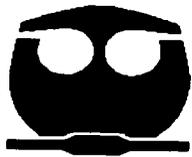


Figura 1.3.9. Circuito equivalente de un sistema de recubrimiento.

La interpretación de la impedancia utilizando los datos del diagrama de Nyquist puede ser complicado, particularmente cuando se presentan defectos y la resistencia del recubrimiento es pequeña. A altas frecuencias la respuesta es debida al arreglo en paralelo de la capacitancia del recubrimiento ( $C$ ) y la resistencia del poro ( $R_i$ ), y a bajas frecuencias la respuesta es debida a la corrosión de la celda ( $R_t$ ,  $C_i$ ) que se está dando bajo el recubrimiento.

Los recubrimientos por sí mismos exhiben un comportamiento capacitivo normalmente observado en altas frecuencias ( $10^3 - 10^5$  Hz). Si el metal se expone a un electrolito el cual causa defectos o rompimiento en general del recubrimiento, la corrosión del metal inicia y la interfase, metal-solución,

responde como un circuito resistor-capacitor. Esta corrosión es normalmente observada en una región de baja frecuencia ( $10^{-3}$  a  $10^1$  Hz). Un valor general cuantitativo para la resistencia eléctrica de un buen recubrimiento es de  $>1 \times 10^8$  ohms-cm<sup>2</sup>, mientras para un pobre recubrimiento se asocia con medidas menores de  $10^6$  ohms-cm<sup>2</sup>. El valor de la capacitancia para un buen recubrimiento<sup>19</sup> es del orden de  $10^{-10}$  F/cm<sup>2</sup>.



# Capítulo 2

## **2. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Para lograr los objetivos planteados en este trabajo de tesis se realizó el siguiente desarrollo experimental.

### **2.1 Sistema**

El sistema utilizado para el desarrollo de esta tesis se muestra en la figura 2.1. la celda consta de tres electrodos:

Electrodo de trabajo.- placa de aluminio con recubrimiento.

Electrodo de referencia.- electrodo de calomelanos saturado

Contra electrodo.- alambre de platino.

Para todas las pruebas el área de exposición del electrodo de trabajo fue de  $5.06\text{cm}^2$ .

Se utilizaron 24 placas de aluminio para aplicarles el recubrimiento con pistola y 2 para aplicárselo con brocha, por lo que se utilizaron 26 placas en total.

Las dimensiones de las placas fueron de  $4 \times 5\text{cm}$ .

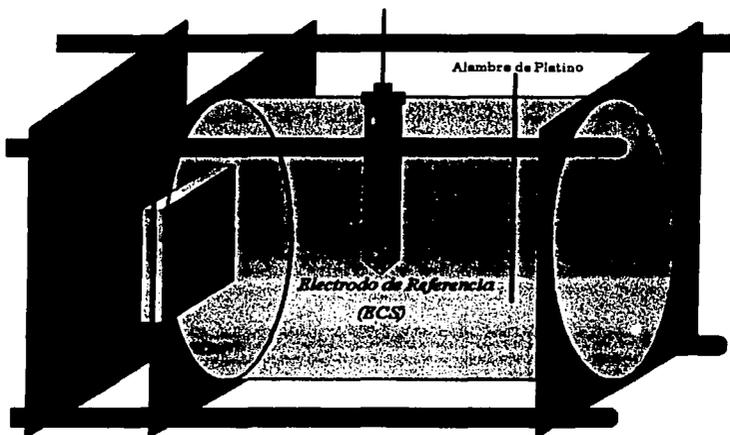


Figura 2.1 Arreglo experimental empleado.

## 2.2 Preparación del sustrato

Los sustratos de aluminio en forma de placas rectangulares fueron maquinados a partir de un lingote comercial, posteriormente se lijaron con papel de carburo de silicio comercial numero 240, se desengrasaron con detergente común, se enjuagaron con agua destilada y por ultimo se secaron con acetona.

### 2.3 Recubrimientos utilizados

Las características de los recubrimientos evaluados se resumen en la tabla 2.1 y 2.2.

Generalidades	Se utiliza para preparar superficies nuevas o intemperizadas de aluminio o nuevas de acero galvanizado antes de recubrirse. Consta de dos componentes con una relación de mezcla de 4 partes del componente base por una del componente ácido, en volumen.
Aplicación	En una capa con brocha o por aspersión (pistola)
Espesor seco	8 a 13 $\mu\text{m}$
Composición del componente base B	Pigmentos 10.2% mínimo: Cromatos sobre pigmento(s/p) 86.3% mínimo. Silicatos de Magnesio s/p 12.7% mínimo. Negro de Humo s/p 1% mínimo. Vehículo 89.8% máximo: Resina polivinil butiral sobre vehículo (s/v) 19% mínimo. Alcohol butílico normal s/v 23.2% mínimo. Alcohol etílico s/v 66.8% máximo.
Composición del componente ácido A	Vehículo 100%: ácido fosfórico al 85% s/v; 18.5% mínimo. Alcohol etílico s/v 67% mínimo. Agua s/v 17.7% máximo.
Densidad	0.92 $\text{kg}/\text{dm}^3$ mínimo
Viscosidad de la mezcla	No aplica
Tiempo de secado al tacto	0.5 Horas máximo
Tiempo de secado duro	4 horas máximo

Tabla 2.1 Características del Mordentador para acero galvanizado o aluminio CFE P17.

Generalidades	Primario inhibidor de corrosión, compatible con acabados vinílicos y epóxicos, recomendado para mantenimiento y para superficies galvanizadas. No contiene plomo
Aplicación	En dos capas, con brocha o aspersión
Espesor seco	25 $\mu\text{m}$ mínimo por capa
composición	Pigmento 23 % mínimo: Fosfato de zinc s/p 33% mínimo. Oxido férrico s/p 38% mínimo. Inertes y silicatos s/p 14.8% máximo. Vehículo 77% máximo: resina vinílica s/v 14.8% mínimo. Resina epóxica con equivalente epóxico 185 a 200 s/v 5.8% mínimo. Aditivos s/v 9.6% mínimo. Material volátil s/v 77.6 máximo
Densidad	1.11 Kg/dm <sup>3</sup>
Viscosidad	0.6 a 1.2 Pa*s a 30 r/min
Tiempo de secado al tacto	1.5 horas máximo
Tiempo de secado duro	4 horas máximo

Tabla 2.2. Recubrimiento, Primario vinil epoxi-fosfato de cinc-óxido CFE P21.

## 2.4 Aplicación

Los recubrimientos se aplicaron de dos formas:

### *Pistola*

Se utilizó un pincel (pistola) comercial de aire modelo 315 ( Spray Gun) marca Gony, con el cual, tanto la presión de aire como la abertura de salida del

recubrimiento líquido, no se controlaban.

### *Brocha*

Se utilizó una brocha comercial de cerda suave, China, de 2 pulgadas.

## **2.5 Espesores.**

El control de los espesores se llevó a cabo únicamente en la aplicación con pistola.

Los espesores utilizados para las placas a las cuales se les aplicó el recubrimiento CFE P17 fueron:

10  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$  y 300  $\mu\text{m}$

Los espesores utilizados para las placas a las cuales se les aplicó el recubrimiento CFE P17 más el recubrimiento CFE P21 fueron:

20  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$  y 600  $\mu\text{m}$ .

Los espesores fueron medidos con un equipo Elcometer. Tanto para la aplicación con pistola como para brocha se realizaron alrededor de 10 mediciones en toda la superficie de la placa. Las desviaciones estándar que se obtuvieron en cada placa se detallan en la tabla 2.3.

Espesores	Desviación estándar
CFEP17-10 $\mu\text{m}$	4.5
CFEP17-60 $\mu\text{m}$	10

CFEP17-300 $\mu\text{m}$	35
CFEP21-20 $\mu\text{m}$	6
CFEP21-120 $\mu\text{m}$	25
CFEP21-600 $\mu\text{m}$	42

Tabla 2.3. Espesores obtenidos con pistola

Los espesores que se obtuvieron con brocha fueron:

Recubrimiento	Espesor	Desviación Estándar
CFE P17	25 $\mu\text{m}$	5
CFE P21	50 $\mu\text{m}$	11

Tabla 2.4 Espesores obtenidos con brocha

## 2.6 Electrolitos utilizados ( Medios de inmersión)

Los electrolitos utilizados fueron: Cloruro de Sodio (NaCl) al 3% en peso, para generar el medio neutro y Ácido Clorhídrico (HCl) con pH= 1 para generar el medio ácido.

## 2.7 Tiempo de exposición

Todas las placas estuvieron expuestas a los medios mencionados durante 15 días.

## 2.8 Pruebas realizadas

Las técnicas electroquímicas utilizadas para la evaluación de los recubrimientos fueron: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Resistencia a la Polarización (RP). Se realizó una prueba por día para cada una de las placas.

**EIS**

Las pruebas se realizaron con una amplitud de 10mV, 8 puntos por década en un intervalo de frecuencias de 10Khz a 10mhz, las pruebas se realizaron a potencial de circuito abierto ( potencial de corrosión).

**Rp**

De acuerdo a la norma ASTM G59<sup>20</sup>, se procedieron a realizar los ensayos con una polarización de 20 mV en sentido catódico y 20 mV en sentido anódico respecto al potencial de circuito abierto ( potencial de corrosión), para de esta forma obtener los tres puntos característicos de RP.

**2.9 Nomenclatura de los sistemas**

Los sistemas utilizados en EIS les fue asignada una nomenclatura especial para su identificación, como se muestra en la tabla 2.5 y 2.6

Placas pintadas con:	Espesor	Medio de inmersión	Nombres Asignados
Recubrimiento CFE P17	10 µm	HCl	m10hcl
Recubrimiento CFE P17	10 µm	NaCl	m10nacl
Recubrimiento CFE P17	60 µm	HCl	m60hcl
Recubrimiento CFE P17	60 µm	NaCl	m60nacl
Recubrimiento CFE P17	300 µm	HCl	m300hcl
Recubrimiento CFE P17	300 µm	NaCl	m300nacl
Recubrimiento CFE P17 mas Recubrimiento CFE P21	20 µm	HCl	p20hcl
Recubrimiento CFE P17 mas Recubrimiento CFE P21	20 µm	NaCl	p20nacl
Recubrimiento CFE P17 mas Recubrimiento CFE P21	120 µm	HCl	p120hcl
Recubrimiento CFE P17 mas Recubrimiento CFE P21	120 µm	NaCl	p120nacl
Recubrimiento CFE P17 mas Recubrimiento CFE P21	600 µm	HCl	p600hcl
Recubrimiento CFE P17 mas Recubrimiento CFE P21	600 µm	NaCl	p600nacl

Tabla 2.5. Nomenclatura de placas recubiertas utilizando pistola

Placas pintadas con:	Espesor	Medio de inmersión	Nombres Asignados
Recubrimiento CFE P17	23 $\mu\text{m}$	NaCl	mbrochanacl
Recubrimiento CFE P17 mas Recubrimiento CFE P21	50 $\mu\text{m}$	NaCl	pbrochanacl

Tabla 2.6 Nomenclatura de placas recubiertas utilizando brocha

Los sistemas utilizados en RP no fueron definidos como en EIS, ya que en las gráficas del apartado 3.2. Capítulo 3 Resultados, se define cada sistema según el recubrimiento utilizado, el espesor aplicado y el medio de inmersión involucrado

### 2.10 Equipos utilizados

Los equipos utilizados en este trabajo se presentan en la tabla 2.7.

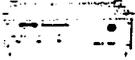
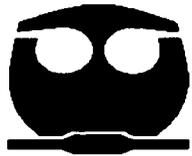
<i>Técnica Electroquímica</i>	<i>Equipo</i>	<i>Dibujo</i>
Espectroscopia de Impedancia Faradaica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gamry CMS 100</li> <li>• GILL AC ACM Instruments</li> </ul>	 
Resistencia a la Polarización	<ul style="list-style-type: none"> <li>• GILL AC ACM Instruments</li> </ul>	

Tabla 2.7. Equipos Electroquímicos



# Capítulo 3

### 3 RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados obtenidos se muestran, de forma grafica, en este capítulo. Se presentarán primero los resultados de las pruebas de EIS mediante los diagramas característicos, definidos en el capítulo anterior, continuando con los valores de RP encontrados mediante las dos técnicas utilizadas. Al final se presentan las fotografías de las placas después de haber estado expuestas a los medios durante 15 días

#### 3.1 Resultados de EIS

En las gráficas siguientes se muestran leyendas del tipo:

m10hcl2 y p20hcl2

El último número, 2 en el caso del ejemplo corresponde al día de inmersión. Lo demás ya ha sido definido en el apartado 2.9.

##### 3.1.1 Diagramas de Nyquist y Bode

Las gráficas 3.1.1 a la 3.1.17 muestran los diagramas de Nyquist y Bode para las placas pintadas con pistola durante los 15 días de exposición, en algunos casos se muestran ampliaciones para poder observar el comportamiento del recubrimiento.

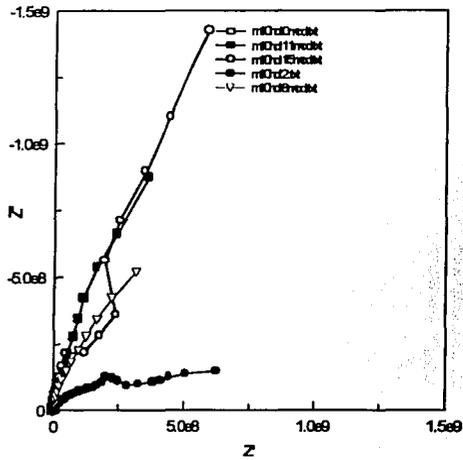
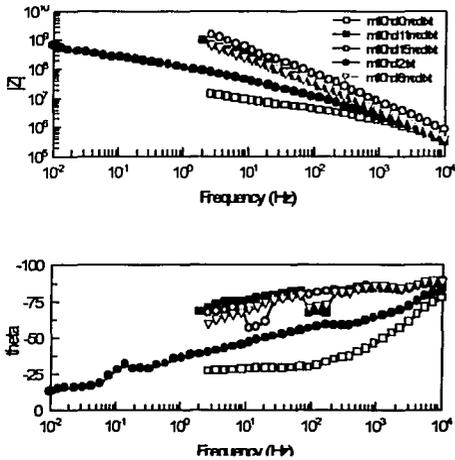


Figura 3.1.1. Placa con recubrimiento CFE P17 10 micras de espesor expuesta HCl

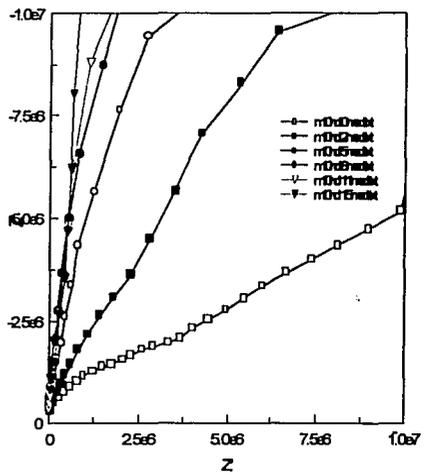
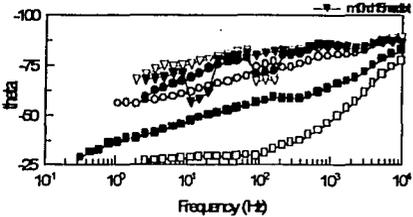
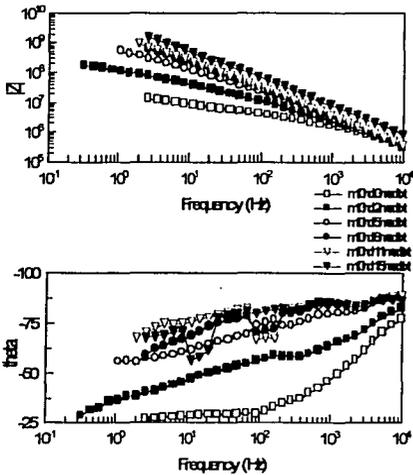


Figura 3.1.2. Placa con recubrimiento CFE P17 10 micras de espesor expuesta a HCl, ampliación de la zona de alta frecuencia.

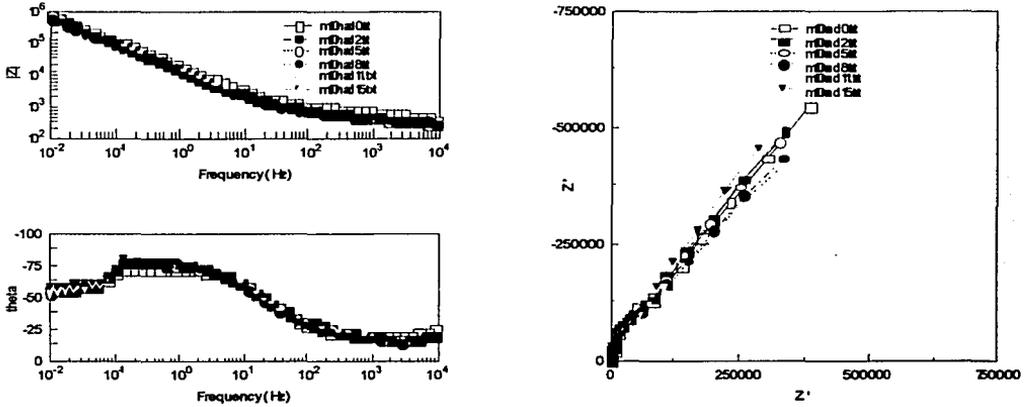


Figura 3.1.3. Placa con recubrimiento CFE P17 10 micras de espesor expuesta NaCl

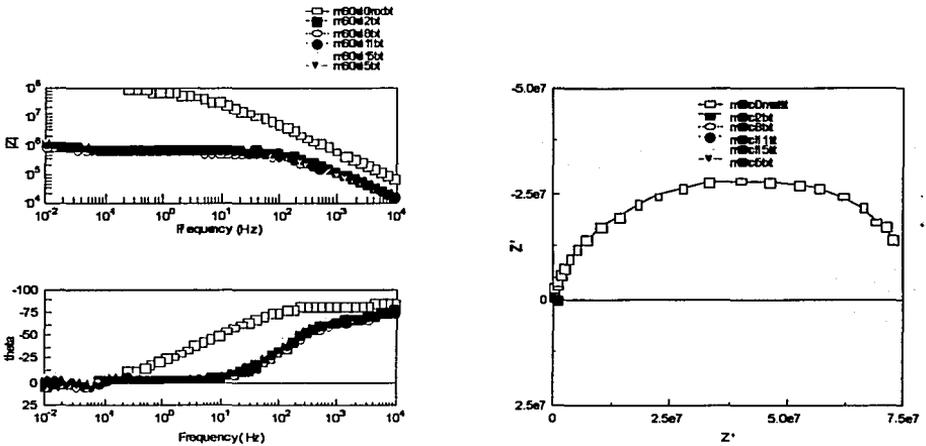


Figura 3.1.4. Placa con recubrimiento CFE P17 60 micras de espesor expuesta HCl.

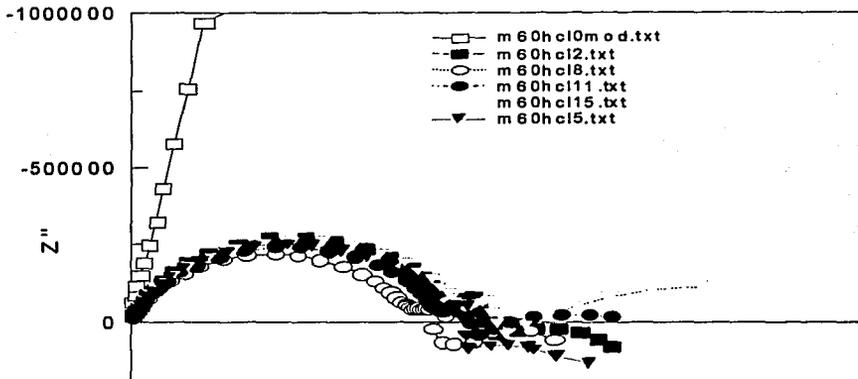


Figura 3.1.5. Placa con recubrimiento CFE P17 60 micras de espesor expuesta HCl, ampliación de la zona de alta frecuencia.

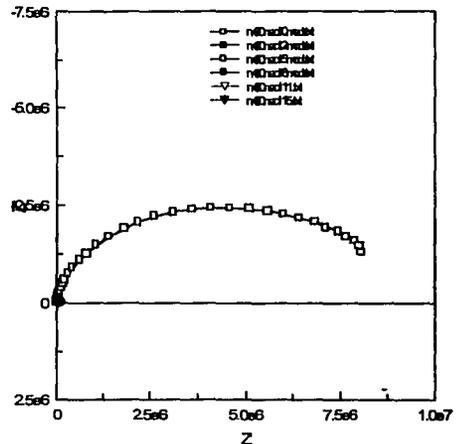
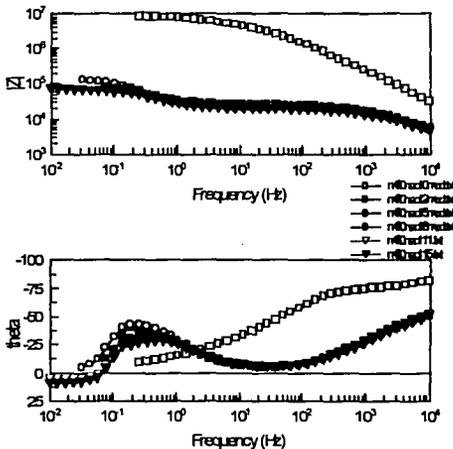


Figura 3.1.6. Placa con recubrimiento CFE P17 60 micras de espesor expuesta NaCl

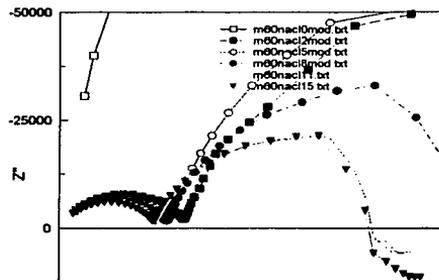


Figura 3.1.7. Placa con recubrimiento CFE P17 60 micras de espesor expuesta NaCl, ampliación de la zona de alta frecuencia de la figura 3.6.

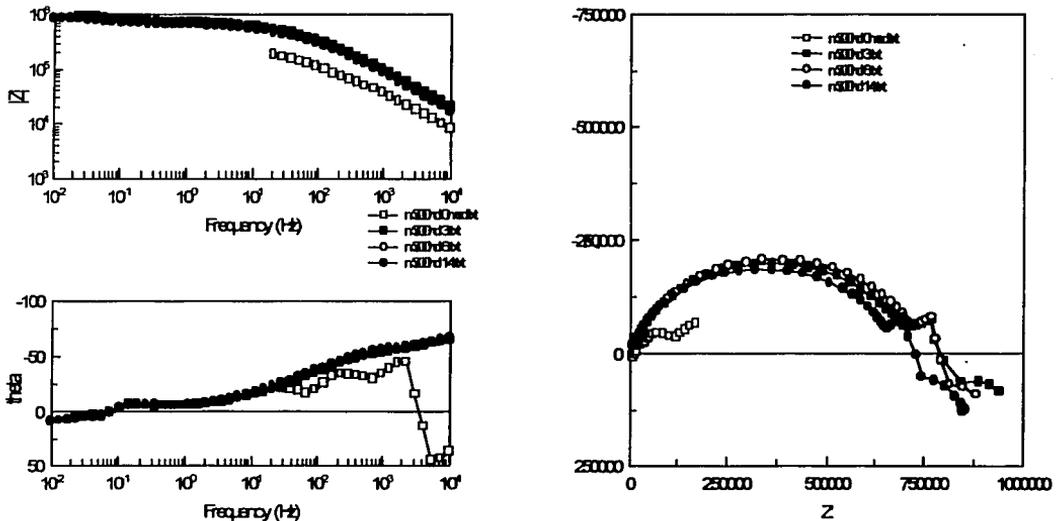


Figura 3.1.8. Placa con recubrimiento CFE P17 300 micras de espesor expuesta HCl

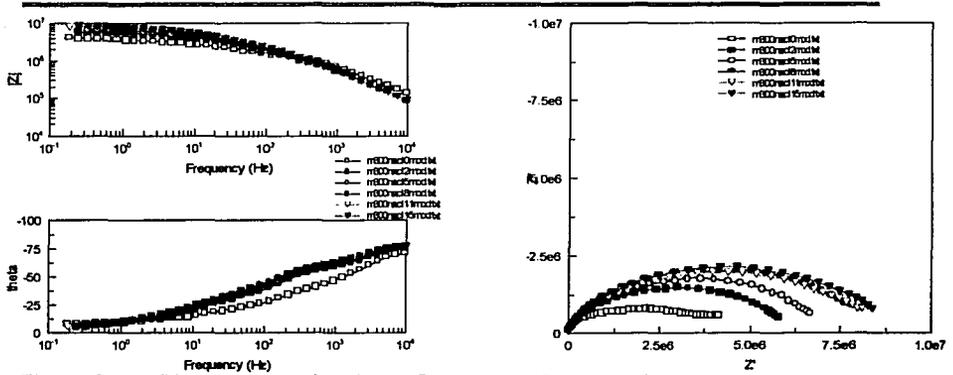


Figura 3.1.9. Placa con recubrimiento CFE P17 300 micras de espesor expuesta NaCl

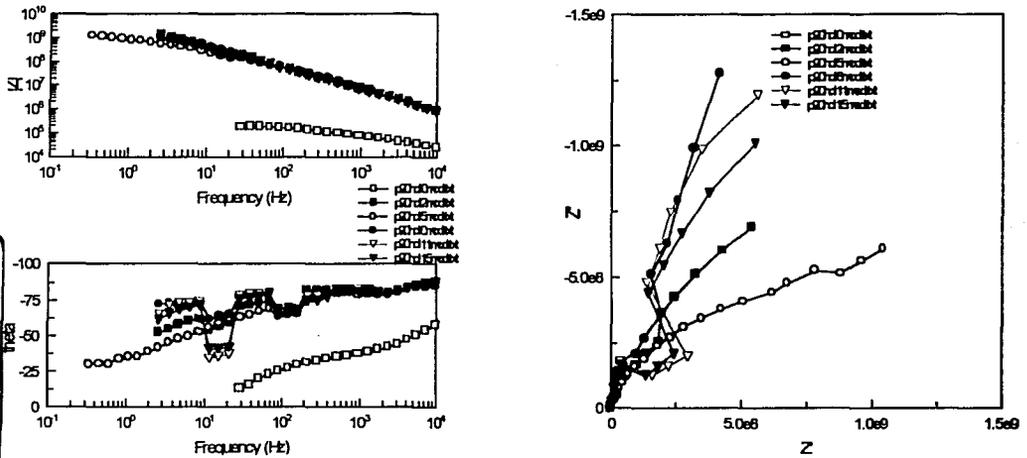


Figura 3.1.10. Placa con recubrimiento CFE P17 mas recubrimiento CFE P20, 20 micras de espesor expuesta HCl

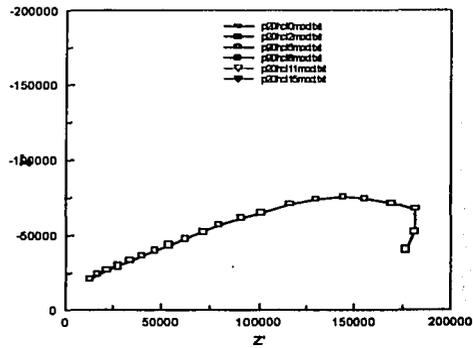
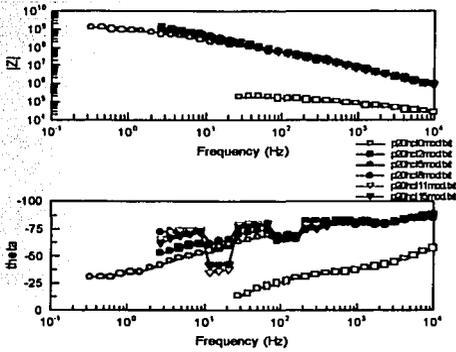


Figura 3.1.11. Placa con recubrimiento CFE P17 mas recubrimiento CFE P20, 20 micras de espesor expuesta HCl ampliación de la zona de alta frecuencia de la figura 3.1.10

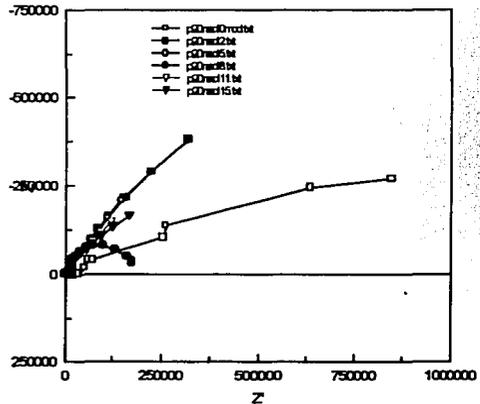
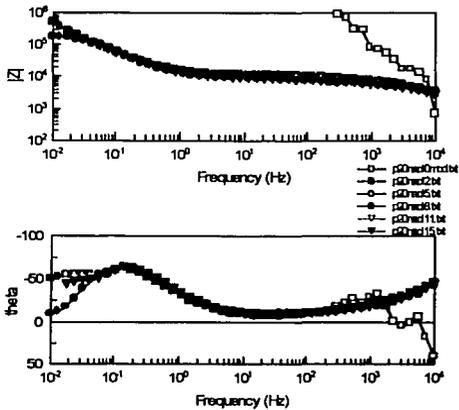


Figura 3.1.12. Placa con recubrimiento CFE P17 mas recubrimiento CFE P20, 20 micras de espesor expuesta NaCl

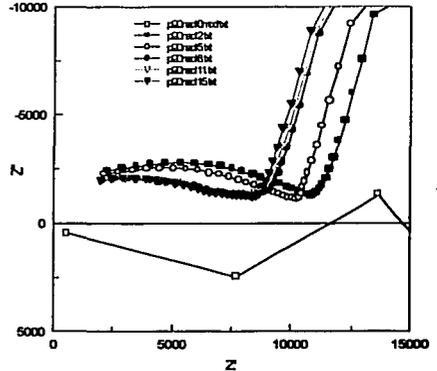
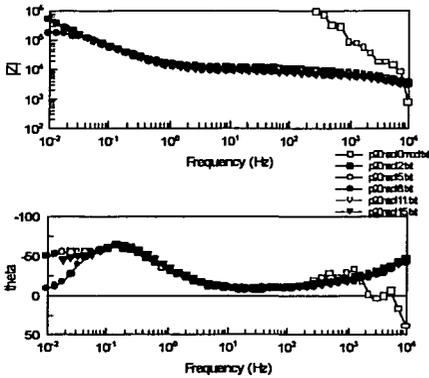


Figura 3.1.13 Placa con recubrimiento CFE P17 mas recubrimiento CFE P20, 20 micras de espesor expuesta NaCl, ampliación de la zona de alta frecuencia de la figura 3.1.12.

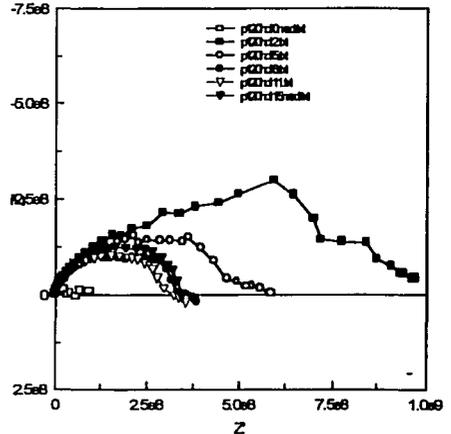
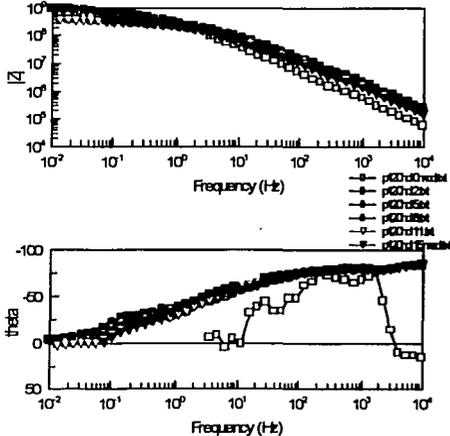


Figura 3.1.14. Placa con recubrimiento CFE P17 mas recubrimiento CFE P20, 120 micras de espesor expuesta a HCl.

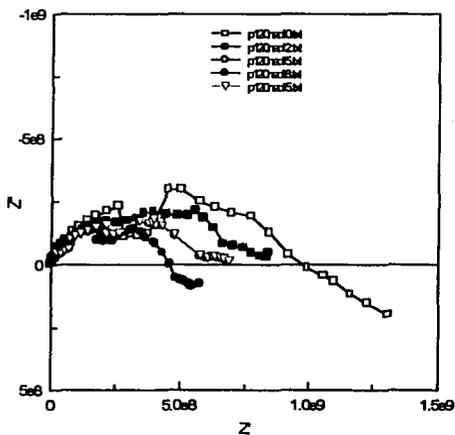
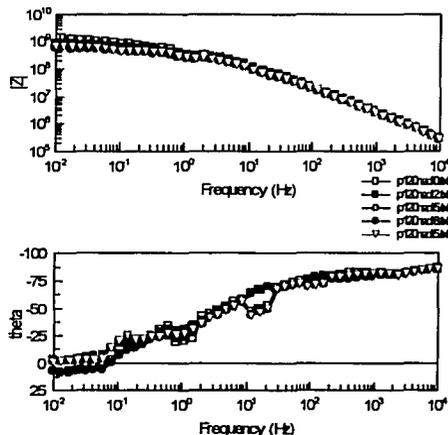


Figura 3.1.15. Placa con recubrimiento CFE P17 mas recubrimiento CFE P20, 120 micras de espesor expuesta a NaCl.

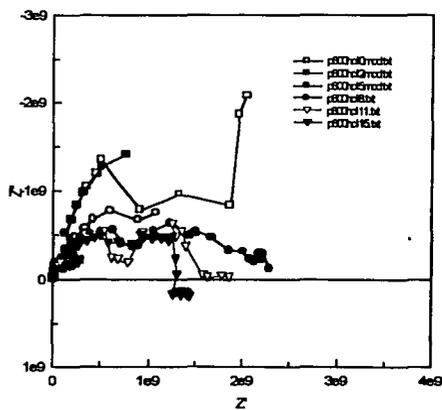
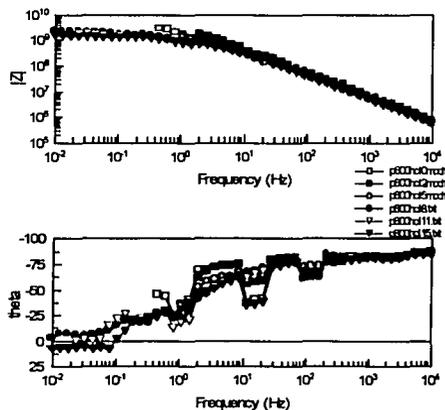


Figura 3.1.16. Placa con recubrimiento CFE P17 mas recubrimiento CFE P20, 600 micras de espesor expuesta a HCl.

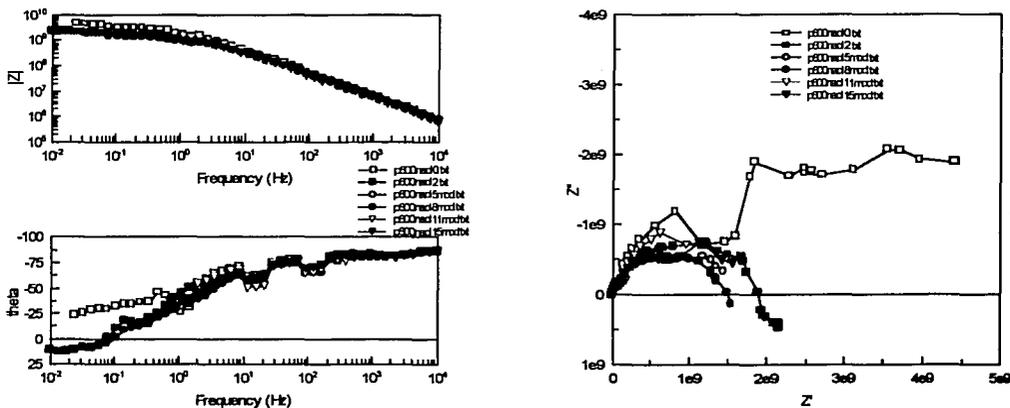


Figura 3.1.17. Placa con recubrimiento CFE P17 mas recubrimiento CFE P20, 600 micras de espesor expuesta a NaCl.

Las siguientes gráficas muestran los resultados obtenidos para las placas pintadas con brocha, recordando que para éstas el medio de exposición únicamente fue NaCl.

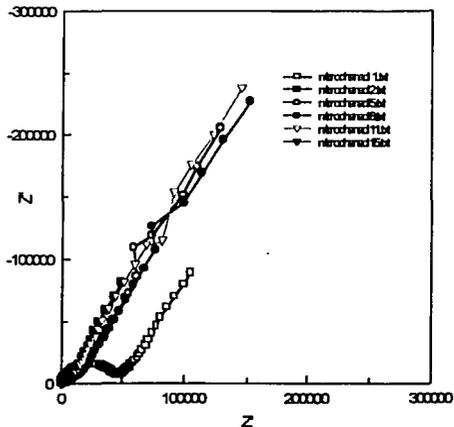
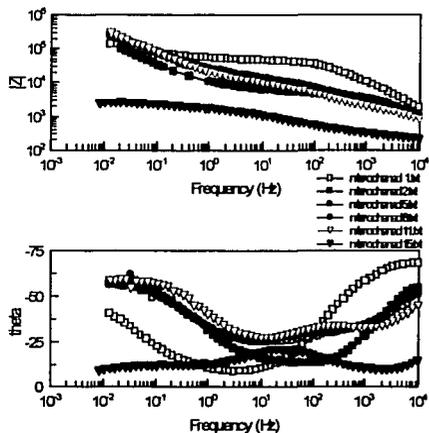


Figura 3.1.18. Placa con recubrimiento CFE P17, aplicado con brocha, 25 micras de espesor expuesta a NaCl.

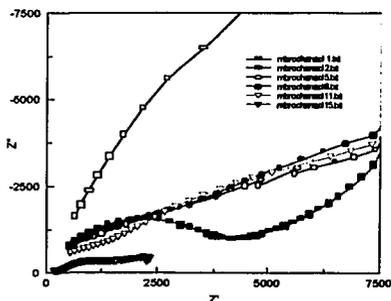
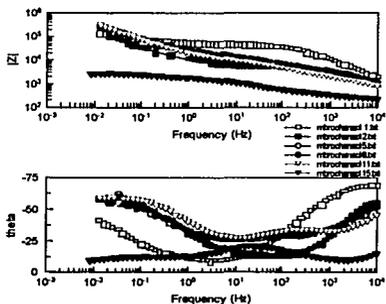


Figura 3.1.19. Placa con recubrimiento CFE P17, aplicado con brocha, 25 micras de espesor expuesta a NaCl, ampliación en la zona de alta frecuencia de la figura 3.1.18

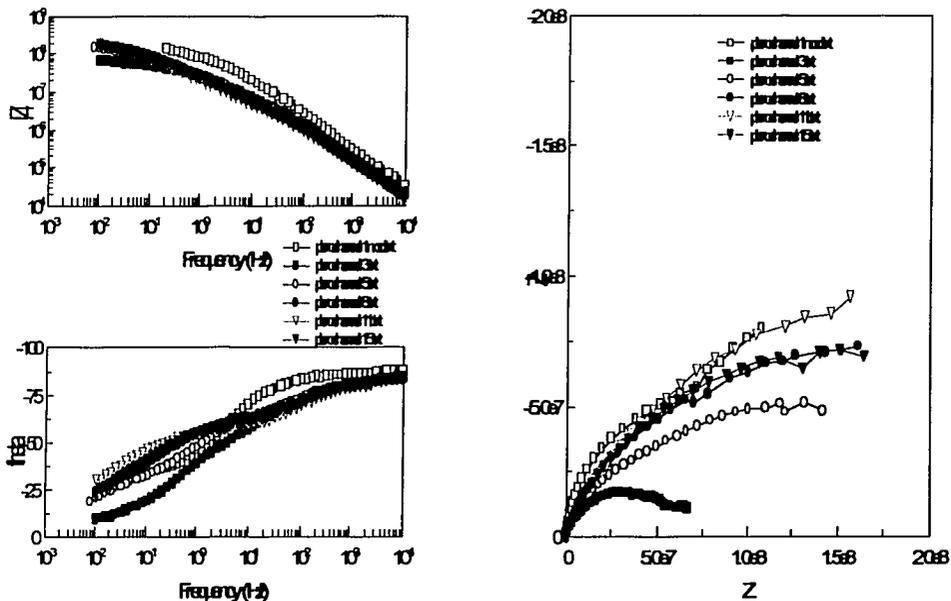


Figura 3.1.20. Placa con recubrimiento CFE P17 mas recubrimiento CFE P21, aplicados con brocha, 50 micras de espesor expuesta a NaCl.

### 3.2 Resultados de Rp

Las siguientes gráficas, figuras 3.2.1 a 3.2.12, muestran los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) obtenidos tanto por la técnica de EIS como por la técnica de RP. Se presentan para los recubrimientos aplicados con pistola.

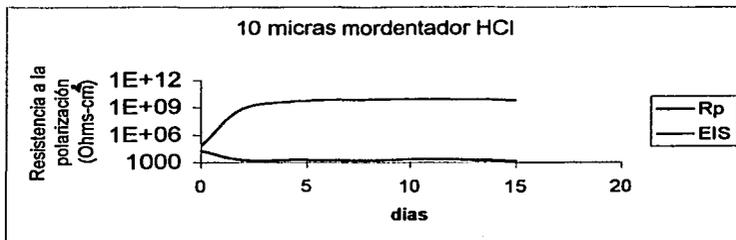


Figura 3.2.1. Recubrimiento CFE P17, 10  $\mu$ m en HCl.

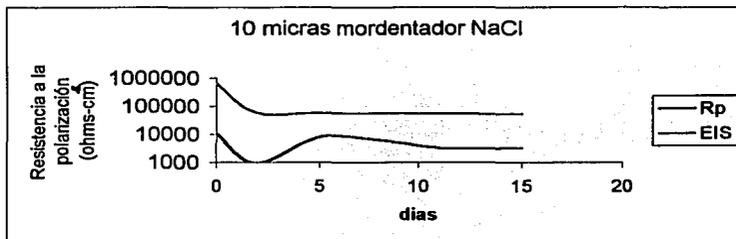


Figura 3.2.2. Recubrimiento CFE P17, 10  $\mu$ m en NaCl.

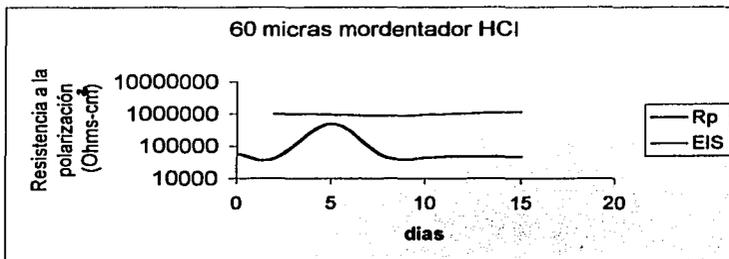


Figura 3.2.3. Recubrimiento CFE P17, 60  $\mu\text{m}$  en HCl.

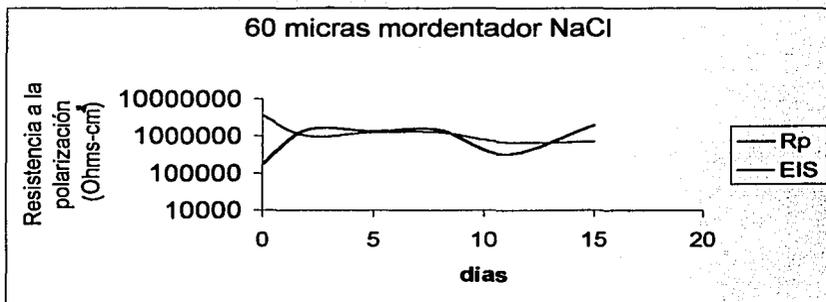


Figura 3.2.4. Recubrimiento CFE P17, 60  $\mu\text{m}$  en NaCl.

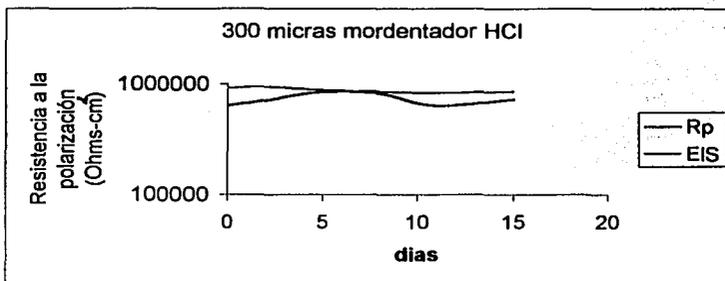


Figura 3.2.5. Recubrimiento CFE P17, 300  $\mu\text{m}$  en HCl.

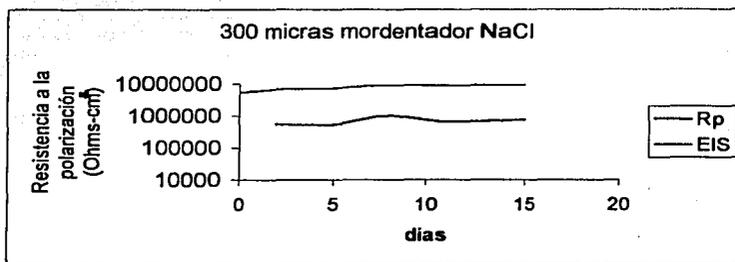


Figura 3.2.6. Recubrimiento CFE P17, 300  $\mu\text{m}$  en NaCl.

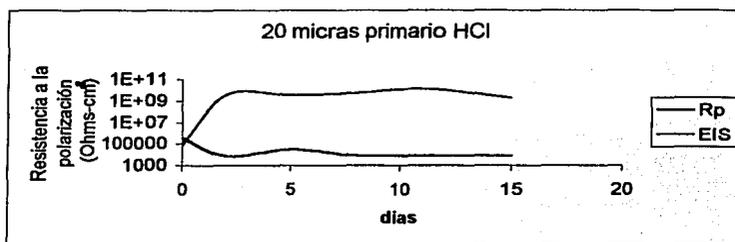


Figura 3.2.7. Recubrimiento CFE P17 más CFE P21, 20  $\mu\text{m}$  en HCl.

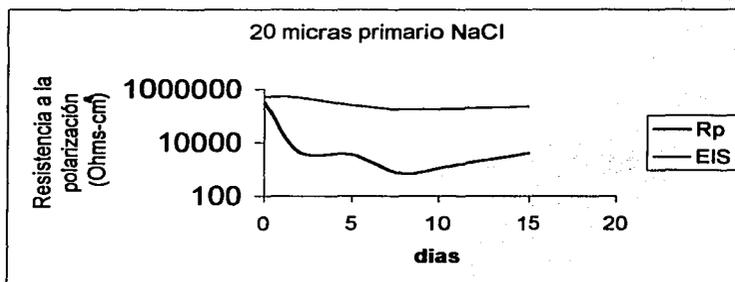


Figura 3.2.8. Recubrimiento CFE P17 más CFE P21, 20  $\mu\text{m}$  en NaCl.

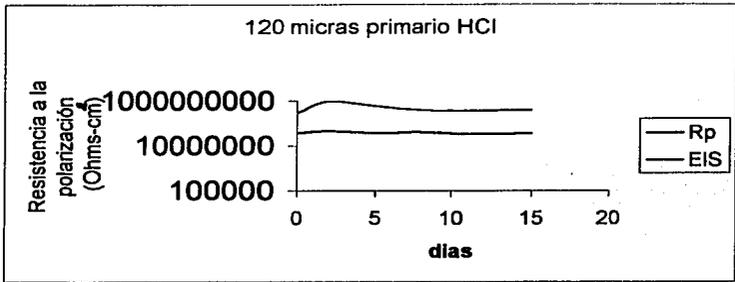


Figura 3.2.9. Recubrimiento CFE P17 más CFE P21, 120 µm en HCl.

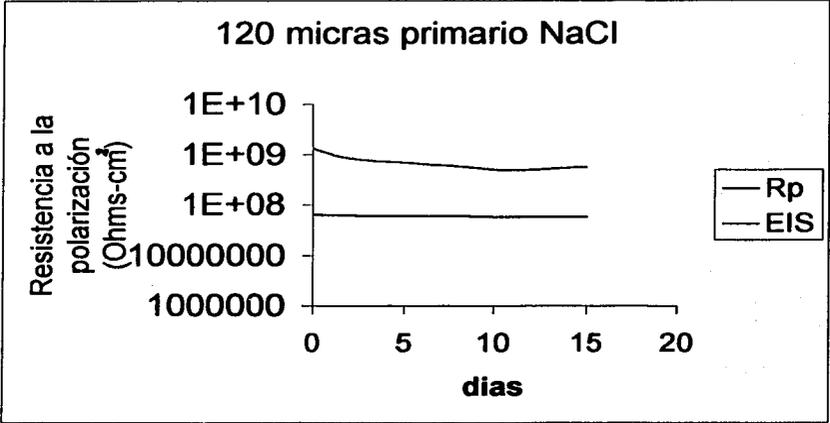


Figura 3.2.10. Recubrimiento CFE P17 más CFE P21, 120 µm en NaCl.

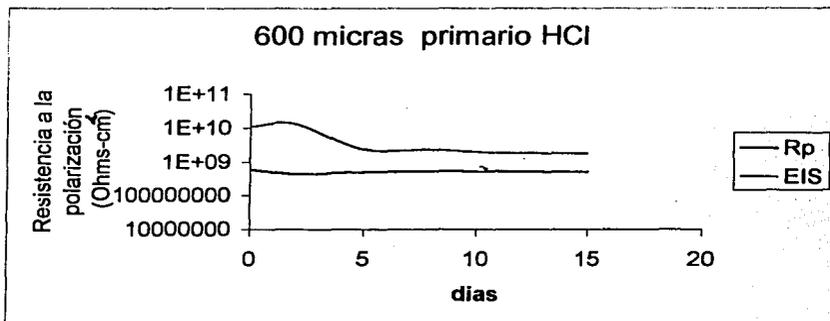


Figura 3.2.11. Recubrimiento CFE P17 más CFE P21, 600  $\mu\text{m}$  en HCl.

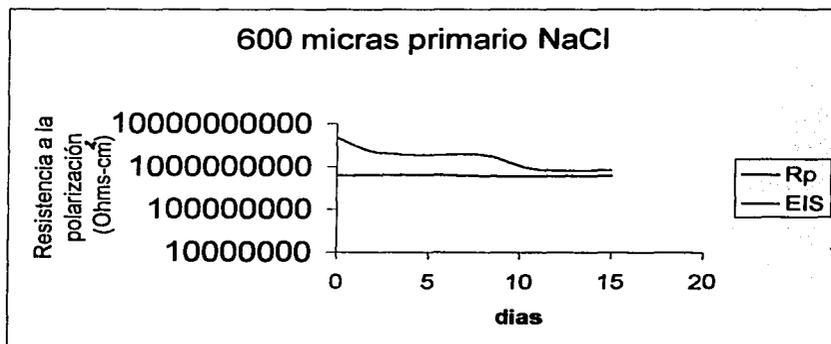


Figura 3.2.12. Recubrimiento CFE P17 más CFE P21, 600  $\mu\text{m}$  en NaCl.

### 3.3. Fotografías

1.26 cm



1.00 cm



Foto 1

Foto 2

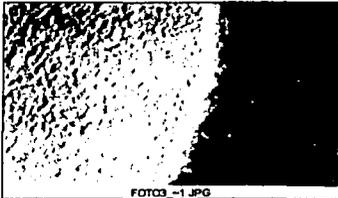


Foto 3

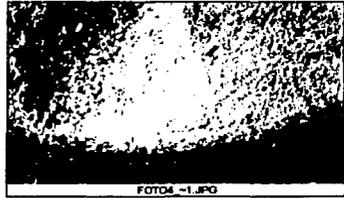


Foto 4

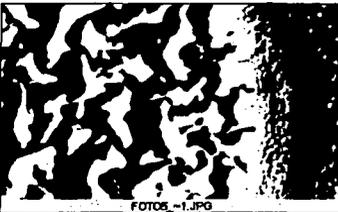


Foto 5

*La escala marcada en la foto 1 se mantiene para las siguientes 13 fotos*

Foto 1. Recubrimiento CFE P17, 10 micras de espesor en HCl. Foto2. Recubrimiento CFE P17, 10 micras de espesor en NaCl. Foto 3. Recubrimiento CFE P17, 60 micras de espesor en HCl. Foto 4. Recubrimiento CFE P17, 60 micras de espesor en NaCl. Foto 5. Recubrimiento CFE P17, 300 micras de espesor en HCl.



Foto 6

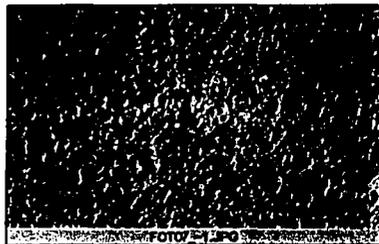


Foto 7

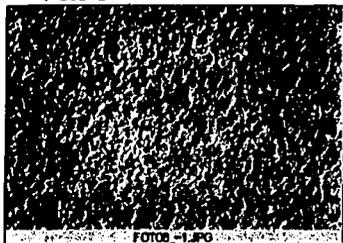


Foto 8

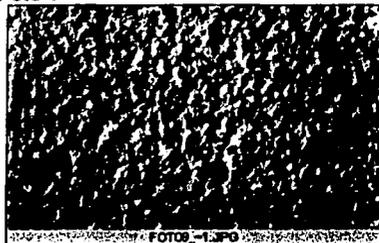


Foto 9

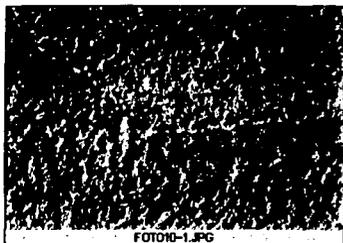


Foto 10

Foto 6. Recubrimiento CFE P17, 300 micras de espesor en NaCl. Foto 7. Recubrimiento CFE P17 más recubrimiento CFE P21, 20 micras de espesor en HCl. Foto 8. Recubrimiento CFE P17 más recubrimiento CFE P21, 20 micras de espesor en NaCl. Foto 9. Recubrimiento CFE P17 mas Recubrimiento CFE P21, 120 micras de espesor en HCl. Foto 10. Recubrimiento CFE P17 más recubrimiento CFE P21, 120 micras de espesor en NaCl.

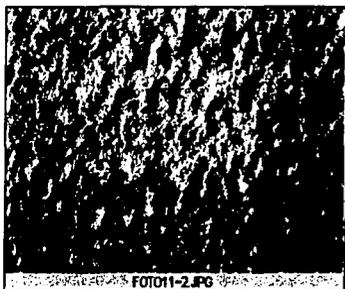


Foto 11

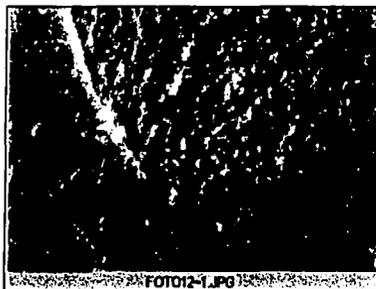


Foto 12

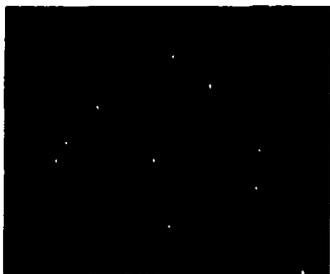
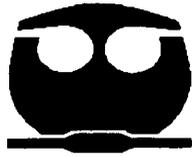


Foto 13



Foto 14

Foto 11. Recubrimiento CFE P17 más recubrimiento CFE P21, 600 micras de espesor en HCl. Foto 12. Recubrimiento CFE P17 más recubrimiento CFE P21, 600 micras de espesor en NaCl. Foto 13. Recubrimiento CFE P17 aplicado con brocha, 25 micras de espesor en NaCl. Foto 14. Recubrimiento CFE P17 más recubrimiento CFE P21 aplicado con brocha, 50 micras de espesor en NaCl.



# Capítulo 4

#### **4 ANÁLISIS DE RESULTADOS**

El análisis de los resultados de este trabajo se desarrollará de la siguiente manera.

Primero.- Se analizará el efecto del tiempo de exposición sobre los 12 sistemas formados, en los recubrimientos aplicados con pistola mediante la técnica de EIS, en los dos medios de inmersión utilizados.

Segundo.- Se analizará el efecto del medio, NaCl y HCl, sobre los sistemas mediante la técnica de EIS tomando como referencia el día 15, por ser el más representativo para realizar este análisis.

Tercero.- Se comentará brevemente el efecto de los espesores utilizados, en los 2 medios de inmersión utilizando el primer día como referencia, por ser el más representativo para realizar este análisis.

Cuarto.- Se compararán los valores de Rp obtenidos por ambas técnicas, EIS y RP para cada uno de los doce sistemas formados. Se analizarán las diferencias entre las dos técnicas.

Quinto.- Se observarán las diferencias de las formas de aplicación del recubrimiento mediante la técnica de EIS. Pintado con brocha y pistola con sistemas que tengan espesores similares en solución de NaCl.

##### **4.1 Efecto del tiempo.**

En las gráficas 3.1.1 a 3.1.7 se observan los 12 sistemas utilizados para la técnica de EIS, 6 de ellos con recubrimiento CFE P17, graficas 3.1.1 a 3.1.9 y 6 mas con recubrimientos CFE P17 mas CFE P21, graficas 3.1.10 a 3.1.17. Estas graficas se analiza en función del tiempo de inmersión sobre la respuesta del recubrimiento.

---

#### **4.1.1 Placa con CFE P17, 10 micras de espesor en HCl.**

Para este sistema se presentan dos gráficas; la gráfica 3.1.2 presenta una ampliación de la zona de altas frecuencias de la gráfica 3.1.1, para observar el comportamiento del recubrimiento en el día cero. En el diagrama de Nyquist se observa como el primer semicírculo se hace más amplio conforme pasa el tiempo, en los días cero y dos se aprecia bien este semicírculo, para los días siguientes se pierde la forma del semicírculo, pero del diagrama de Bode se observa que solo está incluida una constante de tiempo, el valor de la impedancia aumenta de  $1,36 \times 10^7 \text{ ohm-cm}^2$  para el día cero hasta  $1,54 \times 10^9 \text{ ohm-cm}^2$  para el día quince, este aumento de valor de la impedancia y del semicírculo normalmente se debe a la formación de productos de corrosión, en la superficie del sustrato los cuales tapan los poros que están presentes en el recubrimiento aumentando así la resistencia del poro o del recubrimiento que es lo que representa el semicírculo. La fotografía 1 corresponde a este sistema y se observa que el recubrimiento no se encuentra dañado.

#### **4.1.2 Placa con CFE P17, 10 micras de espesor en NaCl.**

Del diagrama de Nyquist, figura 3.1.3, se puede observar después del primer semicírculo una línea recta con pendiente aproximada a 45 grados, la cual corresponde a un comportamiento de tipo difusivo, pero no es así, este diagrama al igual que el anterior y los subsecuentes presentaron gran dispersión de puntos a bajas frecuencias por lo que se tuvieron que eliminar y los diagramas parece que presentan este comportamiento difusivo. En realidad se trata de otro semicírculo el cual corresponde a la resistencia a la transferencia de carga del sustrato.

---

De los diagramas de Bode se observan 2 constantes de tiempo, la primera a frecuencias de  $10^4$  a  $10^2$  Hz la cual presenta un comportamiento resistivo y la segunda a frecuencias de  $10^1$  a  $10^{-2}$  Hz que presenta un comportamiento capacitivo. Prácticamente no hay cambio en la resistencia del sistema conforme pasa el tiempo ya que para todos los días los valores de impedancia son del orden de  $6.0 \times 10^6 \text{ohm-cm}^2$ . La fotografía 2 corresponde a este sistema, en esta se presenta deterioro el cual no se incrementa con el tiempo.

#### **4.1.3 Placa con CFE P17, 60 micras de espesor en HCl.**

La ampliación de la figura 3.1.5 muestra claramente cómo el semicírculo disminuye del día cero al día dos de exposición. Para el día cero el valor de la impedancia es de  $7.42 \times 10^7 \text{ohm-cm}^2$  y para los siguientes días baja a  $1 \times 10^6 \text{ohm-cm}^2$  manteniéndose este valor constante para los siguientes días. El diagrama de Bode muestra 2 constantes de tiempo, la primera a altas frecuencias no está bien definida mientras que la segunda presenta un comportamiento resistivo. La fotografía 3 corresponde a este sistema. Se observa de forma clara una decoloración del recubrimiento, este deterioro aparece desde el primer día de exposición y aumenta gradualmente durante toda la experimentación, el recubrimiento no está ofreciendo buena protección al sustrato.

#### **4.1.4 Placa con CFE P17, 60 micras de espesor en NaCl.**

Este sistema presenta un comportamiento similar al que presenta el sistema anterior. Los valores de impedancia van de  $8.17 \times 10^6 \text{ohm-cm}^2$  para el día cero

---

hasta  $1.31 \times 10^5 \text{ohm-cm}^2$  para los siguientes días manteniéndose constante hasta el día 15. En el día cero, figura 3.6, del diagrama de Nyquist se observa aparentemente un solo semicírculo pero en realidad son dos semicírculos. Dos constantes de tiempo, esto se aprecia mejor en el diagrama de Bode, aunque la primera constante no esté bien definida. Para los siguientes días, figura 3.1.7, se observa claramente el primer semicírculo con un valor de impedancia muy bajo del orden de  $2 \times 10^4 \text{ohm-cm}^2$ . Este valor se mantiene hasta el día 15, ya que el primer semicírculo pertenece a la resistencia del recubrimiento y con el valor de impedancia obtenido se puede decir que la resistencia que está ofreciendo el recubrimiento es muy baja pero se mantiene constante. De la fotografía 4 se observa como el recubrimiento se deteriora.

#### **4.1.5 Placa con CFE P17, 300 micras de espesor en HCl.**

En los diagramas de la figura 3.1.8 se observa el comportamiento del sistema. Como en los sistemas anteriores, donde el medio de inmersión es HCl, se ve un aumento del primer semicírculo para el día 0 al día 3, manteniéndose constante para los siguientes días. Este cambio puede verse también en el valor de la impedancia que es de  $1.8 \times 10^5$  a  $2.0 \times 10^6 \text{ohm-cm}^2$  para los días 1 y 15, respectivamente. Este aumento se da por que los productos de corrosión sellan el poro presente en el recubrimiento. Del diagrama de Bode se observa una constante de tiempo bien definida, que presenta un comportamiento resistivo, la cual corresponde al primer semicírculo descrito anteriormente.

---

---

La segunda constante de tiempo no es muy clara; del diagrama de Nyquist parece formarse otro semicírculo que correspondería a la resistencia del sustrato metálico. De la fotografía 5 se observa la formación de ampollas que se dio en este recubrimiento. Estas ampollas pueden deberse a que siendo el espesor del recubrimiento tan grande, no permitió, entre capa y capa una buena adherencia permitiendo el paso del agua y por lo tanto la formación de la ampolla. Un corte después de sacar la placa del sistema, permite observar que debajo de la ampolla existía recubrimiento, con esto se puede decir que el defecto no llegó hasta la superficie del metal. Esto siguió permitiendo la protección hacia el sustrato metálico de aquí que los valores de impedancia no disminuyeran.

#### **4.1.6. Placa con CFE P17, 300micras de espesor en NaCl.**

Prácticamente este sistema es similar al anterior. La figura 3.1.9 muestra los diagramas para este sistema. Del diagrama de Nyquist se observa un aumento del primer semicírculo, pero los valores de impedancia son  $4.20 \times 10^6$ ,  $5.83 \times 10^6$ ,  $7.85 \times 10^6$ ,  $8.11 \times 10^6$ ,  $8.1 \times 10^6$  y  $8.39 \times 10^6$  Ohm-cm<sup>2</sup> para los días 0,2,5,8,11,15 respectivamente. Estos valores no aumentan ni siquiera un orden de magnitud por lo que se puede decir que la resistencia del recubrimiento se mantiene sin cambio. El diagrama de Bode muestra una constante de tiempo con comportamiento resistivo, la segunda constante no es muy clara. La fotografía No. 6 muestra este sistema. De la fotografía se observa el ampollamiento en todo el

---

recubrimiento, por todo lo anterior se supone que pasa exactamente lo mismo que para el sistema anterior.

#### **4.1.7 Placa con CFE P17 más CFE P21, 20 micras de espesor en HCl.**

Los diagramas para este sistema, figura 3.1.10 y 3.1.11, no son muy claros ya que se presenta una gran dispersión de puntos a partir de frecuencia del orden de  $10^3$  Hz. Del diagrama de Bode se obtiene los valores de impedancia, en el día cero se presenta un valor de impedancia del orden de  $1.8 \times 10^5 \text{ohm-cm}^2$  que para el segundo día aumento a  $8.6 \times 10^8 \text{ohm-cm}^2$ , por lo que la resistencia del poro (resistencia del recubrimiento) va aumentando conforme aumenta el tiempo de exposición. Esto debido a la formación de productos de corrosión que tapan el defecto del recubrimiento. Del diagrama de Bode se observan 2 constantes de tiempo pero no están definidas totalmente, por lo que se puede decir que el comportamiento es capacitivo. La fotografía 7 pertenece a este sistema, de aquí no se observa deterioro del recubrimiento.

#### **4.1.8 Placa con CFE P17 más CFE P21, 20 micras de espesor en NaCl.**

Para este sistema, figura 3.1.12 y 3.1.13, el comportamiento del día cero no es muy claro ya que en el diagrama de Nyquist y en el de Bode no se observan claramente las constantes de tiempo involucradas. Para los siguientes días, figura 3.13, se observa que el primer semicírculo, la resistencia del poro, se mantiene prácticamente constante con un valor de impedancia del orden de  $2 \times 10^5 \text{ohm-cm}^2$ .

Durante el resto del tiempo, del diagrama de Bode se observan 2 constantes de tiempo, la primera de carácter resistivo y la segunda capacitivo. La fotografía 8 corresponde a este sistema.

#### **4.1.9 Placa con CFEP17 mas CFEP21, 120 micras de espesor en HCl**

De la figura 3.14 se observa el comportamiento de este sistema. El diagrama de Bode muestra aparentemente dos constantes de tiempo que no estan bien definidas. La primera se da a frecuencias del orden de  $10^4$  a  $10^0$  Hz y aparentemente tiene un comportamiento capacitivo. La segunda constante se presenta a frecuencias mas bajas  $10^0$  a  $10^{-2}$  Hz, presentando un comportamiento resistivo. El diagrama de Nyquist muestra dos semicírculos, el primero correspondiente a la resistencia del recubrimiento, el cual se presenta muy claro y prácticamente se mantiene constante durante todo el tiempo de prueba con valores de impedancia del orden de  $5.08 \times 10^8 \text{ohm-cm}^2$ . El segundo semicírculo pertenece a la resistencia del sustrato metálico. Este no es muy claro y aparentemente se reduce con el tiempo aunque los valores de impedancia, leídos del diagrama de Bode, no cambian de manera considerable por lo que se puede decir que el recubrimiento no sufre daño. De la fotografía 9 se observa que el recubrimiento no presenta daño físico.

#### **4.1.10 Placa con CFEP17 mas CFEP21, 120 micras de espesor en NaCl.**

Este sistema, figura 3.15, se comporta muy parecido al sistema anterior. Del diagrama de Nyquist se observa un primer semicírculo (resistencia del recubrimiento) y un segundo semicírculo que no está bien definido ya que los

---

puntos se presentan muy dispersos. Del diagrama de Bode se observan dos constantes de tiempo no definidas claramente y se obtienen los valores de impedancia, del orden de  $1 \times 10^9$  ohms-  $\text{cm}^2$ , los cuales no cambian con el tiempo. Este comportamiento, el cual presenta carácter resistivo capacitivo, se mantiene constante durante los 15 días de prueba. Del diagrama de Nyquist se observa que el primer semicírculo no cambia con el tiempo por lo que se puede pensar que el recubrimiento no sufre daño. La fotografía 9 presenta este sistema, que al igual que el sistema anterior no se le observa daño físico aparente.

#### **4.1.11 y 4.1.12 Placa con CFEP17 mas CFEP21, 600 micras de espesor en HCl y NaCl respectivamente.**

La razón por la que estos sistemas se analizan de forma conjunta es por que presentan comportamientos similares, figura 3.16 y 3.17. De los diagramas de Nyquist se observa que los primeros semicírculos no cambian con el tiempo. Del diagrama de Bode se observa que los valores de impedancia se mantienen constante durante toda la prueba  $2 \times 10^9$  Ohm- $\text{cm}^2$ . El segundo semicírculo no se define claramente tanto en el diagrama de Nyquist como en el de Bode. Las fotografías 11 y 12 pertenecen a estos sistemas observándose que los recubrimientos no han sufrido ningún daño físico.

En los apartados anteriores, 4.1.1 a 4.1.2. Se ha realizado una descripción del comportamiento de los sistemas, recubrimientos CFE P-17 y CFE P-21, en función del tiempo. Observamos cómo cambia el valor de la impedancia y el tipo de proceso que se presenta, transferencia de carga, para todos los casos. Para tratar de explicar el aumento de impedancia, en algunos sistemas, se ha recurrido a la

---

---

idea de la formación de productos de corrosión en la superficie del sustrato, para soportar esta idea se puede recurrir a los diagramas de Pourbaix (diagramas Potencial vs pH), en este caso para el aluminio, el cual nos indicaría que productos se encuentran al valor de pH de la solución (6.5 para NaCl y 1 para HCl) y el potencial del sistema. No se ha utilizado este diagrama básicamente por 2 puntos.

1.- las lecturas de potencial que se observaron en los sistemas son muy confusas por lo que no se pueden ubicar, con claridad, en el diagrama.

2.-el recubrimiento CFE P17 es un modificador químico de la superficie, compuesto de cromatos y ácido Fosfórico, este último se utiliza para realizar un tratamiento de bonderizado y cristalizado los cuales confieren las zonas de anclaje a la superficie del sustrato, estos cristales formados son compuestos de Aluminio los cuales pueden ser fosfatos o cromatos, no son cristales de aluminio puro.

Por el punto anterior se tendría que recurrir a un diagrama de Pourbaix en el cual estuvieran contenidos los compuestos de aluminio mencionados y no al diagrama de Aluminio-H<sub>2</sub>O que es con el que se cuenta

Otra manera para explicar este aumento de la impedancia, y solo a manera de comentario, sería que el recubrimiento sufra contracciones y expansiones con lo que los defectos (poros, heterogeneidades en la superficie) se corrijan o aumenten

De todos y cada uno de los sistemas analizados, se ve claramente el efecto del tiempo. Este efecto depende del espesor que se aplique y del medio al que este expuesto el recubrimiento. Es decir, para los sistemas donde sólo se aplica el recubrimiento CFE P17 con espesores de 10 µm en HCl la tendencia del valor de la impedancia es a aumentar conforme el tiempo de inmersión aumenta. Para el

---

sistema anterior pero inmerso en NaCl disminuye, el valor de la impedancia, del día cero y se estabiliza después para los siguientes días de inmersión. Para espesores de 60  $\mu\text{m}$  en ambos medios la tendencia, del valor de la impedancia, es a bajar y después del segundo día se estabiliza. Para espesores de 300  $\mu\text{m}$  en HCl la impedancia aumenta del día cero al día 2 y después se estabiliza y en NaCl ocurre lo mismo, se estabiliza después del segundo día. Para los sistemas donde se aplicó CFE P17 más CFEP21 se tiene que el valor de la impedancia sube del día cero al segundo día y se mantiene constante para el resto de la prueba, en NaCl baja del día cero al segundo y se mantiene constante durante toda la prueba. En los siguientes 2 espesores, 120  $\mu\text{m}$  y 600  $\mu\text{m}$ , prácticamente se mantiene constante durante toda la prueba.

#### **4.2 Efecto del medio de exposición.**

La influencia de los medios se puede analizar utilizando los sistemas con los menores espesores; 10  $\mu\text{m}$  (recubrimiento CFEP17) y 20  $\mu\text{m}$  (recubrimiento CFEP17 mas recubrimiento CFEP21). Se observa en la figura 4.2.1, diagrama de Bode, que los valores de impedancia en HCl son mayores que en NaCl. En la gráfica se presentan, para fines comparativos, los días cero y quince. Se observa claramente cómo en los sistemas en HCl el valor de la impedancia aumenta conforme aumenta el tiempo y en los sistemas expuestos a NaCl se mantiene constante. Además de la figura 3.1 se observa un crecimiento del primer semicírculo debido a la formación de productos de corrosión que sellan los poros

---

del recubrimiento. En NaCl no se presenta el comportamiento anterior, el valor de la impedancia y el tamaño del primer semicírculo se mantienen constante durante toda la prueba, esto indica que los productos de corrosión no se presentan y por lo tanto el poro del recubrimiento no es sellado.

Para poder precisar cuáles son los productos de corrosión y así saber su estabilidad, sería necesario un estudio más detallado de éstos a través de un análisis superficial del sustrato una vez que se haya retirado el recubrimiento. Lo que se puede sugerir con estos resultados es que los productos que se forman cuando el sistema está expuesto a HCl son más estables que los que se forman al estar expuesto en NaCl. Los productos de corrosión formados en los sistemas inmersos en HCl se justifican por el carácter ácido del medio, el cual a su vez provoca acidificación local por la presencia de  $H^+$  con su consecuente reducción, provocando la oxidación sobre la superficie del metal que corresponde a los productos de corrosión formados.

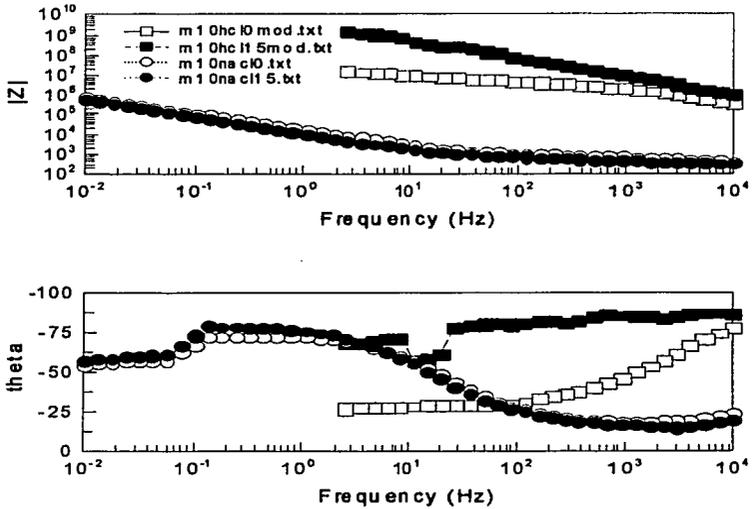


Figura 4.2.1. Efecto del medio en sistemas con recubrimiento CFE P17.

Para el sistema con CFE P17 mas CFE P21, 20  $\mu\text{m}$  de espesor se presenta el mismo comportamiento que el sistema anterior como se puede ver en la figura 4.2.2.

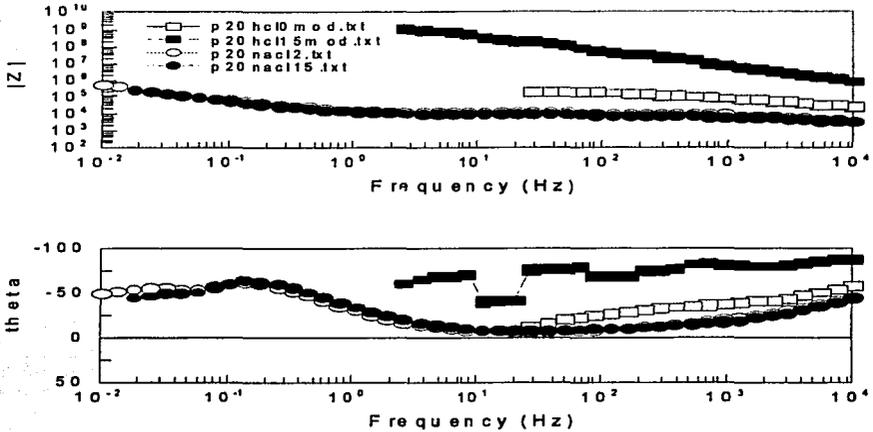


Figura 4.2.2. Efecto del medio en sistemas con recubrimiento CFE P17 mas CFE P21

### 4.3 Efecto de los espesores

Se observa de las gráficas 4.3.1 y 4.3.2 que los productos de corrosión formados cuando los sistemas están inmersos en HCl son más estables que los formados en NaCl, ya que el valor de las impedancias es más grande y aumenta conforme el tiempo de exposición avanza.

De las gráficas 4.3.5 y 4.3.6 se observa que el espesor de 20 $\mu$ m con CFE P17 más CFE P21, no cambia el valor de la impedancia con respecto al de 10 $\mu$ m solo con CFE p17, esto se cumple para los dos medios. Esto nos indica que con este

aumento de espesor, 10  $\mu\text{m}$  del recubrimiento CFE P-21, no se está protegiendo mejor al sistema. Un espesor de 120  $\mu\text{m}$  ofrece la misma protección que uno de 600  $\mu\text{m}$  ya que los valores de impedancia de estos 2 espesores es del mismo orden de magnitud, impedancia  $1.5 \times 10^8 \text{ ohm-cm}^2$ , el cual indica que el recubrimiento está ofreciendo buena protección. Lo anterior se refuerza con el resultado obtenido de la aplicación con brocha, donde los espesores obtenidos fueron de 60  $\mu\text{m}$  con recubrimiento CFEP17 mas CFE P21; el valor de la impedancia es del orden de  $2.3 \times 10^8 \text{ ohm-cm}^2$ , el cual indica una buena protección. Se podría esperar que conforme aumenta el espesor, la protección hacia el sustrato también aumente. Para los sistemas con los dos recubrimientos aplicados sí se cumple esto, como se observa en las figuras 4.3.5 y 4.3.6, pero para los sistemas donde sólo se aplicó el CFE P17 no es así, ya que los valores de impedancia bajan desde de  $1 \times 10^9$  hasta  $1 \times 10^6 \text{ ohm-cm}^2$  para espesores de 10  $\mu\text{m}$  y 60-300  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

La obtención de espesores grandes se lleva a cabo por la aplicación de varias capas de recubrimiento. Cuando se aplica la primera capa el recubrimiento presenta defectos ya que la aplicación no es 100% homogénea ya que existen variables que afectan al proceso de pintado. Al aplicar las capas subsecuentes uno esperaría que estos defectos quedaran cubiertos pero no es así, al parecer el poro o defecto no es cubierto pues la siguiente capa queda anclada en el aire en la zona del defecto como se muestra en la figura 4.3.1.

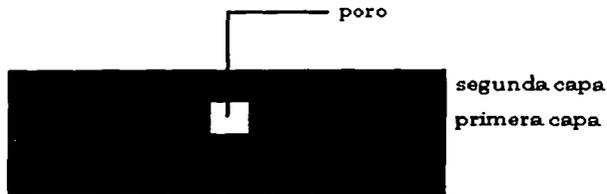


Figura 4.3.1. defecto de recubrimiento.

En esta zona al no tener una base la próxima capa no se adhiere correctamente, produciendo un desprendimiento y la consecuente continuación del poro. Figura 4.3.2.

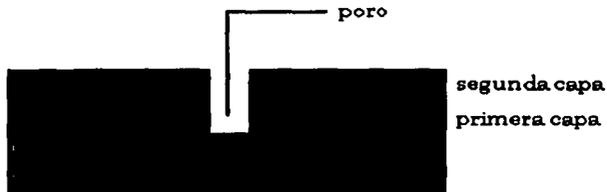


Figura 4.3.2. Formación de canales preferenciales

Con las siguientes capas sucederá algo similar formándose un canal preferencial, figura 4.3.4., por donde el electrolito llegue hasta la superficie del sustrato.

Este tipo de canales se forman en todo el volumen del recubrimiento figura 4.3.3, Con este defecto se minimiza la resistencia del recubrimiento ya que los productos

de corrosión formados en la superficie del sustrato no cubren todo el poro, figura 4.3.4. Cuando se aplica la prueba la señal mandada registra el poro formado. Con todo lo anterior el valor de resistencia del recubrimiento baja considerablemente

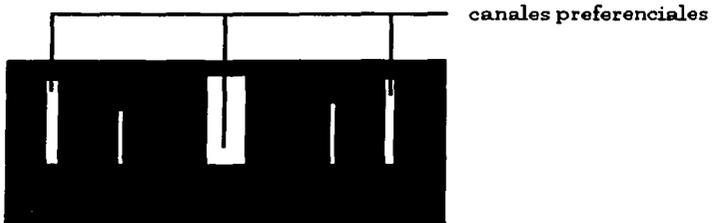


Figura 4.3.3. defectos en el recubrimiento, canales preferenciales

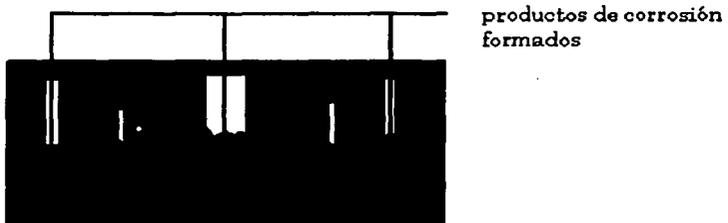


Figura 4.3.4. Los productos de corrosión no tapan el poro completamente.

Por todo lo anterior es que este tipo de materiales, modificadores químicos de la superficie, generadores de anclaje, al igual que todos los recubrimientos están diseñados para aplicarse a espesores específicos de lo contrario se presentan situaciones como la mencionada en este apartado.

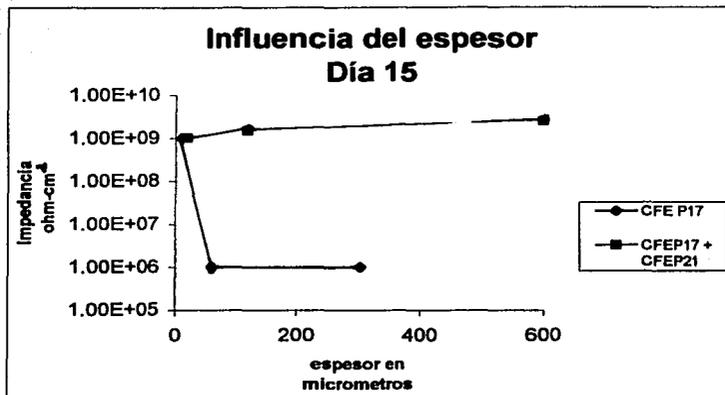


Figura 4.3.5. sistemas en HCl recubrimientos aplicados con pistola

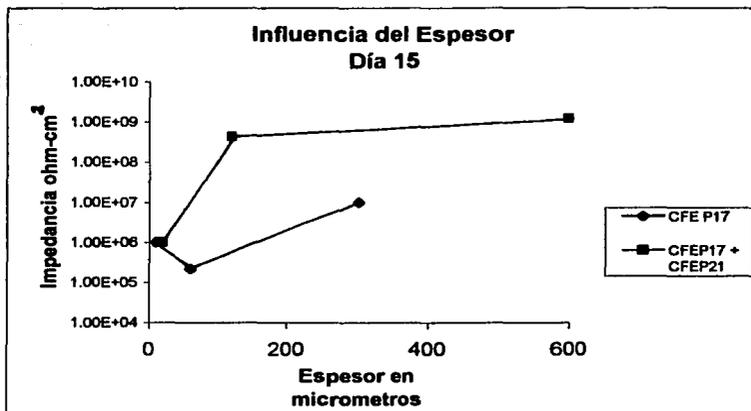


Figura 4.3.6. sistemas en NaCl recubrimientos aplicados con pistola

#### **4.4 Comparación entre las técnicas utilizadas. Valores de Rp**

En este apartado se comparan los valores de Rp por las dos técnicas utilizadas. Cabe señalar en este momento que se utilizó el software Zview para obtener todos los datos electroquímicos, en este caso Rp, de la técnica de Impedancia.

Los resultados obtenidos por la técnica de Resistencia a la polarización son utilizados como parámetro de comparación para los valores de Rp obtenidos en la técnicas de EIS. Las gráficas de las figuras 3.21 a 3.32 contienen los datos de Rp en  $\text{ohm-cm}^2$  y están en función del tiempo de exposición. De las gráficas se observa que los valores de Rp obtenidos por la técnica de Resistencia a la polarización son de varios órdenes de magnitud por debajo de los obtenidos en EIS, sin embargo la tendencia de los valores con respecto al tiempo obtenido por las dos técnicas es similar. Esta diferencia puede ser debida a que en un ensayo de polarización lineal (Como en el caso de la técnica de Rp) no es posible separar la resistencia de la solución del valor de  $R_p^{21}$ , no se discretiza una de la otra, se puede decir que el valor de Rp obtenido por la técnica de EIS es mas confiable que el obtenido por la técnica de Rp. Además podemos pensar, de los diagramas de Nyquist, que el primer semicírculo corresponde a 2 o más constantes de tiempo las cuales se encuentran compactadas en el semicírculo, con lo que estaremos obteniendo el valor de varios procesos y no solo el de la resistencia del recubrimiento como se ha analizado. Los valores de RP encontrados por la técnica de EIS son, como ya se mencionó, de órdenes de magnitud mayor que los encontrados por RP, esta diferencia se hace mas notable para los sistemas que

---

presentan los espesores más pequeños y donde el sistema está conformado solo por el recubrimiento CFE P17. De las figuras 3.29, 3.30, 3.31 y 3.32 donde los sistemas presentan espesores grandes y además está presente el recubrimiento CFEP21, los valores de  $R_p$  para las dos técnicas son de órdenes de magnitud similares. Esto probablemente se debe a la sensibilidad que presenta cada una de las técnicas utilizadas.

#### **4.5. Comparación del tipo de aplicación utilizada: Brocha y Pistola.**

Para el análisis de este apartado se utilizaron los cuatro sistemas siguientes:

Recubrimiento CFE P17.

Placa con recubrimiento CFE P17, 10 micras en NaCl, aplicado con pistola.

Figura 3.3.

Placa con recubrimiento CFE P17, 25 micras en NaCl, aplicado con brocha. Figura 3.18 y 3.19.

Recubrimiento CFE P2.

Placa con recubrimiento CFE P17 mas CFE P21, 20 micras en NaCl, aplicado con pistola. Figura 3.10 y 3.11.

Placa con recubrimiento CFE P17 mas CFE P21, 50 micras en NaCl, aplicado con brocha. Figura 3.20.

Se utilizaron estos sistemas porque la magnitud que presentan los espesores es similar, siendo entonces prácticamente iguales se pueden comparar entre sí.

Una de las diferencias mas notables, entre los sistemas donde solo está presente el recubrimiento CFE P17, es el mecanismo que se presenta durante el tiempo de

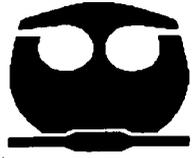
---

prueba, figura 3.1.3 y 3.1.18. En los sistemas aplicados con pistola el mecanismo prácticamente se mantiene constante durante todo el tiempo de prueba. En los sistemas aplicados con brocha el mecanismo se va transformando, desde un comportamiento capacitivo-resistivo en el día 0, hasta presentar un comportamiento "puramente" resistivo para el día 15, figura 3.1.19. En los valores de impedancia, leídos en el diagrama de Bode, se presentan cambios significativos. Para el sistema aplicado con brocha los valores caen de  $1 \times 10^5$  ohm-cm<sup>2</sup> a  $1 \times 10^3$  ohm-cm<sup>2</sup>, mientras que en el sistema con pistola los valores de impedancia se mantienen constantes en toda la prueba,  $1 \times 10^6$ . Además de lo anterior el valor de impedancia encontrado en el sistema aplicado con pistola es mayor que en el aplicado con brocha.

Para los sistemas en donde está aplicado el recubrimiento CFE P21 el valor de la impedancia es mayor en los aplicados con brocha que con pistola. Esto se puede deber a la diferencia de espesor. En los sistemas aplicados con brocha es mayor por 15 micras. De los diagramas de Nyquist, figura 3.10 y 3.20, la definición de los semicírculos es mejor en donde se utilizó brocha que en los de pistola, seguramente debido a la influencia de los espesores. De los diagramas de Bode se observan 2 constantes de tiempo en ambas aplicaciones, para brocha se observan un comportamiento capacitivo en altas frecuencias y después para bajas frecuencias un comportamiento resistivo. Para pistola, por el contrario, se observa primero un comportamiento resistivo y después en bajas frecuencias un comportamiento capacitivo. Estos comportamientos permanecen prácticamente constantes durante todo el tiempo de prueba.

---

Por todo lo anterior se puede pensar que a espesores mayores, con el recubrimiento CFE P21 involucrado, el modo de aplicación no tiene mucha influencia, notándose ésta sólo en espesores pequeños y sólo con el CFE P17 aplicado.



# Capítulo 5

## CONCLUSIONES

- El grado de protección del sistema de pintado formado por los recubrimientos CFE P17 y CFE P21 está en función del espesor aplicado y el medio al que está expuesto: Espesores mayores de 100 micras en cualquier medio confieren una buena protección. Espesores de 20 micras en HCl, ofrecen buena protección. En los demás sistemas la protección es mala.
- El recubrimiento CFE P17 presenta mejor protección contra la corrosión en medios ácidos que en medios neutros.
- Al aplicar los recubrimientos mediante aspersion (pistola), en medios neutros, se presenta la misma protección que al aplicarlos mediante brocha.
- Cuando los espesores aplicados son mayores de 100 micras las dos técnicas utilizadas, EIS Y RP, arrojan valores de resistencia a la polarización del mismo orden de magnitud.
- La técnica de impedancia ofrece mayor sensibilidad comparada con la técnica de RP para caracterizar los recubrimientos CFE P17 Y CFE P21 ya que ofrece análisis más detallados de los procesos de degradación.

**Bibliografía.**

- 1.- J. E. Neely, "Metalurgia y materiales industriales", Limusa, 1999.
- 2.- S. H. Avner "Introducción a la metalurgia física", Mc Graw Hill, Segunda Edición 1979.
- 3.- J. Genescá- J. Ávila "Mas allá de la herrumbre Vol 1, Fondo de Cultura Económico. 1986.
- 4.- J. Genescá- J. Ávila "Mas allá de la herrumbre Vol. 2, (La lucha contra la corrosión), Fondo de Cultura Económico. 1989.
- 5.- ASM Handbook, Vol. 13, Corrosion, ASM International, 1992
- 6.- L.L. Shreir "Corrosion vol. 2 (control corrosion)", Newnes-Butterworths, 1982.
- 7.- P. Molera , "Recubrimientos de los metales", Productiva, Editores Boixareu, 1989.
- 8.- C. Ramírez, "Recubrimientos anticorrosivos, su selección y aplicación", ANAFAPyT. México. D.F.
- 9.- M. A. Hernández , "Técnicas aplicadas al estudio de la corrosión de una aleación Al-Zn-In en función de la concentración", tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, 2001.
- 10.- Ch. G. Munger, "Corrosion Prevention by Protective Coatings ", NACE Publications, Segunda edición, 1986.
- 11.- C. Alcántara , "Ensayos electroquímicos como alternativa a la evaluación de recubrimientos anticorrosivos con cámara de niebla salina", tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1998.
- 12.- M. E. Olvera , "Evaluación de la corrosión subpelicular y adherencia en pinturas anticorrosivas", tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1998.
- 13.- V.E. Carter, "Metallic Coatings for Corrosion Control", Newnes-Butterworths, 1977.
- 14.- J. Genesca, J. Avila, W. López, P. Rodríguez, "Tres Métodos Para Evaluar Velocidad de corrosión". Ingeniería Hidráulica en México/enero-abril, 1991.
- 15.- J. Bockris y K. N. Reddy , "Electroquímica Moderna Vol. 2", Editorial Reverte, 1980

- 16.- K. Hladky, L. M. Callow and J. L. Dawson, "Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction", Corrosion. Vol. 15, No 1, 1980,
- 17.- D. C. Silverman, "primer on the AC Impedance technique", Monsanto Chemical Company, St Louis Missouri. 1987
- 18.- R.Cottis, S. Turgoose , "electrochemical impedance and Noise", Corrosion Testing made Easy, An official NACE Publication, Houston, Texas, 1999.
- 19.- M. Kending, J. scully, "Basic Aspects of Electrochemical Impedance Applications for the Life Prediction Organics Coatings on Metals", Corrosion Vol. 46 No. 1, 1990.
- 20.- ASTM G59-87 "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements", Philadelphia, Pennsylvania. 1987.
- 21.- J. Mendoza, R. Durán, J. Genesca, "espectroscopia de Impedancia Electroquímica en corrosión", Notas, Instituto Mexicano del Petróleo y Facultad de Química, UNAM.