

16 29



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION DE LA CAPACIDAD PROTECTORA DE RECUBRIMIENTOS DE PINTURA EN ACERO ESTRUCTURAL POR UN METODO ELECTROQUIMICO"



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A
VIANEY IGNACIA LEAL MENDOZA

Asesor: DR. JOAN GENESCA LLONGUERAS

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

			Pag.
CAPITULO	I	INTRODUCCION	1
CAPITULO	II	GENERALIDADES	5
CAPITULO	III	DESARROLLO EXPERIMENTAL	56
CAPITULO	IV	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	71
CAPITULO	V	CONCLUSIONES	95
		APENDICE	97
		BIBLIOGRAFIA	113

CAPITULO I
INTRODUCCION

INTRODUCCION

Ya que las pérdidas de materiales metálicos causadas por la corrosión son muy grandes y como consecuencia del enorme consumo de éstos, surge la necesidad de estudiar métodos que nos ayuden a controlar la corrosión metálica. El método más ampliamente utilizado es el de la aplicación de recubrimientos de pintura.

El costo anual de la protección del hierro y del acero contra la corrosión alcanza muchos miles de pesos; por ejemplo, en los últimos diez años se ha estimado que en el Reino Unido se han gastado alrededor de 100 millones de libras por año en pinturas de protección; un dato más reciente de Suecia arroja un valor aproximado de 25 millones de libras. De ahí la gran importancia que tiene el estudio de la corrosión y de las medidas de protección disponibles para la aplicación adecuada e inteligente de ellas.

Investigaciones realizadas han demostrado que por cada 100 m² de superficie metálica expuesta a la corrosión unos 85.90 m² se encuentran protegidos por recubrimientos de pintura. Estos recubrimientos son utilizados debido a la gran variedad de pinturas existentes las cuales poseen diferentes características y resistencias, por su sencilla aplicación, diversidad de colores, costos relativamente bajos y posibilidad de combinaciones con otros recubrimientos metálicos.

Es por esto que en la tecnología de pinturas se han ido

sucediendo importantes avances, apareciendo en el mercado nuevos recubrimientos con mejores características y propiedades, resistentes a condiciones agresivas más severas.

Los ensayos de envejecimiento natural requieren de tiempos excesivamente largos de exposición, a menudo varios años, lo que va en contra de las necesidades urgentes industriales. Esto explica que se hayan hecho repetidos esfuerzos para desarrollar ensayos acelerados de valoración del comportamiento de los recubrimientos.

Para seleccionar las pinturas requeridas para frenar el proceso corrosivo del sustrato metálico, son imprescindibles los ensayos acelerados que permitan "cribar" los productos comerciales disponibles antes de ser aplicados. Aunque los ensayos directos en condiciones de servicio sean los más viables, son ellos incompatibles con las necesidades urgentes industriales, a causa del largo periodo de tiempo que necesitan.

Esta necesidad conduce al empleo de técnicas que cumplan las dos condiciones de ser, por un lado representativos de los mecanismos de corrosión y, por otro accesibles a la medida en un tiempo lo más breve posible, por lo cual numerosos investigadores han ensayado la utilización de métodos electroquímicos para determinar "el poder protector" de los recubrimientos de pintura, métodos particularmente atractivos por su gran sencillez y que encuentran soporte científico en la naturaleza electroquímica de los fenómenos de corrosión de los metales expuestos en la atmósfera o en inmersión.

Mejorar el conocimiento sobre la protección que brindan

ciertos recubrimientos de pintura aplicados a sustratos metálicos, para diferentes condiciones superficiales y el hallar una orientación que nos ayude a una adecuada aplicación de éstos, es el principal objetivo de este trabajo en el que se ha procurado reproducir estas condiciones y observar su comportamiento mediante técnicas electroquímicas modernas. Se analizan la resistencia al ataque producidas por tres electrolitos: agua de mar artificial, solución de NaCl al 3% y agua bidestilada.

Los parámetros medidos fueron: potencial de corrosión y velocidad de corrosión por el método de resistencia de polarización, por ser éste un método de apreciación rápido y preciso del valor protector de los recubrimientos de pintura aplicados a sustratos de acero.

Las medidas de Resistencia de Polarización (R_p) abren la posibilidad de representar en cifras, de una manera reproducible y no arbitraria, el grado de protección otorgado por las diferentes resinas, pigmentos y sistemas. Cuanto mayor es R_p más débil es la corrosión y más eficaz la protección del recubrimiento filmógeno.

La preocupación del comportamiento de una superficie cubierta de pintura surge a raíz del amplio uso de ésta, cuyo argumento se basa en la adherencia que presenta frente al sustrato metálico, por todo ello, también se confrontan los resultados electroquímicos contra el problema físico de adherencia.

CAPITULO II GENERALIDADES

APLICACION DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS EN LA EVALUACION DEL PODER PROTECTOR DE LOS RECUBRIMIENTOS DE PINTURA (1).

En el proceso de corrosión de un metal pintado, se encuentran involucrados una interconversión de electrones y especies químicas tanto en la interfase metal pintado/solución como en la interfase metal/pintura (2). Para el estudio de la evaluación del poder protector de los recubrimientos de pintura se emplean los siguientes métodos electroquímicos.

POTENCIAL DE CORROSION

Un metal dentro de un electrólito alcanza, después de un tiempo más o menos largo, un estado de equilibrio en el que las corrientes parciales anódica y catódica son iguales y de signo contrario. El potencial del metal en la solución es un potencial de equilibrio, potencial en reposo o potencial mixto de corrosión.

Tomando como referencia el diagrama de Evans fig. 1, el potencial medido del acero desnudo en un electrólito conductor estaría dado por el punto B (potencial de corrosión) donde las curvas de polarización catódica, CB, y anódica, AB, se cortan, la alta resistencia eléctrica del recubrimiento en el caso de metales pintados introduce una caída óhmica de potencial entre las áreas anódica y catódica igual al producto de aquella resistencia por la corriente i que pasa a través de la pintura.

La variación del potencial de corrosión en función del tiempo permite obtener información sobre la evolución del estado de la

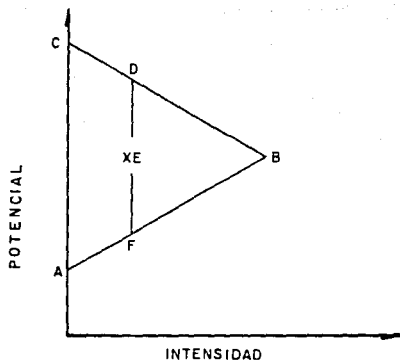


FIG. 1 : Diagrama de Evans para un metal corroyéndose en un medio de resistencia despreciable, potencial B, o frente a un medio de elevada resistencia eléctrica (metal pintado) potencial E.

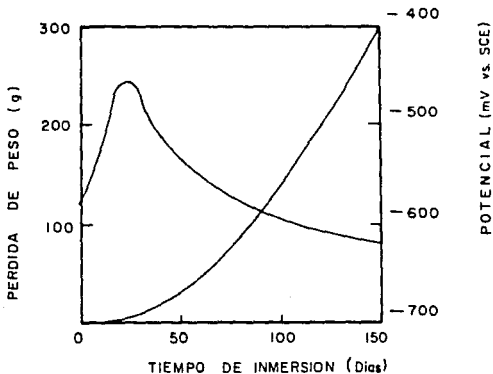


FIG. 2 : Comportamiento del potencial de corrosión y pérdida de peso respecto al tiempo en paneles de acero cubiertos con pinturas a base de poliéster con silicon 41.

película y en particular, del estado de la superficie del sustrato metálico. Un cambio hacia potenciales más nobles, indicaría que el acero estará menos corroído y viceversa.

Wormwell y Brasher (3) emplearon esta técnica en acero con pintura a base de poliéster con silicón, inmerso en agua de mar artificial y concluyeron que la curva potencial contra tiempo está compuesta de tres distintas secciones como se muestra en la fig 2. Un potencial de falla inicial, seguido de un aumento de potencial hacia la zona noble y finalmente una declinación. Ellos interpretaron que el período en el cual el potencial de corrosión toma el valor más positivo corresponde al tiempo de vida útil de la película.

Sin embargo no todos los metales pintados muestran este mismo comportamiento, ya que en algunas pinturas el potencial de corrosión tiende a descender hacia zonas activas.

Wolstenholme (4) concluyó que el desplazamiento del potencial de corrosión en la dirección noble es indicativo del incremento de la relación de áreas superficiales catódicas/anódicas y significa que el oxígeno y agua han penetrado en la pintura y que se acercan a la interfase metal/ recubrimiento. Mientras que si el potencial de corrosión se mueve en dirección activa, será indicativo de que la relación de áreas específicas anódicas/catódicas se han incrementado y que el proceso de corrosión es muy intenso.

Un incremento de potenciales de corrosión respecto al tiempo sugiere el desarrollo de condiciones alcalinas causado por la

reducción del oxígeno. De igual manera un incremento de potenciales negativos, indica un desarrollo preferencial de la reacción anódica.

Esta técnica ayuda a interpretar fácilmente el proceso de corrosión en un metal pintado. Puede sin embargo arrojar resultados erróneos, ya que su movimiento no depende únicamente de la actividad corrosiva del metal, ya que el potencial de corrosión también depende de la ubicación de los potenciales de equilibrio que componen la pila de corrosión y estos a su vez de la concentración de las especies que lo forman, por lo que en pruebas de inmersión estos potenciales de equilibrio pueden variar considerablemente debido a la evaporación de las especies.

Otro inconveniente que se puede presentar, es la imposibilidad de medir el potencial de corrosión desde el momento en que el metal pintado tiene contacto con el medio corrosivo (1). Y más aún la incertidumbre de si lo que se está midiendo es realmente el potencial de corrosión o sólo una diferencia de potencial entre el metal y el medio corrosivo.

Se ha desarrollado un ensayo acelerado electroquímico para ensayar en pocos minutos, a lo sumo en una hora, la capacidad anticorrosiva de las probetas pintadas. El ensayo consiste esencialmente en forzar la disolución galvanostática del metal, con medida del potencial eléctrico frente a un electrodo de referencia. A la solución se le añade o-fenontrolina como indicador, que detecta la presencia de Fe (II), y se mide el

tiempo necesario para la aplicación de color al pasar una corriente determinada (5).

CURVAS DE POLARIZACION

Estas se construyen aplicando al sustrato metálico un lento barrido de potencial desde la región anódica a la catódica, o viceversa, pasando por el potencial de reposo o de corrosión.

Bajo condiciones ideales las curvas de polarización pueden dar información cuantitativa utilizable para calcular la velocidad de corrosión del metal. Cuando no es posible el análisis cuantitativo, la forma de las curvas puede dar información cualitativa útil para investigar el efecto de inhibidores u oxidantes en la formulación de recubrimientos.

Experimentalmente, para el trazado de las curvas intensidad-potencial, se necesita una celda de vidrio, que contenga el electrolito y los electrodos; el de referencia, el auxiliar (grafito) y el de trabajo (constituido éste por la probeta metálica recubierta de pintura); un potencióstato, que permite imponer un potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo, y hacerlo variar linealmente en función del tiempo y, por fin, un registrador XY, para el trazado de las curvas de polarización.

A veces es difícil deducir conclusiones a partir estas curvas. Se debe tener en cuenta la posibilidad de que fuertes polarizaciones introduzcan modificaciones en el sistema

metal/pintura, que influyan marcadamente en la reproducibilidad de los resultados, así como que la existencia de defectos en la pintura cortocircuiten su comportamiento normal.

Se ha encontrado que probetas que no habían sido sometidas a una polarización previa, mostraban curvas con una mayor pendiente que las que lo habían sido.

A pesar de todo, las curvas de polarización se han mostrado útiles para una clasificación de los recubrimientos de pintura en investigaciones en que se comparan los resultados obtenidos con recubrimientos sumergidos en medios diferentes con su comportamiento real en el transcurso de ensayos de corrosión natural. Clay (6) ha polarizado galvanostáticamente probetas de acero pintado sumergidas en soluciones salinas, intentando relacionar las curvas de polarización con la condición de las probetas después de ensayos de exposición. Se ha fijado sobre todo en la pendiente de las curvas de polarización. Los ensayos con preparaciones intactas muestran frecuentemente resultados difíciles de interpretar, en especial en las primeras etapas de la impresión.

En estudios de polarización cualquier resistencia óhmica en el medio adyacente al electrodo de trabajo, especialmente la de la película de pintura, introducirá una caída óhmica de potencial que se añade al potencial verdadero de la superficie metálica.

METODO DE LA RESISTENCIA ELECTRICA

Esta técnica consiste en aplicar al sistema, "metal pintado/solución" una diferencia de potencial o corriente y evaluar a partir de la ley de Ohm la resistencia eléctrica de la película. Maitland (7) considera que un volt es lo suficientemente alto como para no causar daños irreversibles al sistema, sin embargo existen muchos trabajos donde se reportan desprendimientos de la película de pintura a causa del sobrevoltaje aplicado (8).

Mayne (9) dice que este método no es muy aconsejable para seguir la trayectoria de fallo de la película de pintura ya que en las medidas están incluidas valores de resistencia de polarización del sustrato metálico, así como la resistencia iónica de la película de pintura.

Este método es más útil para investigar mecanismos de corrosión o la distribución y transporte de iones y agua a través de la película de pintura (8, 10) ya que los valores obtenidos no tienen relación teórica con el proceso de corrosión en el metal.

CORRIENTE GALVANICA

En esta técnica el metal bajo prueba puede hacerse funcionar como ánodo o como cátodo en una celda de corrosión galvánica, mediante el acoplamiento con un metal más anódico o catódico. Los cambios de corriente galvánica respecto al tiempo de inmersión en el medio corrosivo son indicativos de la penetración y el transporte del agua, oxígeno o iones agresivos a través de la

película de pintura y de las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfase metal/pintura.

Von Fraunhofer y Boxall (11) mediante esta técnica investigaron la acción protectora de una pintura a base del copolímero ester maleico-cloruro de vinilo, en el sistema acero pintado/zinc, obteniendo muy bajas corrientes galvánicas, debido a la polarización de la reacción catódica.

Las pruebas por este método pueden no ser siempre indicativas de la falla de la película de pintura, pues es posible la ausencia del registro de la corriente galvánica (por polarización de la reacción anódica o catódica), y la película seguir fallando por otros mecanismos como el de falla de adhesión o ampollamiento.

RESISTENCIA DE POLARIZACION

Otro valor importante a determinar, quizás el más importante es la velocidad de reacción por unidad de área. Este parámetro ha sido objeto de un profundo estudio dada su orientación cuantitativa. Hoy en día el método conocido como polarización lineal o resistencia de polarización (R_p) ha acaparado la atención debido a su gran alcance, rapidez, carácter no destructivo y confiabilidad, sumado esto a la actual ventaja que tienen los equipos de compensar las caídas óhmicas.

Fundamentalmente el método se basa en la obtención, realizada empíricamente hace algunas décadas y después fundamentada mediante consideraciones teóricas, de la correspondencia lineal entre el

potencial y la corriente que circula por un electrodo cuando éste ha sufrido desviaciones mínimas (20 a 50 mV) de su potencial de corrosión. Skold y Larson (12), encontraron una dependencia lineal entre el potencial y la densidad de corriente, cuando aquel era en sentido anódico o catódico cerca del potencial mixto. Fue Stern (13) quien le dió la verdadera importancia a tal observación. Stern y Geary (14) mediante un análisis matemático, asumiendo un proceso controlado por transferencia de carga y despreciando caídas óhmicas, relacionaron la pendiente de la curva $\Delta E - \Delta I$ con la corriente de corrosión, es decir, con la velocidad instantánea de corrosión. La pendiente fue llamada "Resistencia de Polarización", debido a que las unidades resultantes son ohms.

Ellos parten de una similitud entre la expresión que relaciona la corriente de un electrodo cuando es desviado de su potencial de equilibrio, expresión que involucra la corriente de intercambio (ecuación de Butler-Volmer), (15), con una ecuación que para el caso de un electrodo corroyéndose, es decir, en no equilibrio, la corriente de intercambio es sustituida por la de corrosión:

$$i_c = - \frac{2.3 I_{corr} n (b_a + b_c)}{b_a b_c}$$

donde:

i_c = corriente neta producida al mover el potencial de corrosión una distancia n en dirección negativa (catódica).

n = potencial final menos potencial de corrosión.

b_a y b_c = pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

i_{corr} = densidad de corrosión.

Despejando n en función de i_c y derivando respecto de ésta:

$$\frac{dn}{di_c} = - \frac{b_a b_c}{2.3 i_{corr} (b_a + b_c)}$$

Ya que la pendiente entre el cambio de potencial y la corriente es R_p o resistencia a la polarización:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = - \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \frac{1}{i_{corr}}$$

Una expresión similar puede hallarse para una polarización en el sentido anódico. Es usual recurrir a una simplificación del término que contiene las pendientes de Tafel y el factor de conversión logarítmica llegando a:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Así, cuando se aplica un "escalón" ya sea de potencial o de corriente muy cerca del potencial de corrosión, se puede medir el cambio de corriente para el primer caso o el cambio de potencial para el segundo y de esta manera determinar R_p . Las pendientes de Tafel deberían conocerse según las ecuaciones anteriores, pero se

ha hallado que la constante B se encuentra entre los valores de 13 a 52 mV, por lo que una buena aproximación se logra usando un valor medio entre estos límites, es decir, 26 mV, sin introducir un gran error. La deducción de la anterior expresión que relaciona a la I_{corr} con la R_p asume un proceso sólo controlado por la transferencia de carga; sin embargo, el método también puede ser utilizado para aquellos sistemas con problemas de difusión, es decir, aquellos en que la velocidad de reacción catódica es tan alta que la sustancia que ha de reducirse no puede alcanzar el cátodo a una velocidad suficientemente rápida. Esto es posible gracias a la expresión:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{b_a}{2.3 I_{lim}}$$

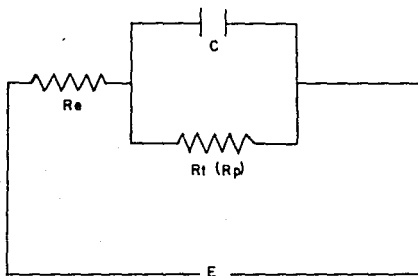
considerando I_{lim} , la corriente límite (velocidad máxima de corrosión que puede alcanzarse, por problemas de difusión), igual a I_{corr} , b_a puede sustituirse por b_c según sea el sentido de la polarización

La duda que puede surgir sobre la validez de la linealidad entre el potencial y la corriente, ha sido despejada por Stern (13) quien ha demostrado matemáticamente la extensión de polarización posible para la cual puede esperarse una dependencia lineal dentro de varios límites de error.

González, Andrade y otros (16) han discutido las dificultades que pueden presentarse en la medición electroquímica de

velocidades de corrosión pequeñas, y entre otras cosas sugieren el uso, de escalones de potencial en lugar de escalones de corriente y recomiendan el tiempo que debe esperarse después de aplicado tal escalón de potencial, para medirse el cambio de corriente una vez alcanzado el estado estacionario.

Para esta determinación se auxilian de la aproximación que se hace semejante el comportamiento del sistema metal/medio, al que presenta un sistema eléctrico como el circuito de Randles (17), sabiendo que tal circuito tiene dos componentes de respuesta ya sea de potencial o de corriente, según sea la señal aplicada.



Estos dos componentes uno estacionario y otro transitorio son distintos para un caso u otro de señal empleada, siendo el componente transitorio el que regula la velocidad de atenuación de respuesta mediante una constante de tiempo dada por:

$$\tau_e = C \frac{R_e R_t}{R_e + R_t}$$

donde:

C = capacitancia de la doble capa

R_e = resistencia del medio

R_t = resistencia a la transferencia de carga, que en muchos casos es igual a R_p

τ_e = constante de tiempo para una señal de potencial aplicada, para el caso de una señal de tensión aplicada, cuando R_p >> R_e, se convierte en:

$$\tau_e = CR_e$$

Por otra parte, la constante de tiempo del componente transitorio para una señal de corriente aplicada, esta dada a su vez por:

$$\tau_i = C R_p$$

Estos autores sustituyen valores típicos de capacitancias y resistencias, encontrando que, para leer valores de potencial próximos al estado estacionario, en el caso de aplicar escalones de corriente se requiere de varios minutos; mientras que, cuando el escalón es de potencial, la lectura de corriente en el estado estacionario puede hacerse en pocos segundos, ya que es frecuente que el valor de R_e sea varios ordenes de magnitud menor que R_p, de este modo resulta que τ_e << τ_i (18).

Así, se aconseja esperar un periodo de tiempo de cinco a seis veces τ_e para el cual el componente transitorio de la intensidad

de corriente, se habrá reducido a menos del 1%, involucrando con esto un error mínimo en la lectura de corriente en el estado estacionario (17).

La resistencia a la polarización puede también determinarse aplicando ciclos de potencial llamados "ensayos potenciocinéticos", que consisten en ciclos triangulares de potencial a una velocidad de barrido predeterminada. Tal velocidad de barrido tiene un gran efecto en la determinación de R_p , y requiere de gran cuidado en su elección y previo conocimiento del sistema en estudio para así asegurar que el margen de error involucrado sea el mínimo (18).

Por esto la sencillez del método de impulso potencioestático ofrece mayor atractivo y aunque no es del todo exacto, proporciona valores suficientemente cercanos a los reales para las exigencias prácticas e inclusive aún más que éstas.

Stern y Geary (14), señalaron ya las ventajas que el método posee, entre las que destacan, su rapidez, buena confiabilidad y sobre todo su carácter no destructivo, pues como ya se mencionó, para la medición de la I_{corr} sólo se altera la corriente anódica o la corriente catódica según sea el sentido del salto, por lo que al cesar la polarización el electrodo debe retornar a su potencial de corrosión original.

El método de R_p no estima la susceptibilidad de un electrodo a corroerse, sino la velocidad de corrosión misma.

Por último se han comparado resultados obtenidos por el método

de resistencia de polarización contra mediciones de métodos gravimétricos, encontrándose una muy buena correspondencia entre ellos (16).

APLICACION DEL METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION A METALES PINTADOS (16).

La falla de una pintura no necesariamente es el desprendimiento de ésta de la superficie del metal, sino que muchas veces la película no manifiesta daños y sin embargo en la interfase metal/pintura se encuentra acumulada agua o iones agresivos que atacan al metal.

Un camino para detectar estas fallas lo ofrece el método de resistencia de polarización, el cual permite detectar la falla de la pintura mediante el registro de la corrosión en el metal; sin embargo desde el punto de vista electroquímico y para el caso de la aplicación del método, el metal en su calidad de material protegido, presenta ciertos inconvenientes para medirle la velocidad de corrosión. Entre los más importantes se encuentran los siguientes:

- a) La dificultad de poder polarizar el sistema, debido a las condiciones de material en estado pasivo, y más aún, el poder medir corrientes de polarización extremadamente pequeñas para obtener una curva de polarización a tan sólo 10 mV más anódicos y más catódicos que el potencial de corrosión.
- b) La incertidumbre del valor de la constante B en la ecuación

$$\text{de Stern - Geary } B = \left[\frac{1}{b_1 a} + \frac{1}{b_2 c} \right]^{-1} = \left[\frac{b_1 a b_2 c}{2.3 (b_1 a + b_2 c)} \right]$$

que es debido principalmente a la variabilidad de las pendientes de Tafel, que en un principio toman el valor de infinito a causa de la difusión de las especies a través de la capa de pintura y que después tiende a bajar de valor a medida que la pintura se deteriora.

En el caso de metales pintados los cuales presentan velocidades de corrosión muy pequeñas es importante fijar la atención en dos interrogantes que impone el método propuesto estas son:

- 1.-El tiempo que es necesario esperar para que el sistema una vez polarizado, alcance las condiciones del estado estacionario.
- 2.-Los errores resultantes de las perturbaciones inducidas en el electrodo de trabajo, es decir, la posibilidad de la transformación del sistema metal pintado/medio corrosivo en otro distinto en el curso de las medidas.

Stern (19) destaca un atractivo que posee el método de polarización, el cual es su carácter "no perturbador" del electrodo de trabajo, debido a las insignificantes polarizaciones a que éste se somete.

La posibilidad de que se modifique el sistema metal/medio durante las medidas es mayor en aquellos que exhiben elevada

resistencia a la corrosión como es el caso de los metales pintados.

La problemática que puede presentar el método de resistencia de polarización es que no se sabe exactamente el tiempo que se debe esperar para la toma de datos al aplicar un escalón de potencial o intensidad y la velocidad de polarización adecuada, si se utilizan procedimientos potenciocinéticos.

Un tiempo demasiado corto conduce a la estimación de velocidades de corrosión excesivas y un tiempo muy largo, velocidades de barrido excesivamente lentas, a considerables errores por defecto de la estimación de I_{corr} cuando se altera el electrodo.

En un circuito inerte, o en sistemas metal/medio reales que no se alteren, no hay problema alguno, pero existen otros sistemas reales que se comportan como "entes vivos" y se transforman en "sistemas diferentes" en el transcurso de las medidas. Se trata de aquellos casos en que el sistema reacciona contra la agresión o polarización impuesta tendiendo a asimilarse.

El caso más común es el de los metales pasivos polarizados anódicamente hasta forzar la ruptura de la capa pasivante, aquí el sistema cambia porque lo hace el electrodo de trabajo que una vez provocadas las picaduras, el sistema tiene como nuevo potencial de corrosión aquél para el que se anula la corriente en la curva de retorno, conocido como potencial de pasivación perfecta o protección fig 3 .

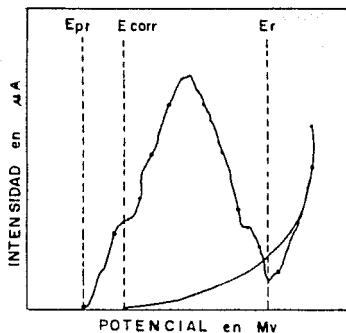


Fig. 3. Un material pasivo polarizado anódicamente hasta el potencial de ruptura, E_{pr} , ofrece en la curva de retorno un potencial de corrosión ($i = 0$) coincide con el potencial E_{pr} , demostrando que se ha modificado el sistema metal/medio al hacerlo el material metálico.

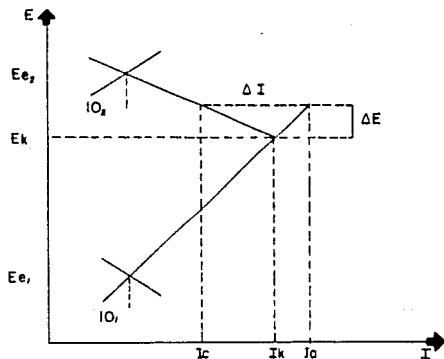


Fig. 4. Representación del método de un pulso anódico para la evaluación de la resistencia de polarización.

Sin embargo, existen sistemas como el caso de los metales pintados, que cambian al igual que lo hace el medio en el entorno inmediato al electrodo de trabajo, debido a fenómenos de difusión.

Si se aplican 10 mV más anódicos que el potencial de corrosión $I_a > I_k > I_c$ fig 4, la concentración de cationes en el entorno del electrodo de trabajo aumenta y en un caso extremo, con un tiempo suficientemente largo, el potencial de corrosión final (E_k^f) tendrá al inicial más la polarización aplicada.

$$E_k^f \longrightarrow E_k^i + \Delta E = E_k^i + 10 \text{ mV}$$

Al aplicar 10 mV más catódicos que el potencial de corrosión, se cumplirá que $I_a < I_k < I_c$ y el estado estacionario previo se modificará, en el sentido de empobrecerse en cationes el entorno inmediato del electrodo, haciéndose más negativo el potencial que, en casos extremos tenderá a:

$$E_k^f \longrightarrow E_k^i - \Delta E = E_k^i - 10 \text{ mV}$$

Los sistemas son más sensibles a estos cambios cuanto menos se corroen, ya que en su estado estacionario el gradiente de concentración entre la solución y la capa de tránsito, será muy pequeño y en consecuencia, más propenso a sufrir alteraciones considerables aún al aplicar pequeñas polarizaciones.

Cuando se aplica una diferencia de potencial pequeña (10 mV), al paso del tiempo los que actúan sobre el electrodo de trabajo son los 10 mV aplicados menos el desplazamiento de E_k . El

ΔE real ΔE aparente y el ΔI medido será menor que el correspondiente a un sistema que no se modifique, en estos casos se estima una I_k menor con un error tanto mayor cuanto más tiempo se espera para alcanzar un hipotético estado estacionario.

Al polarizar el sistema es preciso esperar un tiempo suficiente para que desaparezca el componente transitorio de la corriente, este período de tiempo es de 5 .

Una espera más prolongada para medir el ΔI apenas supondría una pequeña mejora en el valor de R_p , sin embargo es un tiempo suficientemente amplio para la actuación de los fenómenos de difusión y para la "transformación del sistema" en otro por desplazamiento de su E_k en la dirección de la polarización aplicada.

En estos casos no se le puede exigir al método una exactitud elevada, pero sí una indicación aproximada, rápida y fiable, cuando se perturba al electrodo en mayor o menor extensión. El problema no es tanto la validez del método de resistencia de polarización, sino más bien su validez relativa frente a otras técnicas disponibles de evaluación de la velocidad de corrosión.

Otros procedimientos han sido sugeridos como más idóneos para estos casos: la medida de la impedancia con corriente alterna, que determina la R_p en estados no estacionarios (19, 20), el método de las curvas de carga que permite predecir las condiciones del estado estacionario en pocos minutos (21), o distintos métodos de impulso (22).

METODO DE IMPEDANCIA

Wolstenholm (4) escribía que era decepcionante ver que los resultados de los ensayos electroquímicos de corriente continua no habían proporcionado mucha información. El panorama cambió rápidamente al considerar los resultados recientes de las medidas de impedancia con corriente alterna.

El método de medida de impedancia se basa en superponer al potencial de corrosión una excitación eléctrica y medir la respuesta del sistema.

El comportamiento de la intercara metal/electrólito en un proceso de corrosión se puede describir mediante el circuito equivalente dado en la fig. 5. En el caso de un metal que se corroe libremente bajo control de activación, R_{Ω} representa la resistencia de la solución y R_p la resistencia de la transferencia de carga, siendo C la capacitancia de la doble capa.

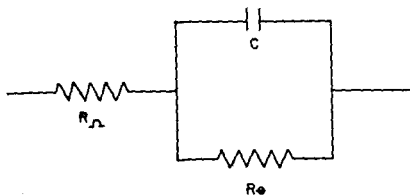


Fig. 5 Circuito equivalente para un metal expuesto
expuesto a un electrolito

Por tanto, R_p puede relacionarse con la corrosión a través de la ecuación de Stern-Greary.

El diagrama de impedancia de la fig. 6 corresponde al circuito equivalente de la fig. 5. Estos diagramas se determinan en un amplio intervalo de frecuencia, por ejemplo, entre 10 KHz y 10 MHz, representándose frecuentemente en el plano complejo Re , Im . La curva obtenida, que puede ser bastante más complicada que el semicírculo de la fig. 5 caracteriza el comportamiento de la muestra examinada. Tomándola como base es posible simular el sistema electroquímico mediante un circuito eléctrico equivalente, cuyos elementos representen los fenómenos electroquímicos resultantes de la interacción entre el electrolito y la superficie metálica.

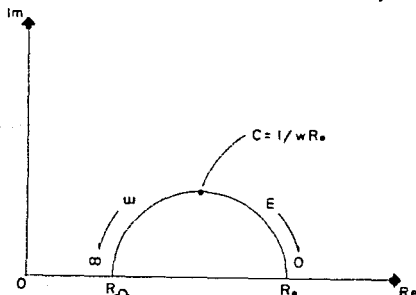


Fig. 6 Diagrama de Impedancia correspondiente al circuito de la fig. 5.

La ventaja del método de la impedancia sobre los métodos visuales es que el método no es destructivo, y que los daños por corrosión pueden ser determinados antes de ser vistos, o sea al cabo de un tiempo menor que el de algunos ensayos clásicos.

Investigadores japoneses (Okamoto y otros, 1958) han

relacionado el comportamiento de probetas de acero pintado con el "factor de pérdida" de la impedancia, definido por $\text{tg } \delta = 1/z_{\text{ntca}}$. Al principio del ensayo de probetas de acero pintado y sumergidas en solución de NaCl 3%, este factor es menor de 0.2, pero tiende a aumentar con la degradación del recubrimiento. También experimenta ciertas modificaciones, según Oyabu (23), por absorción de agua, contracción e hinchamiento de la película, y por procesos de intercambio iónico.

Sato (23) ha tratado de establecer una relación entre durabilidad de los recubrimientos protectores en la atmósfera y los valores de $\text{tg } \delta$ medidos al comienzo del ensayo. El comportamiento de 11 sistemas de pintura sobre acero le ha permitido llegar a la conclusión de que las probetas de mayor resistencia a la exposición atmosférica (según exposición visual) mostraban siempre valores de $\text{tg } \delta$ inferiores a 0.2 a 1KHz después de 1 día de inmersión en solución de NaCl al 3%. Sato (23) examina 7 sistemas de pintura expuestos en 4 lugares distintos, observando una correlación similar entre los resultados del ensayo de exposición y los valores de $\text{tg } \delta$ al comienzo del ensayo, lo cual avala la bondad de este método como posible ensayo de cribado para la selección de recubrimientos.

POLARIZACION Y SOBREPOTENCIAL (24)

Si se aparta a un sistema hasta un potencial E tomando como referencia el potencial de corrosión, se dirá que el sistema habrá sufrido una polarización (η).

$$\eta = E - E_k$$

Si el potencial E es más positivo que el potencial de corrosión E_k , la polarización será positiva y esto indicará que se está favoreciendo la reacción anódica. De igual manera, si E es más negativo que E_k , la polarización será negativa y de esta manera se favorecerá la reacción catódica.

Si el potencial aplicado se hace tomando como referencia el potencial de equilibrio (puntos A y B fig 7), el sistema habrá sufrido un sobrepotencial (η').

$$\eta' = E - E_e.$$

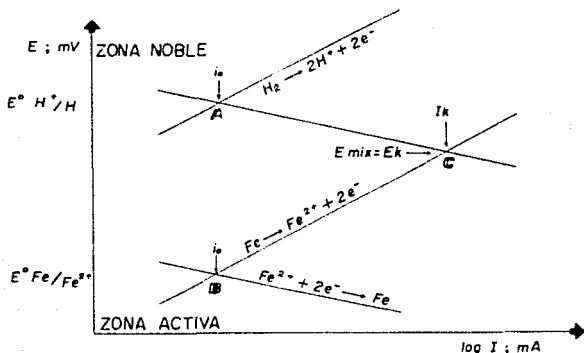


Fig. 7 Comportamiento cinético de un electrodo de hierro en solución ácida

El signo del sobrepotencial, es un indicio del tipo de reacción (anódica o catódica) que se esta favoreciendo.

Entre las polarizaciones más importantes que gobiernan un proceso de electrodo, se encuentran las siguientes:

- 1) Polarización por activación (25, 26, 27)
- 2) Polarización por concentración (26, 27)
- 3) Polarización por resistencia (25, 30)
- 4) Polarización combinada (28, 29).

Las velocidades de reacción estan limitadas por una serie de etapas que tanto el metal como el medio electrolitico tienen que superar para que se pueda llevar a cabo la reacción.

1) Polarización por activación

La secuencia de etapas que llevan a la formación de productos puede ser diferente dependiendo del tipo de reacción que se esté llevando a cabo, sin embargo, es necesario que se de una etapa que se caracteriza por ser la más lenta de todas, que es la que determina la velocidad del proceso. Esta etapa, se conoce como etapa de transferencia de carga y corresponde a la situación critica en donde el reactivo debe cumplir con el requisito de superar una energía de activación para poder formar productos.

En el proceso activacional para el caso del fierro en equilibrio con sus iones y en donde al mismo sistema se le ha aplicado un sobrepotencial mediante la aplicación de una corriente externa, existen etapas que se dan con mayor facilidad con respecto a la transferencia de carga, pudiendose representar como

se indica en la fig. 8.

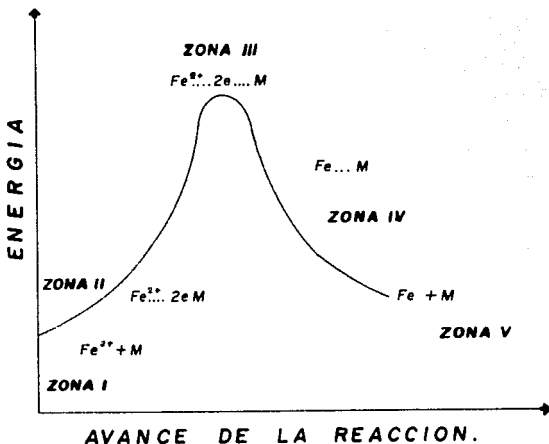


Fig. 8 Variación de la energía potencial durante la reacción de transferencia de carga en el sistema, hierro en contacto con sus iones.

En el punto I se representa la presencia de iones ferrosos susceptibles de ser reducidos sobre la superficie metálica.

En el estado II los iones ferrosos migran hacia la superficie metálica atraídos por la presencia de dos electrones libres provenientes de una corriente externa o por su liberación al formarse iones ferrosos en una reacción anterior.

En los puntos III se forma el complejo activado típico del

fenómeno de la polarización por activación, e indica el estado crítico, en donde los iones ferrosos pueden reducirse a hierro metálico como lo indica el estado IV, o bien, puede regresarse al estado II, dependiendo de las condiciones energéticas tanto de los iones como de la superficie metálica.

Finalmente en el estado IV el átomo de hierro se deposita sobre la superficie del metal.

2) POLARIZACION POR CONCENTRACION (26, 27)

La polarización por concentración se caracteriza por que las especies agresivas del medio, tienen que difundirse a lo largo de la solución para tener contacto con la superficie metálica. Esta condición es debida a dos causas.

La primera consiste en una notable reducción de la concentración de la especie oxidante en el medio electrolítico fig. 9.

La segunda causa es debida a la presencia de pequeñas cantidades de contaminantes en el medio corrosivo y que pueden termodinámicamente ser reducidas primero que otras especies presentes.

En ambos casos la etapa lenta que controla la velocidad de reacción (difusión), se da lejos de la superficie del electrodo, teniendo como consecuencia que la corriente que se registre al aplicar un sobrepotencial esté determinada por la velocidad con que las especies agresivas se difundan hacia la superficie del electrodo.

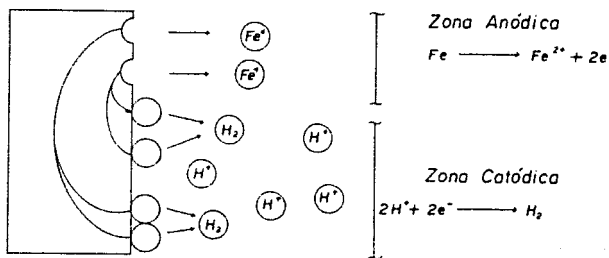


Fig.9 Representación del fenómeno de polarización por concentración durante la corrosión del Fe en solución ácida y desaireada.

3) Polarización por resistencia

La polarización por resistencia se atribuye a factores asociados con la solución o con la superficie del metal.

Para un sistema electroquímico compuesto por tres electrodos, la caída óhmica como también se le conoce a dicho fenómeno, se presenta entre electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Se manifiesta cuando al aplicar una diferencia de potencial el valor de la corriente leída resulta ser menor al valor real esperado, es decir, es como si de alguna manera se hubiera aplicado como diferencia de potencial menor.

Si se representa por ΔE la diferencia de potencial aplicada entre el electrodo de trabajo (E_t) y como auxiliar (E_A), que da lugar al paso de una corriente (I), se puede escribir

$$\Delta E = E_t - E_A = I (R_s + R_f)$$

donde:

R_s = Resistencia eléctrica de la solución

R_f = Resistencia producida por películas poco conductoras de productos de corrosión formados sobre la superficie del electrodo o por recubrimiento aplicados intencionalmente como lo son las pinturas.

El término $I (R_s + R_f)$ es lo que se conoce como polarización por resistencia o caída óhmica

$$\eta_R = IR_o = I (R_s + R_f)$$

En la determinación de la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, la caída óhmica de potencial (IR) está incluida en la lectura, por lo que para eliminarla es necesario compensar al sistema mediante la aplicación de un voltaje extra igual al valor de la caída óhmica, o bien, cuando la resistencia de la película adherida sobre la superficie metálica (R_f) es despreciable, el término (IR) puede ser eliminado, situando al electrodo de referencia lo más cercano posible al electrodo de trabajo.

4) Polarización combinada

En un sistema electroquímico los fenómenos de polarización se presentan o manifiestan como una mezcla de todos ellos, por lo que

la lectura total será:

$$\eta_T = \eta_A + \eta_C + \eta_R$$

donde:

η_T = polarización total leída

η_A = polarización por activación

η_C = polarización por concentración

η_R = polarización por resistencia.

Con la utilización de un potencióstato se puede compensar la caída óhmica independientemente del valor de la resistencia del medio electrolítico o de la capa adherida a la superficie metálica.

A bajas velocidades de reacción, la polarización por activación generalmente es la que controla el proceso electroquímico, sin embargo ante la inminente presencia de otros agentes en el medio electrolítico, tales como el oxígeno, la polarización por concentración tiende a tomar el control del proceso a diferencia de potencial o velocidad de reacción relativamente altos.

LA PASIVIDAD (31)

Se dice que un metal es pasivo en cierto medio si tiene una baja velocidad de corrosión, cuando termodinámicamente se espera una rápida corrosión. Usualmente puede hacerse una rápida corrosión por cambios en las condiciones del medio. Frecuentemente serán suficientes muy pequeños cambios.

Los metales que exhiben pasividad son: fierro, cromo,

titanio, níquel y aleaciones conteniendo estos metales. La pasivación está generalmente asociada con medios oxidantes (potenciales altos y positivos) y la formación de delgadas capas de óxido protector.

Un metal pasivo puede corroerse a una velocidad de miles o millones de veces más lento que el mismo metal en el mismo medio cuando está en estado activo. Si la pasividad puede ser controlada tenemos un gran método de control de la corrosión.

La pasividad es el resultado de una reacción continua entre un metal y su medio. Aún cuando un metal esté pasivado estará corroyéndose suavemente, a una muy baja velocidad.

Para la pasividad no es bueno un recubrimiento de pintura, sin embargo, para muchos propósitos prácticos puede servir como tal.

Los tratamientos de pasivación son comúnmente usados para aceros inoxidable; éstos solamente se hacen en superficies preparadas especialmente (limpias), que puedan hacer al acero más susceptible a la pasivación en servicio futuro.

Los mecanismos de la pasivación son bien conocidos, advirtiéndose que la misma es debido a la formación de una capa de óxido delgada (30Å). La tendencia a la polarización es una propiedad del ánodo y esto se nota en la curva de polarización anódica. Si la pasivación se lleva a cabo es mucho más dependiente de la reacción catódica.

Si el material presenta pasividad en el medio tendrá una curva como la que se ve en la fig. 10. Podemos ver que hay un

rango de potencial (AB), donde el ánodo está altamente polarizado. Esta es la región de pasividad.

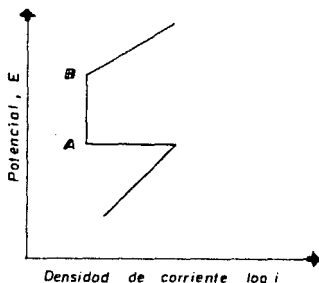


Fig. 10 Pasivación

Ahora consideremos las curvas catódicas en combinación con un ánodo que presenta tendencia para pasivarse fig. 11. Podemos observar que la corriente (y velocidad) de corrosión depende mucho más de la forma y posición de la curva de polarización catódica.

En el caso 2 de la fig. 11, las curvas de polarización anódica y catódica intersectan en 3 puntos : X, Y y Z. El punto Y es eléctricamente inestable y no necesariamente debe ser considerado. Sin embargo, la corrosión puede existir en X o en Z. La corrosión en esta situación puede ser baja (X) o alta (Z). Esta es una desventaja en materiales pasivados. Este caso no es deseable.

El caso 3 es el más deseable; el caso 1 representa una alta pero previsible velocidad de corrosión. La aleación ideal, por lo tanto

será aquella que aumente la posibilidad de que ocurra el caso 3. Esto puede hacerse controlando la velocidad de la polarización del cátodo o procurando que la reacción catódica produzca una curva que intersecte el rango de pasivación, pero evite el pico activo.

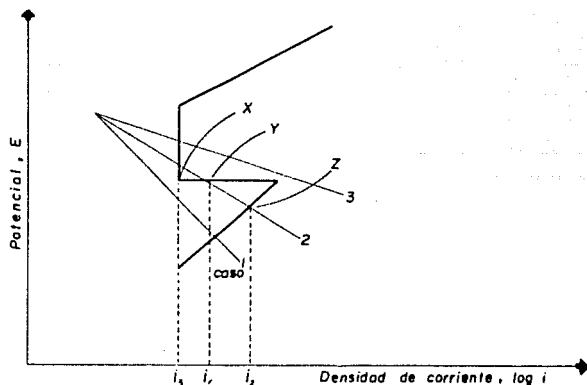


Fig. 11 Efecto de la polarización catódica para materiales que exhiben pasividad

Una alternativa y probablemente un camino más factible para aumentar la posibilidad de pasivación, es cambiar la polarización

anódica. Dichos cambios pueden ser hechos por la adición y control de elementos de aleación en el metal.

CONCEPTOS BASICOS EN LA TECNOLOGIA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE PINTURA (32)

La pintura es una mezcla de sólidos finamente pulverizados (pigmento) dispersos en el seno de un líquido (vehículo), la cual al ser aplicada sobre una superficie tiene la propiedad de formar una capa continua (producto filmógeno) y de transformarse en película sólida.

Fundamentalmente una pintura consta de las siguientes fases:

Fase líquida o vehículo	{ Volátil { Disolvente
	{ No volátil { Resinas
	{ Aditivos
Fase sólida o Pigmento	{ Inhibidores
	{ Colorante
	{ Cargas

El vehículo es una mezcla de sustancias orgánicas o inorgánicas en fase líquida, en el cual los pigmentos se encuentran dispersos.

El vehículo es el que permite la formación del producto

filmógeno, es decir, la formación de una delgada capa fresca y continua de pintura sobre la superficie del sustrato metálico.

Comúnmente, en una pintura existen dos tipos de vehículos; el vehículo no volátil o aglutinante, el cual está formado por resinas orgánicas y aditivos, que dan determinadas propiedades físicas a la pintura, y el vehículo volátil o disolvente que sirve para disolver al vehículo no volátil junto con los pigmentos. Este al evaporarse sobre el sustrato queda una película de pintura sólida.

Las resinas son compuestos orgánicos o inorgánicos formadores de película, cuyas funciones principales son las de fijar el pigmento, promover una buena adherencia sobre el sustrato metálico o capa anterior y en general, favorecer la formación de una barrera flexible, durable e impermeable a los agentes corrosivos del medio ambiente.

Los aditivos son compuestos metálicos u organometálicos, que se adicionan en pequeñas cantidades y tienen gran influencia en la viscosidad y estabilidad del recubrimiento líquido, así como sobre el poder de nivelación y apariencia de la película ya aplicada.

Los disolventes son líquidos de fase alifática o aromática cuya función principal es la de disolver las resinas y aditivos. Presentan un medio adecuado para la dispersión del pigmento, se eliminan del recubrimiento a través del proceso de curado.

Parte de las propiedades del recubrimiento tales como

viscosidad, porosidad, dependen de la naturaleza del disolvente. La velocidad de evaporación tiene gran influencia en la continuidad de la película del recubrimiento; disolventes muy volátiles retardan excesivamente el proceso de curado.

Los pigmentos son partículas sólidas orgánicas e inorgánicas inferiores a una milésima de pulgada que dispersas en el vehículo; imparten a la película seca propiedades tales como:

- Resistencia a la corrosión,
- Resistencia mecánica,
- Poder protector,
- Así como, protección a la resina de la acción degradante de los rayos ultravioleta del sol.

Entre los tipos de pigmentos se encuentran los inhibidores los cuales protegen al sustrato metálico de la acción corrosiva del medio ambiente, aunque también se emplean para impartir color a la pintura.

Como ejemplo de estos se encuentran: Minio (Pb_3O_4), trióxido de plomo (Pb_2O_3), cromato básico de zinc, polvo de zinc (Zn), amarillo de zinc.

Los colorantes son compuestos solubles o fácilmente dispersables en el vehículo que, en menor proporción agregados en comparación al pigmento inhibidor permiten lograr diferentes tonos y colores en el recubrimiento.

Frecuentemente, la cantidad de pigmento inhibidor para la protección anticorrosiva y para la protección de la resina de los

rayos ultravioleta es inferior a la que se requiere en la formulación, por lo que es común cubrir el excedente con cargas o inertes que resultan más económicas.

"BOSQUEJO DE UN SISTEMA DE PINTADO" (32)

En la protección por recubrimientos orgánicos se emplean una serie de pinturas que forman el esquema de pintado, el cual puede estar constituido como máximo por tres diferentes pinturas: Un primario, acabado y especiales.

Estas pinturas deben estar relacionadas unas con otras de modo que el esquema completo se comporte como un simple elemento.

El componente primario tiene dos grandes responsabilidades dentro del recubrimiento protector: Control de la corrosión y adherencia en el sustrato.

Entre las funciones principales del primario (capa debajo espesor en íntimo contacto con la superficie metálica) son de destacar las de asegurar una buena adherencia entre la pintura intermedia y el sustrato que se desea proteger, y retardar la protección de este.

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

La pintura de acabado tiene como característica fundamental la de poseer una excelente resistencia al ambiente en contacto en

ella. Desde un punto de vista decorativo se aconseja que sus propiedades de retención del color y brillo se conserven durante el mayor tiempo posible.

MECANISMOS PARA EL PROCESO DE CORROSION ELECTROQUIMICA (32).

Para el funcionamiento de las pilas de corrosión es necesaria la participación simultanea de los siguientes elementos:

- 1.- Existencia sobre la superficie del metal de unas zonas que actuen de ánodo y otras de cátodo (1-1)
- 2.- Presencia de un electrólito en contacto con las zonas anódicas y catódicas.
- 3.- Existencia de unión eléctrica entre los ánodos y los cátodos.
- 4.- Posibilidad de conducción iónica entre los ánodos y cátodos.

Los recubrimientos de pintura tratan de impedir o frenar el proceso corrosivo del sustrato metálico mediante la interrupción de alguno de éstos elementos a partir de los siguientes mecanismos:

EFECTO DE PROTECCION CATODICA.

Algunas pinturas están formuladas a base de pigmentos metálicos (usualmente Zn) que actúan de ánodo en beneficio del soporte metálico que actúa de cátodo. En el caso del hierro, la disolución metálica (corrosión) se produce en los ánodos mientras que los cátodos permanecen inalterados.

Este es el mecanismo básico de la protección catódica, en que toda la superficie metálica se protege por hacerla actuar de

cátodo. Desaparece por lo tanto el elemento 1-1 de la pila de corrosión citada.

EFEECTO INHIBIDOR

Las películas de pintura pueden contener en su formulación pigmentos inhibidores de la corrosión de modo, que cuando el electrólito difunde a través del recubrimiento hacia el metal y se crean las condiciones propicias para que se verifique el proceso de corrosión, aquellas especies inhibidoras incrementan la polarización de los ánodos y los cátodos reduciendo por tanto la magnitud del fenómeno corrosivo. Este mecanismo de protección incide en el elemento 1-2 de la pila de corrosión.

EFEECTO DE BARRERA

La película de pintura limita el acceso a la superficie del metal de las especies químicas presentes en el electrólito (agua, oxígeno, iones, etc.). Se está actuando sobre el elemento "2" de la pila de corrosión.

RESISTENCIA IONICA

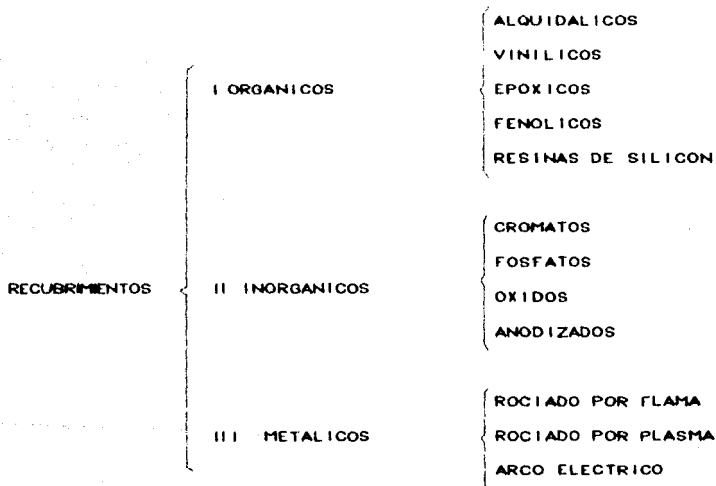
La corriente de las pilas de corrosión se reduce a niveles muy bajos debido a la dificultad que la película de pintura ofrece al movimiento de los iones en el electrólito en contacto con el metal. El mecanismo principal de protección anticorrosiva que ofrecen los recubrimientos de pintura que actúan suprimiendo o atenuando el elemento "4" de la pila de corrosión.

La resistencia iónica estará afectada por diversos factores:

- a) Presencia de electrolitos en o debajo de la película de pintura,
- b) penetración de agua u otros electrolitos a través del recubrimiento, y
- c) espesor de película. Todos estos factores influyen decisivamente en la capacidad protectora del revestimiento.

RECUBRIMIENTOS PARA PROTECCION ANTICORROSIVA

Los recubrimientos se pueden agrupar de la siguiente manera:



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

RECUBRIMIENTOS ALQUIDALICOS. Es un recubrimiento económico, con buena retención de brillo y resistencia a medios ambientes secos o húmedos sin salinidad o gases corrosivos; presenta buena adherencia, poder de humectación y tolera cierto grado de impurezas en la superficie por lo que con frecuencia es suficiente con una limpieza manual. Seca por evaporación de solventes e interacción con el aire. Presenta baja resistencia a solventes fuertes como aromáticos éter, cetonas y compuestos clorados, aún cuando presenten resistencia a los hidrocarburos o solventes alifáticos, como gasolinas, gas nafta, etc. No es recomendable para una inmersión continua; su resistencia química es regular y especialmente mala en condiciones alcalinas ante las cuales se destruye. No existen productos alcalinos de la corrosión por lo que una vez iniciada la corrosión interpelicular disminuye su adherencia. No se recomienda la aplicación de un alquídico sobre concreto, galvanizado o inorgánico de zinc. No se recomienda para exposiciones superiores a 50°C.

RECUBRIMIENTOS VINILICOS. Son recubrimientos no tóxicos resistentes a la abrasión que pueden ser utilizados en la protección de

superficies metálicas y resisten la inmersión continua en agua dulce o salada; resisten soluciones diluidas de la mayor parte de los ácidos orgánicos e inorgánicos, incluyendo HCl, HNO_3 , H_3PO_4 y ácido cítrico, no es afectado por derivados del petróleo tales como gasolina, diesel, petróleo crudo, etc. , a temperatura normal resisten soluciones de NaCl hasta el 40%, Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 y NH_3 hasta el 10%. Proporciona una superficie semibrillante, con alta resistencia a la interperie aún altamente húmeda y corrosiva. Entre sus limitaciones principales se tiene su baja resistencia a éteres, cetonas, inmersión en hidrocarburos clorados o solventes con más de 30% de aromáticos, con el tiempo es afectado por los rayos del sol, presentando un caleo superficial. Se ca por evaporación de solventes, no se recomienda para exposiciones superiores a 55°C .

RECUBRIMIENTOS EPOXICOS. En términos generales el nivel de adherencia, dureza, flexibilidad y resistencia a los medios corrosivos de los recubrimientos epóxicos es de lo mejor que se encuentra actualmente. Puede aplicarse sobre superficies de concreto, metálicas, galvanizadas o inorgánico de zinc; presenta una excepcional, resistencia a medios alcalinos y buena resistencia a los medios ácidos, soporta salpicaduras, escurrimientos e inmersiones continuas de la mayoría de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, etc., presenta un alto grado de impermeabilidad permaneciendo inalterable ente la exposición e inmersión en agua dulce, salada y vapor de agua. Estas características no las adquiere por sí sólo, requiere de un

agente de polimerización o entrecruzamiento denominado catalizador, el cual usualmente está constituido por una solución de resinas aminicas o poliimidicas. Su principal limitación considera la formación de un caleo superficial sin menoscabo a sus propiedades de película, así como su alto costo relativo, además a largo plazo tiende a fragilizarse. Acorto plazo alcanza a desarrollarse una superficie lisa y muy continua, la cual puede presentar problemas de adherencia durante el repintado o mantenimiento, requiriendo un mordentado.

RECUBRIMIENTOS FENOLICOS. Es un recubrimiento duro, brillante y muy adherente; en términos generales su resistencia a los solventes, medios ácidos y alcalinos es moderada, por lo que no se recomienda para inmersiones continuas. Su eficiencia de protección es ligeramente mayor a la de los alquídicos. Si el recubrimiento es horneado su resistencia a los solventes y al agua se incrementa considerablemente, llegando a soportar la inmersión en los mismos.

RECUBRIMIENTOS DE SILICON. La estabilidad térmica de la resina permite la utilización de este tipo de recubrimientos hasta 450°C. la película de recubrimiento resultante es resistente a la interperie y atmósferas contaminadas.

RECUBRIMIENTOS INORGANICOS. Son aquellos producidos por medio de tratamientos químicos y anódicos. éstos incluyen cromatos, fosfatos, óxidos y recubrimientos anodizados.

Los recubrimientos químicos pueden ser formados sobre superficies de hierro, acero, aluminio, magnesio, cadmio, zinc y

otros metales y aleaciones. Las propiedades dependerán de los pretratamientos, variaciones en la composición de la solución y técnicas de aplicación las cuales pueden modificar los procedimientos.

El cromado no produce apreciables cambios dimensionales, el recubrimiento resultante no tiene buena resistencia a la abrasión pero tiene la propiedad de regenerarse si éste fuese rayado.

RECUBRIMIENTOS METÁLICOS. El propósito de este tipo de recubrimientos es alterar las características de la superficie de manera que resistan:

- a) ambientes corrosivos
- b) abrasión, erosión o rozamiento
- c) proveer lubricación.

Los recubrimientos metálicos pueden aplicarse por diferentes métodos, como son:

- Electrodeposición
- Deposición no electrolítica (electroless deposition)
- Inmersión caliente en metales fundidos
- Termorrociado o metalización
- Descomposición térmica de vapores o líquidos
- Metalización en vacío
- Difusión
- Bombardeo iónico
- Vaporización iónica.

El termorrociado puede definirse como el término genérico que

cubre todas las técnicas en las que materiales metálicos o no metálicos son depositados en un estado semifundido o plástico para formar un recubrimiento. El material al ser depositado viene en forma de polvo o alambre. Los procesos de termorrociado puede subdividirse dentro de tres grandes procesos de rociado o proyección:

- Rociado por flama
- Rociado por plasma
- Arco eléctrico.

El rociado por flama es un proceso en el cual una mezcla de oxígeno y gas combustible (acetileno) es usada como fuente de calor.

El arco eléctrico emplea material de aporte en forma de alambre, y como fuente de calor un arco de alto voltaje es creado y mantenido entre las puntas de dos electrodos consumibles, conforme los electrodos se funde un gas comprimido (aire) se usa proyectar el material hacia el sustrato.

Rociado por plasma. En el rociado por plasma el gas del plasma es la fuente de calor y el agente impulsor. En este proceso una corriente eléctrica se usa para producir un arco de alto voltaje el cual excita al gas que formará el plasma. El arco se mantiene entre un ánodo, el cual es llamado boquilla, y un cátodo que es llamado electrodo.

FALLAS DE RECUBRIMIENTOS

Cuando la protección no ha sido efectiva durante el plazo esperado, puede atribuirse a fallas originadas por mala preparación de la superficie, selección inadecuada del material, deficiente calidad del mismo, incorrecta aplicación del recubrimiento, condiciones atmosféricas inapropiadas durante la aplicación, inspección deficiente, o por la combinación de algunas de estas causas.

Leidheiser (33) recopiló diferentes formas de corrosión típica de los metales pintados. Las características más comunes de las fallas que se presentan en los recubrimientos se describen a continuación:

AMPOLLAMIENTO

Las ampollas son regiones locales donde el recubrimiento ha perdido adherencia sobre el sustrato metálico, y en donde el agua puede ser acumulada dando lugar a la corrosión.

El ampollamiento se presenta principalmente en los recubrimientos, cuando éstos se encuentran expuestos a ambientes húmedos y a contaminación entre capas, o cuando el recubrimiento seca superficialmente con mayor rapidez a la especificada para cada tipo de material.

El ampollamiento es causado por atrapamiento de solventes, gases o líquidos en la película o bajo la misma, y que ejercen una presión mayor que la adhesión de la película en el área bajo esfuerzo.

Existen varios mecanismos operativos que pueden ser usados para explicar la formación de ampollas; éstos son:

AMPOLLAMIENTO POR INCLUSION O FORMACION DE GASES

Burbujas de aire o de componentes volátiles provenientes del solvente del recubrimiento pueden quedar incorporadas en la película de pintura durante el proceso de curado y posteriormente dejar un vacío. Esta ampolla no necesariamente es confinada en el interfase metal/pintura, no obstante cuando la ampolla se encuentra en esa zona, esta se convierte en un sitio precursor de una corrosión severa.

AMPOLLAMIENTO DEBIDO A LA SEPARACION DE FASE

DURANTE EL PROCESO DE CURADO

Un tipo especial de ampollamiento osmótico puede ocurrir cuando en la formulación de la pintura, se incluyen dos o más solventes, uno de los cuales es de naturaleza hidrofílica lo que hace más lento su proceso de evaporación.

Cuando este tipo de solventes se encuentran en baja concentración, el proceso de separación de fase (líquido-vapor) de este solvente es el paso lento que determina la formación de la película. Generalmente en esta etapa el solvente hidrofílico incorpora agua del medio ambiente a la interfase metal/pintura, provocando posteriormente la aparición de ampolladuras.

AMPOLLAMIENTO OSMOTICO

La mayoría de los pigmentos contenidos en las pinturas son sales solubles en medios acuosos, de manera que cuando la pintura

tiene contacto con el medio corrosivo, este tiende a difundirse a través de la capa de pintura, generando de esta manera una solución concentrada y que al tener contacto con el medio corrosivo, se genera un gradiente de presiones osmóticas, capaz de incorporar líquido corrosivo a la interfase metal/pintura, dando lugar a la formación de ampollas.

Este fenómeno no es común en medios corrosivos muy concentrados como lo es el agua de mar, ya que al tener una presión osmótica semejante a la del líquido en el entorno de la superficie pintada, el gradiente de presiones resulta muy pequeño.

AMPOLLAMIENTO ELECTROOSMOTICO

Se lleva a cabo por un mecanismo similar al anterior, sin embargo la incorporación del medio corrosivo a la interfase metal/pintura, es debido a la existencia de un gradiente de potencial que bien puede deberse a la aplicación intencional de este, durante un proceso de experimentación o bien a la formación de un par galvánico formado por el contacto del medio electrolítico con dos metales de diferente especie.

CORROSION PREMATURA

Este tipo de corrosión la sufren las pinturas formuladas a base de latex y se manifiesta cuando el recubrimiento ha secado al tacto y posteriormente es expuesta a ambientes con alto contenido de humedad.

El proceso de curado de este tipo de pintura se basa en la coalescencia de las partículas de latex debido a la eliminación

espontánea del agua. lo que hace que su velocidad de secado sea relativamente lenta.

La exposición prematura de la capa de pintura semicurada a condiciones altas de humedad permite la formación de sales solubles de fierro que ingresan y egresan sobre la capa de pintura antes de que la coalescencia de las pinturas haya sido completa.

CORROSION INSTANTANEA

Se reconoce que se trata de este tipo de corrosión gracias a la aparición de una mancha de color café, la cual aparece en metales limpiados mecánicamente poco después de aplicar un primario que en su formulación contiene agua.

El resultado es la formación de productos ferrosos de corrosión que presenta el recubrimiento y que posteriormente son oxidados a la forma férrica dentro o sobre la superficie del recubrimiento.

SOCAVADO ANODICO

En la fig. 12 se muestran seis planos en el cual el defecto puede ocurrir.

El socavado anódico, consiste en la separación de una parte relativamente grande del recubrimiento debido a la evolución preferencial de la reacción anódica, lo que implica la existencia de un sobrepotencial, que favorezca dicha reacción.

Este tipo de corrosión ha sido reproducida fácilmente en el laboratorio (34), sin embargo también se ha observado en metales cubiertos y en ausencia de una diferencia de potencial, por lo

que su mecanismo de acción no está aún esclarecido. Los efectos galvánicos y principios aplicables a la corrosión por hendiduras nos explican este tipo de corrosión.

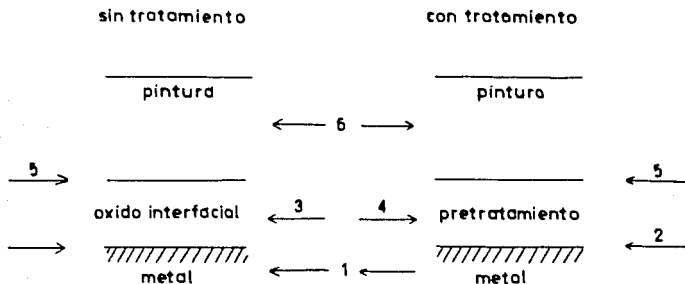


Fig. 12 Representación esquemática de los seis planos en el cual el socabado anódico puede ocurrir en un sistema pintura/sustrato metálico.

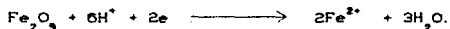
DELAMINACION CATODICA

Muchos de los metales pintado que están en contacto con medios corrosivos son expuestos a raspaduras o abolladuras. Debido a esto son protegidos contra la corrosión mediante la aplicación de potenciales catódicos.

Este tipo de protección no es deseable ya que el recubrimiento de pintura adjunto al daño, tiende a separarse del

sustrato metálico, debido al desarrollo intenso de diversas reacciones catódicas por debajo del recubrimiento. A esta pérdida de adhesión se le conoce como "delaminación catódica" y puede ocurrir en ausencia de una diferencia de potencial, cuando la reacción anódica y catódica se da en lugares separados bajo el mismo recubrimiento.

González y colaboradores (35) consideran que en la falla por delaminación catódica interviene una delgada capa de óxido férrico existente en la interfase meta/pintura, la cual es disuelta por el ingreso de iones hidrógeno provenientes del medio corrosivo.



Los iones ferrosos generados rompen la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato metálico, dando lugar a que se lleve con facilidad la reacción catódica de reducción de oxígeno, aumentando considerablemente el pH en el entorno de la falla. Ritter y Kruger (36) han reportado valores de pH de hasta 14. Este fuerte ambiente alcalino tiende a atacar a la resina del vehículo mediante un proceso de saponificación (37), lo que conduce al incremento de la falla de adhesión y a la manifestación posterior del fenómeno de delaminación.

CAPITULO III
DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente estudio del poder protector que proporcionan los recubrimientos orgánicos aplicados al acero estructural sobre el ataque corrosivo, comprende los siguientes recubrimientos:

RP - 3 Primario de zinc 100% inorgánico tipo poscurado

RP - 4 Tipo B Primario de zinc 100% inorgánico tipo
autocurante base solvente

RP - 7 Primario vinil epóxico modificado

RA - 21 Acabado epóxico catalizado

RA - 22 Acabado vinílico de altos sólidos

RA - 26 Acabado epóxico catalizado de altos sólidos.

El acero seleccionado fue un acero al carbono tipo AISI 1010.

Este acero se empleo en forma de placas de 10cm de ancho por 15cm de largo. Estas placas fueron sometidas a una limpieza de superficie metálica aplicando un chorro de abrasivo a presión. El abrasivo empleado fue arena. A continuación se procede a una eliminación del polvo con brocha de cerda. Posteriormente las probetas serán contaminadas con soluciones salinas de cloruros y sulfatos; de acuerdo al esquema 1. Con ello se pretende simular la situación que se produce cuando se pinta sobre estructuras metálicas que están contaminadas con restos de estas sales, por su ubicación próxima al mar o por estar enclavadas en una atmósfera industrial o urbana respectivamente.

Para la contaminación de las placas se utilizaron las siguientes soluciones:

ESQUEMA DE CONTAMINACION 1

PLACA No.	CONTAMINACION
000 Muestra testigo (s/reco- brimiento).	Sin contaminación
1A y 1B	Sin contaminación
8A y 8B	Sin contaminación
15A y 15B	Sin contaminación
2A y 2B	Cloruros 500 mg/m ²
9A y 9B	Cloruros 500 mg/m ²
16A y 16B	Cloruros 500 mg/m ²
3A y 3B	Cloruros 100 mg/m ²
10A y 10B	Cloruros 100 mg/m ²
17A y 17B	Cloruros 100 mg/m ²
4A y 4B	Cloruros 20 mg/m ²
11A y 11B	Cloruros 20 mg/m ²
18A y 18B	Cloruros 20 mg/m ²
5A y 5B	Sulfatos 540 mg/m ²
12A y 12B	Sulfatos 540 mg/m ²
19A y 19B	Sulfatos 540 mg/m ²
6A y 6B	Sulfatos 270 mg/m ²
13A y 13B	Sulfatos 270 mg/m ²
20A y 20B	Sulfatos 270 mg/m ²
7A y 7B	Sulfatos 135 mg/m ²
14A y 14B	Sulfatos 135 mg/m ²
21A y 21B	Sulfatos 135 mg/m ²

Cloruros 500, 0.5g de FeCl_3 en 50 ml de agua destilada
 Cloruros 100, 0.1g de FeCl_3 en 50 ml de agua destilada
 Cloruros 20, 0.02g de FeCl_3 en 50 ml de agua destilada
 Sulfatos 570, 0.945g de FeSO_4 en 100 ml de agua destilada
 Sulfatos 270, 0.472g de FeSO_4 en 100 ml de agua destilada
 Sulfatos 135, 0.236g de FeSO_4 en 100 ml de agua destilada.

El ión cloruro interviene así en idéntica forma que en las atmósferas marinas. Con respecto a las atmósferas contaminadas por SO_2 está bien demostrado el decisivo papel del FeSO_4 formado sobre el metal.

De esta manera, las secciones expuestas presentan una superficie adecuada para la aplicación de los recubrimientos.

Acada una de placas se les quitó de un extremo el recubrimiento como se muestra en la fig. 13, posteriormente se lijo para quitar los residuos de la pintura y óxido que pudiera estar en la placa, para así facilitar en contacto, del caimán (del electrodo de trabajo) y evitar al mismo tiempo cualquier interferencia.

Con el fin de caracterizar la celda de medida a cada placa se le instalaron 6 tubos de vidrio transparente fig. 13. Cada tubo tenía 5.5cm de altura y 2cm de diametro interno. El tubo se fijó a la superficie de la pintura mediante un sellador de silicona. Este dispositivo permite realizar un cierto barrido del sistema con lo que se obtiene mayor fiabilidad de los resultados experimentales. Cada sistema se llenó con los diferentes medios corrosivos, dando

lugar así a las distintas celdas de medida, teniendo cada sistema por duplicado.

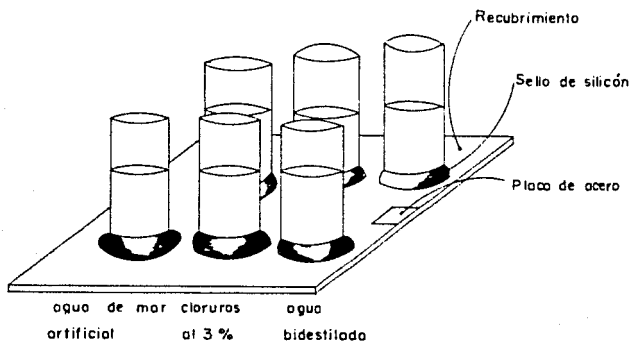


Fig. 13 Sistema de medición.

Los medios corrosivos que se utilizaron fueron :

Solución 1	agua bidestilada
Solución 2	3% de cloruros
Solución 3	agua de mar artificial

El período total de estudio fue de 120 días (4 meses), este período se dividió en tres etapas.

Los parámetros registrados en el presente estudio fueron los siguientes:

a) Potencial de corrosión. Del cual se tomaron lecturas diarias desde el inicio del experimento hasta el día número 30;

posteriormente cada tercer día hasta el día número 80, después cada semana hasta el día número 90 ulteriormente cada 15 días hasta el final del experimento. Estas mediciones se tomaron contra el electrodo de calomelanos saturado (e.c.s.).

b) Velocidad de corrosión. De la cual se tomaron lecturas diarias desde el inicio del experimento hasta el día número 30, posteriormente cada tercer día hasta el día número 80; después cada semana hasta el día número 90 ulteriormente cada 15 días hasta el final del experimento. Para determinar este parámetro se empleó el método de resistencia de polarización.

Las lecturas anteriormente citadas tienen como objetivo detectar la posibilidad de corrosión del metal pintado antes de que exista algún daño visible en la pintura aplicada, así como también determinar cual de los recubrimientos proporciona mejor protección cuando es sometido a los diferentes medios agresivos para estas mediciones se asignaron 21 placas; 7 placas conteniendo un primario Rp-3 con un acabado RA-21; 7 placas conteniendo como primario un Rp-4B con un enlace Rp-7 y un acabado RA-22 y 7 placas conteniendo un primario Rp-4B utilizando como acabado un RA-26. (Esquema de pintado 2).

ESQUEMA DE PINTADO 2

PLACA No.	PRIMARIO	ENLACE	ACABADO
1A y 1B	RP - 3	NINGUNO	RA - 21
2A y 2B	RP - 3	NINGUNO	RA - 21
3A y 3B	RP - 3	NINGUNO	RA - 21
4A y 4B	RP - 3	NINGUNO	RA - 21
5A y 5B	RP - 3	NINGUNO	RA - 21
6A y 6B	RP - 3	NINGUNO	RA - 21
7A y 7B	RP - 3	NINGUNO	RA - 21
8A y 8B	RP - 4B	RP - 7	RA - 22
9A y 9B	RP - 4B	RP - 7	RA - 22
10A y 10B	RP - 4B	RP - 7	RA - 22
11A y 11B	RP - 4B	RP - 7	RA - 22
12A y 12B	RP - 4B	RP - 7	RA - 22
13A y 13B	RP - 4B	RP - 7	RA - 22
14A y 14B	RP - 4B	RP - 7	RA - 22
15A y 15B	RP - 4B	NINGUNO	RA - 25
16A y 16B	RP - 4B	NINGUNO	RA - 25
17A y 17B	RP - 4B	NINGUNO	RA - 25
18A y 18B	RP - 4B	NINGUNO	RA - 25
19A y 19B	RP - 4B	NINGUNO	RA - 25
20A y 20B	RP - 4B	NINGUNO	RA - 25
21A y 21B	RP - 4B	NINGUNO	RA - 25

NOTA: La aplicación de los recubrimientos se realizó por aspersión.

PREPARACION DE SUPERFICIES

Los tres elementos que deciden esencialmente el éxito o fracaso del procedimiento son la calidad de la preparación de superficies, la elección del sistema de pintado adecuado según el medio ambiente y el correcto proceso de pintado.

Es esencial la preparación adecuada de la superficie del acero que vaya a ser pintado. La máxima duración de la protección se obtiene cuando se pinta sobre superficies de las que se ha eliminado totalmente la costra de laminación y el óxido. Para el caso general de las estructuras de acero el mejor sistema para asegurar esta limpieza es mediante el chorreado con arena o el decapado químico.

La preparación superficial tiene como principal finalidad limpiar la superficie de materias extrañas. La pintura debe adherirse perfectamente al substrato metálico, lo que no es posible si éste está impurificado con polvo, grasa, etc., y sobre todo, por óxidos de distinta naturaleza (casquilla, herrumbre, etc.).

Mayne (39) comprueba el comportamiento de los recubrimientos de pintura aplicados al acero preoxidado en la atmósfera, cuando esta preoxidación se verifica en los meses de invierno, en que es mayor la contaminación sulfurosa. Al mismo tiempo detecta sales solubles, identificadas como sulfato ferroso, en herrumbre.

La formación acelerada de herrumbre en la intercara

metal/pintura, con el consiguiente ampollamiento del recubrimiento, puede ser, según, sugiere Evans (40), la causa de la rápida destrucción de este por efecto de los contaminantes salinos. Algunas investigaciones (41) han permitido localizar compuestos salinos en la película de óxido, distribuidos a veces de manera poco uniforme, dando lugar a acumulaciones de cristales finamente divididos.

Desde hace mucho tiempo se viene acudiendo a diversos métodos físicos, químicos o mecánicos: Limpieza por disolventes o detergentes, agentes limpiadores alcalinos, decapado ácido, flameado, cepillado manual o mecánico, chorreado, etc. La elección del método adecuado dependerá del estado de la superficie metálica que se va a acondicionar y del grado de limpieza requerido.

Una forma de preparar la superficie del acero para el pintado es exponerla a la interperie hasta que la cascarilla original se suelta parcialmente, acabando de desprenderla por raspado vigoroso con cepillo de alambre. Problemas inherentes a este método son las dificultades de garantizar de manera permanente un elevado estándar de trabajo y de controlar exactamente el tiempo óptimo de envejecimiento a la interperie para el total desprendimiento de la cascarilla. Otro método clásico, la limpieza a la llama, da buenos resultados sobre todo; después de que el acero ha estado expuesto cierto tiempo a la interperie. La calidad de la limpieza obtenida suele ser intermedia entre la del chorreado (o decapado) y del cepillado de una superficie

envejecida; deja la superficie seca lo que es importante en aras de conseguir como buena adherencia entre la pintura y el soporte metálico.

El chorreado y decapado son los procedimientos más efectivos y seguros para suprimir la cascarilla y herrumbre de la superficie metálica, realizándose mejor la operación antes de que el acero se haya corroído apreciablemente.

La calidad del chorreado es parte integral de toda especificación de esquema de pintado. Sin embargo, como demostraron Bulier y Desgupta (42) y recientes investigadores en el Reino Unido, bajo ciertas circunstancias una limpieza por chorreado de segunda calidad puede dar buenos resultados como una de primera calidad. Realmente una concienzuda eliminación de la herrumbre y cascarilla (chorreado a metal "casi blanco" o, más perfecta todavía, a "metal blanco") resulta, a veces, innecesaria, impracticable y antieconómica.

En tanto tenga aceptación el método imperfecto de preparar el acero de las construcciones metálicas por medio de un cepillado la mejor garantía contra un fracaso anticipado del recubrimiento protector puede ser la utilización de pinturas de aceite de linaza (43). El cuadro cambia por completo con el decapado o chorreado de la superficie metálica (métodos cada vez, más corrientes), pues, entonces, las ventajas están del lado de las pinturas de vehículo sintético, que tienen, además, la virtud de secarse más rápidamente que el aceite de linaza, con lo que se minimizan los

problemas derivados de la vulnerabilidad de las películas blandas de pintura al ensuciamiento y contaminación y se consigue una más pronta aplicación del esquema completo.

La selección del sistema de protección por pintura tiene que hacerse en función del tipo de limpieza escogido, ya que el método de preparación superficial viene impuesto por la clase de pintura seleccionada. A una superficie chorreada hasta metal blanco se le puede aplicar un esquema vinílico, en el caso de una acepillada lo mejor será recurrir a un producto con alta capacidad de mojado (por ejemplo, una pintura de aceite de linaza). Las pinturas que tienen grupos hidroxilo en sus moléculas (por ejemplo, las basadas en aceite de linaza tratado) mojan las superficies que contienen restos de cascarilla y herrumbre, por lo que basta con ellas generalmente una limpieza manual. Los sistemas alcidicos y fenólicos son algo menos tolerantes en cuanto a preparación superficial, exigiendo a menudo un decapado o chorreado al menos de grado comercial. Más riguroso es todavía la preparación de las superficies vinílicas, que requieren habitualmente un chorreado de grado casi blanco. Las pinturas epoxi y orgánicas ricas en zinc suelen aplicarse al acero chorreado hasta el grado comercial, mientras que las inorgánicas ricas en zinc necesitan por lo común un chorreado hasta grado casi blanco o incluso blanco.

Otro factor de gran influencia en la protección de un sistema de pintura es la presencia de restos salinos (en especial, el

sulfato ferroso formado en una atmósfera contaminada por SO_2 y los cloruros depositados en una atmósfera marina), entre el óxido formado sobre un acero abandonado a la acción de una atmósfera contaminada. Estas sustancias aceleran la formación de nueva herrumbre (44). El progreso de esta reacción en la intercara metal/pintura es extraordinariamente nocivo para la estabilidad del recubrimiento ya que el óxido actúa a modo de cuña al ser su volumen cuatro veces mayor que el hierro de partida.

Aun cuando existan pinturas que permiten algún grado de contaminación superficial, la mayoría de las pinturas modernas son muy exigentes, hasta tal punto que parecen a veces como si su tolerancia estuviera en el límite de la capacidad de limpieza por chorro (45).

La limpieza por chorreado con abrasivo implica controlar múltiples variables. Para una buena optimización del proceso se requiere una adecuada elección del abrasivo empleado en su múltiple vertiente de tipo, forma y tamaño (46). A continuación se presentan las principales condiciones:

a) La granalla esférica es el abrasivo ideal para eliminar la cascarilla de laminación, no así para la eliminación del óxido. En cambio, la granalla angular es excelente para ambos.

b) El perfil de rugosidad obtenido con ambos abrasivos (granalla angular y esférica) es similar.

c) La dureza del abrasivo es un factor importante al que no se le suele prestar mucha atención. Una dureza excesiva desgasta

rápidamente los equipos y a menor dureza la profundidad disminuye.

d) Para eliminar gruesas capas de calamina se requieren mayores tamaños de partícula de abrasivo pero a su vez disminuye la velocidad de limpieza por hacerlo el número de partículas que impactan por unidad de superficie.

Los abrasivos minerales (arena, escoria, cáscara de nuez, etc.) tienen gran aplicación reservándose su utilización para aquellas situaciones en que no es posible o no resulta práctico el empleo de abrasivos metálicos (granalla de acero), para la limpieza de contaminantes superficiales, restos de pintura, áreas donde no se pueda recuperar el abrasivo, etc.

EQUIPO DE MEDICION

Las mediciones de potenciales y velocidades de corrosión se realizaron en un potencióstato/galvanostato modelo EG_G PARC (Princeton Applied Research), equipado con compensación de caída óhmica. Todas las mediciones se registraron contra el electrodo de calomelanos saturado y se reportaron así mismo en el presente trabajo. Se procuró que la posición del electrodo de referencia (e.c.s.) con respecto a la probeta fuera la misma en todos los ensayos.

El montaje del equipo se muestra en la fig. 14. Las lecturas de potenciales de corrosión se realizaron directamente en el potencióstato, y el registro del Δi correspondiente al método de resistencia de polarización empleado para determinar la velocidad de corrosión instantánea del sistema acero/recubrimiento, se realizó en un graficador de marca PM8251 Single-penn recorder "Philips", del tipo x-t, a los 30 seg. posteriores a la aplicación del ΔE .

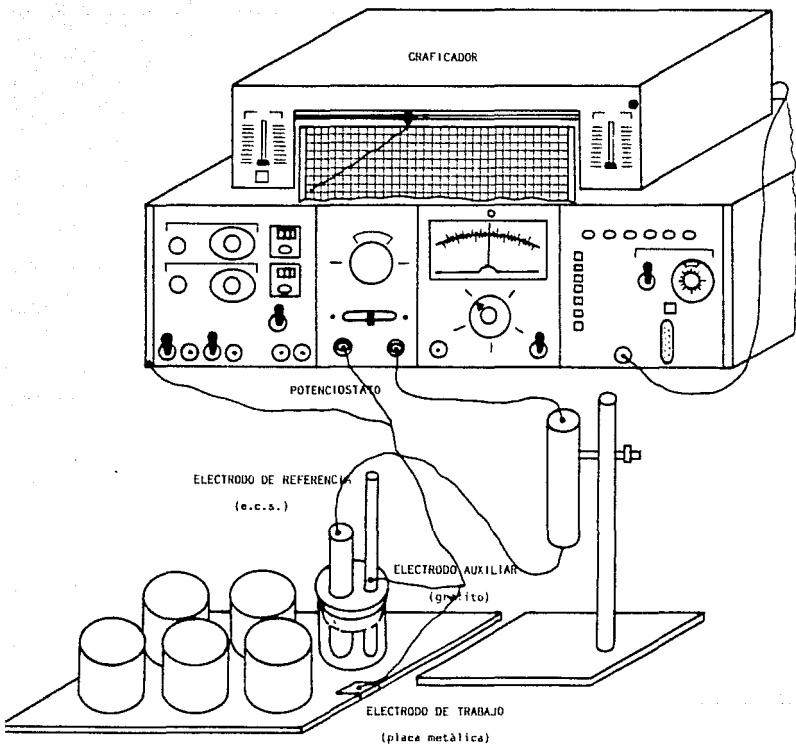


FIG. 14

CAPITULO IV
RESULTADOS EXPERIMENTALES
Y DISCUSION

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

MEDIDAS ELECTROQUIMICAS.

Dado el origen electroquímico de los fenómenos de corrosión que se verifican en la intercara metal/pintura, las técnicas electroquímicas, por considerar la base del problema, ofrecen grandes posibilidades al investigador para la interpretación de la cinética de la disolución metálica debajo de la película de pintura, dando luz a los mecanismos y reacciones que se verifican sobre la superficie del metal. Las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre la superficie del acero dependerán en última instancia de las características intrínsecas de la película de pintura, en especial de aquellas con influencia en los fenómenos de absorción, transporte de materia y adherencia al sustrato metálico. La película de pintura, actuando como membrana, será asiento del fenómeno de absorción y las fuerzas de difusión tenderán a crear un estado de equilibrio termodinámico entre el medio ambiente y el recubrimiento de pintura.

En los últimos años, estas técnicas han sido aplicadas sobre todo con el ánimo de evaluar y predecir el comportamiento de películas de pintura en medios diversos.

Las medidas electroquímicas se realizan en 6 zonas distintas de la superficie pintada, encontrándose por lo general una cierta dispersión en los resultados experimentales. No es nuevo este presenta el sistema metal/pintura.

POTENCIAL DE CORROSION

Con relación a las medidas de potencial en metales pintados hay que hacer las siguientes observaciones:

a) la medida del potencial puede realizarse cuando el recubrimiento de pintura está impregnado por el electrolito. Es por esta razón por la que en los instantes iniciales del ensayo electroquímico (primeros minutos e incluso horas), en ocasiones no es posible obtener una lectura estable del potencial electroquímico. Dependiendo de la mayor o menor permeabilidad del recubrimiento al oxígeno, agua e iones del medio, así se tardará más o menos tiempo en conseguir esta lectura del potencial.

b) Las medidas de potencial pueden estar afectadas por la posible caída óhmica que provoque el recubrimiento de pintura. A tal fin, es importante que la resistencia interna del equipo de medida (R_a) sea muy superior a la suma de las resistencias debidas al electrolito (R_e) donde se realizan las medidas y resistencia iónica (R_i) del recubrimiento impregnado por el electrolito. Cuando estas resistencias sean de un orden de magnitud cercano a R_a , las medidas de potencial pueden venir afectadas por un error considerable. Para evitar este problema, en la obtención de este tipo de medidas se ha utilizado un milivoltímetro de gran resistencia interna (2×10^{10} ohms) realizándose además las mediciones a intensidad cero, con lo que se anula cualquier contribución en la medida de potencial debida a la resistencia iónica del recubrimiento de pintura.

La variación con el tiempo del potencial de corrosión de un metal que se está corroyendo se relaciona frecuentemente con su comportamiento frente a la corrosión, en el sentido de que movimientos del potencial hacia el lado negativo pueden indicar la remoción de películas superficiales y desarrollo de corrosión activa, mientras que cambios de potencial hacia valores más nobles indican la formación de películas protectoras y por tanto el cese de la corrosión. No obstante, es interesante apuntar que la evolución del potencial con el tiempo hacia valores positivos no siempre significa necesariamente una disminución en la velocidad de corrosión.

A pesar de estas limitaciones se ha intentado relacionar la evolución de las curvas potencial/tiempo con el comportamiento en la práctica de un recubrimiento de pintura. De una manera muy general, al estudiar la variación del potencial en el acero pintado, se pueden diferenciar tres fases fig. 15 .

En la fase I la variación del potencial se debe principalmente a la variación de la resistencia iónica de la película de pintura. Esta variación de la resistencia iónica está relacionada con la penetración del electrólito en los poros y red capilar del recubrimiento, lo que lleva consigo una modificación de las propiedades del recubrimiento (hinchamiento, absorción de agua, intercambio iónico sustitución de los iones H^+ de los grupos carboxílicos del polímero por los iones Na^+ del electrólito, etc.). Durante esta primera fase el recubrimiento no debe

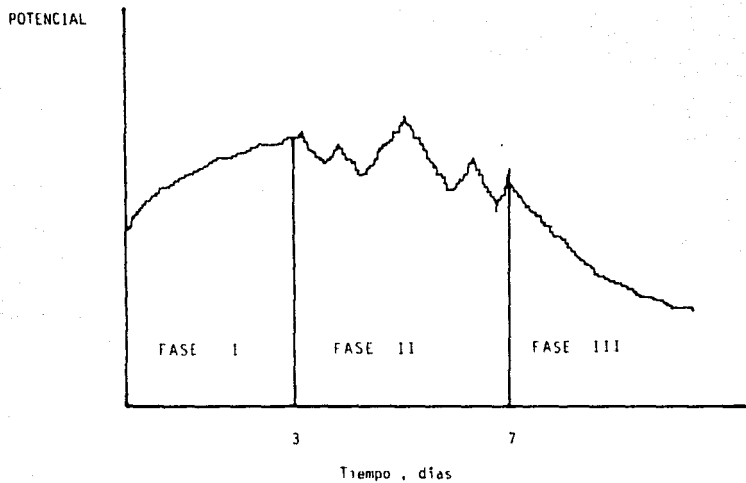
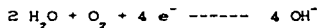


Figura 15. Representación esquemática de la variación del potencial con el tiempo.

perforarse, por lo que no se aprecia, al menos a escala macroscópica, la aparición de puntos de herrumbre en la superficie de la pintura. En los primeros instantes de esta fase (al inicio del ensayo) se puede observar en algunas pinturas una rápida disminución del potencial con el tiempo hacia potenciales más activos fig. 16 desde -400 mV a -550 mV, para trascurrido un cierto tiempo (2-3 días), invertirse el sentido de esta variación evolucionando el potencial hacia valores más nobles. Quizás, estas variaciones iniciales del potencial puedan deberse a la disolución o rotura de la capa de óxido natural que inicialmente existe en la intercara metal/pintura por su reacción con el oxígeno y humedad permeados a través del recubrimiento. Posteriormente, los iones OH^- liberados en la superficie del metal como consecuencia de la reacción catódica del proceso de corrosión



provocan un aumento del pH en estas zonas, lo que conduce a la pasivación del hierro por formación de una película invisible de magnetita Fe_3O_4 .

En la fase II, inestable, ocurren fluctuaciones del potencial fig. 15 y 16 que pueden asimilarse a una secuencia de formación y rotura de películas de herrumbre que ejercen un cierto efecto protector de la superficie metálica. Visual ya puede apreciarse la aparición de puntos de herrumbre en la superficie de la pintura.

En la fase III ocurre ya de un modo claro e irreversible una disminución paulatina del potencial de corrosión, aproximándose al

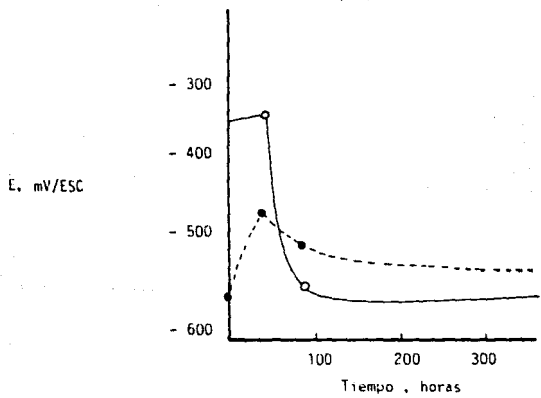
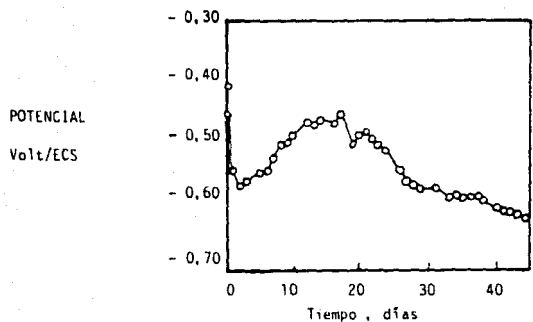


Figura 16. Curvas típicas de variación del potencial con el tiempo en metales pintados.

potencial de disolución del hierro (-600 mV/ecs). Se observa visualmente un deterioro progresivo del recubrimiento de pintura (eclosión o perforación de ampollas, puntos de herrumbre, etc.).

Por lo general, cuando el recubrimiento se encuentra en relativo buen estado, las medidas de potencial presentan valores más nobles (menos negativos), en tanto que cuando el recubrimiento se presenta muy deteriorado el potencial de corrosión se sitúa próximo a -500 ó -600 mV (ecs).

Aun cuando el comportamiento general de todas las probetas ensayadas encaja en la descripción anterior, no ha sido extraño el encontrar potenciales excesivamente negativos en situaciones en que el recubrimiento presenta un estado excelente. Lo contrario también sucede, pero en casos más aislados. Se puede decir por tanto, que las medidas de potencial en el caso del sistema metal/pintura no son suficiente garantía, por sí mismas, para un seguimiento del deterioro del recubrimiento y corrosión del sustrato metálico.

RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN

El significado del término resistencia de polarización está relacionado con la respuesta del electrodo, que se está corroyendo, durante la aplicación de una pequeña perturbación en el potencial, o lo que es lo mismo con el retraso en las reacciones electroquímicas que se verifican en la intercara metal/electrolito.

La ventaja principal de esta técnica reside en que las medidas son casi instantáneas, lo que permite en el laboratorio un

cálculo rápido de la velocidad instantánea de corrosión, en el caso de que el valor obtenido para la resistencia de polarización se debiera únicamente a la resistencia de transferencia de carga para el proceso electroquímico de corrosión.

No está exento de limitaciones este método. Conocida es la dificultad de aplicarlo en medios de elevada resistividad, en los que se necesita acudir a una compensación de la caída óhmica para no falsear los resultados.

Aunque la medida de la resistencia de polarización se utiliza con mucha frecuencia para el estudio de la corrosión de metales desnudos, es escasa la información bibliográfica que se dispone sobre su aplicación al caso de metales protegidos por un recubrimiento de pintura. El principal inconveniente de la aplicación de esta técnica al estudio de la corrosión del metal pintado reside en la dificultad de interpretación de los resultados obtenidos, entre otras causas debido a la alta resistencia que ofrece al paso de la corriente la película de pintura.

En efecto, cualquier resistencia en el medio adyacente al electrodo de trabajo, como es el caso de la película de pintura, introducirá una caída óhmica de potencial que será añadida al verdadero potencial de la superficie metálica.

De una manera muy general, en la gráfica de la figura 17 se presentan los resultados obtenidos. Se obtienen gráficas tipo I para bajos espesores de película, 40 - 60 μm y gráficas tipo II con recubrimientos de espesores más elevados, 80 - 150 μm . El

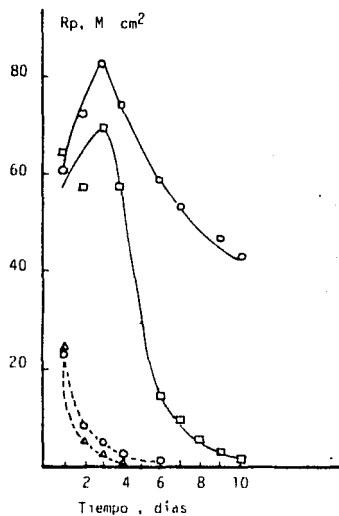


Figura 17. Curvas tipo de variación de R_p con el tiempo de ensayo.

incremento de R_p durante los primeros días del ensayo que se obtiene en las gráficas tipo II se puede atribuir a modificaciones químicas en el seno del recubrimiento (fenómenos de intercambio iónico, hinchamiento de película por la absorción de moléculas de agua u otros cambios cualesquiera de las características intrínsecas de la película protectora). Por otro lado, el rápido decaimiento de R_p se relaciona con la aparición de puntos de herrumbre, visibles a escala macroscópica, en la superficie del recubrimiento.

Con relación a las medidas de R_p en acero pintado conviene hacer las siguientes puntualizaciones:

a) las medidas de R_p , igual que sucedía con las medidas del potencial de corrosión, se pueden realizar cuando el recubrimiento de pintura está impregnado por el electrólito. Es por esta razón por la que frecuentemente, en los primeros momentos del ensayo electroquímico, no es posible obtener una medida estable del valor de la R_p .

b) Dependiendo de las posibilidades del equipo instrumental utilizado para realizar estas medidas y más concretamente de su sensibilidad en cuanto a las medidas de la intensidad de la corriente de paso, puede darse el caso, y en el nuestro así ha sucedido con determinadas probetas, de no poder obtener el valor de R_p debido a la baja intensidad de la señal, no detectable con el galvanómetro que lleva incorporado el equipo.

c) Las medidas de resistencia de polarización así obtenidas.

no permiten separar la caída óhmica debida a la película de pintura. Por ello lo que se mide es en realidad una suma de las resistencias debidas a la película de pintura, R_i (resistencia iónica del recubrimiento impregnado por el electrólito), y a la verdadera resistencia de polarización del proceso corrosivo que se desarrolla en la base de los poros del recubrimiento, R_t (resistencia de transferencia de carga).

En las figuras 18 - 23 se presentan para los diferentes esquemas de pintado utilizados, la variación de la R_p con el tiempo, durante los primeros 10 días de experimentación. Puede comprobarse que de una manera casi general, el comportamiento es similar al presentado en la fig. 17.

FIG. 18 CURVAS TIPO DE VARIACION DE RP VS EL TIEMPO DE ENSAYO

RECUBRIMIENTO HP-4B/RA-22

○ 50^μ 540

△ 50^μ 770

- 50^μ 135

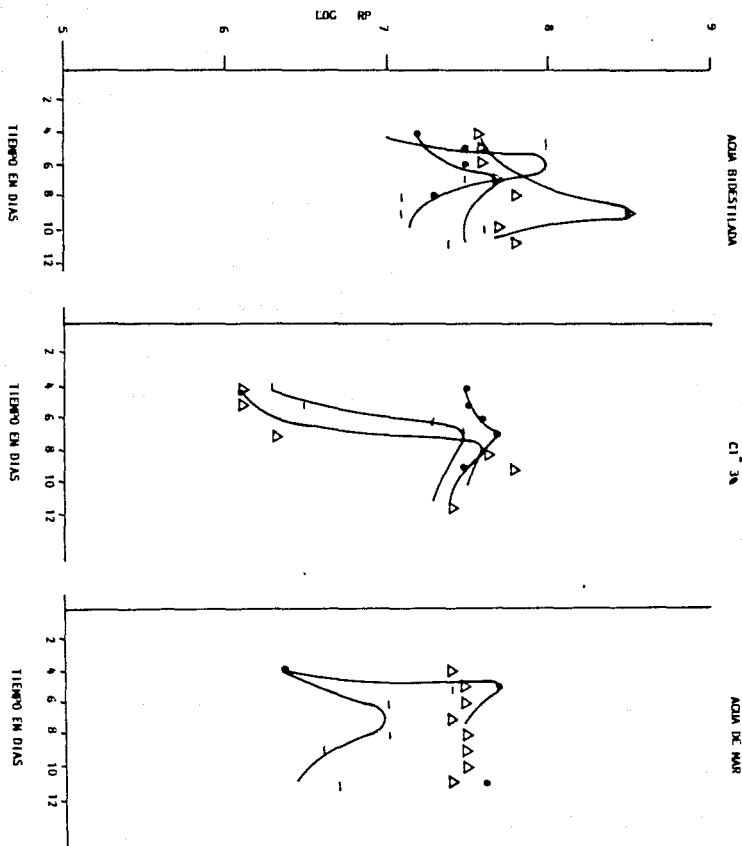


FIG. 19 CURVAS TIPO DE VARIACION RP VS EL TIEMPO DE ENSAYO
RECRUBRIMIENTO RP-4B/RA-22

- + S/C
- o Cl⁻ 500
- △ Cl⁻ 100
- Cl⁻ 20

LOG RP

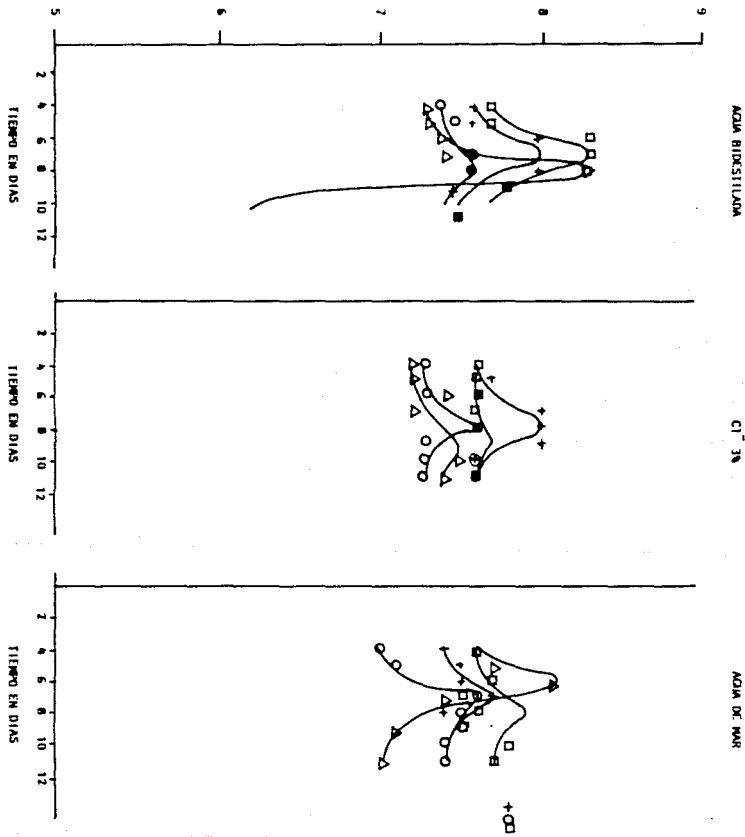


FIG. 20 CURVAS TIPO DE VARIACION DE R_p VS EL TIEMPO DE ENSAYO
RECUBRIMIENTO RP-3/RA-21

+ S/C
 O Cl^- 500
 Δ Cl^- 100
 \square Cl^- 20
 LDC R_p

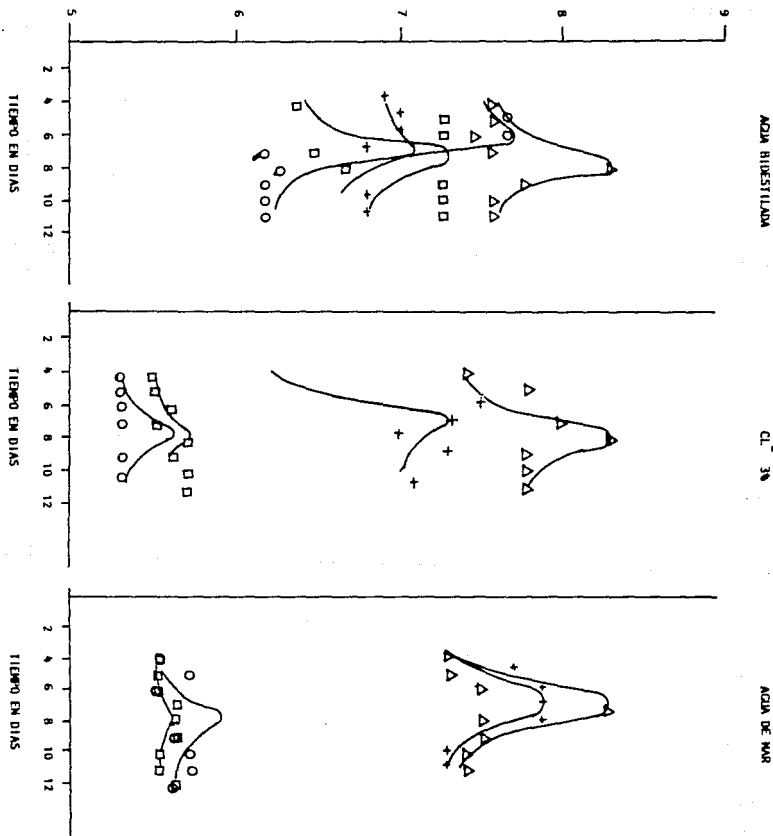


FIG. 21 CURVAS TIPO DE VARIACION DE RP VS EL TIEMPO DE ENSAYO
 RECURRIMIENTO RP-3/RA-21

- 50^h 540
- △ 50^h 270
- 50^h 135

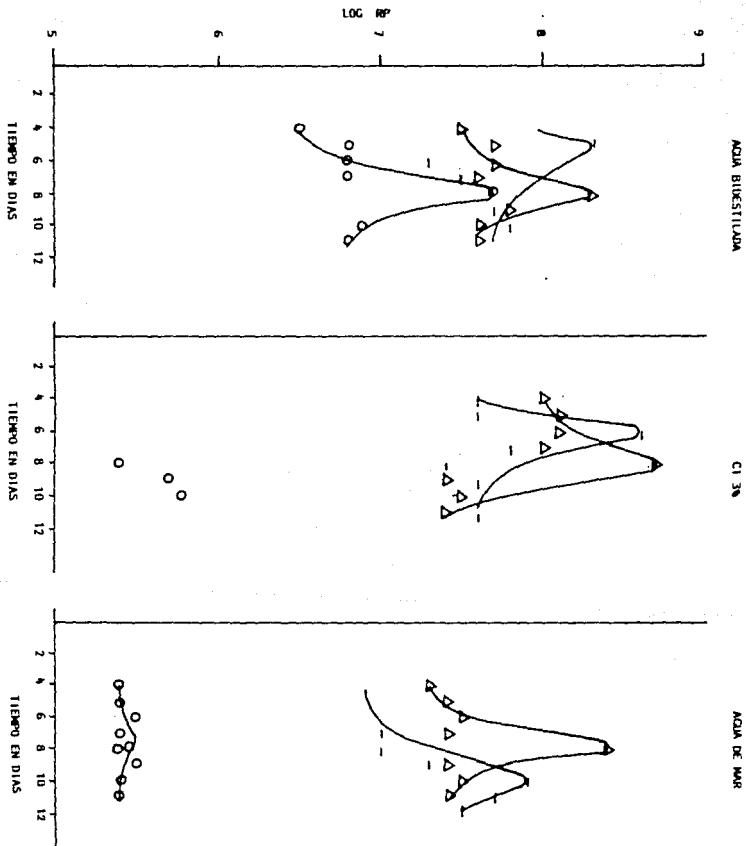


FIG. 22 CURVAS TIPO DE VARIACION DE RP VS EL TIEMPO DE ENSAYO
 RECUBRIMIENTO RP-4B/RA-26

- + S/C
- o C1⁻ 500
- △ C1⁻ 100
- C1⁻ 20

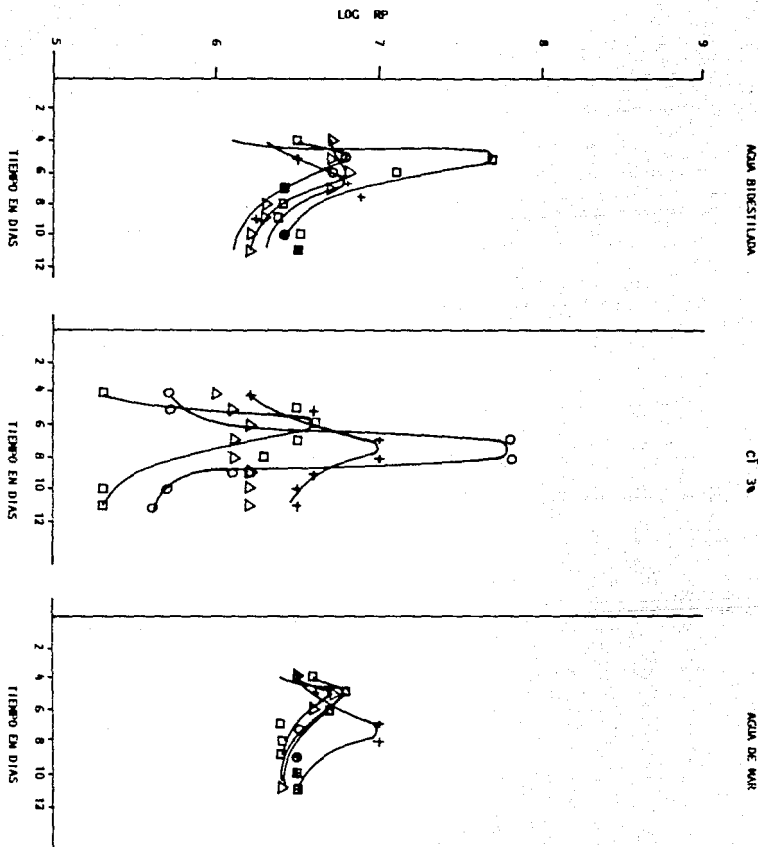
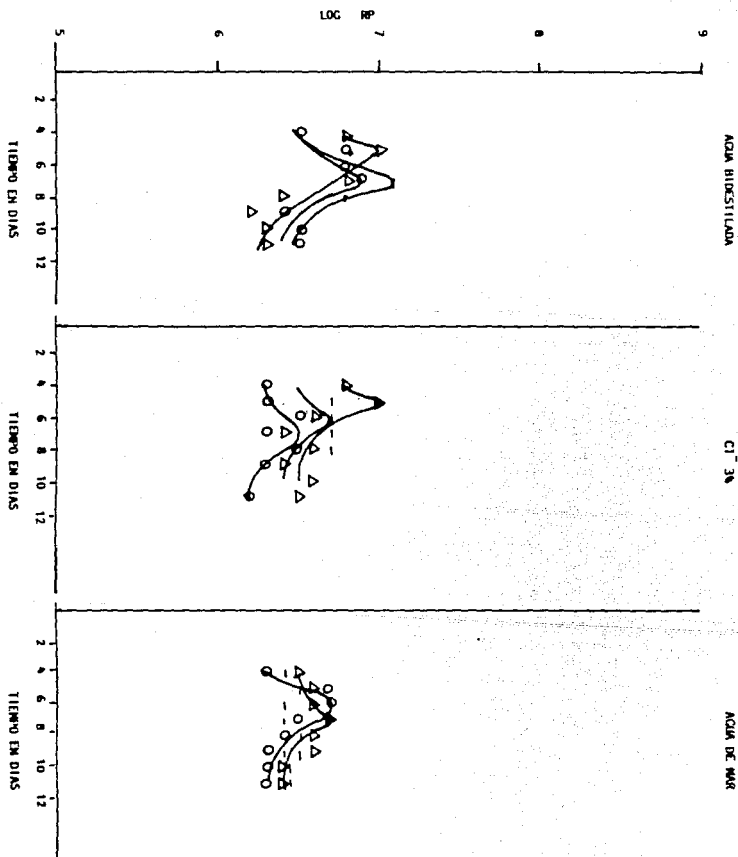


FIG. 23 CURVAS TIPO DE VARIACION DE R_p VS EL TIEMPO DE ENSAYO
 RECURRIMIENTO R_p -4B/RA-26

- 50° 540
- △ 50° 270
- 50° 135



SIGNIFICADO FISICO DE LOS VALORES ELECTROQUIMICOS

Tomando como circuito eléctrico equivalente de un metal pintado el de la fig. 24.

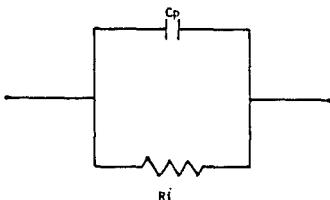


Fig. 24

donde C_p sería la capacitancia de la película de pinturas y R_i la resistencia iónica, las propiedades anticorrosivas de las pinturas pueden estudiarse bajo condiciones de corriente directa ó continua, o sea a baja frecuencia, utilizando la técnica de la resistencia de polarización.

La frecuencia es lo suficientemente baja, 10^{-2} Hz, para asegurar que la impedancia del capacitor C_p formado por la pintura, es muy alta en relación a la resistencia iónica, R_i . Esto hace que no se tenga un elemento capacitivo en la curva de polarización.

A una frecuencia de 10^{-2} Hz pues, el sistema bajo estudio se comporta como una resistencia pura. La medida de la resistencia de polarización es una medida entonces de la resistencia iónica del recubrimiento.

Ya que la polarización será completamente absorbida por la

caída óhmica, la bien conocida ecuación $R_p = B/i_{corr}$ no puede aplicarse en este caso.

El modelo eléctrico anterior, de un capacitor y una resistencia en paralelo, es pues claramente inadecuado si se considera el significado físico de R_i y C_p .

El modelo no es adecuado para corrosión ya que la interfase metal-electrolito en la base de los poros no esta representado. Sin embargo, el fenómeno de corrosión tiene lugar en la interfase, como lo demuestra la aparición de puntos de óxido (herrumbre) durante el periodo de inmersión. Debe pensarse entonces en un nuevo modelo para el sistema metal-pintura capaz de describir mejor el fenómeno. El modelo que se presenta es el de la fig. 25.

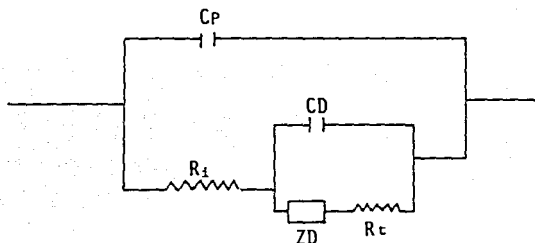


Fig. 25.

El significado físico de los elementos C_p y R_i ya ha sido descrito anteriormente. El modelo propuesto incluye además, la

tradicional representación electroquímica de la interfase metal-electrolito: la capacidad de la doble capa C_D en paralelo con la impedancia faradaica. Esto está representado en el modelo mediante la resistencia de transferencia de carga R_t y la impedancia de difusión, Z_d en serie.

La resistencia de transferencia R_t está ligada al proceso de activación de los procesos de oxidación y reducción responsables de la corrosión. Es la resistencia a la transferencia de carga a través de la interfase. Es el único parámetro electroquímico que está relacionado con la velocidad de corrosión del sustrato metálico.

La impedancia de difusión, Z_d , se ha introducido en el modelo para tomar en cuenta el transporte de materia dada su considerable influencia en la cinética electroquímica de los metales. Esta influencia parece decisiva en el caso que nos ocupa, en el cual el electrolito queda confinado dentro del recubrimiento orgánico.

De acuerdo al modelo propuesto, una medición con corriente directa, o una frecuencia lo suficientemente baja para que las impedancias de los capacitores C_p y C_D sea alta comparada con la de los otros elementos, da lugar a una resistencia total del circuito: $R_t + Z_d + R_t$. La resistencia medida en los esquemas de pintado es entonces equivalente a la suma $R_t + Z_d + R_t$, pero con $R_t \ll Z_d + R_t$. La interfase metal-pintura se incorpora entonces en el modelo sin alterar el significado físico de las mediciones.

Evidentemente, para obtener el espectro completo en el cual

puedan distinguirse todos los elementos constituyentes del modelo, debe obtenerse la impedancia a diferentes frecuencias (electrochemical impedance spectroscopy).

La medición de la impedancia de un electrodo sobre un amplio intervalo de frecuencia constituye una forma de examen analítico del comportamiento electroquímico. permite separar los diferentes procesos que actúan bajo condiciones de corriente directa en el sistema estacionario. En este caso, los diferentes procesos que participan en el proceso de corrosión, con sus contribuciones respectivas. En contraste el método de polarización lineal o resistencia de polarización y las mediciones efectuadas con corriente directa siempre proporcionan información sobre el proceso global.

En la fig. 26 se presenta un ejemplo del método de medida de R_p utilizado.

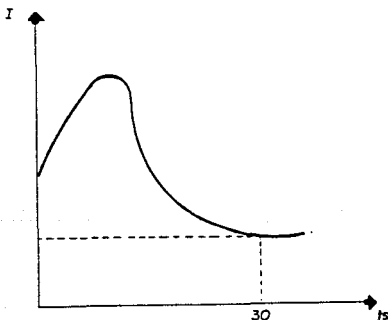


Fig. 26

Se aplica un pulso anódico de 10 mV a partir del potencial de corrosión y se registra la variación de la corriente con el tiempo, tomando como valor de la corriente el estacionario, lo cual tiene lugar aproximadamente después de unos 30 s. La intensidad de la corriente medida en condiciones de estado estacionario se ha utilizado para calcular la resistencia total, R_{bc} .

Los resultados obtenidos demuestran las dificultades en vistas a la interpretación de los datos obtenidos para los metales pintados, cuando se utiliza corriente directa o con la técnica de resistencia de polarización, ya que los valores medidos no tienen un significado químico preciso. Como se ha señalado el valor obtenido, R_{bc} , sería la suma de tres contribuciones: resistencia iónica, R_i , resistencia a la transferencia de carga, R_t y una fracción indeterminada de la resistencia de difusión, Z_d .

El valor de la resistencia, R_{bc} , obtenido bajo condiciones de medida de corriente directa sería pues, una vez alcanzado el estado estacionario, la suma de las resistencias asociadas con los procesos que determinan la corrosión de un metal pintado.

Pero como la contribución relativa de cada una de ellas permanece desconocida, un mismo valor de R_{bc} puede corresponder a situaciones diferentes. Las resistencias R_p y R_{bc} sólo tienen un significado preciso cuando predomina uno de los procesos; en el caso de un metal pintado, cuando la polarización sea completamente absorbida por la caída óhmica. Pero bajo estas condiciones, la utilización de polarizaciones bajas, 10 mV, necesaria

experimentalmente, no se justifica y en los términos de un laboratorio industrial, sería más ventajoso utilizar un equipo de medida para R_i .

Desafortunadamente, la relación entre la resistencia iónica y la capacidad protectora es sólo cualitativa.

La resistencia de transferencia de carga R_i es el único valor electroquímico que está relacionado con la velocidad de corrosión del sustrato metálico.

La medida de la velocidad de corrosión de un metal pintado es sin duda el mejor método para una determinación cuantitativa de la capacidad protectora de un recubrimiento. Para calcular esta velocidad es necesario separar la resistencia a la transferencia de carga, R_i , de los otros elementos presentes en un espectro de impedancia. Esta separación es posible si la resistencia total del recubrimiento es baja, en otras palabras, si el recubrimiento tiene un bajo nivel de efectividad. En la medida que el recubrimiento actúe esencialmente como un aislante, la velocidad de corrosión no es medible.

La dificultad envuelta en el aislamiento de la resistencia de transferencia de carga, limita pues grandemente a la utilización de los métodos electroquímicos para una determinación cuantitativa de la capacidad protectora de un recubrimiento. Hay que señalar que esta limitación no es inherente al método electroquímico, sino debida a la naturaleza del sistema electroquímico estudiado: un metal pintado.

En contraste con la medición de la Resistencia de Polarización y de la Resistencia óhmica, la obtención del espectro de impedancia sobre un amplio intervalo de frecuencias presenta la ventaja de separar los distintos procesos que intervienen en la corrosión de un metal pintado y por tanto, determinar el valor de la Resistencia de transferencia de carga que es el único parámetro electroquímico que se puede relacionar directamente con la velocidad de corrosión.

Resumiendo se puede decir que un metal pintado es el lugar en el cual suceden varios procesos eléctricos y electroquímicos, cuyas contribuciones relativas evolucionan con el tiempo. Las mediciones hechas bajo condiciones de corriente continua o directa reflejan la totalidad de estos procesos. Para obtener valores precisos y físicamente significativos es necesario separar las diferentes contribuciones envueltas en el comportamiento del sistema frente a la corriente directa, las mediciones de impedancia sobre un amplio intervalo de frecuencias, en cambio, lo hacen posible, ya que las resistencias asociadas a los diferentes procesos son del mismo orden de magnitud y que los tiempos de relajación no son demasiado próximos.

CAPITULO V
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Con los resultados experimentales obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

- 1.- La medida del potencial de corrosión no ofrece en este sistema, información útil a través de la cual se pueda fácilmente interpretar y conocer el alcance de la corrosión metálica debajo del recubrimiento.
- 2.- La medida de la resistencia lineal o de polarización R_p , al integrar en ella todas las resistencias del sistema, no permite deslindar la debida al proceso de carga electroquímica, el cual informa directamente acerca de la corrosión del sustrato metálico.
- 3.- Para el estudio del sistema acero-pintura parece necesario recurrir a la técnica electroquímica de impedancia, ya que permite la separación de las contribuciones de cada una de las resistencias presentes en el sistema.
- 4.- Las medidas de R_p y E_{corr} , sólo pueden realizarse cuando el recubrimiento de pintura está impregnado por el electrolito. Es por esta razón por la que frecuentemente, en los primeros momentos del ensayo electroquímico, no es posible obtener una medida estable del valor de R_p .

APENDICE

APENDICE

TIPOS DE RECUBRIMIENTOS PARA PROTECCION ANTICORROSIVA (47)

Existe una gran variedad de recubrimientos para protección metálica, en este trabajo se hará mención unicamente de aquellos que fueron utilizados para el desarrollo de la investigación.

Especificación : PEMEX RP - 3 - 80

Es un primario de zinc 100% inorgánico tipo poscurado; el curado o insolubilización de éste se efectúa por medio de una solución curadora ácida, aplicada posteriormente.

Es sumamente duro y resistente a la abrasión, a los ambientes salinos, marinos, húmedos con o sin salinidad y gases derivados del azufre, a los destilados tratados y a los aromáticos, con excepción de hidrocarburos clorados en presencia de humedad.

Se usará sobre superficies metálicas de hierro o acero limpiadas con chorro de abrasivo a metal blanco; se puede usar sólo sin acabado y como primario de un sistema, dependiendo de las condiciones ambientales. Si se emplea sólo no se recomienda para inmersión en soluciones acuosas sin complementario con protección catódica.

Para la aplicación de este primario requiere de lugares bien ventilados y por aspersion. No deberá usarse adelgazador y el equipo empleado deberá contar con agitación. Deberá aplicarse cuando en el ambiente se tenga hasta 80% de humedad relativa como máximo y al menos ésta se conserve durante las primeras 5 horas después de aplicado el recubrimiento.

Se pueden usar los siguientes acabados: epóxico catalizado, epóxico de altos sólidos, vinílico altos sólidos y vinil acrílico, RA-21, RA-26, RA-22 y RA-25, respectivamente. Estos dos últimos previa aplicación de enlace vinil epóxico modificado.

Este producto está formulado por tres componente envasados por separado.

Componente 1 Pigmento, polvo de zinc

Componente 2 Vehículo

Componente 3 Solución curadora, deberá ser proporcionada en envase de plástico.

El revestimiento consistirá de una mezcla de polvo fino de zinc y minio y un vehículo de silicato inorgánico envasado por separado. El polvo y líquido contenidos en sus envases en las cantidades adecuadas formarán al ser mezclados, el revestimiento listo para su uso. La solución ácida curadora, contendrá un colorante fugaz a la luz, que desaparecerá al cabo de 30 minutos de exposición a los rayos directos del sol y se deberá aplicar entre 2 y 4 horas después de aplicado el revestimiento. Se deberá aplicar una cantidad tal de solución curadora, que se tenga un rendimiento de 15 a 20 m^2/l . para garantizar el curado.

A las 24 horas de aplicada la solución curadora se deberá lavar perfectamente la superficie con agua dulce, limpiando con cepillo de raiz.

COMPOSICION	MIN	% PESO	MAX	METODO
Pigmento, polvo de zinc				
- Cantidad de pigmento	71.0		78.0	MP-17-80
- Polvo de zinc (99% de pureza como zinc).	86.5		87.0	MP-28-80
- Minio (Pb_3O_4). 97% de pureza.	13.0		13.5	MP-28-80
Vehículo				
- Silicato de sodio (densidad 1.26 - 1.28).	22.0		23.0	----
- Silicato de sodio, sobre vehículo.	27.0		----	MP-45-80
- Materia volátil, sobre vehículo.	---		73.0	MP-32-80
- Brea o derivados.	---		00.0	MP-34-80
Agua libre	---		16.0	MP-33-80
Compatibilidad	pasa		---	MP-15-80
Solución curadora				
- Acido fosfórico (comercial al 85%).	30.0		---	MP-47-80
Otros aditivos	---		70.0	---
Densidad: 0.91 a 1.1				

Especificación : PEMEX RP - 4 - 80 TIPO B

Se le denomina así a un primario de zinc 100% inorgánico tipo autocurante base solvente.

Esta especificación se refiere a un primario de zinc 100% inorgánico cuyas propiedades autocurantes están incluidas en sus componentes sin requerir de ninguna solución curadora. Está constituido por un pigmento de polvo fino de zinc y un vehículo de silicato orgánico parcialmente hidrolizado por separado.

Es sumamente duro y resistente a la abrasión, con excelente resistencia a la mayoría de los solventes, a los ambientes húmedos, salinos y marinos, con excepción de hidrocarburos clorados en presencia de humedad. Se considera que la vida de este recubrimiento es menor que la del poscurado, sin embargo, se recomienda para instalaciones expuestas a un alto porcentaje de humedad, a salpicaduras y brisa marina al aplicarse.

Seca rápidamente arriba de 0°C y entre 80 y 99% de humedad relativa. A temperaturas moderadas es insoluble en agua a los 20 minutos de aplicado.

Este primario deberá aplicarse sobre superficies metálicas de hierro o acero limpiadas previamente con chorro de abrasivo a metal blanco. Se usa como primario de un sistema, dependiendo de las condiciones ambientales. Si se emplea sólo no se recomienda para inmersión, en soluciones acuosas, sin complementarlo con protección catódica. Para evitar la gelación al momento de efectuar la mezcla, deberá evitarse que los componentes estén

expuestos al sol o a cualquier otra fuente de calor.

Para la aplicación de este primario se requiere de lugares bien ventilados y por aspersión. Durante la aplicación, la mezcla de polvo y vehículo deberá mantenerse en constante agitación. No se debe utilizar el vehículo del tipo A, al efectuar la mezcla. Deberá aplicarse a una sola mano un espesor de película seca de 0.0025" a 0.003". Este recubrimiento contiene materiales inflamables, por lo que deberá aplicarse lejos de flamas o chispas. Una vez curado el recubrimiento no requiere de lavado.

Deberá aplicarse cuando en el ambiente se tenga de 60 a 85% de humedad relativa y al menos ésta se conserve durante las primeras 6 horas después de aplicado el recubrimiento.

Se recomienda usar xileno como adelgazador para aplicación por aspersión cuando la temperatura ambiente sea inferior a 20°C; para temperaturas mayores a ésta se usará un adelgazador tipo cellosolve. En ambos casos podrá usarse una mezcla de 50% de cellosolve y 50% de alcohol etílico desnaturalizado, en volumen.

Se pueden usar los siguientes acabados: epóxico catalizado, epóxico de altos sólidos, vinílico de altos sólidos y vinil acrílico; RA-21, RA-26, RA-22 y RA-25, respectivamente, estos dos últimos previa aplicación de enlace vinil epóxico modificado RP-7. Antes de aplicar cualquier recubrimiento se requiere de un mínimo de 72 horas de curado del primario.

COMPOSICION (ENVASADOS POR SEPARADO)	%PESO		METODO
	MIN	MAX	
Cantidad de pigmento	68.0	70.0	MP-17-80
- Polvo de zinc (98% de pureza como zinc)	97.0	---	MP-29-80
- Otros	---	3.0	-----
Vehículo (silicato orgánico)	30.0	32.0	-----
- Silicato orgánico parcialmente hidrolizado, sobre v.	35.0	---	MP-45-80
- Material volátil, sobre v.	---	65.0	MP-32-80
- Brea o derivados	---	0.0	MP-34-80
Agua libre	---	---	MP-33-80
Compatibilidad	---	pasa	MP-15-80

Las pruebas químicas se efectuarán después de 48 horas de curado el recubrimiento. Al término de las pruebas y después de 2 horas de recuperación, el recubrimiento no debe mostrar ablandamiento, ampollamiento, agrietamiento o pérdida de adhesión.

Especificación : PEMEX RP - 7 - 80

Denominación: Primario vinil epóxico modificado.

Esta especificación se refiere a un primario a base de pigmentos inhibidores de plomo, inertes y un vehículo vinílico con modificación de un éster epóxico. Se refiere también a una capa de enlace de la misma composición química, excepto por el contenido pigmentos inhibidores de plomo, óxido de hierro, inertes y un vehículo vinílico con modificación de un éster epóxico. Se requiere también a una capa de enlace de la misma composición química, excepto por el contenido de los pigmentos inhibidores de plomo, para aplicación sobre primario inorgánico de zinc. Se proporciona en envase listo para usarse, tanto el primario como el enlace.

Tiene una excepcional adherencia, una gran compatibilidad con diversos recubrimientos, excelente capacidad para detener la corrosión bajo película; resiste al ambiente húmedo con o sin salinidad y gases derivados del azufre e inmersión en agua potable.

Se usará sobre superficies metálicas de hierro y acero, limpiadas con chorro de abrasivo con acabado tipo comercial. Sin los pigmentos inhibidores se usa como capa de liga o enlace sobre primarios inorgánicos de zinc, que se encuentren completamente curados.

Se deberá aplicar en lugares bien ventilados y por aspersión.

Adelgazador adecuado: mezcla de 60% d metil isobutil cetona y 40% de xileno en volumen.

Se usan acabados vinilicos preferentemente. Cuando se utilice como enlace o capa de liga sobre primarios de inorganico de zinc, se usan acabado vinilicos, vinil-acrilicos o antivegetativos, RA-22, RA-25, RE-31, respectivamente.

COMPOSICION	MIN	% PESO	MAX	METODO
Pigmento	20.0		23.0	MP-17-80
COMO PRIMARIO				
- Pigmentos inhibidores, sobre pigmento.	24.0		---	MP-28-80
- Oxido dae hierro, sobre pigmento.	34.0		---	MP-30-80
- Inherτες de silicato, sobre pigmento.	---		42.0	MP-45-80
COMO ENLACE				
- Rojo óxido de hierro o bióxido de titanio.	---		---	MP-24-80
- (dependiente del color), sobre pigmento.	49.5		---	MP-18-80
- Inherτες de silicato sobre pigmento.	---		50.5	MP-45-80
VEHICULO, COMO PRIMA				
RIO Y COMO ENLACE.	77.0		80.0	
- Resinas vinilicas, sobre vehiculo.	16.0		---	MP-40-80

COMPOSICION	MIN	MAX	METODO
- Resinas epóxicas con equivalente epóxico 185-200, sobre vehiculo.	3.0	---	MP-41-80
- Materia volátil, sobre vehiculo.	---	80.5	MP-32-80
- Brea o derivados	---	0.0	MP-34-80
Agua libre	---	0.5	MP-33-80
Compatibilidad	pasa	---	MP-15-80

Las pruebas químicas se efectuarán después de 72 horas de aplicado el recubrimiento.

Especificación : PEMEX RA - 21 - 80

Denominación: Acabado epóxico catalizado

Es un recubrimiento de acabado a base de resinas epóxicas, pigmentos colorantes e inertes (componente epóxico), que endurece por adición de un reactivo químico de resinas poliamídicas (componente poliamídico), envasado, en proporción de 2 a 1 en volumen.

Proporciona un acabado brillante, duro y con una resistencia excelente a las condiciones de exposición en ambientes marino, salino, húmedo con o sin salinidad y gases derivados de azufre.

Este producto se usará sobre los siguientes primarios: RP-3, RP-4 y RP-5, inorgánico de zinc poscurado, autocurante y epóxico catalizado, respectivamente.

Se aplicará en lugares bien ventilados y por aspersión. Debe aplicarse entre una y ocho horas después de efectuada la mezcla. Deberá dejarse un tiempo mínimo de 4 horas y máximo de 24 horas entre la aplicación de la primera y la segunda mano. Adelgazador recomendable: mezcla de 80% de metil isobutil cetona y 20% de xileno, en volumen.

COMPOSICION	MIN	% PESO	MAX	METODO
Cantidad de pigmento e inerte según color (ver tabla).				MP-17-80
- Componente epóxico (ver tabla)	---		----	
- Componente poliamídico	---		0.0	
Vehículo				
- Componente epóxico	72.3		85.8	
- Resina, con equivalente epóxico 500 (ver Tabla).	---		---	MP-41-80
Solvente		VER TABLA		MP-32-80
- Componente poliamídico	0.10		---	
- Resina poliamídica	30.0		34.0	MP-42-80
Solventes	66.0		70.0	MP-32-80
- Brea o derivados	---		0.0	MP-34-80
Agua libre	---		0.5	MP-33-80
Compatibilidad	pasa		---	MP-15-80.

NOTA: 1) Los pigmentos no deberán tener derivados de plomo.

2) Los colores pastel y blanco deberán tener como base un pigmento de bióxido de titanio.

3) No deberá solicitarse en color aluminio.

TABLA

			%	%	%	%
Negro	001	Pigmento	1.5	12.7	40.0	45.8
Blanco	002	Bióxido de titanio	19.6	8.1	36.0	36.3
Rojo	102	Pigmento rojo	5.4	12.5	37.5	44.6
		violeta y naranja				
		Dinitro-Anilina				
Amarillo	204	Pigmentos: HANSA ó				
		cromatos ácidos				
		resistentes.	10.1	16.4	36.0	37.5
Crema	206	Bióxido de titanio				
		y entonadores.	12.8	9.6	36.0	41.6
Verde	302	Bióxido de titanio				
		y entonadores.	12.8	9.2	37.6	40.4
Azul	402	Bióxido de titanio				
		y entonadores.	5.0	11.4	38.8	44.8
Café	500	Pigmento	19.9	0.0	37.7	42.4
Ocre	502	Pigmento	19.9	0.0	37.7	42.4
Gris	504	Bióxido de titanio				
		y entonadores.	9.6	11.9	38.0	40.5
Gris	506	Bióxido de titanio				
		y entonadores.	10.5	11.7	37.4	40.4

Estos porcentajes son aproximados.

Las pruebas químicas se efectuarán después de 7 días de aplicado el recubrimiento.

Especificación : PEMEX RA - 22 - 80

"Acabado Vinílico de Altos sólidos"

Esta especificación se refiere a un recubrimiento de altos sólidos a base de resinas vinílicas, plastificantes, pigmentos colorantes, inertes y solventes.

Forma una película mate, dura, de alta resistencia mecánica y con una excelente resistencia a las condiciones de exposición en ambientes salinos, húmedo con o sin salinidad y gases derivados del azufre, ambiente marino y exposición al agua potable.

Este producto se usará sobre los siguientes primarios: RP-3, RP-4 "A o B" Y RP-7, inorgánico de zinc poscurado, autocurante y vinil epóxico modificado como primario y como enlace respectivamente.

Aplicación: En lugares bien ventilados y por aspersión.
Adelgazador recomendado: una mezcla de 60% de metil isobutil cetona y 40% de xileno en volumen.

COMPOSICION	% PESO		METODO
	MIN	MAX	
Cantidad de pigmento según color	19.7	25.5	MP-17-80
Vehículo según color	74.3	86.3	-----
Resina vinílica y plastificante, sobre vehículo.	30.0	---	MP-40-80
Solventes, sobre vehículo	---	70.0	MP-32-80
Brea o derivados, sobre vehículo	---	0.0	MP-34-80
Agua libre	---	0.5	MP-33-80
Compatibilidad	pasa	---	MP-15-80

NOTA: 1) Los pigmentos no deberán tener derivados de plomo.

2) Los colores pastel y blanco deberán tener como base un pigmento de bióxido de titanio.

3) No deberá solicitarse en color aluminio.

Especificación : PEMEX RA - 26 - 80

"Acabado Epóxico Catalizado de Altos Sólidos"

Es un recubrimiento de acabado de altos sólidos a base de resinas epóxicas, solventes y pigmentos (componente epóxico), que endurece por adición de un reactivo químico de resinas poliamídicas, solventes y pigmentos reforzantes (componente poliamídico), envasados por separado, en proporción de 2 a 1 en volumen.

Proporciona un acabado duro y con una resistencia excelente a las condiciones de exposición en ambientes salino, húmedo con o sin salinidad y gases derivados del azufre y marino, a la inmersión continua en destilados sin tratar, agua potable e interior de tanques de carga de embarcaciones.

Este producto se usará sobre los primarios RP-3, RP-4 "A o B" Y RP-6.

Se aplicará en lugares bien ventilados y por aspersión. Deberá aplicarse entre una y ocho horas después de efectuada la mezcla.

La superficie recubierta deberá usarse transcurridos siete días después de la aplicación. Adelgazador recomendado: mezcla de 80% de metil isobutil cetona y 20% de xileno en volumen.

COMPOSICION	MIN	WEIGHT	MAX	METODO
Cantidad de pigmento				
- Pigmento en componente epoxico	---		42.0	MP-17-80
- Pigmento componente poliamidico	---		38.0	MP-17-80
- Vehiculo componente epoxico	58.0		---	-----
- Resina epoxica, sobre vehiculo (el equivalente epoxico debera estar entre 450 y 525).	49.0		---	MP-41-80
- Volatiles	---		51.0	MP-32-80
- Vehiculo componente poliamidico	62.0		---	-----
- Resina poliamidica (sobre vehiculo).	51.0		---	MP-42-80
(el valor amínico de la resina poliamidica titulada con HCl debera estar entre 210 y 290)				
Volatil sobre vehiculo	---		49.0	MP-32-80
Brea o derivados	---		0.0	MP-34-80
Agua libre	---		0.5	MP-33-80
Compatibilidad	pasa		---	MP-15-80

Las pruebas químicas se efectuarán después de 7 días de aplicado el recubrimiento.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Walter, G. W., "A. Critical Review of D.C. Electrochemical for Painted Metals", Corrosion Science, Vol. 26, No.1, July 1986, pp 39-47.
- 2.- Fellu, S., "Principios de Corrosión y protección de metales". Partes I, II y III, Corrosión y protección, 1 (No.2, 3 y 4), 1970.
- 3.- Wormwell F. and Brasher D. M., "J. Iron Steel Inst. 162, No.129, 1949.
- 4.- Wolstenholme, J., Corrosion Science; 13, 1521, 1973.
- 5.- Fernandez, R.-Prini y Kapusta, S., J. Oil Col. Chem. Assoc., 62 (1979), 93.
- 6.- Clay, H. F., J. Oil Col. Chem. Assoc., 48 (1965), 356; 52 (1969), 158.
- 7.- Maitland, C. C. y Mayne, J. E. O., Official Digest; 34, 972 (1962).
- 8.- Bacon, R. C. y Smith, J. J., Ind. Eng. Chem.; 40, 161, (1948).
- 9.- Ritter, J. J. and Kruger, J., "Corrosion Control by Organic Coatings", H. Leidheiser jr. Natl. Assoc. Corrosion Engrs; Houston Texas. 1981.
- 10.-Mayne, J. O. and Mills, D. J., J.O.C.C.A. 65, 138 (1982).
- 11.-Von Fraunhofer, J.A. and Boxall, J., Porcullis Press, U. K. (1976).
- 12.-Skold, R. V.; Larson, T. E., "Measurement of the Instantaneous Corrosion Rate by Means of Polarization Data", Corrosion, 13,

139t (1957-Feb.).

- 13.-Stern, M. "A Method for Determining Corrosion Rates from Linear Polarization Data". Journal Electrochemical Society, 440t (1957), Vol. 14.
- 14.-Stern, M.; Geary, A. L., "Electrochemical Polarization", I. - A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curve, Journal Electrochemical Society, 104, 86(1957).
- 15.-Bockris, J. O'M., "Modern Aspects of Electrochemistry", Academic Press Inc., New York, 1954.
- 16.-González, J. A.; Andrade, C.; Molina, A.; Escudero, M. L., "Dificultades en la Medida Electroquímica de Velocidades de Corrosión muy Pequeñas. Caso de las Armaduras de Hormigón", Rev. Metal., 20(4), Madrid 1984.
- 17.- Randles, J. E. B.; Discuss. Faraday Soc., 1, 11, 1947.
- 18.-Callow, L. M; Richardson, J. A.; Dawson, J. L.; British Corrosion Jnal., (1976), 11(3), 132.
- 19.-John, D. G.; Searson, P.C., y Dawson, J. L. : Br. Corros. J. (1981), 16(2), 102.
- 20.-Feliú, S.; Bastidas, J. M., y Morcillo, M. : Quim. Ind. (1982), 28 (9), 635.
- 21.-Jones, D. A. y Greene, N. D. : Corrosion NACE (1966), 22, 198.
- 22.-Suzuki, M.; Kanno, K., y Sato, Y.: Werk. U. Korr. (1980), 31, 354.
- 23.-Trabajos citados por Y. Sato: Prog. Org. Coat., 9 (1981), 85.
- 24.-Galvele, J. R., "Corrosión", monografía No. 21, Secretaría

General de la O.E.A. Prog. de Desarrollo Científico y Tecnológico, E.E.U.U., 1979.

- 25.-Costa, José M. "Fundamentos de Electrodo. Cinética Electroquímica y sus aplicaciones". Ed. Alhambra; Madrid, 1980.
- 26.-Fontana, M. G.; Greene, N. D., "Corrosion Engineering". Ed. Mc. Graw-Hill; Book Co; N. Y. 1976.
- 27.-Stern, M. "Fundamentals of Electrode Processes in Corrosion", November 1957, pp 775 t.
- 28.-Avila, Javier; Genesca, Joan, "Cinética y Termodinámica de un Proceso de Corrosión". Apuntes del curso de Corrosión C.F.E., LAPEM, Irapuato 1988.
- 29.-González, J. A.; Curso de corrosión en concreto. Facultad de Química. Departamento de Metalurgia; UNAM. 1988.
- 30.-Sheir, L. L. "Corrosion", v. I y II. 2nd. ed., Newnes-Butterworths, London 1978.
- 31.-Técnicas y operaciones industriales. Industria Mexicana.
- 32.-Morcillo, M. "Corrosion". Protección Anticorrosiva Mediante Pinturas; Vol. 27; No. 1, 2 y 6; Junio 1981; Madrid, España.
- 33.-Leicheiser, A. R. H., "Corrosion of Painted Metals". Corrosion; Vol. 38; No. 7; July 1982.
- 34.-Staeble, R. W.; Brown, E. F.; Kruger, J., "Localized Corrosion". Corrosion Engrs. Houston Texas. pp. 117 (1974).
- 35.-González, O. D., Josephic, P. H., Oriani, R. A., "The Under Cutting of Organic Lacquer on Steel. Journal of the Electrochemical Society; Vol. 121; 1974.

- 36.-Ritter, J. J., Kruger, J.; Leidheiser, H., "Corrosion Control by Organic Coatings". Assoc. Corrosion Engrs; Houston Texas. 1981.
- 37.-Evans, U. R., Taylor, C. A.; Metal-Pigmented Paints for the Protection of steel. Trans. Inst. Met. Finishig. Vol. 39. 188. 1962.
- 38.-Mayne, J. E. O. : Appl. Chem. 9 (1959), 673.
- 39.-Evans, U. R.: Nature, 206 (1965), 980.
- 40.-Ross, T. K., Callaghan, B. G.: Corrosion Science, 6 (1966), 337.
- 41.- Bulet, T. B., Dasgupta, D.: JOCCA, 52 (1969), 1099.
- 42.-Fancutt, F. y otros: "Protección por pinturas de estructuras metálicas". Edit. Blume (1971). Madrid.
- 43.-McKelvie, A. N.: JOCCA, 60 (1976), 227.
- 44.-Dunkley, F. G.: JOCCA, 59 (1976), 39.
- 45.-Hitzrot, H. W.: Liberty Bell Corrosion. Course. Philadelphia (1977). Estados Unidos.
- 46.-Norma de Pemex 4-132-01.