



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS PARA UNA ESCULTURA
EN CONDICIONES DE ALTA HUMEDAD**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

José Sánchez Gudiño



MÉXICO, D.F.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez

VOCAL: Profesor: Sergio López León

SECRETARIO: Profesor: David Turcio Ortega

1er. SUPLENTE: Profesor: José Fernando Flores Álvarez

2° SUPLENTE: Profesor: Paola Roncagliolo Barrera

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CONJUNTO D, FACULTAD DE QUÍMICA, LABORATORIO DE CORROSIÓN L-211 D

ASESOR DEL TEMA:

Francisco Javier Rodríguez Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO:

M en I. Paola Roncagliolo Barrera

SUSTENTANTE:

José Sánchez Gudiño

Agradecimientos:

Esta tesis de Licenciatura fue realizada gracias a los recursos otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, con la referencia: Proyecto Ciencia Básica 239938.



Índice.

Siglas y Abreviaturas.....	5
Resumen.....	6
Hipótesis.....	8
Objetivos	8
1. Antecedentes teóricos.	9
1.1 Escultura de bronce (La Minerva).....	9
1.2 Cobre y sus aleaciones.	10
1.3 Corrosión de bronce.....	13
1.3.1 Tipos de ataque.....	14
1.3.2 Corrosión atmosférica.....	16
1.3.2.1 Mecanismo de corrosión atmosférica	20
1.4 Prevención de corrosión atmosférica.....	21
1.4.1 Recubrimientos Orgánicos.....	21
1.5 Recubrimientos acrílicos.	26
1.6 Recubrimiento de Uretanos.....	27
1.7 Técnicas electroquímicas para evaluar recubrimientos.....	30
1.7.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica.	30
1.7.2 Resistencia a la polarización.....	36
1.9 Caracterización por Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	38
2. Metodología experimental.....	40
2.1 Caracterización metalográfica de la aleación.....	40
2.2 Caracterización electroquímica de recubrimientos sobre bronce	40
2.3 Caracterización de poliuretanos por técnica de espectro de infrarrojo.....	42
3. Resultados y análisis.....	42
3.1 Análisis metalográfico.....	42
3.2 EIS y R_p	44
3.3 Espectros de infrarrojo	64
4 Conclusiones	67
5. Bibliografía	68
Apéndice A. Ecuaciones de componentes en el sistema metal-recubrimiento.....	71
Apéndice B. Tablas de valores para capacitancia de los tres recubrimientos.	72

Siglas y Abreviaturas

PT: Poliuretano Transparente (Poliuretano alifático de dos componentes)

PB: Poliuretano Blanco (Poliuretano acrílico alifático)

PI: Paraloid con Incralac recubrimiento base agua

EIS: Espectroscopia de impedancia electroquímica

R_p : Resistencia a la polarización

IR: Espectroscopia de infrarrojo

R_{po} : Resistencia de poro

C_c : Capacitancia de recubrimiento

R_u : Resistencia de electrolito

C_{dl} : Capacitancia de bajo del recubrimiento

Me: Metal

Me^{n+} : catión metálico

HR: Humedad relativa

Resumen

La protección del patrimonio histórico cultural es importante pues da identidad al pueblo que lo origina. De esta manera, una escultura como la Minerva en Guadalajara se ha vuelto símbolo de la ciudad y representa gran valor para el pueblo tapatío.

La escultura está fabricada en bronce al zinc y fue objeto de restauración. Se pensó en la protección de la pieza empleando barnices protectores, pero existen varias formulaciones que deben ser ensayadas a partir de las recomendaciones que las normas internacionales proponen. La Minerva está sobre una fuente, por lo cual los recubrimientos estarán sometidos a la acción de una alta humedad constante, ya sea por rocío de la fuente en sí misma como por la evaporación de agua a partir de la insolación. En cualquiera de los casos, la degradación de los recubrimientos radica principalmente en el agua retenida en la matriz polimérica.

Se caracterizó electroquímicamente la aleación comercial de cobre utilizada para este experimento en agua potable mediante el seguimiento de resistencia a la polarización e impedancia electroquímica. Se utilizaron probetas de bronce al zinc comercial para realizar la experimentación, posteriormente cada probeta se pinta con uno de los tres recubrimientos diferentes que se probaron (PT, PB e incralac.).

Con base en esto, y con la finalidad de contribuir en la conservación del patrimonio histórico cultural de México, en el presente trabajo se describen los resultados de la experimentación que determinó el mejor recubrimiento para las condiciones de alta humedad en la escultura la Minerva.

Esta tesis se divide en cuatro partes:

- La primera parte presenta la revisión bibliográfica relacionada con el tema, como son, tipos de aleaciones de cobre, tipos de corrosión en cobre, la definición de recubrimientos, ensayos realizadas en los recubrimientos probados.
- La segunda parte se presentan las metodologías experimentales llevadas a cabo para obtener un resultado de las evaluaciones realizadas a los recubrimientos.

- En la tercera parte se presentan los resultados desarrollados de cada etapa experimental con su respectiva discusión.
- Finalmente, en la cuarta parte se describen las conclusiones resultantes del estudio aquí presentado.

Hipótesis

La selección de recubrimientos anticorrosivos para un monumento puede realizarse con base en los parámetros electroquímicos de absorción de agua.

Objetivos

-Comparar los parámetros electroquímicos de absorción de agua (Q_{req} , C , R_{po} , R_p) de tres recubrimientos anticorrosivos aplicados en un bronce al zinc en ambiente de alta humedad.

-Determinar la absorción de agua en recubrimientos comerciales en condiciones de alta humedad para determinar la eficiencia de protección.

1. Antecedentes teóricos.

1.1 Escultura de bronce (La Minerva)

El gobernador Agustín Yañez Delgadillo mandó a construir una enorme glorieta con una estatua que representara a la diosa Minerva para custodiar simbólicamente a Guadalajara, el proyecto quedó a manos de Julio de la Peña y este eligió el punto donde chocan las carreteras rumbo a Nogales, Morelia y el sur de Jalisco a unos metros de los Arcos que construyó el gobernador Silvano Barbara Gonzales. Luego de su construcción en 1957 (figura 1.1.1) la escultura fue criticada por los tapatíos, ya que no poseía una estética perfecta como para representar a una diosa. Sin embargo, con el paso del tiempo la escultura fue aceptada y se convirtió en uno de los lugares favoritos para fotografiar por la belleza de su fuente.[1]



Figura 1.1.1 Foto aérea de la Minerva. [1]

La Minerva pasó a ser un referente clásico de Guadalajara, por lo cual la población comenzó a crecer a sus alrededores convirtiéndose en una zona turística privilegiada; a partir de los años ochenta grandes hoteles y centros comerciales comenzaron a establecerse en la zona Minerva. En 1991 continuaba con el

crecimiento de la infraestructura turística a sus alrededores y para el 2000 la glorieta de la Minerva ya había pasado por diferentes remodelaciones en su fuente y jardines, incluyendo pasto y agaves como buena representación jalisciense.[2] Actualmente es un deleite como icono tapatío y su fuente es aún más espectacular de noche por su impresionante juego de luces.

1.2 Cobre y sus aleaciones.

Las propiedades del cobre más importantes son: la alta conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia a la corrosión, maquinabilidad y facilidad de fabricación. Además, el cobre es un metal no magnético, tiene color atractivo, es fácilmente soldable con otros metales, como latón, estaño y fácilmente se termina por revestimiento metálico (galvanizado) o barnizado. Algunas de estas propiedades básicas pueden ser mejoradas mediante una aleación adecuada. La mayor parte del cobre que se utiliza para conductores eléctricos contiene 99.9% de cobre y se identifica ya sea como cobre electrolítico resistente al depósito de grasa (tipo de cobre ETP) o como cobre libre de oxígeno de alta conductividad (OFHC). El cobre electrolítico contiene 0.02 a 0.05% de oxígeno, el cual se combina con el cobre en forma de compuesto de óxido de cobre (Cu_2O).

Las aleaciones de cobre comercial más importantes son bronce y latones, algunas de las cuales tienen pequeñas cantidades de otros elementos como plomo, estaño o aluminio. El bronce es originalmente una aleación cobre-estaño [4]; sin embargo, ahora se utiliza para designar cualquier aleación de cobre que contienen hasta el 12% del elemento principal de aleación. Los bronce comerciales son sobre aleaciones de cobre y estaño, aluminio, silicio o berilio; además, pueden contener fósforo, plomo, zinc o níquel. [3]

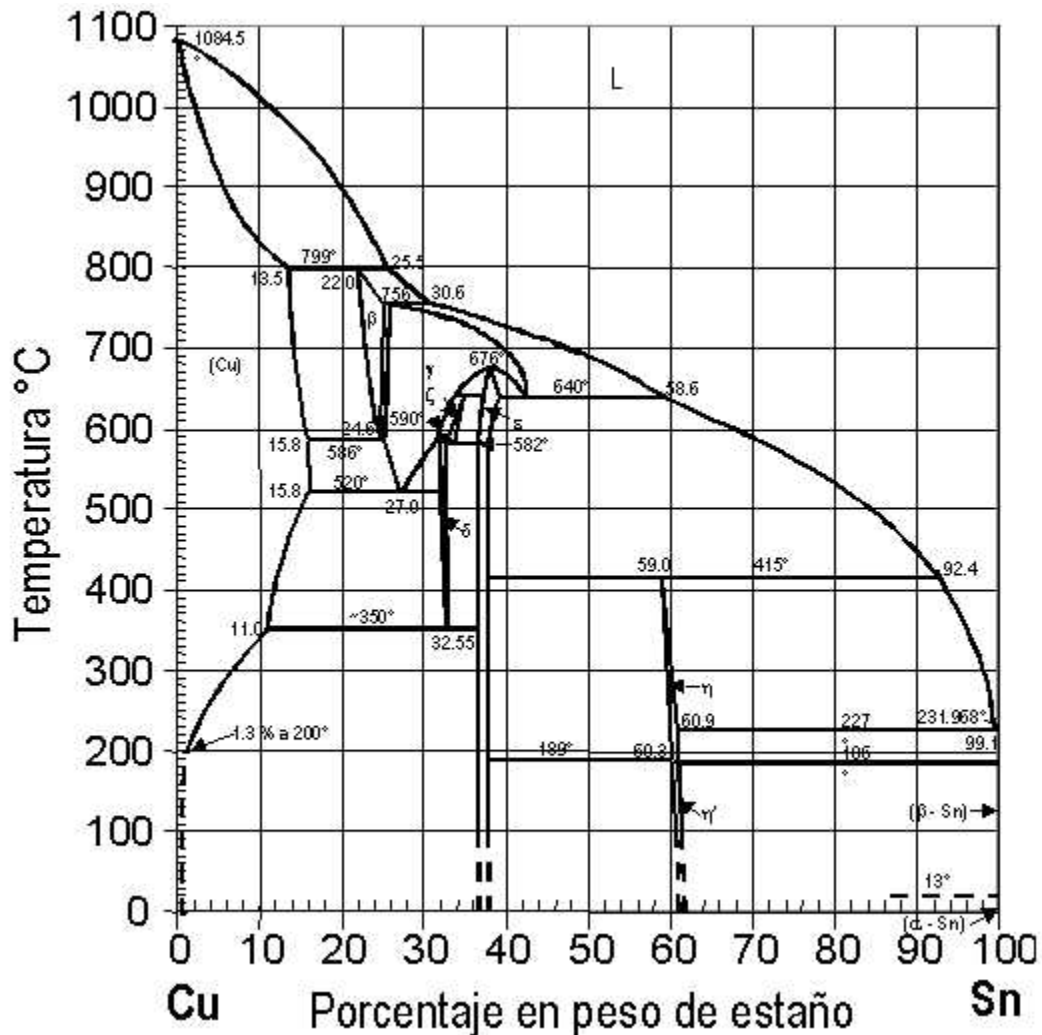


Figura 1.2.1 Diagrama de fases Cu-Sn. Porción rica en cobre. [3]

Estas aleaciones se pueden clasificar de manera general como:

Bronces al estaño. Estos generalmente se refieren a bronce con fósforo ya que siempre se halla presente como desoxidante al fundir. El rango usual de contenido de fósforo está entre 0.01 y 0.5% y el estaño entre 1 y 11%.

Se caracterizan por su tenacidad, alta resistencia a la corrosión, bajo coeficiente de fricción y libres de presencia de fisuras por esfuerzo de corrosión. Se utiliza ampliamente para diafragmas, fuelles, arandelas de sujeción, seguros, bujes, discos de embrague y resortes.

Bronces al silicio. Son los más fuertes de las aleaciones al cobre endurecibles por trabajo. Tienen propiedades mecánicas comparables a las de los aceros de mediano carbón y resistencia a la corrosión comparable a la del cobre. Se utiliza para tanques, recipientes a presión, construcción marina y conductos hidráulicos sujetos a presión.

Bronces al aluminio. Los comerciales contienen entre 4 a 11% de aluminio. Aquellas aleaciones que contienen hasta 7.5% de aluminio suelen ser aleaciones unifásicas, en tanto los que poseen entre 7.5 a 11% son aleaciones bifásicas. Los bronce al aluminio unifásicos muestran buenas propiedades de trabajo en frío y gran resistencia, combinadas con resistencia a la corrosión por ataque atmosféricos y por agua. Se utiliza para tubo para condensadores, piezas trabajadas en frío, piezas que resisten la corrosión, tuercas, tornillos y cubiertas de protección en aplicaciones marinas.

Bronces al berilio. Se utilizan para piezas que necesitan una combinación de excelente formabilidad en la condición suave con alta resistencia a la cedencia, mediana resistencia a la fatiga y resistencia a la fluencia en la condición de endurecido (resortes); piezas que requieren resistencia a la corrosión, alta resistencia y relativamente alta conductividad eléctrica (diafragmas, puentes de contacto, instrumentos quirúrgicos, pernos y tornillos); piezas que se desgastarán bastante contra el acero endurecido (dispositivos empleados en los mecanismos de encendido, troqueles, herramientas que no provoquen chispa).

Cuproníqueles. Son aleaciones cobre-níquel que contienen hasta 30% de níquel. No son susceptibles a tratamiento térmico y sus propiedades pueden alterarse sólo por trabajo en frío. Las aleaciones de cuproníquel tienen alta resistencia a la corrosión por fatiga y por erosión. Se emplea mucho en tubos de condensadores, destilerías, evaporadores e intercambiadores de calor para recipientes navales y plantas de energía costeras.

1.3 Corrosión de bronce.

La corrosión general es el ataque bien distribuido de toda una superficie con poca penetración. Es la menos dañina de todas las formas de ataque. La corrosión general es la única forma de corrosión para la cual se pueden usar datos de pérdida de peso para estimar con precisión las tasas de penetración.

La corrosión general de las aleaciones de cobre resulta del contacto prolongado con ambientes en los que la velocidad de corrosión es muy baja, como las aguas dulces, salobres y saladas; muchos tipos de suelo; soluciones de sales neutras, alcalinas y ácidas; ácidos orgánicos. Otras sustancias que causan un ataque uniforme a un ritmo más rápido incluyen ácidos oxidantes, compuestos que contienen azufre, NH_3 y cianuros.

Los metales que se encuentran cercanos en la serie galvánica se pueden acoplar entre sí, sin un daño galvánico significativo. Sin embargo, la conexión de metales de diferentes grupos conduce al daño del metal más anódico; cuanto mayor es la diferencia en el potencial galvánico entre los grupos, mayor es la corrosión. El daño acelerado debido a los efectos galvánicos suele ser mayor cerca de la unión, donde la densidad de corriente electroquímica es la más alta. [5]

Otro factor que afecta la corrosión galvánica es la relación del área. Existe una relación de área desfavorable cuando el área catódica es grande y el área anódica es pequeña. La velocidad de corrosión del área anódica pequeña puede ser varios cientos de veces mayor que si las áreas anódica y catódica fueran de igual tamaño. Por el contrario, cuando un área anódica grande está acoplada a un área catódica pequeña, la densidad de corriente y el daño debido a la corrosión galvánica son mucho menores. Por ejemplo, los remaches de cobre (catódicos) utilizados para sujetar las placas de acero duraron más de 1.5 años en agua de mar, pero los remaches de acero utilizados para sujetar las placas de cobre se destruyeron por completo durante el mismo período.

Hay cinco métodos principales disponibles para eliminar o reducir significativamente la corrosión galvánica [5]:

- Seleccionar metales diferentes que estén lo más cerca posible entre sí en la serie galvánica.
- Evitar acoplamiento de ánodos pequeños a cátodos grandes.
- Aislar metales diferentes por completo siempre que sea posible.
- Aplicar los recubrimientos y consérvelos en buen estado, especialmente en el miembro catódico.
- Usar un ánodo de sacrificio; es decir, acople el sistema a un tercer metal que sea anódico para ambos metales estructurales.

1.3.1 Tipos de ataque

Los cobres y aleaciones de cobre, como la mayoría de los otros metales y aleaciones, son susceptibles a varias formas de corrosión, dependiendo principalmente de las condiciones ambientales. La Tabla 1.3.1 enumera las características de identificación de las formas de corrosión que comúnmente atacan a los metales de cobre, así como los medios más efectivos para combatir cada uno.

Tabla 1.3.1 Guía de corrosión de aleaciones de cobre [6]

Forma de ataque	Características	Medidas preventivas
Corrosión uniforme	Eliminación uniforme de metales	Seleccione la aleación adecuada para las condiciones ambientales basado en experimentos de pérdida de peso.
Corrosión galvánica	Corrosión cercana al metal más catódico	Evite el acoplamiento eléctrico de metales diferentes; mantener la relación óptima de área ánodo-cátodo.
Corrosión localizada	Pozos localizados, picaduras en la línea de agua; corrosión en grietas; picaduras debajo de objetos extraños o suciedad.	Selección de aleación; diseño para evitar grietas.
Erosión-corrosión Cavitación	Ataque de erosión por flujo turbulento más gases disueltos, generalmente como líneas de pozos en la dirección del fluido.	Diseño para un flujo optimizado; mantener la velocidad baja; eliminar gases de la fase líquida; use aleación resistente a la erosión.
Desmantelar	Disolución preferentemente de zinc o níquel, dando como resultado una capa de cobre esponjoso.	Seleccione la aleación adecuada para las condiciones ambientales con base al examen metalográfico de las muestras de corrosión.

1.3.2 Corrosión atmosférica.

Anteriormente se habló de diferentes tipos de corrosión, pero este apartado tiene una mayor importancia ya que es similares al tipo de corrosión que la minerva está expuesta junto con la corrosión en “inmersión”.

La corrosión atmosférica se clasifica en tres diferentes tipo seco, húmedo y mojada, es importante enfatizar que los diferentes mecanismos de ataque están controlados por el incremento de humedad. [5]

Las variables atmosféricas que se toman en cuenta para esta corrosión son: temperatura, condiciones climáticas, humedad relativa, la forma de la superficie y las condiciones de la superficie que afectan el tiempo de la humedad son: Humedad relativa, productos de corrosión en la superficie ó depósitos de partículas que pueden producir condensación de agua a causa del fenómeno de condensación capilar. La condensación capilar es posible siempre que las superficies se hallen cubiertas de productos de corrosión o partículas sólidas que formen poros o resquicios capilares y ello como consecuencia del hecho de que la presión de saturación y por tanto, RH local, es función del radio de curvatura del mecanismo (cóncavo) del líquido dentro del capilar. [6]

Algunos metales se corroen muy lentamente a temperatura ambiente [5]. La corrosión seca, a temperatura ambiente ocurre en metales que tiene una energía libre negativa que da paso a la formación de una capa de óxidos en presencia de oxígeno. Algunas veces esta capa de óxido es deseable debido a que está libre de defectos, no es porosa y es una barrera que impide el ataque de la corrosión en el metal base. Metales como el acero inoxidable, titanio y cromo desarrollan este tipo de capa protectora. Capas porosas y no adherentes se forman espontáneamente en metales no pasivos como aceros sin alear.

La plata y el cobre en aire seco con trazas de sulfuro de hidrógeno (H_2S) es un ejemplo de formación de una película indeseable sobre el metal a temperatura

ambiente causada por la difusión en la red cristalina. Para que se empañe debe estar presentes impurezas de azufre. Los sulfuros aumentan la probabilidad de defectos en la película que se forma naturalmente, lo que conduce a una superficie deslustrada.[5]

La corrosión húmeda puede ocurrir en atmósferas con alta humedad relativa, cuando la humedad excede un valor crítico alrededor de 70% H. R. se forma una capa invisible de humedad en la superficie del metal que provee de un electrolito para una corriente de transferencia. Los valores críticos dependen de las condiciones superficiales como limpieza, acumulación de productos de corrosión y la presencia de sales u otros contaminantes higroscópicos que pueden absorber agua a humedades relativas (Figura 1.3.2.1).

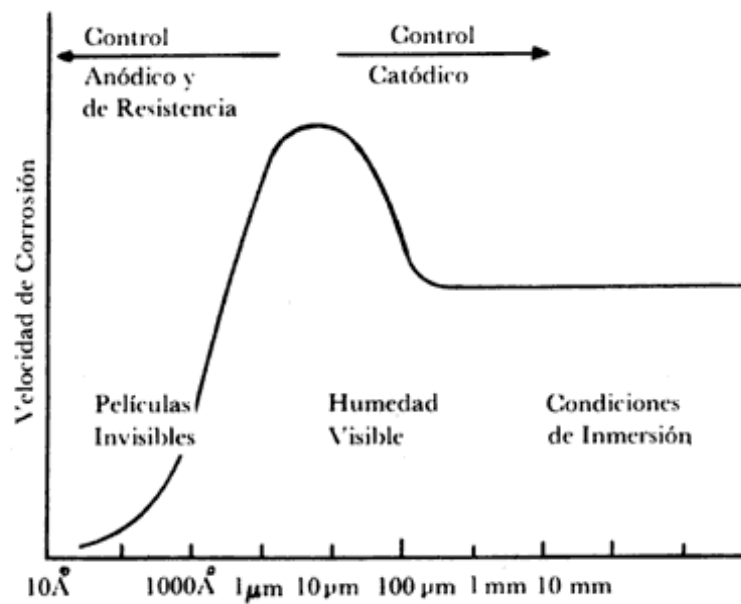


Figura 1.3.2.1 Ancho de capa de agua vs velocidad de corrosión.[8]

Durante la corrosión húmeda, la solubilidad de productos de corrosión puede afectar la tasa de corrosión. Típicamente, cuando los productos de corrosión son solubles la tasa de corrosión aumentará. Esto ocurre porque al tener iones disueltos la conductividad del electrolito aumenta y decrece la resistencia interna al flujo de corriente, lo que conduce a un incremento en la tasa de corrosión.

Cuando las condiciones en corrosión mojada cambian a seca, la formación de productos de corrosión insolubles en la superficie del metal puede aumentar la tasa de corrosión debido al ciclo de secado, estos absorben humedad y la superficie del metal tiene humedad por los óxidos. La corrosión en mojado es cuando se forman gotas de agua y capas de agua visible en la superficie del metal por causa de brisa marina, lluvia o por el rocío.

La oxidación del hierro, acero y la formación de la pátina sobre el cobre son ejemplos de metales que experimentan corrosión atmosférica húmeda y mojada. Un ejemplo de corrosión atmosférica se muestra en la figura 1.3.2.2



Figura 1.3.2.2 Corrosión atmosférica de caldera [9].

Existen varios factores que favorecen la velocidad de corrosión atmosférica como:

Tipo de atmósfera: La corrosión atmosférica a menudo está controlada por el nivel de contaminantes encontrados en el medio ambiente, un ejemplo es que a 25 metros de la costa marina se corroen 12 veces más rápido los

metales que a 250 metros de la costa. El nivel de sales marinas encontradas en las dos ubicaciones puede explicar la diferencia de la tasa de corrosión.

Las atmósferas industriales son más corrosivas que las rurales, principalmente debido a los compuestos de azufre producidos durante la combustión de combustibles fósiles. El dióxido de azufre se absorbe selectivamente en superficies metálicas, y en condiciones húmedas, las superficies de óxidos metálicos catalizan el trióxido de azufre y/o promueven la formación de ácido sulfúrico de acuerdo con la reacción $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$. Un ejemplo de corrosión inducido por SO_2 del acero al carbono simple se muestra en la figura 1.3.2.3.[5]



Figura 1.3.2.3 Delaminación de placa de acero al carbono debido a SO_2 , la ceniza se deposita fuera del área de caldera de una planta eléctrica de carbón. [5]

La longevidad de los antiguos hierros se debe probablemente a las atmósferas libres de SO_2 . Otro de los mayores promotores de la corrosión atmosférica son los compuestos de nitrógeno, H_2S y las partículas de polvo. Los compuestos de nitrógeno se generan naturalmente debido a las tormentas eléctricas y es agregado al medio ambiente como amoníaco (NH_3) como base de los fertilizantes. El sulfuro de hidrógeno se puede generar naturalmente debido a la descomposición orgánica de compuestos de azufre, por la reducción bacteriana de sulfatos en ríos contaminados.

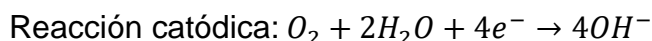
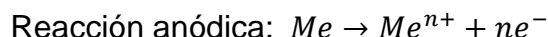
Contaminantes: Las partículas de polvo son muy perjudiciales para la resistencia a la corrosión de metales por la adherencia en la superficie y la absorción de agua o ácido sulfúrico, atrapando la solución contra la superficie. Las partículas de polvo pueden tener contaminantes, como cloruros, que pueden romper las capas protectoras superficiales e iniciar la corrosión.

La reacción catódica es la reducción del oxígeno. En áreas contaminadas con altas concentraciones de SO₂, el pH del electrolito en la superficie puede ser lo suficientemente bajo para que la reducción del hidrógeno sea la reacción catódica. La capa de agua que se forma en la superficie del metal es delgada, la difusión del oxígeno a la superficie del metal es rápida y no disminuye la velocidad de corrosión.

Tiempo de humectación y humedad relativa: El tiempo de humectación determina la duración del proceso electroquímico junto con el espesor y la composición química de la capa de agua ya que esta contiene iones que son agresivos para el material.

1.3.2.1 Mecanismo de corrosión atmosférica

El mecanismo de corrosión es de naturaleza electroquímica y consiste en lo siguiente:



Puesto que se trata de un medio habitualmente neutro donde el único oxidante presente es el O₂.

Reacciones secundarias: $Me^{n+} + nOH^{-} \rightarrow Me(OH)_n$ y en presencia de más oxígeno $Me(OH)_n + O_2 \rightarrow MeO_n \cdot H_2O$

Los productos finales más comunes son, por tanto, hidróxidos, óxidos hidratados y oxi-hidróxidos del metal expuesto. [8]

El cobre, plomo y níquel forman sulfatos en la superficie cuando son atacados por el ácido sulfúrico diluido. El plomo forma una capa protectora, mientras que la del cobre y el níquel se deshacen después de un periodo de tiempo.

1.4 Prevención de corrosión atmosférica.

Se pueden utilizar dos enfoques para prevenir la corrosión atmosférica. Uno es bajar la humedad atmosférica con ayuda de desecantes, tratar la superficie a utilizar con inhibidores en vapor (en espacios cerrados) y por último utilizando recubrimientos orgánicos, inorgánicos. Todos esto se utilizan para mitigar la corrosión.[10]

Recubrimientos protectores metálicos con metales más resistentes que el metal que se pretende proteger o más activos para suministrar protección anódica.

Pinturas anticorrosivas basadas en distintos vehículos de naturaleza orgánica o inorgánica con inhibidores de corrosión en su composición (pigmentos).[10]

Disminución de la humedad relativa en espacios cerrados por debajo de 40-50% mediante un sistema de refrigeración, empleando sustancias higroscópicas o aumentando la temperatura.

Empleo de inhibidores en fase vapor aplicable también a espacios con un volumen de aire limitado.

1.4.1 Recubrimientos Orgánicos

Los recubrimientos orgánicos es una barrera mecánica que se interpone entre el metal corrosible y del ambiente corrosivo. Se tiene que determinar las propiedades de barrera que están relacionados con la continuidad de la barrera y medir la capacidad de las moléculas resinosas para formar una película de bajo peso y libre de poros.

Pinturas: Este término es utilizado aplicado para una formulación compleja de una mezcla líquida que al secar y endurecer forma una barrera protectora. Cualquier combinación de pigmento y vehículo que se adapte a la aplicación de brocha y se seque al aire quedando duro, en un revestimiento resistente y adherente se denomine "pintura". [10]

Su formulación típica incluye un vehículo líquido como agua o un solvente orgánico, pigmento que da color al recubrimiento, es un relleno para dar espesor a la película a bajo costo, agente antiespumante, en algunos casos promueve la polimerización como un catalizador, inhibidor de corrosión y controla sus propiedades reológicas (propiedades de fluido) [11]

Barnices: Los barnices son una combinación de aceite seco y una resina fortificadora ya sea natural o sintética. La combinación puede o no involucrar una reacción química entre la resina y el aceite. La combinación puede adelgazarse con el solvente adecuado aplicándola en brocha o en atomizador como una combinación más clara. El aire seco oxida los componentes del aceite. [10]

Las pinturas y los barnices se clasifican en secados al aire. Esto quiere decir, que previa aplicación, la película se seca esencialmente por oxidación y polimerización. Estos recubrimientos sirven para protección y mantenimiento en su acabado. Existen otros recubrimientos que tiene diferentes constituyentes en su interior para protección y acabado, contrastando con otro tipo de recubrimientos que se secan, solo por evaporación del solvente, secado forzado o un proceso de endurecimiento.

Las pinturas y los barnices tienen excelentes propiedades contra el agua, sin embargo, permite que el vapor de agua y gases penetren y lleguen a las superficies del metal en cantidades suficientes para dañarlos. Estos gases aceleran el ataque. Esto indica por qué los pigmentos son importantes pues aparte

de proporcionar propiedades mecánicas a la película también neutralizan los efectos del acelerante.

1.4.1.1 Propiedades de película

A continuación, se mencionan algunas propiedades de película para los recubrimientos orgánicos.

Continuidad de capa: La capa mecánica contiene microporos y otras discontinuidades que se generan en la formación del polímero. Así tener un factor que determine la continuidad de capa es de vital importancia.

La relación entre el espesor de capa, el peso por unidad de área cubierta, la última estructura de película y por consecuencia las propiedades de la película son de vital interés. Es de gran importancia establecer los factores experimentales del recubrimiento resistiva, el peso del recubrimiento y que para cada superficie del metal existe un peso de recubrimiento finito que debe excederse antes de que se encuentren las características de la película amorfa y antes de que la membrana continúe formándose. Este peso mínimo debajo de la estructura no es constante para todos los metales, pero varía mucho con las superficies a ser cubiertas.[11]

Permeabilidad: El interés particular en la prevención de la corrosión con recubrimientos de resinas orgánicas y la consideración de controlar la permeabilidad es importante para una película protectora contra el medio corrosivo. La permeabilidad es una medida del grado de difusión de vapor de agua y otros gases en la película continua.[10]

La característica de continuidad de película con un espesor delgado está relacionada con la actividad de la superficie en la que inicialmente se deposita la película, la composición de resina, la naturaleza de los enlaces polares a lo largo de la cadena, el peso molecular promedio y la longitud de las moléculas poliméricas. Se tiene que tener en cuenta que la continuidad no está directamente relacionada con las características de permeabilidad. Se considera la permeabilidad como un “inhibidor”, que disminuye la transferencia de iones a

través de una capa continua. El mecanismo puede ser adsorción seguido por una absorción y difusión, acompañado de una hinchazón y tal vez una incipiente degradación debido a la hidrólisis y esfuerzos por hinchazón. Esto puede ser demostrado, sin embargo, solo aquellas películas continuas en el sentido que están libres de discontinuidades grandes producen datos consistentes de las medidas de permeabilidad conocidas.

Por otro lado, hablando de los pigmentos que se adicionan en las pinturas, estos alteran las propiedades de permeabilidad característica, reduciendo la permeabilidad en un orden del 50%. Este efecto puede obtenerse por adiciones de pigmento de aluminio en hojuela.[10]

Esto se debe a que la naturaleza y distribución de los sustituyentes de la cadena lateral, que determinan la integridad y tenacidad con que las partículas del pigmento individuales están húmedas en las moléculas de la resina, esto da el control real de las propiedades fundamentales de la película están dentro de la propia película de pigmento.

Lo excepcional de algunos pigmentos, como el óxido de zinc y plomo rojo potencialmente capaces de reaccionar químicamente con el vehículo.

Adhesión y cohesión dentro de resinas y películas: Se demuestra que las medidas de adhesión son evaluadas por el grado de limpieza en la superficie del metal y por lo tanto la capacidad de humectación de la resina, la naturaleza química de los grupos polares a lo largo de las macro cadenas (grupo carboxilo: COOH, grupo hidroxilo: -OH, grupo carboxamina: -CONH₂ etc), la longitud media de la cadena hasta un grado de polimerización de aproximadamente de 4000 a 5000 cadenas y contenido de compuestos polares no resinosos [12]. La adhesión y cohesión son medidas de tenacidad con que las moléculas de la resina se unen con el sustrato y entre sí.

Preparación de la superficie

Los recubrimientos orgánicos fallan por los esfuerzos, debido a la preparación de la superficie y de secado, para tener las propiedades máximas de servicio. Las fallas prematuras en los recubrimientos significan pérdida de capa, un gasto de mano de obra y otro costo de volver aplicar pintura.

Existen herramientas como raspadores, papel lija y lana de acero para preparar la superficie adecuadamente.

Algunos aditamentos para la preparación de superficies serán nombrados a continuación.:

*Martillo, granallado a presión de aire y chorro de arena.

*Decapado en un baño de ácido (con o sin inhibidor).

*Deshidratación, limpieza de llama seguido de un cepillado con alambre.

Asegurarse de ausencia de incrustaciones de molienda ya que esta corteza dura de óxido de hierro, cuando se afloja, acelerará el eventual desprendimiento de todo el sistema de pintura hasta el metal desnudo. Las incrustaciones por molienda varían en su tenacidad y en su adhesión al metal es frágil.[10]

Antes del pintado se deben quitar las incrustaciones ya que es el único método seguro para evitar las picaduras por la acción de los efectos electroquímicos. Cada sistema de limpieza tiene sus ventajas y sus desventajas, sin embargo, la combinación de los métodos de limpieza optimiza los resultados de adherencia.

1.5 Recubrimientos acrílicos.

Se pueden formular como recubrimientos termoplásticos en disolvente, recubrimientos termoestables reticulados y revestimientos de emulsión base de agua. Las resinas acrílicas que se utilizan para revestimientos protectores consisten en polímeros y copolímeros de los ésteres de ácido metacrílico y acrílico. Las resinas resultantes, con una pigmentación adecuada, proporcionan una excelente solidez a la luz, brillo y estabilidad ultravioleta. La resistencia química a los ambientes de intemperismo es generalmente excelente al igual que la resistencia a la humedad. El grupo éster, sin embargo, está presente solo como una cadena lateral colgante; en consecuencia, la cadena principal de carbono a carbono de las resinas acrílicas proporciona muy buena resistencia química y a la humedad, lo que permite que estas resinas se usen en la mayoría de los servicios atmosféricos químicamente moderados.[12]

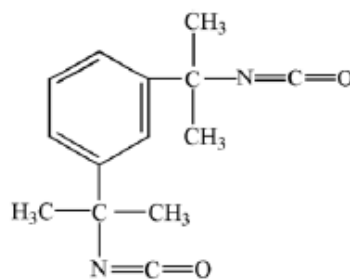
Los recubrimientos pueden formularse con acrilato, metacrilato u homopolímeros superiores. Las mezclas de ambos tipos de resina también se usan comúnmente para la protección contra la corrosión. En términos generales, los revestimientos formulados a partir de los acrilatos o de copolímeros con una preponderancia del éster de acrilato son más suaves y más flexibles que los correspondientes metacrilatos. La resistencia ultravioleta del acrilato es algo menor que la del metacrilato debido a la presencia de hidrógeno terciario unido directamente a un carbono que comprende la cadena principal molecular. Este hidrógeno activo es vulnerable al ataque foto-oxidativo y termo-oxidativo.[12] En consecuencia, los ésteres de acrilato tienen una mayor susceptibilidad a la luz ultravioleta y al oxígeno, lo que provoca un amarilleo u oscurecimiento en comparación con los metacrilatos. Los metacrilatos, aunque proporcionan una película más dura y más quebradiza con menos adhesión, son más resistentes a productos químicos y a la humedad y tienen una mayor tolerancia al calor.

Con ambos tipos de resina, se puede obtener una mayor flexibilidad, tenacidad y resistencia a la abrasión al aumentar el peso molecular. La dureza disminuye, aunque la flexibilidad y el alargamiento aumentan en ambas familias de resinas.

Sin embargo, con un aumento demasiado grande en el peso molecular, la viscosidad de la disolución se vuelve excesiva, y la liberación de disolvente en una pintura formulada se vuelve excesivamente lenta. Las resinas acrílicas son característicamente solubles en solventes moderadamente unidos a hidrógeno, tales como cetonas, ésteres, hidrocarburos aromáticos y ciertos hidrocarburos clorados. La excelente retención del color, el brillo y la estabilidad ultravioleta, junto con una muy buena resistencia a la humedad y a los productos químicos, hacen que los recubrimientos acrílicos sean bastante populares para proteger el acero en el servicio atmosférico.

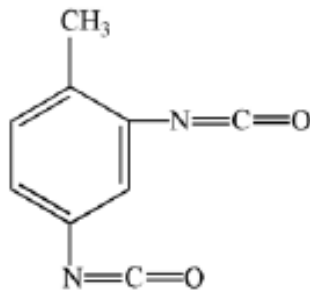
1.6 Recubrimiento de Uretanos.

Tienen resistencia química y al mojado similares a las resinas epóxicas, al cambiar su formulación varía su estabilidad a la luz, color, brillo y apariencia mojada. El número de los diferentes grupos de isocianatos disponibles para la reacción afecta en las propiedades finales del recubrimiento. Similarmente las diferentes estructuras de poliálcool como los acrílicos, epóxicos, poliésteres, poliéteres y vinilos cuando se hacen reaccionar con un isocianato dado para formar un recubrimiento reticulado, resultando varias propiedades físicas y químicas.[12]



2,4 di isocianato de tetrametilxileno

Figura 1.6.1. 2,4 di isocianato de tetrametilxileno ejemplo de un isocianato alifático.[12]



2,4 di isocianato de tolueno

Figura 1.6.2 Ejemplo de isocianato aromático utilizado en los recubrimientos uretanos.[12]

Los isocianatos están categorizados ya sea como aromáticos (contiene anillos de benceno) o alifáticos (cadena lineal o cíclica). El primer isocianato usado en recubrimientos de poliuretano fue un diisocianato de tolueno (TDI). El resultado de la reacción de este TDI fue un uretano resistente a los productos químicos, sin embargo, tenía una baja viscosidad y vapores irritantes tóxicos.

Estos isocianatos aromáticos con alto peso molecular, cuando reaccionan con un poliol (que generalmente son poliésteres, poliéteres o epóxico) forman un recubrimiento útil que es químicamente resistente y tiene un curado a bajas temperaturas. Sin embargo, los uretanos que se forman de esta manera se degrada, se amarillenta y se oscurecen por la exposición al sol.

La apariencia de los recubrimientos de uretanos hechos a partir de isocianatos alifáticos tiene mejor apariencia que los epóxicos, acrílicos o cualquier otro recubrimiento. Aunque son recubrimientos de alto costo, se utilizan cada vez más en aplicaciones de visibilidad, en tanques de agua de la ciudad, tanques de ferrocarril y la tolva exterior de los carros.

La combinación de varios isocianatos alifáticos y aromáticos, incluyendo los isocianatos especiales da como resultado recubrimientos con alto contenido de

sólidos o libres de solventes, revestimientos elastoméricos o revestimientos diseñados para cocción o curado a altas temperaturas.

Los polioles co-reaccionan con los isocianatos para formar capas de poliuretanos. Por este motivo se empacan separados de los isocianatos, estos siempre tienen pigmentos, la mayor parte del solvente y cualquier aditivo utilizado para el flujo, la tixotropía, las propiedades anti-incrustaciones etc. Las mejores propiedades son por parte de los poliuretanos entrecruzados, como resistencia química, tenacidad, resistencia a la luz, flexibilidad y muchas otras derivadas de constituyente de poliol. Las cadenas largas de carbono-carbono con ramificaciones cortas da como resultado resinas duras y flexibles. La presencia de grupos ésteres, éteres y uretanos reducen la resistencia química y a la humedad.

Para formar recubrimientos anticorrosivos el co-reactivo poliol es uno de los siguientes: acrílico, poliéster, poliéter, epoxi, vinilo y alquidálico. El asfalto y los alquitranes de carbón son poco reactivos sin embargo la combinación de todas estas sustancias orgánicas actúa como relleno en la matriz del uretano proporcionando al recubrimiento curado las siguientes propiedades: buena resistencia química, alta resistencia al mojado y construyendo una fuerte barrera de a bajo costo.

Los uretanos acrílicos son los recubrimientos más utilizados para protección de corrosión atmosférica, este tipo de recubrimientos tienen excelente resistencia al medio ambiente, brillo, retención de color, resistencia química y a la humedad. Estos pueden ser pigmentados y teñidos fácilmente teniendo tonos oscuros hasta pasteles a bajo costo por galón utilizado.[12]

Los poliuretanos acrílicos no son utilizados en condiciones de inmersión y una gran parte de ellos no tienen buena resistencia química como los poliésteres uretanos.

Sin embargo, se puede obtener excelentes propiedades a la intemperie si se utilizan los isocianatos alifáticos.

1.7 Técnicas electroquímicas para evaluar recubrimientos.

1.7.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corto circuito) y determinando la respuesta correspondiente.

El procedimiento experimental más comúnmente usado, consiste en aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en diferentes circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectros de impedancia”. [13]

En el caso de los estudios de corrosión se utiliza la técnica de EIS. Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, que están compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L). La finalidad de ser combinados es que reproduzcan los espectros de impedancias medidos. Estos circuitos son denominados “circuitos equivalentes”.

La señal de corriente alterna, la relación entre corriente y potencial está dado por:

$$[1.7.1] E = I \cdot Z$$

En la ecuación [1.7.1], la Z representa la impedancia del circuito con unidades de Ohm. La frecuencia f de un sistema CA se expresa en unidades de Hertz o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que definen esta técnica.

$$[1.7.2] Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E}$$

[13] Para comprender esta técnica se debe entender a la corriente y al potencial como vectores giratorios o “fasores” los cuales se representan en el diagrama de Argand.

El voltaje puede ser expresado de la siguiente manera

$$[1.7.3] E = \Delta E \text{sen}(w \cdot t)$$

Donde: E es el valor instantáneo del potencial y ΔE es la amplitud máxima, w es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$[1.7.4] w = 2 \cdot \pi \cdot f$$

ΔE puede entenderse como la proyección, sobre el eje x del fasor E en un diagrama polar.

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia (w) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado por:

$$[1.7.5] I = \Delta I \text{sen}(w \cdot t + \varphi)$$

La representación geométrica de estos fasores en un diagrama polar es: el fasor E está separado del fasor I por un ángulo φ .

La respuesta a un potencial E, de un circuito simple con una resistencia R, se describe por la ley de Ohm, en fasores esto indica que nuestro ángulo de fase $\varphi=0$.

$$[1.7.6] I = \frac{\Delta E \text{sen}\left(w \cdot t + \frac{\pi}{2}\right)}{X_c}$$

Esta ecuación tiene una forma similar a la ley de Ohm, únicamente reemplazando R por $X_c = \frac{1}{\omega \cdot C}$

Y considerar un ángulo de fase diferente a cero e igual a $\frac{\pi}{2}$. Cuando el ángulo de fase es positivo se dice que la corriente está adelantada al potencial.

Simplificando la notación matemática, se define a $j = -1^{\frac{1}{2}}$. Tanto el potencial como la corriente se representan como fasores. Así, el fasor E se define como:

$$[1.7.7] E = E \text{ sen}(\omega \cdot t)$$

En notación de fasores, la caída de potencial total para una resistencia (R) y un capacitor (C) es:

$$[1.7.8] E = E_R + E_c = I(R - j \cdot X_c) \text{ o bien:}$$

$$[1.7.9] E = I \cdot Z$$

La expresión $Z = R - j \cdot X_c$ recibe el nombre de impedancia. Así el ángulo de fase (ϕ) puede definirse como:

$$[1.7.10] \tan \phi = \frac{X_c}{R} = \frac{1}{\omega RC}$$

La relación de las ecuaciones 1.7.8 a 1.7.10 puede representarse de manera gráfica en la Fig 1.7.1.

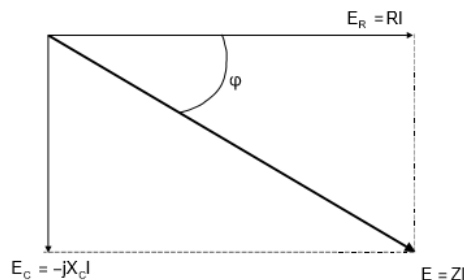


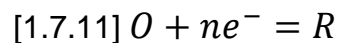
Figura 1.7.1 Diagrama fasorial para una resistencia (R) y un capacitor (C) en serie. RI representa la componente resistiva y $jX_c l$ representa el componente capacitivo

[13].

El sistema electroquímico más simple de analizar es una reacción al equilibrio con un potencial E y corriente neta igual a cero. Bajo condiciones de amplitudes de onda pequeñas similares a 5 mV.

La corriente en el sistema sigue siendo cero y la relación entre corriente y potencial es lineal.

Si se considera la siguiente reacción electroquímica, en la cual tanto como los reactivos (O) como los productos (R) son solubles, se tiene la siguiente expresión:



Con el fin de evaluar la respuesta a la excitación alterna de dos tipos en una reacción electroquímica es necesario tomar en cuenta lo siguiente:

a) las velocidades de reacción electroquímica en cada sentido (oxidación y reducción) o bien, la densidad de corriente de intercambio (i_0). Además, es necesario mencionar que este último parámetro es, usualmente, información que se desea obtener a partir de los ensayos de EIS.

b) La velocidad de difusión de las especies O y R en la vecindad del electrodo de trabajo, en función durante el ciclo alterno.

Cuando la señal alterna se aplica, en primera instancia, se crea una capa de difusión que depende del tiempo. Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de algunos ciclos. Esta situación de estado difusión doble y electroquímica ha sido resuelta de la siguiente manera.

Considerando que la impedancia puede ser expresada como una combinación de resistencias y capacitores en serie entonces se tiene lo siguiente:[13]

$$[1.7.12] R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{w^{\frac{1}{2}}}$$

$$[1.7.13] C_s = \frac{1}{\sigma \cdot w^{\frac{1}{2}}}$$

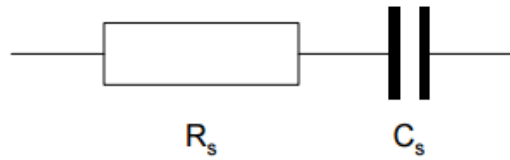


Figura 1.7.2 Arreglo en serie de una resistencia (**Rs**) y una capacitancia (**Cs**).[13]

Se denomina R_{ct} a “resistencia a la transferencia de carga” y C_s es una pseudo capacitancia. Recordando que la vecindad del potencial es E_e , la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal, se puede demostrar que, para la difusión hacia la superficie plana, la expresión quedaría así:

$$[1.7.14] R_{ct} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F i_0}$$

$$[1.7.15] \sigma = \frac{RT}{(2D)^{\frac{1}{2}} n^2 F^2 A} \left[\frac{1}{C_{b,O}} + \frac{1}{C_{b,R}} \right]$$

Donde A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión para las especies en solución, $C_{b,O}$ es la concentración en el seno de la solución de la especie O Y $C_{b,R}$ es la concentración en el seno de la solución de la especie R. Por lo tanto, R_{ct} es un parámetro que está determinado por la corriente de intercambio (i_0) y por lo tanto por las velocidades de reacción de oxidación y reducción. Por otra parte, σ está relacionado con los parámetros de difusión del sistema.

Es posible demostrar que:

$$[1.7.16] R_s - \frac{1}{\omega C_s} = R_{ct} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F i_0}$$

Por lo tanto, un gráfico de R_s contra $\frac{1}{\omega^2}$, para el sistema en cuestión, debe de producir una línea recta de pendiente σ y ordenada al origen igual a R_{ct} , a partir de la cual el valor de i_0 puede ser estimado.

La impedancia total del sistema (Z), estará dado por:

$$[1.7.17] Z = R_s + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C_s} = R_{ct} + \left(\frac{\sigma}{\omega^2} \right) + \left(\frac{1}{j \cdot \omega^2} \right)$$

La ecuación 1.7.17 es la suma de dos términos. Un primer término resistivo simple, el cual es pequeño cuando i_0 es grande (ecuación 1.7.14) y un segundo término que puede ser considerado como una resistencia dependiente de la frecuencia. Este último término se denomina "impedancia de Warburg" (Z_w). Cuando R_{ct} se aproxima a cero, entonces la impedancia total del sistema es igual a Z_w . La magnitud Z_w estará dado por:

$$[1.7.18] |Z_w| = \left[\left(\frac{\sigma}{\omega^2} \right)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2 \cdot \sigma}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ya que tanto el componente real como el componente complejo de Z_w son iguales, esta impedancia se caracteriza por un ángulo de fase constante e igual a 45° , independientemente de la frecuencia. [13]

La magnitud de R_{ct} y Z_w a una frecuencia dada es una medida de balance entre el control por transferencia de carga y el control por difusión del proceso electroquímico. Si el valor de i_0 es muy grande entonces R_{ct} tiende a cero y será muy difícil de medir, de tal manera que, solo la impedancia de Warburg podrá ser observada. Por otra parte, una reacción electroquímica lenta tendrá un alto valor de R_{ct} asociado (el cual puede ser muy difícil de medir), este valor de R_{ct} será el término dominante.

El análisis anterior no ha considerado el hecho de que todos los electrodos muestran una capacitancia, denominada capacitancia de doble capa (Cdl), la cual es independiente de la reacción farádica, las cuales contribuyen con una pseudo capacitancia (C_s) a la impedancia total del sistema.

Por otra parte, en una celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito, entre el punto en la cual se mide el potencial y el electrodo de trabajo (R_{sol}). Esta resistencia también se hará manifiesta en la impedancia de sistema.

Los efectos de C_{dl} y R_{sol} pueden ser considerados en el análisis de la impedancia si sus magnitudes son conocidas. También pueden ser determinados mediante mediciones en ausencia del par de especies electroactivas $\frac{O}{R}$ (ecuación 1.7.11). Sin embargo, determinar los valores de C_{dl} y R_{sol} de manera separada, incrementa considerablemente la complejidad de la experimentación y el análisis de información. Un método de análisis que permite evitar la necesidad de hacer mediciones separadas se deriva de un proceso ampliamente utilizado en ingeniería eléctrica y que fue adaptado a aplicaciones electroquímicas por Sluyters y colaboradores. Este método se denomina análisis de impedancia en el plano complejo.

Considerando un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia, con una impedancia igual a:

$$[1.7.19] Z = R + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C}$$

Puede verse que la parte real de Z es simplemente R y que la parte imaginaria correspondiente es $\frac{1}{\omega \cdot C}$.

Si el componente descrito por la ecuación [1.7.19] se representa en un diagrama de $Z = Z' + Z''$ (diagrama de Argand), en donde Z' es el componente real de la impedancia y Z'' es la componente imaginaria de la impedancia total. [13]

1.7.2 Resistencia a la polarización.

La resistencia a la polarización (R_p) o polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizadas en los últimos 50 años. Con el paso del tiempo se han desarrollado herramientas experimentales que son más complejas, sin embargo, la técnica no se deja de utilizar debido a su versatilidad para calcular la velocidad de corrosión en diversos sistemas hormigón, pintura y hasta alimentos.

La ecuación de Stern y Geary [1.7.1] establecen la relación entre las densidades de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. [14]

$$[1.7.20] \quad i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

La constante B de la ecuación 1.7.20 sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta la relación existente entre las pendientes de Tafel. Por esta razón es indispensable el comportamiento Tafeliano para que se cumpla la ecuación 1.7.1(Stern y Geary).

Ya que la constante B tiene las pendientes de Tafel anódicas y catódicas las cuales oscilan entre 60 y 120 mV/década, optamos por una aproximación en la cual ambas pendientes de Tafel tiene el valor de 120 mV /década, de esta manera se obtiene que la constante B=26 mV. Al utilizar estos valores, las velocidades de corrosión serán comparables y serán del mismo orden como si se utilizaran las verdaderas pendientes de Tafel.

Las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary es válida y se puede aplicar sin restricciones, son todas las condiciones que limitan la ecuación de Butler-Volmer.

- El suministro de reactivos sea constante.
- Fácil difusión de las especies desde el seno de la solución al electrolito.
- La reacción sea controlada por transferencia de carga. No caídas Ohmicas.

La técnica de resistencia a la polarización es el resultado de aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y por este motivo solo se debe aplicar cuando exista control activacional o por transferencia de carga.

Cuando hay control difusional, se dice que se tiene un corriente límite, con una pendiente de Tafel catódica que tiende a infinito la ecuación de Stern-Geary se ve reducida a:

$$[1.7.21] \quad i_{corr} = \frac{b_a}{2.303 \cdot R_p}$$

Las ventajas de la técnica son: Técnica no destructiva, proporciona velocidades de corrosión instantáneas, no hace falta instrumentación muy sofisticada y no requiere personal altamente calificado para hacer la prueba.

Como desventajas son: Necesidad de un potencial estable, la caída óhmica en sistemas altamente resistivos lo hace poco recomendable y es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuada.

Aplicación en pinturas.

El principal problema es la caída óhmica en las pinturas ya que esto puede enmascarar el correcto valor de R_p , esta técnica se puede utilizar en pinturas ricas en zinc dado que son un material que casi no tiene caída óhmica, algunos autores reportan que la caída óhmica representa apenas el 20% del cambio de potencial. [14]

El recubrimiento impide idealmente el contacto del electrolito con el metal, dificultando el establecimiento de un potencial estable, por este motivo algunos autores recomiendan el cálculo de una 'pseudo- R_p ' sin compensación de caída óhmica. Mediante el empleo de esta pseudo- R_p se puede saber cuándo el recubrimiento se degrada ya que esta pseudo- R_p empieza a disminuir, el problema es que no se puede diferenciar cuál de las contribuciones disminuye.

En otros textos se habla de ensayos acelerados de R_p para recubrimientos orgánicos, los cuales se realizan en baño caliente de NaCl 5% wt. Estas pruebas se realizaron en probetas con incisión que suelen utilizarse en ensayos acelerados de cámara de neblina.

1.9 Caracterización por Espectroscopia de infrarrojo (IR).

Los compuestos orgánicos también absorben energía electromagnética en la región infrarroja. La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para provocar la excitación de los electrones, pero si hace que los átomos y los grupos orgánicos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los unen. Las vibraciones están

cuantizadas y cuando se presentan, los compuestos absorben energía infrarroja en regiones específicas del espectro. [15]

En sus absorciones de vibración, los enlaces covalentes se comportan como si fuesen elásticos (como si los átomos estuvieran conectados por resortes). Cuando los átomos con enlaces covalentes vibran, lo hacen sólo a ciertas frecuencias. Debido a esto, los átomos unidos por enlaces covalentes sólo tienen niveles específicos de energía de vibración y la excitación de una molécula de un nivel de energía vibratorio a otro sólo se presenta cuando el átomo absorbe radiación infrarroja de una determinada longitud de onda o frecuencia.

Para que se produzca una vibración con absorción de energía infrarroja, el momento dipolar de la molécula debe cambiar al mismo tiempo que se verifica la vibración. Así pues, cuando los cuatro hidrógenos del metano vibran en forma simétrica el metano no absorbe energía infrarroja. Las vibraciones simétricas de los dobles y triples enlaces carbono-carbono del etileno y del etino tampoco provocan absorción de radiación infrarroja.

Por otra parte, la absorción vibratoria puede presentarse fuera de la región que alcanza a medir un espectrofotómetro infrarrojo determinado. Las absorciones vibratorias pueden ser tan cercanas que los picos se superpongan. Estos factores, aunados a la ausencia de absorción por vibraciones cuyos momentos dipolares no cambian, hace que los espectros infrarrojos contengan menos picos de los que se encontrarían mediante la fórmula $3n-6$.

Como los espectros de infrarrojos contienen tantos picos, la posibilidad de que dos compuestos tengan el mismo espectro infrarrojo es extraordinariamente pequeño. En este sentido, se ha comparado el espectro infrarrojo con la "huella digital" de una molécula. [16]

Los picos de absorción en el infrarrojo generalmente se miden en números de onda (cm^{-1}) o en micrones (μ). Los números de onda son unidades de frecuencia que corresponde al número de ciclos de la onda en cada centímetro. Los micrones son medidas de longitud de onda ($1 \mu = 10^{-4} \text{ cm}$)

2. Metodología experimental.

2.1 Caracterización metalográfica de la aleación

La probeta se corta, posteriormente es desbastada en lijas de agua de carburo de silicio con los siguientes tamaños de grano 100, 240, 320, 400 y 600, cambiando la posición en 90° cada que se termina el desbaste con un tamaño de grano. Al terminar esta operación se realiza el pulido en paño con alúmina 0.1 μ m. La muestra es atacada con una solución de cloruro férrico al 3% en peso por 15 segundos hasta que la pieza se opaca, para revelar la microestructura y poder observar en microscopio óptico [17] y obtener imágenes a diferentes aumentos de la aleación de cobre.

2.2 Caracterización electroquímica de recubrimientos sobre bronce

Se pintó cada probeta con un recubrimiento diferente y el resultado se observa en las siguientes figuras como: Poliuretano transparente (PT, figura 2.1), Inrcalac (PI, figura 2.2) y Poliuretano blanco (PB figura 2.3). La técnica para pintar fue por inmersión, se quitó la manija de la válvula para poder sumergirla en el recubrimiento correspondiente y los detalles del pintado se realizaron con pincel.

Durante todo el seguimiento experimental, las probetas se mantuvieron bajo inmersión simulando la condición extrema de corrosividad. El electrolito donde se mantuvieron en inmersión fue agua del grifo, a la cual se le determinó, su conductividad específica (σ) con un conductímetro, para obtener la resistividad del electrolito (ρ).

Impedancia Electroquímica. La amplitud de la señal fue de 10 mV y el intervalo de frecuencias fue de 10 kHz a 10 mHz, empleando potencióstato Gill AC, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y contra electrodo de grafito. El cálculo de la densidad de corriente de corrosión se realiza asumiendo control activacional. El seguimiento de esta técnica se realizó a lo largo de 2 semanas haciendo cuatro medidas en una semana. Después de las primeras dos semanas, se realizó una medida de control cada semana durante 6 semanas más.

Recopilando todos los datos se realizaron las gráficas de Bode. Se calculó la cantidad de agua que absorbe el recubrimiento a partir del cálculo de la capacitancia obtenidas con los resultados de EIS.

El ensayo de Resistencia a la polarización se realizó a una velocidad de barrido de 10 mV/min, empleando potencióstato Gill AC, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y contra electrodo de grafito. La polarización fue de ± 10 mV. Se realizó cálculo de la densidad de corriente de corrosión, asumiendo control activacional.

Todos los ensayos se realizaron por triplicado para garantizar la reproducibilidad experimental.



Figura 2.1 Probeta poliuretano PT



Figura 2.2 Probeta con recubrimiento Incralac PI.



Figura 2.3 Probeta con recubrimiento Poliuretano Blanco PB.

2.3 Caracterización de poliuretanos por técnica de espectro de infrarrojo.

La caracterización se realizó a través de espectroscopia infrarroja [ATR-FTIR] usando un espectrómetro Perkin Elmer 400 F T-IR / espectrómetro FT-FIR. Se obtuvieron espectros en modo de transmisión de $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ gama con resolución de 4 cm^{-1} . Las vibraciones registradas en los espectros infrarrojos proporcionan información de los grupos funcionales que se encontrarán en cada muestra, lo que sirve para caracterizar las diferentes películas de poliuretano (PT) y Poliuretano Blanco (PB). El recubrimiento de Paraloid con Inrcalac (PI), no se le aplica la técnica de IR, debido a que la muestra es elaborada en el laboratorio.

3. Resultados y análisis

Se presentan a continuación los resultados de la metalografía que se realizó en una probeta, para caracterizar la aleación. Posteriormente se muestran los resultados de EIS, continuando con los resultados de Rp y por último la caracterización de los dos recubrimientos por espectro de infrarrojo.

3.1 Análisis metalográfico

Se realizó un corte a una de las válvulas que fueron utilizadas en los ensayos de EIS y Rp en el edificio D en la Facultad de Química; a continuación se muestra la figura 3.1.1 donde se observa el corte, posteriormente se muestra la metalografía con ataque químico de cloruro férrico (figura 3.1.2.)



Figura 3.1.1 Válvula de bola después de ser cortada.

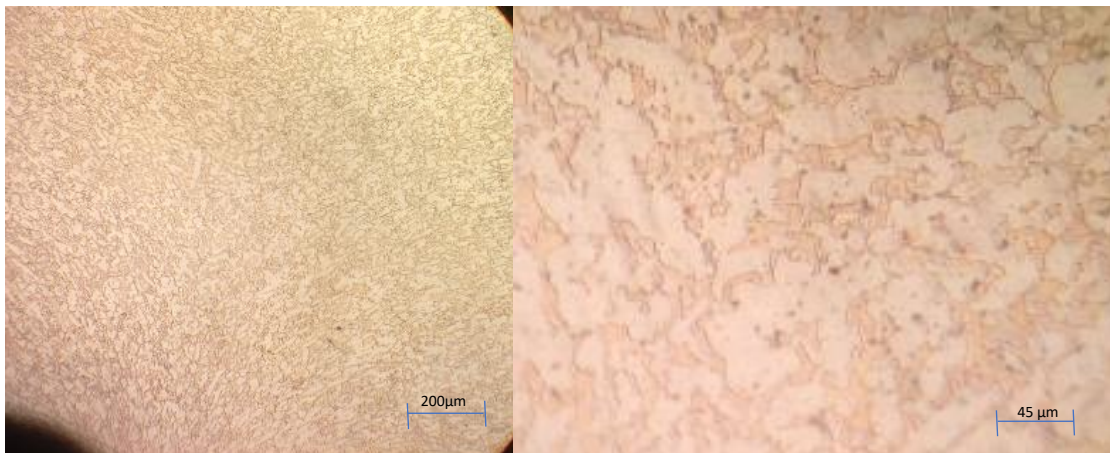


Figura 3.1.2 Imagen de bronce al zinc obtenido de la válvula con ataque de cloruro férrico.

Al analizar las metalografías podemos observar dos fases en la microestructura, una clara α y una oscura β , se trata de dendritas de fase alfa inmersas en la fase beta, también observamos que la pieza tiene inclusiones no metálicas, al comparar con otras metalografías encontradas en el Metals Handbook Volumen 9 de metalografías y microestructuras, podemos notar que tiene muchas similitudes a un bronce al zinc forjado C28000, que tiene la composición nominal siguiente Cu 59-63, Pb 0.3, Fe 0.07, Zn 40.63-36.63[18]



Figura 3.1.3 Imagen de bronce al zinc 210X obtenido de Metals Handbook para aleación C28000.[18]

El porcentaje de zinc en la aleación de la figura 3.1.3 indica que esta aleación de cobre tiene una buena combinación de propiedades mecánicas entre la resistencia y la ductilidad.

3.2 EIS y R_p

En este apartado, se presentan los diagramas de Bode para los tres recubrimientos evaluados, solo se muestran los días donde se tiene un comportamiento representativo de la degradación del recubrimiento. Observamos a continuación 3 diagramas de Bode correspondientes a los tres recubrimientos que se utilizaron en este trabajo.

Al terminar esta parte se muestran gráficas de R_{po} , C_{dl} y absorción de agua, para finalmente llegar a los resultados de R_p que son comparados con el módulo de impedancia y apreciar la variación que se tiene en ambas técnicas.

a) Poliuretano Transparente.

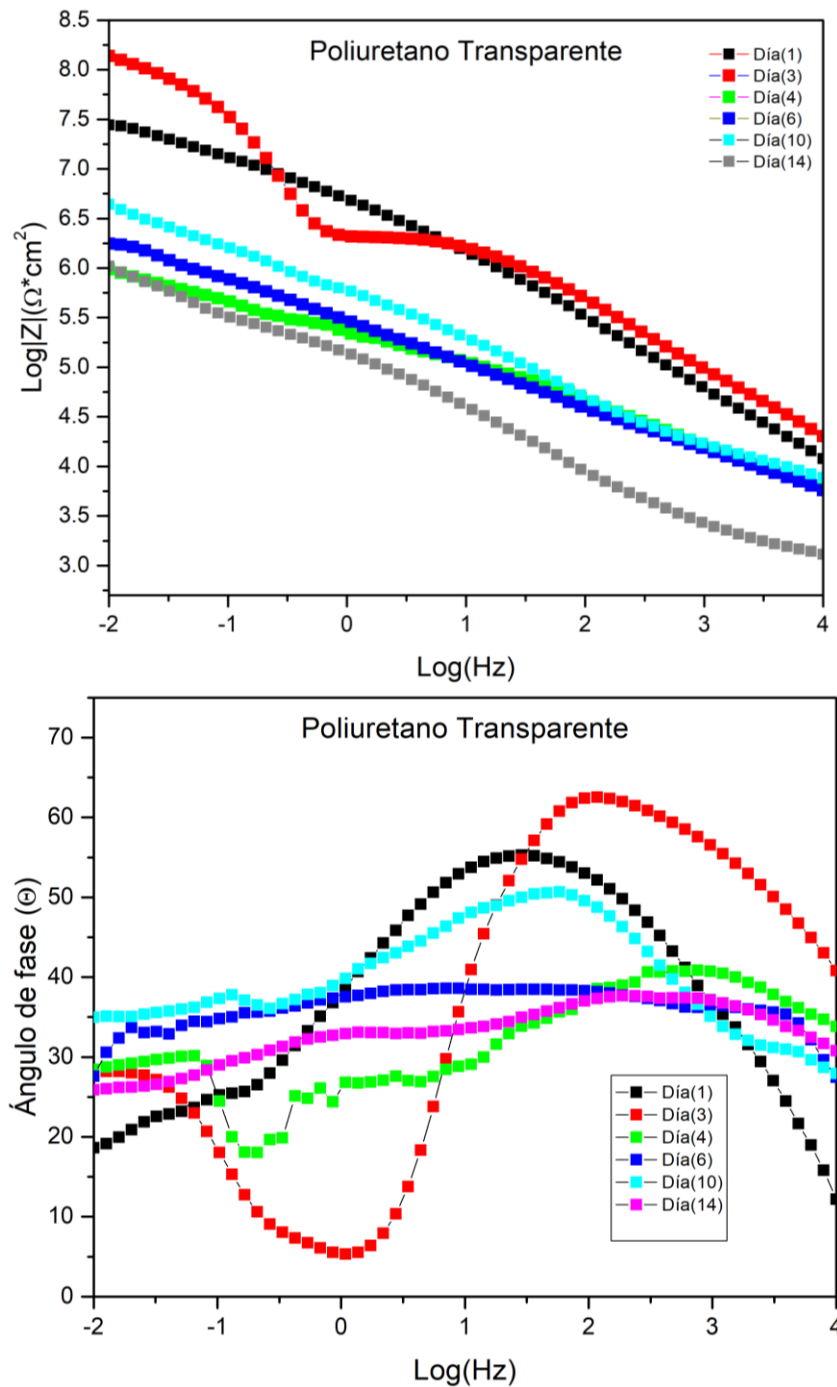


Figura 3.2.1 Diagramas de Bode módulo y ángulo de fase para poliuretano transparente (PT)

Para las figura 3.2.1 del diagrama de Bode, se observa que el primer día de inmersión el ángulo de fase esta alrededor de 55° con una frecuencia en escala logarítmica de 10^2 Hz lo que puede asumirse como una respuesta de un

recubrimiento aislante (entre más “cercano” sea a 90° en altas frecuencias el recubrimiento es más aislante [21]) , el ángulo de fase en altas frecuencias indica que el recubrimiento es “aislante” y como no se observa una segunda constante de tiempo entonces el recubrimiento está intacto, para el día tres el recubrimiento empieza a recorrer a frecuencias más bajas 10^2 Hz el máximo del ángulo de fase se encuentra en 65° , cuando el recubrimiento está intacto en el diagrama de bode solo se aprecia una constante de tiempo (día 1), mientras que al empezar el deterioro del recubrimiento en este se nota una segunda constantes de tiempo (día 3) [21].

Para el recubrimiento de poliuretano transparente, se nota la segunda constante de tiempo en el día 3 de prueba, en la frecuencia de 1 Hz, a partir de este día comienza el “aplanamiento” del ángulo de fase para los demás días de inmersión. La segunda constante de tiempo se aprecia como un mínimo a bajas frecuencias.

Esta segunda constante de tiempo ésta relacionada al contacto de agua con el sustrato metálico. Al pasar este día en la prueba el ángulo de fase disminuye, mostrando un máximo en todo el intervalo de frecuencias, esto debido a que el recubrimiento deja de estar sellado y no permite diferenciar las dos constantes de tiempo.

Para el recubrimiento de poliuretano transparente (PT) el ángulo de fase no disminuye tan marcadamente como con el Incralac (PI)(figura 3.2.4), que permite el paso de agua desde el primer día. Para el último día de inmersión el módulo de impedancia disminuye hasta 10^6 Ohm*cm² obteniendo una cifra de resistencia total que obtienen recubrimientos buenos [6] del total de resistencias para el recubrimiento.

Se realizó un análisis cuantitativo para determinar los parámetros electroquímicos (los valores R_{po} , Q_{rec} , n_1). Para los tres recubrimientos se utilizó el mismo circuito equivalente que se muestra en la figura 3.2.2, que es recomendado para un metal recubierto por una película con defectos [19][20]. En las tablas 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3 se muestran los valores obtenidos R_{po} , Q_{rec} , n_1 para cada recubrimiento donde R_{po} es la resistencia de poro, Q_{rec} es la reactancia capacitiva del recubrimiento, n_1 está

asociada al elemento de fase constante del recubrimiento y X^2 (ji cuadrada) es la “bondad del ajuste” estadístico de la simulación que es un parámetro que indica qué tan exacto es el ajuste.

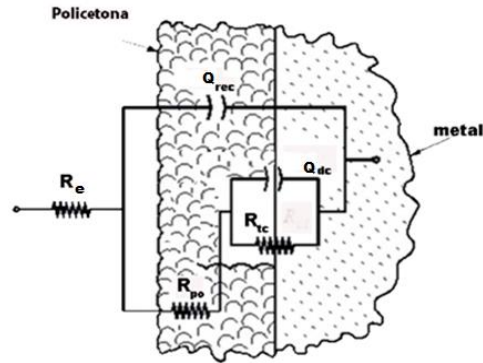


Figura 3.2.2 Circuito equivalente usado para ajuste de elementos de fase constantes.

Se determina la resistencia del electrolito (R_0) con las siguientes ecuaciones

$$[3.1] \sigma = \frac{1}{\rho}$$

$$[3.2] R_0 = \frac{\rho L}{A}$$

Al medir el valor de conductividad específica (σ) del electrolito, se calculó el valor de resistividad del electrolito (ρ) con la ecuación 3.1, esta a su vez nos ayuda a obtener la resistencia del electrolito (R_0) con la constante de celda (L/A) y el valor de la resistividad del electrolito que obtuvimos con la ecuación 3.1, sustituyendo en la ecuación 3.2 se obtiene R_0 .

Tabla 3.2.1 Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos por la simulación de PT(Poliuretano transparente)

Día	Rpo [Ohm*cm2]	Qrec [F*s]	n1	X2
1	2.49E+8	1.21E-8	0.728	6.70E-02
2	2.43E+8	1.39E-8	0.808	0.079
3	2.43E+8	1.38E-8	0.7784	0.09062
4	2.14E+8	1.41E-8	0.8016	0.0114
5	2.59E+8	1.45E-8	0.6117	0.1471
6	3.49E+7	2.38E-8	0.8559	0.135
7	6.58E+6	1.52E-7	0.9485	0.15
8	3.21E+6	2.09E-7	0.6013	0.21
9	2.58E+6	1.99E-7	0.9002	0.24
10	1.25E+6	6.21E-7	0.6813	0.187
11	1.28E+6	6.67E-7	0.5241	0.163
12	3.29E+6	4.32E-7	0.6255	0.0097
13	3.65E+6	8.21E-7	0.6703	0.06898
14	3.87E+6	8.23E-7	0.668	0.677

a) Poliuretano Blanco (PB)

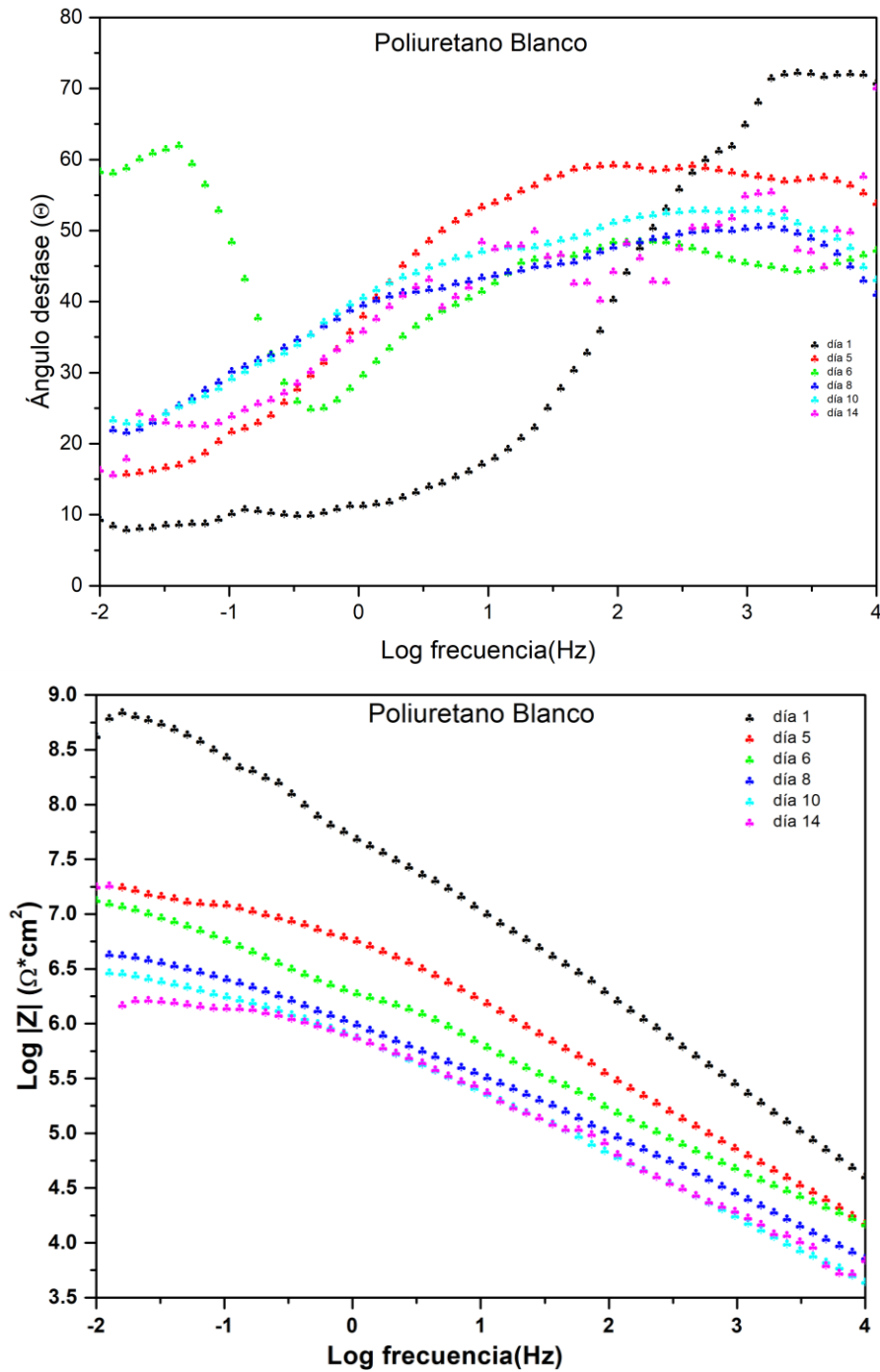


Figura 3.2.3 Diagramas de Bode módulo y ángulo de fase para poliuretano blanco (PB)

Para las figuras 3.2.3 con el diagrama de Bode, se aprecia que en los primeros días de experimentación el ángulo de fase tiene un máximo y conforme pasa el tiempo, el máximo disminuye en el ángulo de fase. Este recubrimiento tiene el

ángulo de fase más alto de los tres recubrimientos para el primer día, ya que su máximo se encuentra en un ángulo de 75° y en la escala logarítmica de 10^3 Hz para el día 1. El ángulo de fase empieza a disminuir en los días posteriores, y se recorre en el intervalo de frecuencias en 10^2 Hz, mientras que los otros dos recubrimientos tienen su máximo ángulo de fase en altas frecuencias para el primer día es cercano a 60° para el poliuretano transparente (PT) (figura 3.2.1), 70° para el Incralac (PI) (figura 3.2.4), lo cual indica que este recubrimiento (PB) está mejor sellado, comprobándolo con las gráficas de capacitancia y de absorción de agua que se muestra posteriormente. Al pasar el tiempo de inmersión, el ángulo de fase empieza a disminuir y la constante de tiempo comienza a recorrerse en la escala logarítmica, para el día 5 el máximo ángulo de fase se encuentra en 60° en la escala logarítmica en 10^2 Hz.

Para el día 6 se encuentra la segunda constante de tiempo en bajas frecuencias alrededor de 1Hz para este recubrimiento. Al pasar este día en la prueba, el ángulo de fase disminuye a los 45° y en la frecuencia se recorre a 10^2 Hz, después de este día se muestra un máximo en altas frecuencias alrededor de 45° para el diagrama de bode ángulo en todo el intervalo de frecuencias en el día 8,10 y 14.

Tabla 3.2.2 Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos por la simulación para PB.

Día	R_{po} [Ohm*cm ²]	Q_{rec} [F*s]	n_1	χ^2
1	4.09E+9	1.31E-9	0.754	0.089
2	9.90E+8	3.20E-9	0.823	0.4144
3	5.63E+8	3.53E-9	0.767	0.09588
4	5.01E+8	3.81E-9	0.783	0.19
5	1.67E+8	4.20E-9	0.858	0.195
6	8.65E+7	4.85E-9	0.806	0.177
7	9.91E+6	1.63E-8	0.675	0.262
8	9.84E+6	2.32E-8	0.611	0.39
9	3.67E+6	2.49E-8	0.6354	0.196
10	3.43E+6	2.49E-8	0.665	0.422
11	1.54E+6	2.20E-8	0.895	0.396
12	8.82E+6	3.85E-8	0.905	0.3209
13	8.82E+6	3.34E-8	0.67	0.032
14	8.82E+6	3.24E-8	0.65	0.479

c) Recubrimiento Incralac(PI).

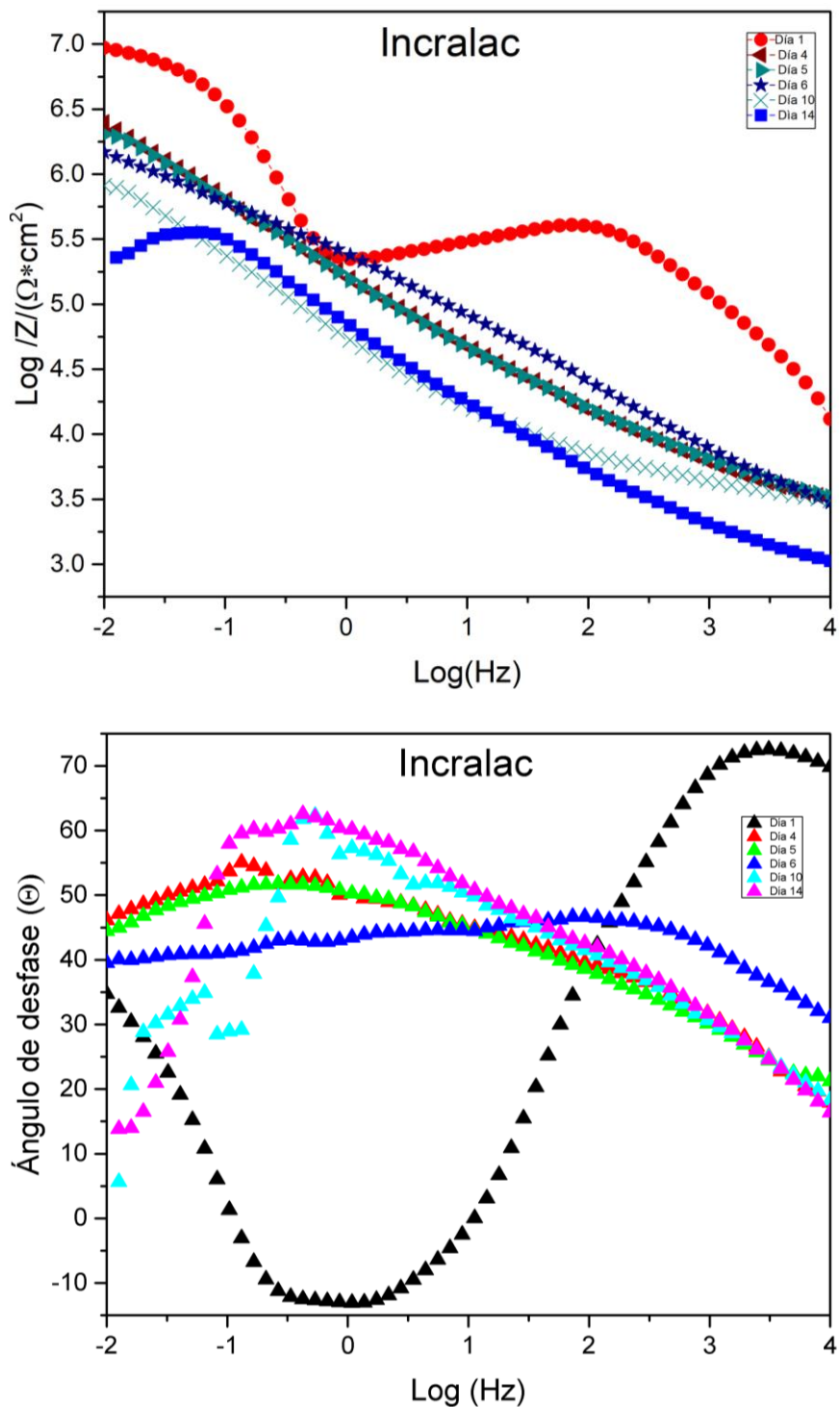


Figura 3.2.4 Gráfico bode ángulo PI (Incralac).

Para el diagrama de Bode (figura 3.2.4), el recubrimiento Incralac (PI) tiene un ángulo de fase cercano a los 70° el primer día en la frecuencia de 10^3 Hz, también

se observa la segunda constante de tiempo, indicándonos que el recubrimiento deja de estar sellado, ya que la segunda constante de tiempo indica el contacto del agua con la superficie del metal, el ángulo de fase para la segunda constante de tiempo puede leerse en la gráfica con ángulos negativos y cercano a la frecuencia de 1 Hz, dando como resultado un desempeño pobre en condiciones de inmersión. Es el recubrimiento que tiene el peor comportamiento de los tres, por el hecho de que permite el paso del agua desde el primer día y porque tiene la menor resistencia a bajas frecuencias, la cual se lee en 10^{-2} Hz y es cercana a la $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para el primer día en inmersión, después su resistencia total en el módulo de impedancia disminuye hasta quedar en $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para el último día de prueba. Figura 3.2.4

Después del contacto de agua con el metal base, solo se muestra un máximo en todo el intervalo de frecuencias, la figura 3.2.4 lo presenta desde el día 4 de experimentación, y teniendo ángulo de fase alrededor de los 60° y en la escala logarítmica de 1 Hz, obtiene un comportamiento similar al de los otros dos recubrimientos en los últimos días de inmersión, indicando comportamiento similar al deterioro que sufrían al final los dos poliuretanos. Se observa una disminución en el módulo de impedancia a bajas frecuencias a lo largo del tiempo de experimentación, en el último día de inmersión, se aprecia una disminución de dos órdenes de magnitud en el último punto del módulo de la impedancia, indicando una disminución de resistencia total del sistema.

Tabla 3.2.3 Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos por la simulación para PI.

Día	R_{po} [Ohm*cm ²]	Q_{rec} [F*s]	n_1	χ^2
1	2.434 E+5	1.15E-7	0.988	0.0178
2	2.317 E+5	8.31E-7	0.7249	0.05531
3	2.937 E+5	9.58E-7	0.8081	0.06857
4	5.380 E+5	9.57E-7	0.883	0.0879
5	8.799 E+5	1.37E-6	0.6281	0.064
6	4.443 E+5	1.65E-6	0.79	0.12
7	4.549 E+5	2.07E-6	0.7649	0.1423
8	5.875 E+5	2.55E-6	0.7668	0.1774
9	4.619 E+5	3.97E-6	0.7142	0.15
10	6.860 E+4	9.02E-6	0.7963	0.128
11	1.434 E+4	1.67E-5	0.6362	0.195
12	1.582 E+4	1.70E-5	0.6528	0.1352
13	1.034 E+4	1.44E-5	0.7912	0.256
14	1.025 E+3	1.44E-5	0.7909	0.78

Para hacer más claro el análisis y poder comparar el desempeño de los recubrimientos con respecto a los días de inmersión, se graficó la resistencia de poros (R_{po}), y la capacitancia del recubrimiento obtenidos a partir del ajuste de circuitos eléctricos equivalentes.

En la figura 3.2.5 se muestra la resistencia de poros en función de los días de inmersión para los tres recubrimientos, continuando con la capacitancia de los tres recubrimientos en la figura 3.2.6 y finalmente tenemos la absorción de agua de los tres recubrimientos en la figura 3.2.7 que muestra el comportamiento de los tres recubrimientos.

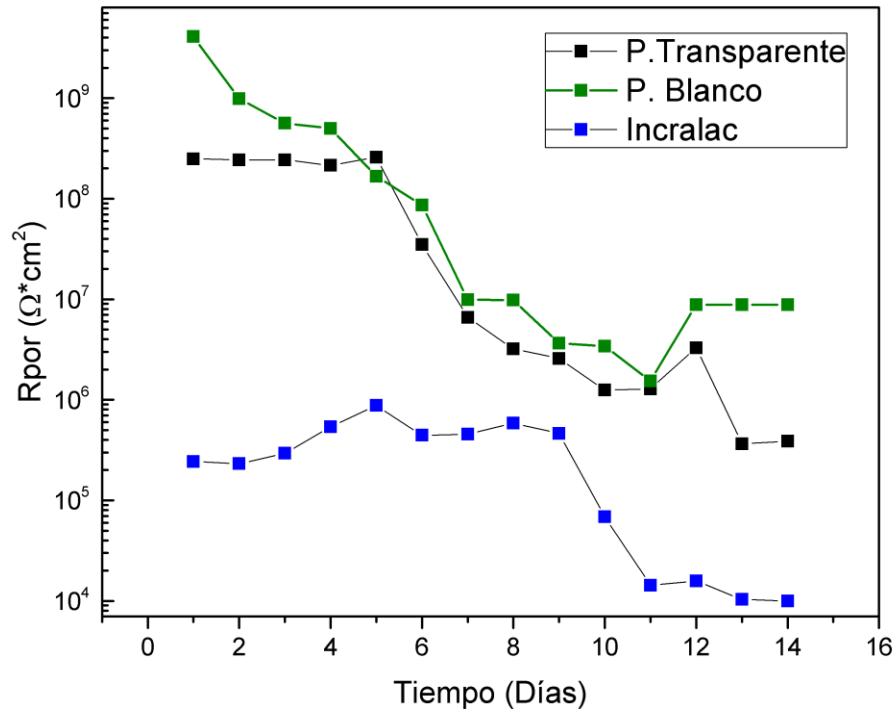


Figura 3.2.5 Resistencia de poro con respecto a los días transcurridos de los tres diferentes recubrimientos evaluados.

En la Figura 3.2.5 se muestra el comportamiento que presentan de manera general con el paso del tiempo, donde la resistencia de poro disminuye debido a la absorción de agua de los recubrimientos, la formación de productos de corrosión crea defectos en la pintura al deformarla o romperla [20], el Incralac (PI) presenta la disminución más rápida de la resistencia de poro comparado con los poliuretanos.

Al comparar la magnitud de la resistencia de poro de los tres recubrimientos, se observa que el poliuretano blanco (PB) es el que tiene la mayor resistencia de poro en el primer día con $4.09 \times 10^9 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, comparándolo con el poliuretano transparente (PT) que tiene $2.27 \times 10^8 \text{ Ohms} \cdot \text{cm}^2$ y por último el Incralac (PI) con un valor de resistencia de poro de $2.33 \times 10^5 \text{ Ohms} \cdot \text{cm}^2$. En la figura 3.2.5 es fácil de ver que el poliuretano blanco (PB) tiene la mayor resistencia de poro comparándolo con los otros dos recubrimientos, esto indicará un menor número de canales o poros que permitan el paso de agua hasta el sustrato metálico [6], el

poliuretano transparente (PT) tiene menor resistencia de poro, que difiere en un orden de magnitud con respecto al poliuretano blanco (PB), por último, el Incralac (PI) tiene el menor valor de resistencia de poro. Al pasar el tiempo de inmersión la resistencia de poro de los tres recubrimientos empieza a disminuir esto indica una degradación del recubrimiento.

El Poliuretano transparente (PT) tiene valores cercanos de resistencia de poro al Poliuretano blanco (PB), en el intervalo de tiempo del día 5 al 11, en este momento se da la disminución más pronunciada de la resistencia de poro, esto indica que el polímero tiene mayor número de poros o defectos indicando una degradación, el poliuretano transparente (PT) tiene más defectos que el poliuretano blanco (PB).

En la siguiente figura 3.2.6 se muestra la capacitancia de los tres recubrimientos, para ello se usa la siguiente ecuación para calcular la capacitancia del recubrimiento en todos los días que transcurrió el experimento.

$$[3.3] \quad C_c = Q_{rec}^{\frac{1}{n_1}} \chi R_{po}^{\left(\frac{1}{n_1}\right)-1}$$

Donde C_c es la capacitancia del recubrimiento, Q_{rec} es la reactancia capacitiva del recubrimiento y n es el elemento de fase constante. Estos valores se encuentran en anexo B

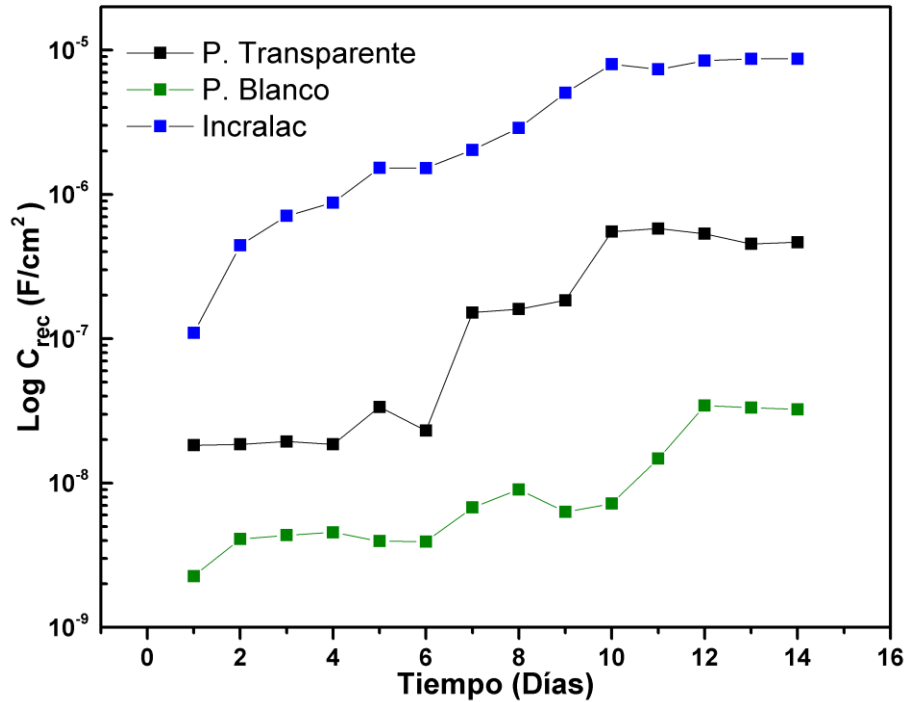


Figura 3.2.6 Capacitancia de los tres recubrimientos respecto al tiempo transcurrido del experimento.

Para la capacitancia de los tres recubrimientos, se observa como la capacitancia aumenta al transcurrir los días de inmersión en el electrolito, para el recubrimiento Incralac (PI), la capacitancia aumenta a partir del día 2 y hasta el día 10 deja de aumentar drásticamente, en este momento se llega a la saturación de agua que es comprobado posteriormente con el grafico de water up take ya que en estos días llegar al 60% de absorción de agua.

En esta figura 3.2.6 se muestra que la capacitancia para el poliuretano transparente (PT) es mayor que la del poliuretano blanco (PB), si tomamos los valores numéricos del día 1 observamos una diferencia enorme en las magnitudes ya que el poliuretano transparente tiene valores de 1.82×10^{-8} F/cm² y el poliuretano blanco tiene un valor de 2.26×10^{-9} F/cm², con los valores de capacitancia sabemos que el poliuretano blanco (PB) ésta más sellado que el poliuretano transparente (PT) y el Incralac (PI). La figura 3.2.6 destaca que el poliuretano transparente (PT) empieza a tener apreciable cambio de capacitancia desde el día 6 y este sigue teniendo una variación hasta el día 12 del experimento.

Para el poliuretano blanco (PB) la capacitancia empieza a crecer desde el día 6 hasta el día 12 de la experimentación. Y estos resultados indican como varía la capacitancia de los tres recubrimientos, teniendo como referente que entre más pequeña es la capacitancia, mejor es el sellado del recubrimiento, al ordenar los tres recubrimientos del más sellado al menos sellado como sigue: PB>PT>PI.

Para la siguiente figura 3.2.7 de absorción de agua de los 3 recubrimiento se utiliza la siguiente ecuación

$$[3.4] \quad \phi = \frac{\log \frac{C_c(t)}{C_c(0)}}{\log 80} \times 100$$

Donde $C_c(0)$ es la capacitancia del recubrimiento el primer día de exposición, $C_c(t)$ es la capacitancia del recubrimiento en un tiempo determinado del experimento, $\log 80$ es el logaritmo base diez de ochenta. Se muestran los porcentaje de absorción de agua en el anexo B.

Se toma como consideración un espesor nominal, que es igual a 1.47×10^{-3} cm, ó $14.7 \mu\text{m}$ y el área del recubrimiento no cambia.

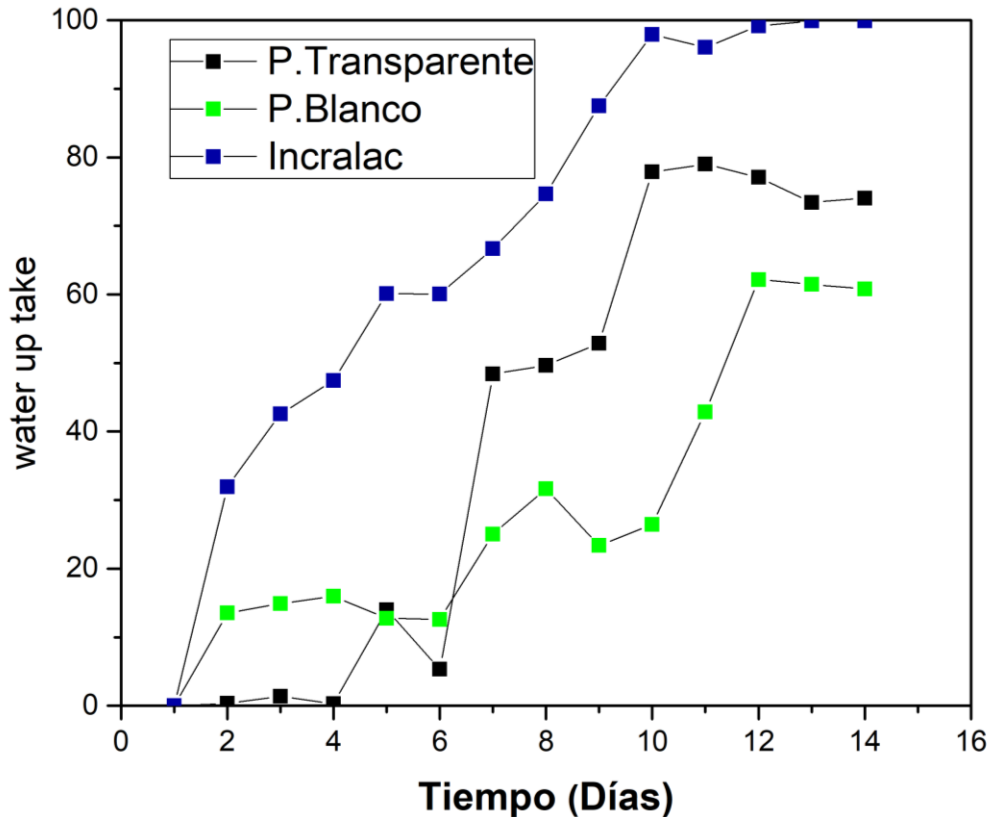


Figura 3.2.7 Absorción de agua de los tres recubrimientos con respecto del tiempo transcurrido del experimento.

Para la figura 3.2.7 la tendencia es fácil de ver ya que con los días de inmersión de las probetas en el electrolito, la absorción de agua comienza a aumentar, comparando los tres recubrimientos, el Incralac (PI) tiene la mayor absorción de agua de los tres, llegando al 99% de absorción de agua al final de la experimentación.

Para el poliuretano transparente (PT) en el día 14 se tiene un 74% de absorción de agua y el poliuretano blanco (PB) tiene la menor absorción de agua de 61%, al comparar los dos recubrimientos de poliuretano, el fue el poliuretano blanco ya que tiene la menor absorción de agua de todos los recubrimientos.

Del conjunto de las figuras anteriores indica que:

Desde un principio con la resistencia de poro y basándose en lo que dice la literatura [6] la resistencia de poro que tiene ordenes de magnitud mayores a 10^6 Ohm*cm² se consideran como buenos recubrimientos y los dos poliuretanos (PB y PT) tienen una resistencia de poro mayor a esta resistencia, mientras que el Incralac (PI) tiene una resistencia de poro menor y indicando que no es un buen recubrimiento para los fines que se utiliza en este trabajo, al observar que fue el recubrimiento con mayor absorción de agua. Todo lo anterior da muestra que este recubrimiento obtuvo el peor desempeño de los tres recubrimientos evaluados.

En cuanto a los valores de capacitancia de los dos recubrimientos de poliuretano a partir del día 6 es cuando la capacitancia aumenta drásticamente, que coincide con el día que la resistencia de poro de cada recubrimiento de uretano empieza a disminuir y la absorción de agua empieza a aumentar. El momento donde los recubrimientos llegan a la saturación de agua en la matriz es cuando alcanzan el 60% de absorción de agua. Con el dato anterior se afirma cual recubrimiento tarda más en llegar a su saturación de agua y es el poliuretano blanco (PB), seguido del poliuretano transparente (PT) y el primero en llegar a su saturación de agua es el Incralac PI.

Para la figura 3.2.8 se presenta un comparativo de módulo de impedancia en baja frecuencia (10^{-2} Hz) para cada una de las mediciones de EIS en función de los días de inmersión, esto facilita ver todas las contribuciones resistivas del sistema para los tres recubrimientos.

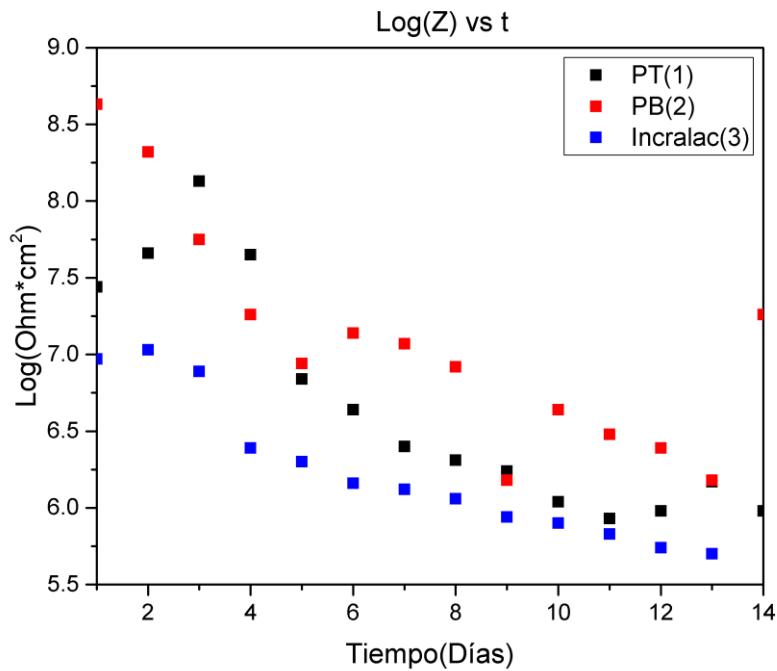


Figura 3.2.8 Gráfico Log |Z| vs tiempo

Al tener el valor de módulo de impedancia $|Z|$ se comparan los tres recubrimientos, observando que el poliuretano blanco tiene la resistencia total más alta en módulo de impedancia $|Z|$ para el primer día, a continuación, tenemos el poliuretano transparente y por último el Incralac con la menor resistencia de módulo de impedancia a bajas frecuencias.

El comportamiento de los tres recubrimientos tiene una tendencia, empiezan con un módulo de impedancia alta y conforme pasa el tiempo esta comienza a disminuir, es la tendencia que siguen los tres recubrimientos. En ciertos días de inmersión la resistencia total aumenta, este cambio es marcado en los días donde sucede la aparición de la segunda constante de tiempo, anteriormente se dijo que esta constante de tiempo indica la entrada de agua en el recubrimiento, y en algunos artículos el aumento en la resistencia del recubrimiento [6] es debido a los productos de corrosión que se forman en el metal base y “sellan” temporalmente el recubrimiento. Por último, el módulo de la impedancia en el Incralac y del poliuretano transparente son muy similares a partir del día 7 de inmersión,

mientras que el poliuretano blanco tiene un mayor valor de módulo de impedancia comparándolo con los otros dos recubrimientos, entendiéndose que tiene una menor cantidad de defectos en el recubrimiento.

Para los resultados obtenidos en la prueba de R_p , se graficaron estos valores con respecto al tiempo de inmersión y se compara con el módulo de impedancia $|Z|$ (último punto en baja frecuencia). Se compara cada recubrimiento por separado.

Los valores de R_p fueron tomados del programa ACM analysis, el cual muestra el gráfico, y de esta manera se obtiene el valor de la R_p del sistema ajustando una pendiente.

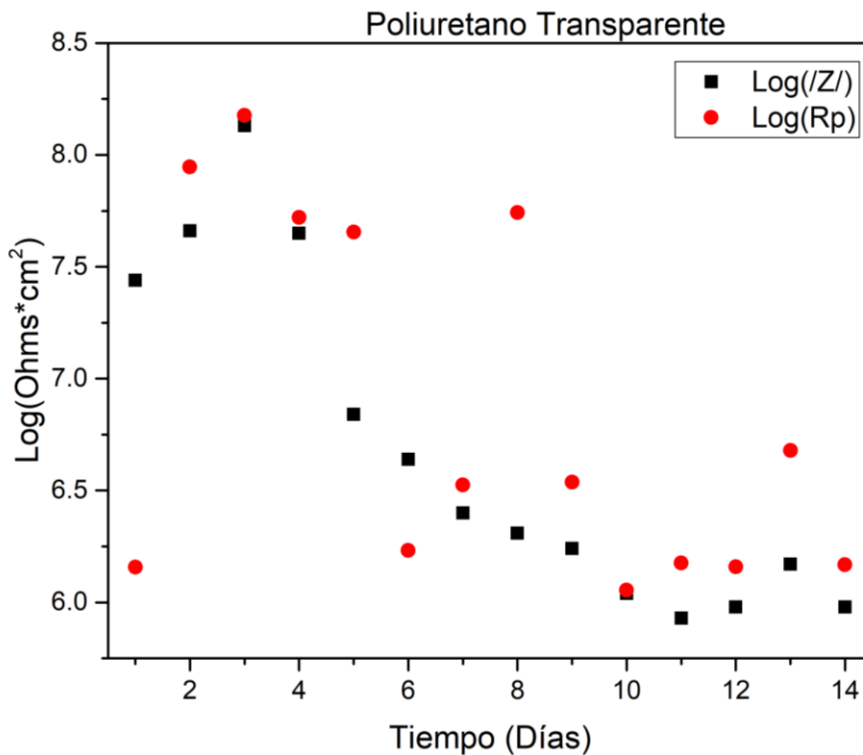


Figura 3.2.9 Comparativo de R_p contra módulo de impedancia $|Z|$ para PT (Poliuretano Transparente).

En la figura 3.2.9 se observa que las dos técnicas tienen la misma tendencia en sus resultados de R_p contra lo que se obtuvo en $|Z|$ módulo de impedancia, en los días cuando aumenta $|Z|$, el R_p también lo hace, y cuando tenemos una

disminución del módulo de impedancia $|Z|$ la R_p también disminuye, hay que tener en claro que la R_p no es la técnica ideal para evaluar pinturas a menos de que sean ricas en zinc, pero la técnica otorga una aproximación del comportamiento del sistema estudiado. Basados en los resultados del gráfico anterior podemos entender por qué la R_p solo da una aproximación al comportamiento, ya que en algunos casos la R_p da valores mayores que los obtenidos por EIS como dispersiones o “saltos”, estos saltos se pueden explicar debido a que el recubrimiento por su alta resistividad tenemos un control óhmico en el sistema y nos da esta variación en ciertos días (del día 9 en adelante).

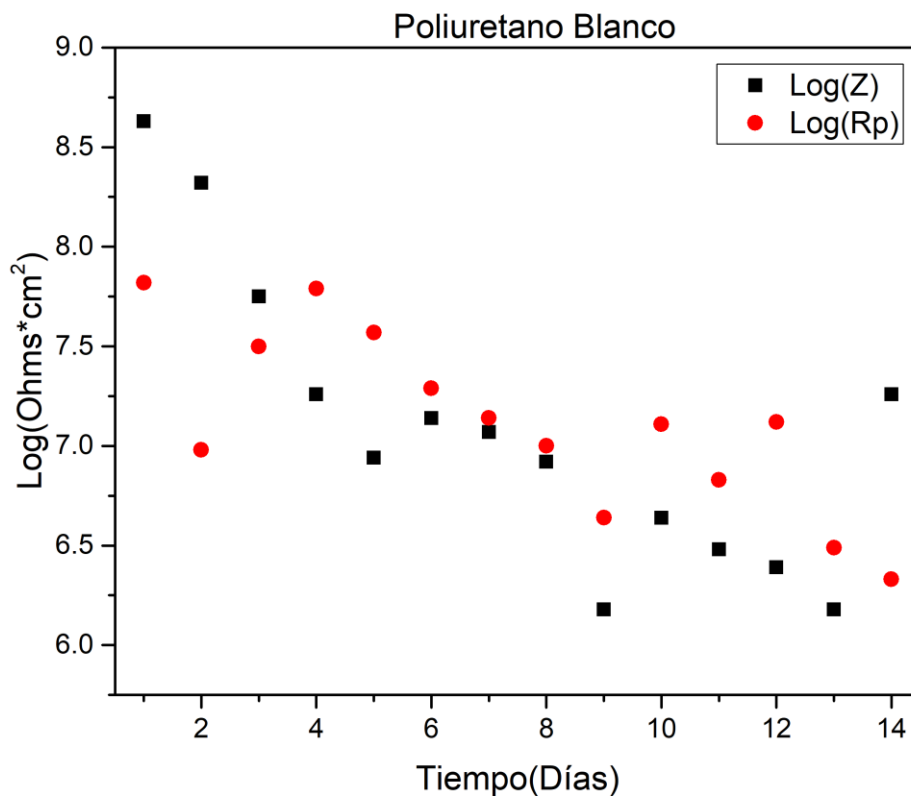


Figura 3.2.10 Comparativo de R_p contra módulo de impedancia $|Z|$ para PB (Poliuretano blanco).

Para el poliuretano blanco tiene la misma tendencia, el módulo de impedancia $|Z|$, como la R_p disminuyen conforme pasa el tiempo, en este recubrimiento se observan variaciones iguales que en el recubrimiento anterior, algunas medidas de

Rp se alejan mucho de lo que se saca en la prueba de EIS, esto puede explicarse a que este recubrimiento tiene una alta resistividad y entonces está bajo un control óhmico y por eso da lecturas mayores el Rp a las de EIS. Por otro lado, se nota la tendencia que se ve en la figura 3.2.9 del PT, en los días donde se encuentra la segunda constante de tiempo (día 6), el módulo de impedancia $|Z|$ aumenta y al pasar al siguiente día de inmersión, disminuye Rp y $|Z|$.

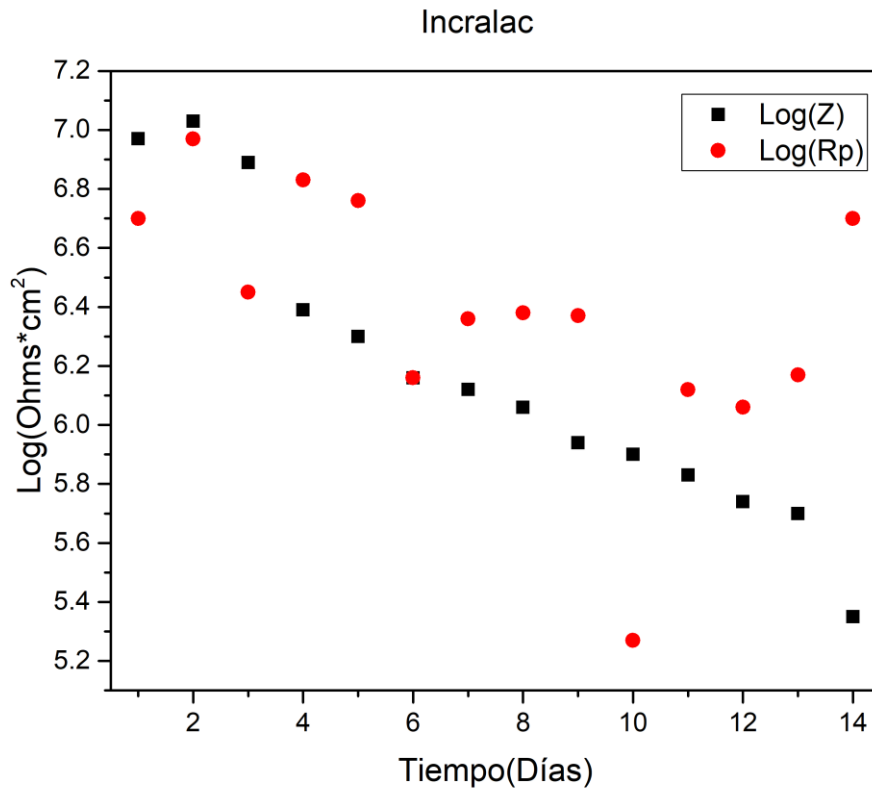


Figura 3.2.11 Comparativo de Rp contra módulo de impedancia $|Z|$ para PI.

Observe la figura 3.2.11 los valores arrojados en Rp y en $|Z|$ módulo de impedancia son similares, ya que se encuentra en el mismo orden de magnitud, también se observa como este recubrimiento tiene la misma tendencia de aumentar o disminuir su resistencia en los mismos días de experimentación Rp con EIS, sin embargo en ciertos días como el día 3, 10 y 14 no se acopla con los resultados de Rp, esto puede deberse a la capa de recubrimiento que no permite una buena lectura en la prueba de Rp.

Como ya se observó anteriormente, este último recubrimiento es el que tiene la menor R_p y módulo de impedancia de los tres recubrimientos evaluados, indicando que sus defectos en la pintura son mayores que en los otros dos recubrimientos a base de poliuretano.

La desventaja más grande que tenemos en la prueba de R_p es que no se puede diferenciar cuál de las contribuciones resistivas ésta disminuyendo, la del recubrimiento o la de transferencia de carga. Sin duda la prueba de resistencia a la polarización se puede utilizar como una aproximación de la cantidad de defectos generados en el recubrimiento a partir del primer día de experimentación y como estos aumentan al paso de tiempo y con la disminución de la R_p .

3.3 Espectros de infrarrojo

A continuación, se presentan los espectros de infrarrojo, donde se determina la naturaleza de los recubrimientos de poliuretano ya que fueron los recubrimientos comerciales que se utilizaron y que no se prepararon en el laboratorio, mientras que el (PI) Incralac fue elaborado en el laboratorio de corrosión a partir del paraloid con benzotriazol.

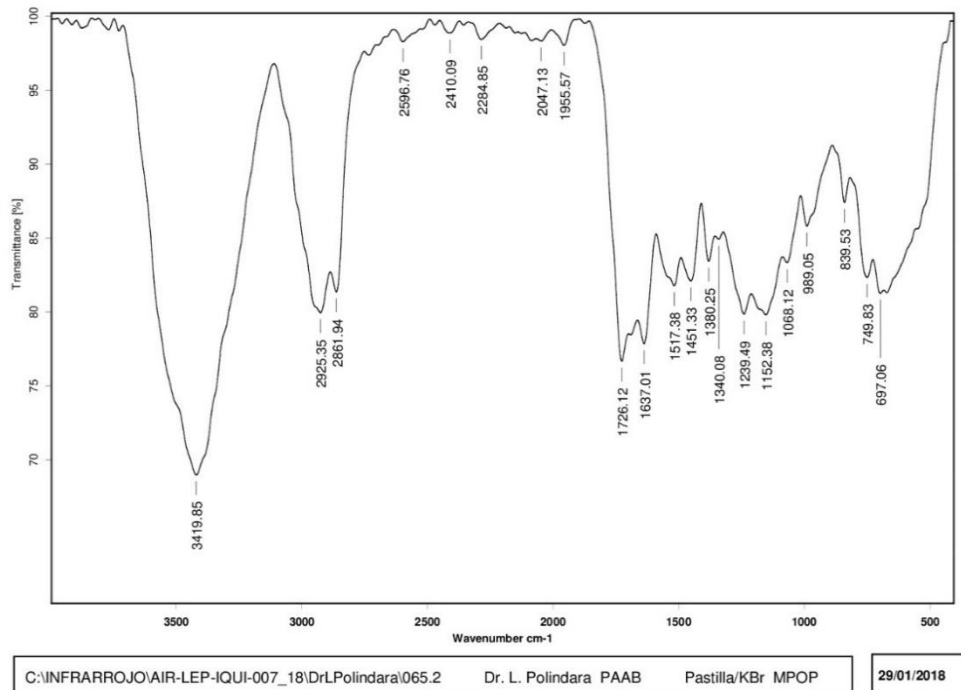


Figura 3.3.1 Espectro de infrarrojo para el recubrimiento de poliuretano blanco.

En este espectro de IR se observa una señal en 3430.23cm^{-1} que se origina por las vibraciones de estiramiento del enlace N-H del grupo isocianato del poliuretano.

Las bandas que van desde 2925 a 2861cm^{-1} indican la presencia de carbonos con hibridación sp^2 .

La banda de estiramiento del enlace C=O se encuentra en 1634cm^{-1} y el estiramiento C-O en la zona de señales de 1383 a 1243cm^{-1} .

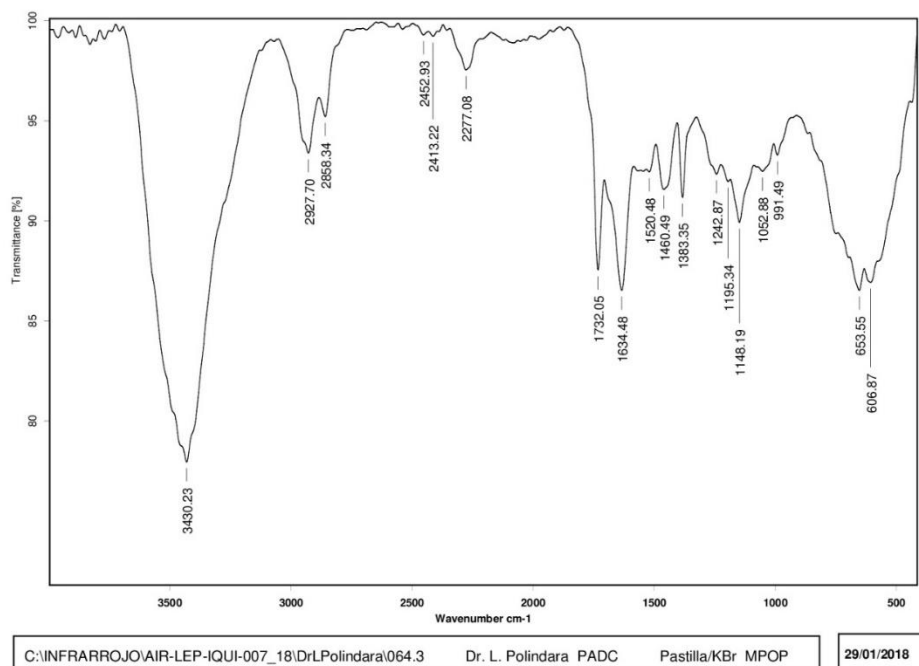


Figura 3.3.2 Espectro de infrarrojo para poliuretano transparente.

Al observar los dos espectros de infrarrojo, tienen picos en los mismos puntos que nos indican la presencia del grupo uretano (3430.23cm^{-1} para los enlaces N-H, 2927 a 2859cm^{-1} para los carbonos con hibridación sp^2 y 1634cm^{-1} que determina el estiramiento del C=O), la única diferencia es el tamaño de % de transmisión, esto se debe a la mayor concentración de estos grupos, indicándonos que solo tienen diferencia entre la concentraciones de enlaces por ejemplo la banda correspondiente a la hibridación del carbono con sp^2 que es más grande en el poliuretano blanco (PB) que en el transparente (PT).

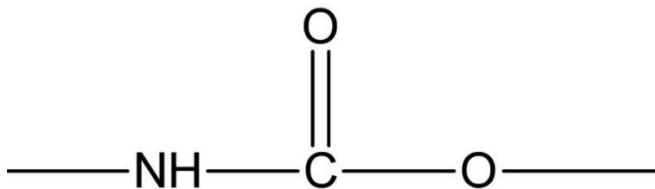


Figura 3.3.3. Estructura del grupo uretano (amidesteres).

4 Conclusiones

1. El (PB) poliuretano blanco es el que tiene mejor comportamiento en las condiciones de alta humedad en las que fue sometido. Obtuvo la mayor resistencia de poro, su capacitancia calculada a partir de circuitos equivalentes es la menor indicando un mejor sellado y conforme ésta fue cambiando se observa que su absorción de agua fue la menor.
2. Los resultados referentes al poliuretano transparente (PT) mostraron un recubrimiento con buenas características para ser expuesto a condiciones de alta humedad; sin embargo, es un recubrimiento con características insuficientes .
3. El recubrimiento Incralac resultó ser el menos adecuado para utilizarse en las condiciones a las que está expuesta la estatua y cuyas características fueron descritas previamente. Los resultados referentes a este recubrimiento demostraron que el sellado es pobre. Además al comparar los diagramas de Bode, de absorción de agua y resistencia de poro con respecto a los demás recubrimientos, se llegó a la conclusión de que el recubrimiento incralac es el peor de los tres recubrimientos probados en este trabajo.
4. Los resultados arrojados por Rp son aproximaciones a los valores obtenidos en EIS, se corrobora que tienen comportamientos muy similares los tres recubrimientos en Rp como en EIS. Sin embargo, solo se utiliza esta prueba de Rp como una aproximación a lo que da las pruebas de EIS.
5. La caracterización de los recubrimientos evaluados a través de la técnica de espectros de infrarrojo (IR) indica que ambas pinturas comerciales (PB Y PT) efectivamente son poliuretanos, ya que se identificaron grupos funcionales característicos de un enlace de uretano acrílico alifático.

5. Bibliografía

[1] <http://zonaguadalajara.com/historia-de-la-minerva-en-imagenes/> 1/08/2018

[2] <https://www.milenio.com/negocios/el-tequila-simbolo-de-la-economia-jalisciense>

[3].Avner H Sydney, Introducción a la metalurgia física, 1988, pp 557-461, US City University of New York Mc Grall Hill/ interamericana de México.

[4]<https://es.wikipedia.org/wiki/Bronce>

[5] Steven L. Pholman, Kennecott Corporation, General Corrosion, Metals Hanbook Ninth Edition Volume, 1987, pp 80- 87, United States of American, ASM INTERNATIONAL.

[6] A Amirudin D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation polymer-coated metals, 1995, pp 1-28

[7] Chairman: Ned W. Polan, Olin Corporation Corrosion of copper and copper alloy, Metals Hanbook Ninth Edition Volume, 1987, pp 610-640. United States of American, ASM INTERNATIONAL.

[8] E. Otero Huerta, Corrosión y degradación de materiales, 1990, pp 198-204, Editorial Sintesis.

[9] <http://aguirremichelle30.blogspot.com/> 16-10-2018

[10] Herbert H. Uhlig, The Corrosion Hadbook, 1980, pp 878-886, United States of American New York city, The Electrochemical Society,Inc.

[11] Florian Mansfeld, Corrosion mechanisms, 1987, pp216-220, USA, New York, M Dekker

[12] Kennet B. Trator, KTA- Tator, Inc. Organic coating and Lining. Metals Hanbook ninth Edition volume 13 Corrosion 408,410 pp

[13] Juan Mendoza Flores, Duran Romero Rubén, Genescá Llongueras Juan, 3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión, Juan Genezcá Llonguera, Técnicas electroquímicas, 2002, pp 53-91, México, D.F D.R. Facultad de Química, UNAM

[14] Francisco Javier Rodríguez Gómez, 2.2 Resistencia a la polarización, Juan Genescá Llongueras, Técnicas electroquímicas, 2002, pp 28-39, México, D.F, D.R. Facultad de Química, UNAM

[15] John McMurry Química Orgánica 7ª edición,2008, pp 422-423, Cengage Learning Editores S.A de C.V.

[16] T. W Graham Solomons Química Orgánica, 1982, pp 565-570, México, Limusa.

[17] ASM Handbook Committee, ASM Ninth edition Metallography and Microstructures,1990 , The materials information Society.

[18]Derek E. Tyler, Olin Coporation, and William T. Black, Copper Development Association Inc. Introduction to Copper and Copper Alloys, Properties and selection: Nonferrous alloy and special-purpose materials, Metals Handbook Volume 2 Tenth edition, october 1990, pp 216-240 United States of American, ASM INTERNATIONAL.

[19] G.W. Walter, A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. Corrosion Science Vol 26 N°9,1986, pp 681-703

[20]C.H. Tsai and F. Mansfeld, Determination of coat deterioration with EIS:part I Basic Relationships, The journal of science and engineering corrosión, 1992, pp 958-967

[21] C.H. Tsai and F. Mansfeld, Determination of coat deterioration with EIS:part II
Developent metod for field testing of protective coatings. The journal of science
and engineering corrosión, 1993, pp 726-737

Apéndice A. Ecuaciones de componentes en el sistema metal-recubrimiento

$$R_{po} = R_{po}^0 / A_d$$

R_{po} es la resistencia de poro

R_{po}^0 de poro del primer día

A_d área ampollada.

$$C_{dl} = C_{dl}^0 A_d$$

C_{dl} Capacitancia en la doble capa formada entre el recubrimiento y el metal base.

C_{dl}^0 = Capacitancia del primer día de exposición.

A_d área ampollada.

$$C_c = C_c^0 A = \epsilon \epsilon_0 A / d$$

C_c es la capacitancia del recubrimiento.

A es el área del recubrimiento

$$X_v = \log(C_c / C_0) / \log 80$$

X_v es la fracción de agua absorbida en el recubrimiento.

C_c es la capacitancia del recubrimiento en un tiempo determinado

C_0 es la capacitancia del recubrimiento en el primer día de exposición

En la ecuación de fracción de agua absorbida se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- *El cambio de capacitancia se debe completamente a la permeación de agua en el recubrimiento
- *El agua no provoca inchamiento
- *La distribución de agua es homogénea en todo el recubrimiento
- *La permitividad del agua es constante
- * Ausencia de solventes polares en el recubrimiento

Apéndice B. Tablas de valores para capacitancia de los tres recubrimientos.

Tabla de datos para Poliuretano Transparente PT.

día	Q_{rec}	a_1	C	Rho[Ωcm]	espesor [cm]	log (ct/co)	water up take
1	1.21E-08	0.728	1.83E-08	68.9179	1.47E-03	0.00E+00	0
2	1.39E-08	0.808	1.85E-08	68.9179	1.47E-03	0.003279589	0.32795888
3	1.38E-08	0.7784	1.94E-08	68.9179	1.47E-03	0.013538347	1.35383469
4	1.41E-08	0.8016	1.85E-08	68.9179	1.47E-03	0.003113477	0.31134767
5	1.45E-08	0.6117	3.37E-08	68.9179	1.47E-03	0.139691587	13.9691587
6	2.38E-08	0.8559	2.31E-08	68.9179	1.47E-03	0.053250574	5.32505745
7	1.52E-07	0.9485	1.52E-07	68.9179	1.47E-03	0.484214972	48.4214972
8	2.09E-07	0.6013	1.60E-07	68.9179	1.47E-03	0.496461472	49.6461472
9	1.99E-07	0.9002	1.85E-07	68.9179	1.47E-03	0.528749978	52.8749978
10	6.21E-07	0.6813	5.51E-07	68.9179	1.47E-03	0.778768087	77.8768087
11	6.67E-07	0.5241	5.79E-07	68.9179	1.47E-03	0.790092388	79.0092388
12	4.32E-07	0.6255	5.33E-07	68.9179	1.47E-03	0.771086775	77.1086775
13	8.21E-07	0.6703	4.54E-07	68.9179	1.47E-03	0.734330066	73.4330066
14	8.23E-07	0.668	4.66E-07	68.9179	1.47E-03	0.740450985	74.0450985

Tabla de datos para Poliuretano Blanco (PB).

Día	Q_{rec}	a_1	C	Rho[Ωcm]	espesor [cm]	log (ct/co)	water uptake
1	1.31E-09	0.754	2.26E-09	68.9179	1.47E-03	0	0
2	3.20E-09	0.823	4.09E-09	68.9179	1.47E-03	0.135286507	13.5286507
3	3.53E-09	0.767	4.35E-09	68.9179	1.47E-03	0.149142988	14.9142988
4	3.81E-09	0.783	4.55E-09	68.9179	1.47E-03	0.159476726	15.9476726
5	4.20E-09	0.858	3.96E-09	68.9179	1.47E-03	0.127549684	12.7549684
6	4.85E-09	0.806	3.93E-09	68.9179	1.47E-03	0.12597148	12.597148
7	1.63E-08	0.675	6.78E-09	68.9179	1.47E-03	0.250529739	25.0529739
8	2.32E-08	0.611	9.03E-09	68.9179	1.47E-03	0.31623412	31.623412
9	2.49E-08	0.6354	6.31E-09	68.9179	1.47E-03	0.234057512	23.4057512
10	2.49E-08	0.665	7.20E-09	68.9179	1.47E-03	0.264253068	26.4253068
11	2.20E-08	0.895	1.48E-08	68.9179	1.47E-03	0.428388219	42.8388219
12	3.85E-08	0.905	3.44E-08	68.9179	1.47E-03	0.621687111	62.1687111
13	3.34E-08	0.67	3.34E-08	68.9179	1.47E-03	0.614916027	61.4916027
14	3.24E-08	0.65	3.24E-08	68.9179	1.47E-03	0.60796155	60.796155

Tabla de datos para Inrcralac (PI).

Día	Q_{rec}	a_1	C	Rho[Ω cm]	espesor nominal [cm]	log (ct/co)	water uptake
1	1.15E-07	0.988	1.10E-07	68.9179	1.47E-03	0	0
2	8.31E-07	0.7249	4.45E-07	68.9179	1.47E-03	0.319451823	31.9451823
3	9.58E-07	0.8081	7.09E-07	68.9179	1.47E-03	0.425981031	42.5981031
4	9.57E-07	0.883	8.76E-07	68.9179	1.47E-03	0.474318389	47.4318389
5	1.37E-06	0.6281	1.53E-06	68.9179	1.47E-03	0.601215386	60.1215386
6	1.65E-06	0.79	1.52E-06	68.9179	1.47E-03	0.600449343	60.0449343
7	2.07E-06	0.7649	2.03E-06	68.9179	1.47E-03	0.666718726	66.6718726
8	2.55E-06	0.7668	2.88E-06	68.9179	1.47E-03	0.746449062	74.6449062
9	3.97E-06	0.7142	5.06E-06	68.9179	1.47E-03	0.875033835	87.5033835
10	9.02E-06	0.7963	7.98E-06	68.9179	1.47E-03	0.979280567	97.9280567
11	1.67E-05	0.6362	7.35E-06	68.9179	1.47E-03	0.96039604	96.039604
12	1.70E-05	0.6528	8.43E-06	68.9179	1.47E-03	0.991854519	99.1854519
13	1.44E-05	0.7912	8.70E-06	68.9179	1.47E-03	0.999049727	99.9049727
14	1.44E-05	0.7909	8.71E-06	68.9179	1.47E-03	0.99924236	99.924236