

12  
29<sup>c</sup>



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DEL PROCESO DE DEGRADACION DEL  
ACERO PINTADO CON UN PRIMARIO MEDIANTE LA  
TECNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

**JOSE MOJICA GOMEZ**



MEXICO, D. F.

1983

TESIS CON  
FALLA DE CR.GEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

UNAM



## **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

1. - INTRODUCCION	5-7
2. - MARCO TEORICO	
2.1 RESUMEN DE ESTANDARES SSPC	11-12
2.2 IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA	14-16
2.3 CIRCUITO ELECTRICO EQUIVALENTE	17-24
2.4 CONCEPTOS MATEMATICOS DE LA IMPEDANCIA	25-26
2.5 MODELO DE INTERFASE ELECTROQUIMICA	26-28
2.6 ASPECTOS DEL PAQUETE DE SIMULACION	28-31
2.7 COMPORTAMIENTO DEL POTENCIAL DE CORROSION	33-36
3. - TECNICA EXPERIMENTAL	37-40
3.1 PROCEDIMIENTO	40-41
4. - RESULTADOS EXPERIMENTALES	42-58
5. - DISCUSION DE RESULTADOS	59-65
6. - CONCLUSIONES	66-68
7. - APENDICE	69-80
8. - BIBLIOGRAFIA	81-82

## **PARTE 1**

### **INTRODUCCION**

## INTRODUCCION

Actualmente el uso de recubrimientos orgánicos es uno de los métodos más ampliamente utilizados para proporcionar protección contra la corrosión e incrementar el tiempo de vida útil de las estructuras que sufren de este fenómeno. Un recubrimiento orgánico aplicado a un material susceptible de corrosión puede definirse como una barrera que impide el contacto del material con el medio que le rodea y por lo tanto limita en cierto grado la actuación de pilas electroquímicas que pudieran llegar a formarse. La efectividad de los recubrimientos para impedir el contacto del material con el medio depende de varios factores, entre los cuales se encuentran: calidad del recubrimiento (composición química), forma de aplicación, espesor de la película, etc.

El presente trabajo se dedica a determinar la viabilidad de la técnica de impedancia electroquímica como un método para la evaluación de un recubrimiento orgánico de calidad comercial pero como se verá más adelante, esta misma técnica puede ser aplicada a cualquier tipo de recubrimiento orgánico.

Una compañía productora de pinturas estableció en uno de sus artículos<sup>(15)</sup> que "a pesar del tan extensivo uso de los recubrimientos orgánicos, no existía un método aceptable para evaluar la capacidad protectora de las pinturas en contra de la corrosión". Hasta hace poco tiempo este problema obstaculizaba la investigación y el desarrollo de trabajos dedicados a la producción de nuevas pinturas comerciales; en principio esto se

## Introducción

debía a las dificultades presentes en el ensayo para modelar el complejo proceso de la degradación del sistema de pintura haciendo uso de métodos de ensayo acelerado. Actualmente, con la técnica de impedancia electroquímica, este problema prácticamente se ha resuelto ya que esta permite simular el sistema de una manera más real o bien se puede ir haciendo un registro periódico del proceso y este indicara un tanto anticipadamente, cuando el sistema ha llegado a un punto crítico.

Como se observará a lo largo del desarrollo del presente trabajo, esta técnica involucra conocimientos de varias áreas pero la parte práctica se simplifica bastante haciendo uso de un paquete de computación instalado en la computadora y de un programa de modelado matemático para la validación y comparación de resultados experimentales y teóricos.

## PARTE 2

### MARCO TEORICO

## MARCO TEORICO

El problema de la corrosión existe en diversos equipos industriales, los cuales están expuestos a medios acuosos o húmedos como por ejemplo: sistemas de enfriamiento en generadores de vapor, precalentadores de aire, bombas de agua de alimentación, etc. Esto hace necesario tener un conocimiento claro de este fenómeno a través del tiempo. Las técnicas electroquímicas nos ofrecen una solución a este problema informándonos continuamente, por ejemplo, de la velocidad de corrosión, la morfología del ataque y la acción de diversos productos químicos que aceleran o mitigan la acción corrosiva.

Cualquier superficie metálica está compuesta de electrodos en corto circuito a través del cuerpo del propio metal como se muestra en la figura 2.1. En tanto el metal permanezca seco no se observa ninguna corriente de acción ni corrosión, pero al exponer el metal al agua o a soluciones acuosas comienzan a funcionar las pilas de acción local, a lo que acompaña la conversión química del metal en productos de corrosión. Los recubrimientos orgánicos son usados comúnmente con el objeto de proteger las estructuras metálicas de la degradación causada por la actuación de las pilas y la presencia de soluciones acuosas.

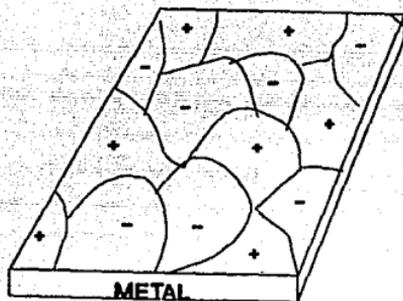


figura 2.1

Esta forma de protección requiere de un sistema de pintura, es decir, una o más capas de recubrimiento primario (primer) y la capa de acabado. Los recubrimientos primarios se aplican sobre la superficie de la estructura para mejorar la resistencia a la corrosión, para dar una mejor apariencia de la superficie y para proveer una superficie adherente para subsecuentes recubrimientos. Los recubrimientos a base de zinc, frecuentemente llamados primarios ricos en zinc, son una clase única de recubrimientos que proveen de protección galvanica al sustrato de acero. Después de que el recubrimiento ha sido aplicado a un sustrato completamente limpio, el aglutinante mantiene a las partículas de zinc en contacto con el acero y de esta forma se tiene un contacto de metal a metal de dos metales diferentes, resultando así una celda galvanica; en este par, el zinc tiene características anódicas y se sacrifica a sí mismo para proteger

la capa interior catódica del acero.

Por lo que respecta a la capa de acabado, su principal función es dar una buena apariencia, pero en algunos casos, como por ejemplo en la industria automotriz esta capa de acabado proporciona además de apariencia, una barrera adicional contra el medio externo. En la evaluación de un recubrimiento, la adecuada preparación de la superficie es el factor más importante para determinar el buen o mal funcionamiento del sistema de recubrimiento.

La selección del recubrimiento a ser usado para proteger un cierto metal de un cierto medio ambiente usualmente determina la preparación de la superficie que se requerirá. Por ejemplo, para los recubrimientos ricos en zinc casi siempre se requiere una limpieza por "sanblasteado"<sup>(\*)</sup>, mientras que muchos sistemas de recubrimiento base alquidáticos y de aceite pueden ser aplicados sobre herrumbre.

La SSPC (Steel Structures Painting Council) ha preparado una serie de estándares que son ampliamente usados en América del Norte. La tabla 1 presenta un resumen de los estándares establecidos por la SSPC.

(\*) limpieza por chorro de arena.

técnica	norma aplicable	usos
limpieza con solventes	SSPC-SF1	se usa para eliminar aceite, grasa y algunos otros contaminantes. No elimina herrumbre.
limpieza con herramienta de mano	SSPC-SF2	se usa para eliminar herrumbre y algunos otros contaminantes.
limpieza por sanblasteado a metal blanco	SSPC-SF5 NACE 1	se usa cuando se requiere de una superficie completamente limpia. Una vez limpia la superficie debe estar libre de grasa, aceite, herrumbre y productos de corrosión.
limpieza por sanblasteado comercial	SSPC-SF6 NACE 3	se usa para eliminar todos los contaminantes y se permiten ligeras marcas o decoloraciones causadas por la herrumbre.
limpieza con cepillo	SSPC-SF7 NACE 4	se usa para eliminar completamente todos los contaminantes y pintura suelta remanente.
limpieza por decapado	SSPC-SF8	se usa para una eliminación completa de herrumbre por medio de reacciones químicas, electrolíticas o ambas.
limpieza por sanblasteado a metal blanco	SSPC-SF10 NACE 2	se usa para eliminar aceite, grasa, herrumbre, productos de corrosión, y materia extraña.

TABLA 1.

El monitoreo de la corrosión en planta incluye una amplia gama de técnicas, tales como los métodos de evaluación no destructivos, así como las técnicas electroquímicas o de inserción de probetas. Las técnicas no electroquímicas incluyen probetas o cupones de pérdida de peso y resistencia eléctrica; siendo todas ellas de valiosa ayuda como indicadores de las condiciones de planta. El principal atractivo de estos métodos está en la facilidad de operación e interpretación, pero carecen de información detallada.

En cuanto a las técnicas electroquímicas, se encuentran las técnicas tradicionales de polarización lineal y la medida de potencial, que suministran información instantánea de los cambios en la agresividad del medio ambiente, de donde se pueden evaluar la condiciones de corrosividad de la planta.

Las técnicas instrumentales de polarización lineal utilizan una señal externa, ya sea de voltaje o de corriente, para polarizar o perturbar los electrodos sensores unos cuantos milivoltios fuera del potencial de corrosión. El método es esencialmente una técnica de corriente directa DC y se pueden obtener mejoras utilizando técnicas de corriente alterna AC de impedancia, particularmente en medios altamente resistivos o donde se requiera información acerca de los mecanismos de corrosión.

Para el estudio de electrodos recubiertos con orgánicos, el uso de técnicas de ensayo electroquímicas con el uso de corriente directa no es recomendable ya que se introducen errores en la medición, debidos a la caída de potencial a través de la película orgánica de relativa alta resistencia. Por otra parte, los efectos no deseados de polarización se presentan en la interfase electrodo/recubrimiento.

Por las razones anteriores hoy en día se está teniendo un interés cada vez mayor en el uso de mediciones de impedancia AC para determinar velocidades de corrosión.

#### IMPEDANCIA.

Las interfaces electroquímicas, como lo es la superficie de un electrodo que se corroe, pueden ser interpretadas como una combinación de elementos de un circuito eléctrico, como lo son la resistencia, capacitancia e inductancia. Si un voltaje alterno se aplica a ese circuito, la corriente resultante puede ser determinada usando la ley de Ohm.

$$V=i\omega R$$

A condición de que  $R$  (resistencia) sea reemplazada por la expresión apropiada de reactancia,  $X$ , del elemento en cuestión.

La reactancia de un capacitor o un inductor puede ser expresada de varias formas; la más apropiada de usar probablemente sea con números complejos.  $j=\sqrt{-1}$

$$X_R = R$$

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

$$X_L = j\omega L$$

donde  $\omega$ .- frecuencia angular ( $\omega=2\pi f$ ),  $R$ .- resistencia,  $C$ .- capacitancia,  $L$ .- inductancia. Esta notación hace posible representar cualquier reactancia o la impedancia de una combinación de reactancias como un vector en el plano real-imaginario en la forma de un diagrama de Argand. (ver figura 2.2).

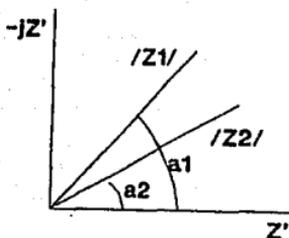


Figura 2.2. Diagrama de Argand

Entonces una impedancia  $Z$  puede ser completamente definida especificando la magnitud,  $|Z|$ , y el ángulo  $\phi$ , o bien especificando las magnitudes de las componentes real  $Z'$ , e imaginaria  $Z''$ .

Los dos procedimientos son equivalentes ya que:

$$Z' = Z \cos\phi \quad \text{y} \quad Z'' = Z \sin\phi$$

o en notación de números complejos:

$$Z = Z' + jZ''$$

Debido a que la expresión de reactancia anterior contiene a  $\omega$ , la cual es la frecuencia angular de la onda aplicada, la magnitud y ángulo de fase del vector que representan a la impedancia varían como una función de  $\omega$ .

Una forma útil de representar esta variación con la frecuencia es con el diagrama de Nyquist. Este es una extensión del diagrama de Argand en el que se usa a la frecuencia como una variable. El diagrama consiste en un conjunto de puntos, cada uno representa la magnitud y dirección del vector de impedancia a una frecuencia en particular. En las figuras 2.3a y 2.3b se muestran unos ejemplos de combinaciones de resistores en serie y en paralelo junto con sus diagramas de Nyquist.

En resumen, la impedancia puede ser entendida como la resistencia de un circuito a una onda alternante; y a diferencia de una resistencia pura esta no solo tiene magnitud sino también dirección (ángulo de fase).



Figura 2.3a. Combinación en serie resistor/capacitor y su respuesta en el plano complejo

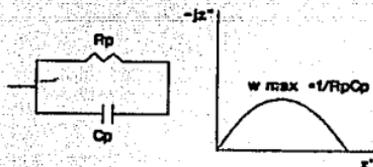


Figura 2.3b. Combinación en paralelo resistor/capacitor y su respuesta en el plano complejo

Con el propósito de apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica en función de la frecuencia es conveniente considerar un circuito eléctrico hipotético equivalente, es decir, una combinación de elementos eléctricos del circuito que se comportan en forma similar al electrodo que se corroe.

Se ha encontrado que el circuito equivalente propuesto por Randies (figura 2.4) tiene una gran aplicación para muchos sistemas electroquímicos.

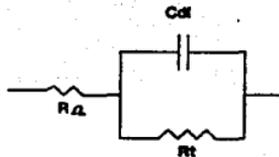


Figura 2.4 Circuito equivalente simple tipo Randles

La resistencia  $R_{\Omega}$ , representa a la solución y a la película de productos de corrosión; la combinación paralela de resistor  $R_t$  y capacitor  $C_{dl}$  representa a la superficie que se corroe.  $C_{dl}$  es la capacidad de la doble capa electroquímica que resulta de los iones y moléculas de agua adsorbidas, y  $R_t$  es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última cantidad determina la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la dificultad en la transferencia de electrones a través de la superficie.

Otro modelo de circuito equivalente más detallado es aquel en el que se considera a la difusión como un elemento aparte. Este circuito se ilustra en la figura 2.5.

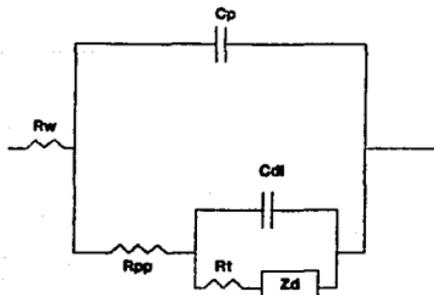


Figura 2.5 Circuito equivalente en el que se incluye a la componente de impedancia Warburg

Este circuito equivalente generalmente se usa para explicar el comportamiento de las muestras metálicas recubiertas con primario y capa de acabado:  $R_{\Omega}$  es la resistencia del electrolito,  $C_p$  es la capacitancia del recubrimiento,  $R_{pp}$  es la resistencia a la migración iónica resultante de la penetración del electrolito dentro del recubrimiento,  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa,  $R_t$  es la resistencia a la transferencia de carga del proceso faradaico sobre la superficie del metal y  $Z_d$  es la impedancia que representa al proceso de difusión.

En la práctica, para ambos circuitos,  $R_t$  y  $C_{dl}$  son elementos no lineales, es decir, sus valores numéricos dependen de la magnitud del voltaje aplicado. Esa dificultad puede ser eliminada considerando la respuesta de la celda a un voltaje sinusoidal de frecuencia conocida,  $\omega$ , y una amplitud lo suficientemente pequeña para que la no linealidad de la respuesta de celda sea despreciable. Esto es análogo al uso de la perturbación de 10 a 20 mV DC usado en la técnica de polarización lineal.

Como ya se mencionó anteriormente, el comportamiento de un circuito equivalente se puede expresar en un diagrama de Nyquist como el que se observa en la figura 2.6.

El eje horizontal (abscisa) representa la parte real de la impedancia, es decir, el componente resistivo, y el eje vertical (ordenada) la componente imaginaria, es decir, la reactancia capacitiva.

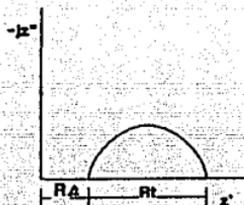


figura 2.6. Respuesta en el plano complejo de la figura 2.4

A altas frecuencias, generalmente mayores a 10 KHz, el capacitor  $C_{dl}$ , conduce fácilmente y elimina de manera efectiva a  $R_L$ ; sólo el efecto de la solución y la resistencia de la película permanecen. Este punto marca la intercepción del lado izquierdo del semicírculo. Conforme la frecuencia disminuye,  $C_{dl}$  conduce cada vez menos y la respuesta sigue un semicírculo. A bajas frecuencias, es decir, a frecuencia cero o una aproximación a la corriente directa, el capacitor deja de conducir la corriente y la impedancia de la celda se hace la suma de  $R_{\Omega}$  y  $R_L$ . Esto corresponde al lado derecho del semicírculo.

En la práctica, la situación anterior, donde la velocidad de corrosión es controlada puramente por activación, raramente ocurre y se presentan complicaciones debidas a los efectos de difusión. Para tomar en cuenta este aspecto es necesario incluir un elemento adicional al circuito, en serie con  $R_L$ , como se muestra en la figura 2.5.

Este elemento, llamado impedancia Warburg describe la impedancia de los procesos relacionados a la concentración y difusión. La impedancia Warburg tiene la forma de número complejo:

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

Esta ecuación implica que a cualquier frecuencia,  $\omega$ , las partes real e imaginaria de la impedancia Warburg son iguales y proporcionales a  $1/\sqrt{\omega}$ ;  $\sigma$  es el coeficiente de Warburg. Sobre un diagrama de Nyquist esta impedancia se representa por una línea recta a  $45^\circ$  de cada eje, ver figura (2.7). A altas frecuencias el término  $1/\sqrt{\omega}$  es pequeño ya que la impedancia Warburg describe un proceso de transferencia de masa que envuelve difusión iónica; consecuentemente este se observa sólo a bajas frecuencias. La respuesta completa, como se observa en la figura 2.8 es una combinación de las figuras 2.6 y 2.7.

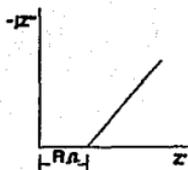


figura 2.7. Respuesta en el plano complejo de la componente de la impedancia Warburg

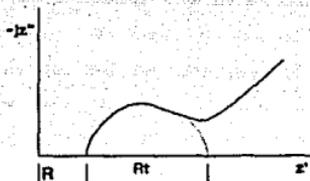


figura 2.8. Respuesta en el plano complejo del circuito equivalente de la figura 2.3 incluyendo a W.

Se piensa que la forma general del diagrama de Nyquist indica el tipo de cinética que controla la velocidad a un tiempo de medición dado. Desafortunadamente, donde predomina un semicírculo se obtiene poca información acerca del mecanismo de corrosión ya que los datos están afectados por la presencia del recubrimiento. Sin embargo, cuando la pintura se ha degradado se hace aparente que algún proceso faradaico está ocurriendo, el cual, evidentemente está bajo el control de la difusión. Esto sugiere que el recubrimiento está limitando al proceso de corrosión por una barrera a la difusión tipo mecánica.

A partir de una serie de ensayos realizados por Sarli *et al* lo único que se ha llegado a concluir respecto a los parámetros involucrados en los circuitos es que si  $R_t$  es menor a  $1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-2}$  la corrosión tomará lugar de forma progresiva.

Callow y Scantlebury<sup>(13)</sup> han correlacionado las mediciones de impedancia con la observación visual de sitios de corrosión sobre la superficie de muestras de acero recubiertas con pintura acrílica y expuestas al agua de mar. Ellos observaron la iniciación, crecimiento y la división de los sitios de corrosión.

Las respuestas en el diagrama de Nyquist para la etapa de iniciación consistieron de un semicírculo de alta frecuencia (capacitancia de  $1.5 \text{ pF} \cdot \text{mm}^{-2}$ ) seguido por un segundo semicírculo a bajas frecuencias y capacitancia cercana a  $0.03 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{mm}^{-2}$ , el cual fué atribuido a la existencia de una doble capa sobre la superficie del acero conforme el proceso de corrosión empezó bajo el control de transferencia de carga. Conforme los sitios de corrosión empezaron a crecer en tamaño, la respuesta en el diagrama de Nyquist cambió por una línea diagonal causada por reacciones de corrosión bajo control difusional. Se sugirió entonces que el cambio en la resistencia del recubrimiento se debe al lento desarrollo de poros.

Con el propósito de explicar el proceso de permeabilidad de iones, muchos autores están de acuerdo en que tal propiedad es debida a la estructura del tipo de electrolito. Entonces, el proceso de difusión toma lugar a través de los poros o direcciones de alta constante dieléctrica, formada por la distorsión de la red polimérica, con iones entrando del medio, los cuales son capaces de producir un intercambio iónico con los grupos del propio recubrimiento. Tal vez, cuando los iones aún están entrando, se lleva a cabo un incremento en el número y

tamaño de poros, hasta que estos son lo suficientemente grandes para permitir el paso de los iones hidratados.

En agua de mar, los cationes tales como el sodio, migran a través de la película y tienden a permanecer en solución en la capa interfacial rica en agua. Como tales cationes están hidratados, ellos transportan agua a la capa y de esta manera, la adhesión de la película al sustrato se ve disminuida. En esas condiciones, el recubrimiento no solo permite el flujo de iones ferrosos formados en la interfase metal-recubrimiento, sino también el oxígeno será capaz de difundir fácilmente a través de esa interfase.

El volumen de agua absorbida por el recubrimiento puede ser calculado a partir de los valores de capacitancia como:

$$\% \text{ de agua absorbida} = 100 * (\log C_c / C_0) / \log 80$$

de donde  $C_c$  es la capacitancia del recubrimiento,  $C_0$  es la capacitancia del recubrimiento seco obtenido a  $t=0$ , y 80 corresponde a la constante dieléctrica del agua.

Los valores de capacitancia del recubrimiento pueden ser calculados usando la máxima frecuencia del semicírculo de alta frecuencia y la resistencia del recubrimiento.

$$C_c = (2\pi f_{\text{máx}} R_c)^{-1}$$

## CONCEPTOS MATEMATICOS GENERALES DE LA IMPEDANCIA.

La respuesta  $y(t)$  de un sistema lineal a una perturbación  $x(t)$  se determina por una ecuación diferencial de  $n$ -ésimo orden para  $y(t)$ :

$$b_0 \frac{d^n y(t)}{dt^n} + b_1 \frac{d^{n-1} y(t)}{dt^{n-1}} + \dots + b_n y(t) =$$

$$a_0 \frac{d^m x(t)}{dt^m} + a_1 \frac{d^{m-1} x(t)}{dt^{m-1}} + \dots + a_m x(t)$$

o bien por una serie de ecuaciones diferenciales de primer orden. Sin embargo, un sistema lineal más complejo solo puede ser gobernado por ecuaciones diferenciales parciales.

Para nuestro caso si  $x(t)$  es una onda senoidal

$$x(t) = A \operatorname{sen} \omega t$$

y la respuesta  $y(t)$  también es una onda senoidal

$$y(t) = B \operatorname{sen} (\omega t + \phi)$$

entonces se puede definir una función de transferencia como:

$$H(\omega) = |H(\omega)| e^{j\phi}$$

de donde  $|H(\omega)| = B/A$

ahora si  $x(t)$  es una corriente y  $y(t)$  un voltaje,  $H(\omega)$  es el valor de la impedancia o contrariamente, si  $x(t)$  es un voltaje y  $y(t)$  una corriente,  $H(\omega)$  es el valor de la admitancia.

A partir de un punto de vista teórico, cualquier tipo de señal de perturbación  $x(t)$  puede ser usada para obtener el valor de  $H(\omega)$  y por lo tanto la impedancia. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, la exactitud y conveniencia de la medición

determinan cual señal de perturbación es la más adecuada.

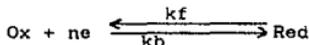
Considerando a todos los instrumentos disponibles para registrar resultados, la onda senoidal es la más apropiada para estudios electroquímicos.

Cuando una interfase es perturbada de su equilibrio por medio de una fuente externa de energía, aparece en esta un flujo permanente de carga y materia; lo cual es debido a:

- 1.- La existencia de reacciones electroquímicas que permiten la transferencia de carga eléctrica entre el conductor electrónico (metal o semiconductor) y el conductor iónico (líquido o electrolito sólido) y
- 2.- Los gradientes de potenciales químico y eléctrico, los cuales hacen posible el transporte de especies reaccionantes entre el seno del electrolito y la zona interfacial de reacción.

#### MODELO DE INTERFASE ELECTROQUIMICA

Aquí se considerará el caso en el cual la transferencia de carga cuasireversible es controlada por el transporte de masa. La única reacción que toma lugar en la interfase es la reacción Redox.



donde  $k_f$  y  $k_b$  son las velocidades de reacción hacia adelante y hacia atrás.

Las concentraciones  $C_R$  y  $C_O$ , de las especies Red y Ox, las cuales difunden desde y hacia el seno de la solución, son regidas por

las siguientes ecuaciones (conocidas como la segunda ley de Fick)

$$\partial C_O / \partial t = D_O \partial^2 C_O / \partial z^2 \quad \text{y} \quad \partial C_R / \partial t = D_R \partial^2 C_R / \partial z^2$$

Si se asume que las especies Ox y Red difunden linealmente en la dirección z perpendicular a la superficie del electrodo, con coeficientes  $D_O$  y  $D_R$ , entonces se imponen sus respectivas condiciones a la frontera. Además si la corriente  $I_F$  se rige por la ley de cinética heterogénea se tiene:

$$I_F(t) = nFAk_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t)$$

La resistencia a la transferencia de carga se define como:

$$1/R_L = \left( \frac{\partial I_F}{\partial E} \right)_{E_i}$$

y de acuerdo a la ecuación de  $I_F$ , se tiene:

$$1/R_L = nF/RT \left[ C_O - (1 - \alpha) k_b C_R \right] nFA$$

La concentración resultante de la perturbación  $\Delta C_i(0,t)$  se obtiene a partir de la solución general de la ecuación de Fick y utilizando el álgebra correspondiente resulta la siguiente expresión:

$$\Delta C_i(z) = M_i \exp(zj\omega/D_i)^{1/2} + N_i \exp(-zj\omega/D_i)^{1/2}$$

las constantes  $M_i$  y  $N_i$  pueden ser calculadas a partir de las condiciones de frontera siguiendo hipótesis específicas sobre el espesor de la capa de difusión.

Considerando un espesor pequeño:  $M=0$  y por lo tanto

$$\Delta C_i(z) = N \exp(-zj\omega/D_i)^{1/2}$$

finalmente, introduciendo esa expresión para obtener  $I_F$  como una diferencia se tiene:

$$\Delta I_F = 1/R_L \Delta E - (k_f/D_O)^{1/2} + k_b/D_R)^{1/2} \Delta I_F / (j\omega)$$

y de aquí ya se puede obtener la impedancia como:

$$Z(\omega) = \Delta E / \Delta I_p = R_t (1 + \lambda / (j\omega)^{1/2}) \quad \text{donde } \lambda = k_f / (D_O)^{1/2} + k_D / (D_R)^{1/2}$$

## ASPECTOS Y FUNDAMENTOS DEL FUNCIONAMIENTO DEL PAQUETE DE SIMULACION

La ventaja de la técnica de impedancia electroquímica sobre otras técnicas es que los datos medidos pueden ser descritos analíticamente usando un circuito equivalente como modelo. Por otro lado, el análisis de los datos de respuesta obtenidos por otras técnicas frecuentemente requieren de una aproximación a funciones complejas.

Los elementos de un modelo de circuito equivalente representan los procesos involucrados en el transporte de masa y carga, y para la mayoría de los circuitos estos elementos son muy simples (resistencia, capacitancia, warburg, etc).

El análisis se basa en reconocer los diferentes aspectos del diagrama de Nyquist (dispersion diagram) y relacionarlos a procesos físicos específicos. El programa hace uso de un código de descripción del circuito (CDC), el cual es una traducción del circuito equivalente a una representación que pueda ser entendida por el mismo programa. Este CDC tiene la forma de una lista horizontal de símbolos en el cual cada símbolo (carácter) representa un tipo específico de elemento. Los elementos se dividen en simples y complejos.

Un elemento simple se define como un elemento con una función de transferencia que no puede ser separada en partes

independientes. Generalmente un elemento simple puede ser relacionado a un proceso físico (macroscópico) individual, por ejemplo la resistencia de un material (R), la capacitancia de la doble capa (C) o un proceso de difusión (W).

Un elemento complejo se define como una caja negra con dos terminales, la cual internamente está construida ya sea por elementos en serie o paralelo. Esos dos tipos de elementos se muestran en la siguiente figura.(2.9)

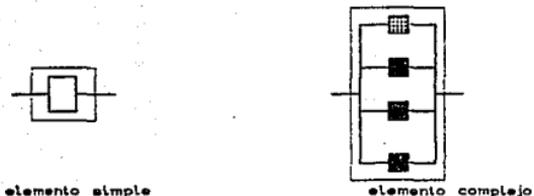


figura 2.9

Debido a lo anterior se hace necesario incluir en el CDC una simbología aparte para indicar cuando se trata de un elemento complejo. Esta simbología consta de un conjunto de paréntesis. El paréntesis izquierdo es un recordatorio que le indica al programa que primero se tiene que calcular un elemento complejo, y el paréntesis derecho significa que se tiene que evaluar la respuesta del elemento complejo.

El programa maneja a la mayoría de los elementos en la representación de admitancia ( $\text{ohm}^{-1}$ ). Las únicas dos excepciones son para la resistencia R (ohm) y para la inductancia L (Henri).

El elemento difusional Warburg cuyo CDC es W, sigue la forma de la segunda ley de Fick y su forma general es:

$$Y^*(\omega) = Y_0 (j\omega)^{1/2}$$

donde  $Y_0$  es el parámetro ajustable que contiene al coeficiente de difusión y otros parámetros que dependen de las características del sistema electroquímico.

Un elemento muy general, relacionado a la difusión es el elemento de fase constante (EPC), cuyo símbolo en CDC es Q. Este se encuentra frecuentemente en sistema de estado sólido, sin embargo aún no se le ha dado ninguna interpretación física.

La representación del EPC se da como:

$$Y^*(\omega) = Y_0 (j\omega)^n$$

para  $n=0$  ésta representa una resistencia

para  $n=1$  un capacitor

para  $n=0.5$  un elemento Warburg y

para  $n=-1$  una inductancia.

Una vez que los datos han sido introducidos siguiendo el formato:

frecuencia, Z real, Z imaginaria

ahora se puede proceder a obtener el circuito equivalente del sistema de estudio. Para esto primero se entra a "data cruncher". Como se explicó en la primera parte, la forma del diagrama puede ser un semicírculo o una línea a  $45^\circ$  o ambos. En "data cruncher" se pregunta si se quiere ajustar una línea o un semicírculo; el operador deberá decidir el ajuste a realizar, en base a la forma del diagrama experimental. Ya sea que se ajuste un círculo y/o

una línea, el ajuste se sobrepone a la gráfica experimental, a partir de lo cual se decide si el ajuste abarca la mayoría de los puntos, siendo así, se presiona la tecla ENTER y aparece el circuito propuesto en forma de CDC y los valores de cada parámetro.

Con estos valores se puede hacer un ajuste parcial por mínimos cuadrados no lineales entrando a "partial NLLS-fit" y a partir del cual obtenemos los valores de dichos parámetros con un menor error.

Además de esta forma de operación el paquete consta de otros subprogramas en los cuales el operador puede obtener los diagramas de Bode, fase y construir los circuitos equivalentes a partir de valores conocidos de R, C, W y Q.

Una parte importante de la simulación se realiza mediante la instrucción llamada "subtract code", ya que esta permite unir la simulación realizada para la parte del semicírculo con la simulación correspondiente a la línea de difusión. Entonces, utilizando esta instrucción la gráfica de simulación abarca tanto al semicírculo como la línea típica de difusión. Su funcionamiento consiste en abstraer al elemento W de la parte de línea recta y considerarlo para la simulación del semicírculo con lo cual el circuito equivalente resultante relaciona a los datos experimentales como un solo circuito.

## VARIACIONES A LA IDEALIDAD EN LAS RESPUESTAS

Las inhomogeneidades en la superficie del electrodo causan una depresión en el semicírculo de respuesta. ver figura 2.10.

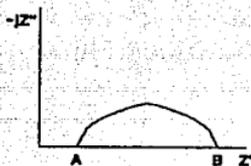


figura 2.10. Semicírculo deprimido

Para estos casos, la resistencia a la transferencia de carga está dada por la longitud AB y no por el diámetro del semicírculo como ocurre para círculos bien definidos.

Los efectos de adsorción pueden resultar en un segundo semicírculo que aparece a bajas frecuencias. En este caso, nuevamente, la resistencia a la transferencia de carga está dada por el diámetro del semicírculo a alta frecuencia, es decir, el primer semicírculo.

## COMPORTAMIENTO DEL POTENCIAL DE CORROSION PARA ELECTRODOS RECUBIERTOS CON PINTURAS

Tratándose del sistema complejo metal/pintura/atmósfera, en un principio, el metal se encontrará en contacto con un medio de alta resistividad (pintura). Con el tiempo, y a causa de la permeación de sustancias a través de la película orgánica, el electrolito en contacto con el metal puede llegar a tener la suficiente conductividad como para provocar en la intercara acero/pintura fenómenos de corrosión.

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 menor o mayor permeabilidad del recubrimiento al oxígeno, agua e iones del medio, así se tardará más o menos tiempo en conseguir esa 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 sea muy superior a la suma de las resistencias debidas al electrolito donde se realizan las medidas de resistencia iónica del recubrimiento impregnado por electrolito.

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 en el potencial hacia el lado negativo pueden indicar la remoción de películas superficiales y desarrollo de corrosión activa, mientras que cambios del potencial hacia valores más nobles indican la formación de películas protectoras y por lo 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.

Diversos investigadores han intentado relacionar la evolución de las curvas potencial/tiempo con el comportamiento en la práctica de un recubrimiento de pintura. Es interesante resaltar con relación a esta técnica los trabajos de Laout (18) y Wormwell y Brasher (19). Estos investigadores al estudiar la variación del potencial en el acero pintado encuentran frecuentemente tres fases diferenciadas (figura 2.11).

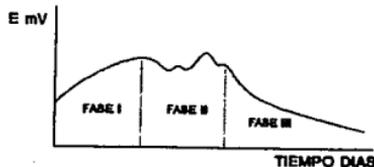


figura 2.11. Representación esquemática de la variación del potencial con el tiempo en metales pintados.

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 electrolito en los poros y red capilar del recubrimiento, lo que lleva consigo una modificación en 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 electrolito). Durante esta primera fase el recubrimiento no debe 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 Wormwell y Brasher<sup>(20)</sup> observaron con algunas pinturas una rápida disminución del potencial con el tiempo hacia potenciales más activos (figura 2.12), desde -400 a -550 mV, para un cierto tiempo transcurrido (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 del óxido natural que inicialmente existe en la intercara metal/pintura por su reacción con el oxígeno y la humedad permeándose a través del recubrimiento. Posteriormente, los iones  $OH^-$  son liberados en la superficie del metal como consecuencia de la reacción catódica del proceso de corrosión



provocando un aumento del pH en estas zonas, lo que conduce a la

pasivación del hierro por formación de una película invisible de magnetita  $Fe_3O_4$ .

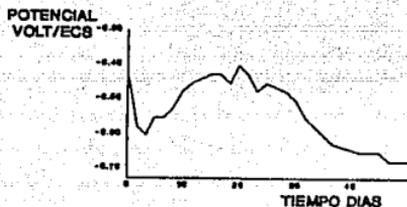


figura 2.12. Curva típica de variación del potencial con el tiempo según Wormvell y Braasher

En la fase II, llamémosle inestable, ocurren fluctuaciones del potencial que pueden asimilarse a una secuencia de formación y rotura de películas de herrumbre que ejercen un cierto efecto protector de la superficie metálica. Visualmente ya se puede apreciar 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 potencial de disolución del hierro (-600 mv/ECS). Se observa visualmente un deterioro progresivo del recubrimiento de pintura.

## **PARTE 3**

### **TECNICA EXPERIMENTAL**

## TECNICA EXPERIMENTAL

Los experimentos fueron realizados con un recubrimiento primario epóxico de marca comercial, el cual fué aplicado sobre unas placas de acero al carbon siguiendo las instrucciones que indica el fabricante.

Primeramente las placas fueron enviadas al Instituto Mexicano del Petroleo en donde se les hizo la limpieza hasta metal blanco por medio de un equipo de sanblasteado, posteriormente ahí mismo se aplicó el recubrimiento por medio de rociado con el fin de tener las mejores propiedades según las indicaciones del fabricante.

Una vez que ya había pasado el tiempo de secado del recubrimiento se hicieron las mediciones de espesor a cada placa, (ver apéndice parte II) marcando el sitio en que se hacía, ya que el espesor variaba de un extremo a otro hasta en un rango de  $\pm 10 \mu\text{m}$ ; sabiendo ya el espesor de cada placa recubierta se seleccionaron cuatro, las cuales prácticamente tenían el mismo espesor ( $70 \mu\text{m}$ ). A las cuatro probetas seleccionadas se les hizo la prueba de porosidad ( ver apéndice parte II) y se encontró que ninguna de estas cuatro probetas presentaban porosidades, luego dos de las cuatro probetas se enviaron al Sistema de Transporte Colectivo METRO para que fueran sometidas al ensayo de cámara de niebla salina (salt spray fog testing) de acuerdo al estándar establecido en las normas ASTM con la designación B-117. (ver apéndice parte II.) Con cada una de las probetas restantes se construyó una celda, colocándo un cilindro de plexiglas sobre su

superficie y sellándolo con silicón. Posteriormente y una vez ya seco el sello de silicón se procedió a llenar la celda formada, con una solución 0.5 M de NaCl. (ver figura 3.1a). Esta celda es la que se utilizó para todas las pruebas.

El equipo utilizado para realizar las mediciones de impedancia consistió de:

- \* Analizador digital de respuesta en frecuencia VOLTECH TF 2000
- \* Interfase potenciostática CAPCIS MARCH
- \* Computadora PC GAMA XTS y

Un paquete de computación proporcionado por la Universidad de Manchester Inglaterra cuyo nombre comercial es SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis). Para realizar las mediciones se usó la configuración estándar de tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar).

Las condiciones de trabajo fueron seleccionadas experimentalmente:

- \* Resistencia. La resistencia seleccionada debe ser del orden de la resistencia involucrada en el sistema de estudio. Para este estudio se encontró que la resistencia apropiada al inicio de las pruebas debería ser del orden de  $10^5 \Omega$  y posteriormente, con el paso del tiempo debería ir disminuyendo.

La forma para comprobar si la resistencia seleccionada era adecuada fué observando el diagrama de Nyquist, ya que si la resistencia no correspondía este diagrama se distorsionaba.

- \* Rango nominal de frecuencia. Esta condición experimental fué tomada directamente de la literatura en la cual se menciona que

para un electrodo recubierto con un orgánico, el rango nominal de frecuencia se encuentra entre 10 KHz y 10MHz.

\* Amplitud de la señal. En un comienzo se intentó usar la amplitud que se reportaba en la literatura, la cual se dice es de 20 a 50 mV y que expresada en voltaje  $V_{RMS}^*$  equivale aproximadamente a 0.015 o 0.04 respectivamente, pero como se observó que el diagrama no tomaba la forma esperada y además el tiempo de barrido era extremadamente largo se comenzó a variar este valor y finalmente se seleccionó el valor de 0.08  $V_{RMS}$  como el necesario.

#### PROCEDIMIENTO

- 1.- Eliminar la pintura de una pequeña parte de la placa con el fin de poder hacer la conexión de la interfase al electrodo de trabajo.
- 2.- Introducir el electrodo de referencia junto con el electrodo auxiliar dentro de la solución y hacer las conexiones correspondientes.
- 3.- Medir el potencial del electrodo de trabajo utilizando un multímetro.
- 4.- Conectar los tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar) a la interfase.
- 5.- Mover la perilla de selección de voltaje a la posición de *ref* y con la perilla de *ref set* ajustar el potencial al cual fué medido usando el multímetro. Una vez ajustado al potencial medido regresar la perilla de voltaje a  $V=iR$ .
- 6.- Introducir las condiciones experimentales al analizador de

frecuencia.

$$V_{RMS} = V/\sqrt{2}$$

7.- Introducir los datos requeridos por la computadora como son: nombre del archivo, área de contacto y resistencia.

8.- Dar comienzo a la prueba iniciando por la interrased (mover la perilla a la posición de RUN) luego en la computadora (presionar la tecla enter) y finalmente en el analizador de frecuencia (presionar la tecla run).

Para mayor detalle observe la figura 3.1b.

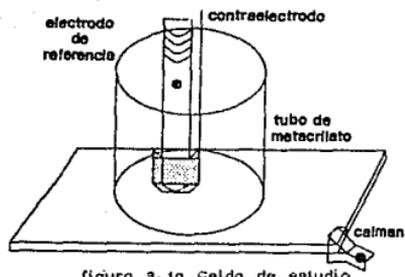


figura 3.1a Celda de estudio

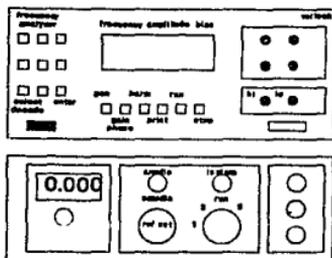


figura 3.1b. vista del equipo utilizado

## **PARTE 4**

### **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las pruebas de impedancia electroquímica sobre probetas de acero recubiertas con un primario dan como resultado tres diferentes tipos de representaciones, cada una de las cuales tiene diferente sensibilidad de acuerdo a los fenómenos que ocurren en el sistema. Según la literatura y los resultados de este sistema en particular (metal/pintura), el diagrama de Nyquist es la representación que sigue con más detalle la variación de los parámetros involucrados; por lo tanto todos los resultados se presentarán haciendo uso de este diagrama.

Con el objeto de conocer el tipo de circuito equivalente que mejor representa este sistema se utilizó un programa de simulación propuesto por Bernard A. Boukamp <sup>(6y7)</sup>. Además como una verificación adicional se resolvió matemáticamente el circuito resultante para una prueba a un tiempo dado (40 días) y se calcularon los parámetros del mismo.

Las pruebas fueron realizadas diariamente con el propósito de seguir de la mejor manera la tendencia del comportamiento, luego se hizo un análisis de ésta y se seleccionaron los diagramas que ilustran mejor dicho comportamiento.

Cabe señalar que las pruebas fueron realizadas de acuerdo a la capacidad del equipo utilizado y que en algunos casos se tuvo que restringir debido a las limitantes del mismo, sin embargo

resultados experimentales

esto no fue un impedimento, ya que como se observará más adelante los valores de los parámetros experimentales son muy cercanos a los calculados.

A continuación se muestran los resultados experimentales en la representación propia de los diagramas de Nyquist, para las pruebas a 0,10,20,40,70,80 y 90 días así como su respectiva simulación y el error de las componentes real e imaginaria en función de la frecuencia.

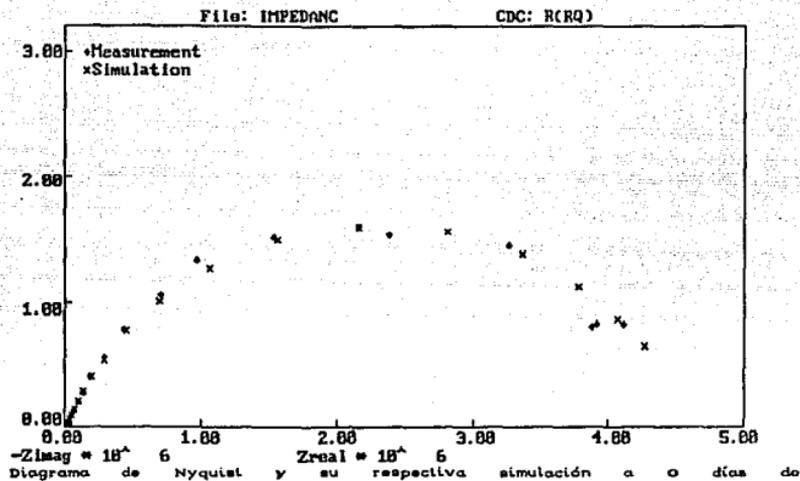


Fig 4.1a)

inmersión

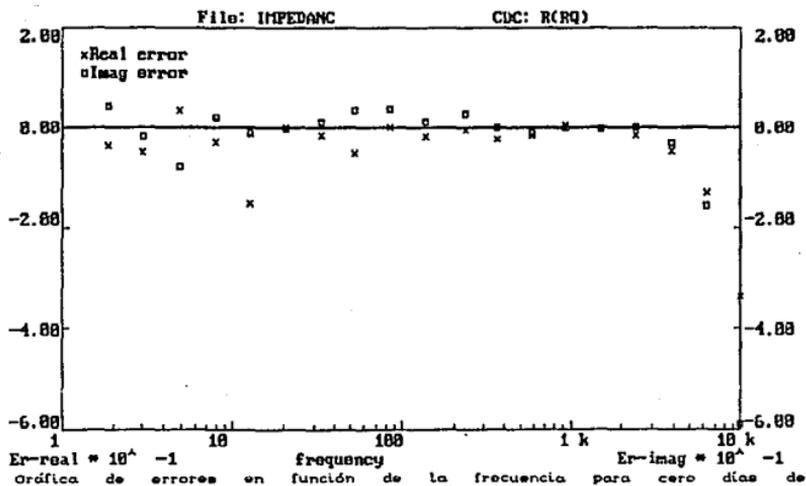


Fig 4.1b)

inmersión

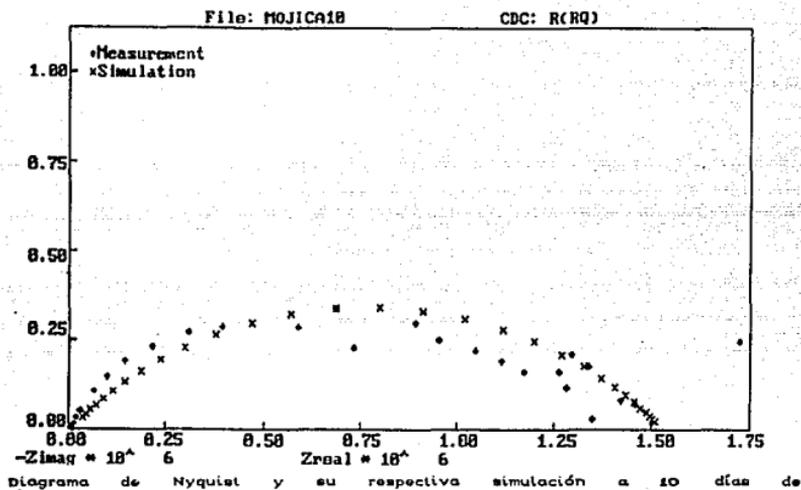


Fig 4.2a)

inmersión

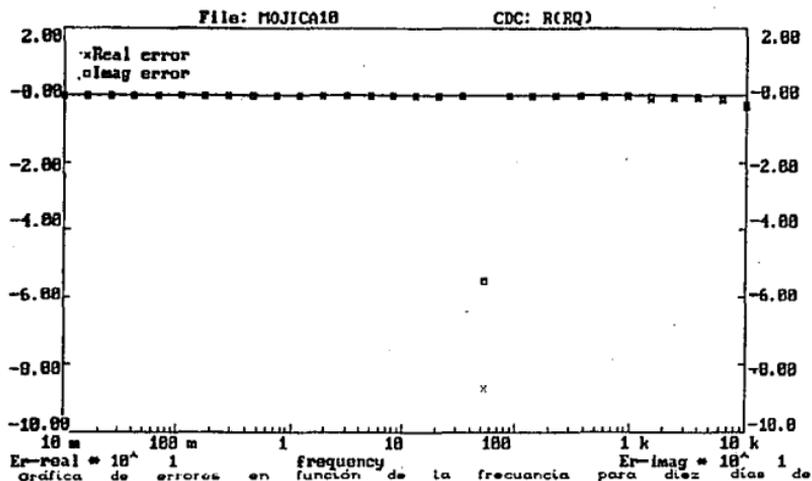


Fig 4.2b)

inmersión

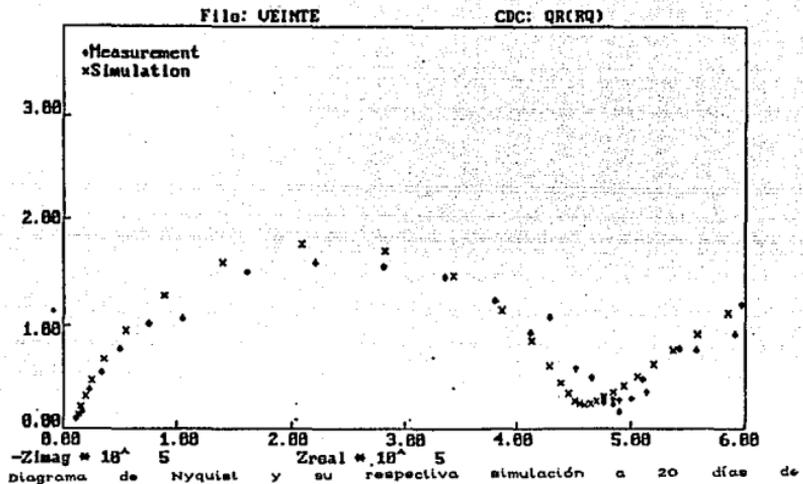


Fig 4.3a)      Inmersión

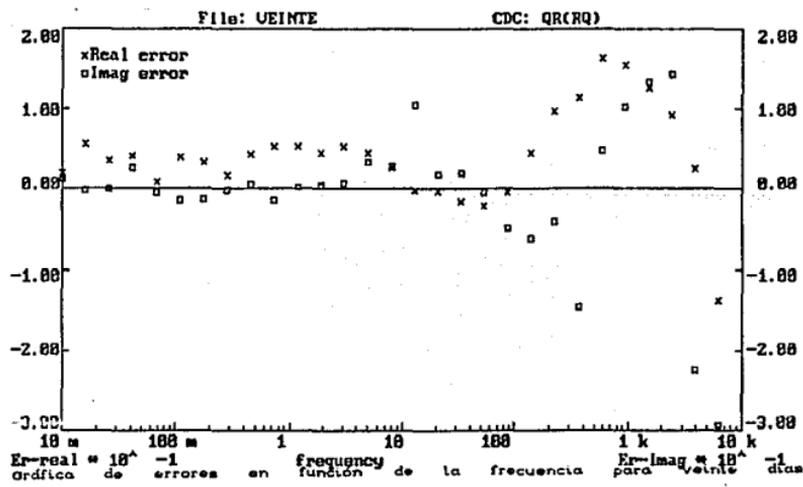


Fig 4.3b)      de inmersión

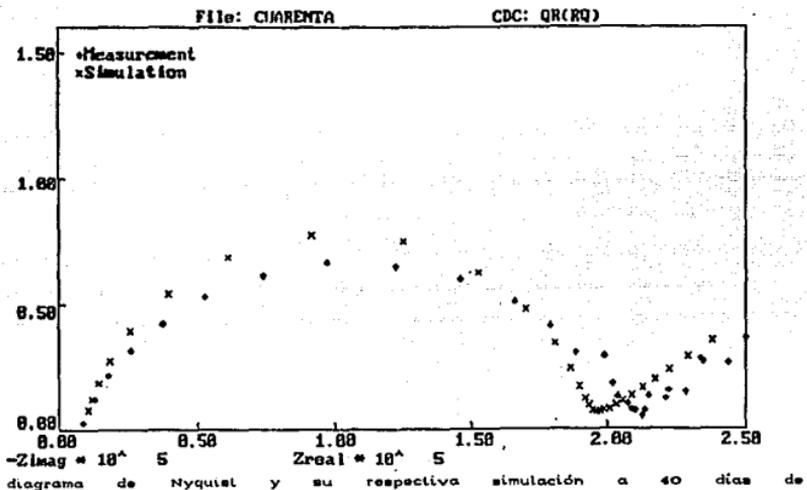


Fig 4.4a)

inmersión

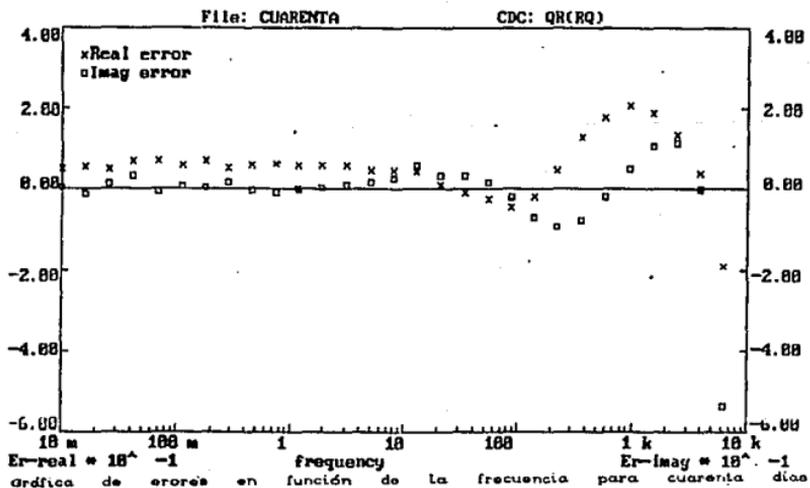


Fig 4.4b)

de inmersión

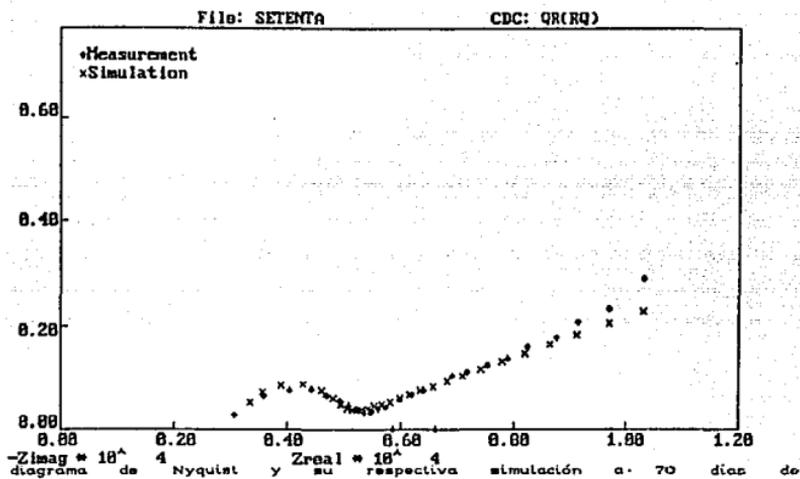


Fig 4.5a)

Inmersión

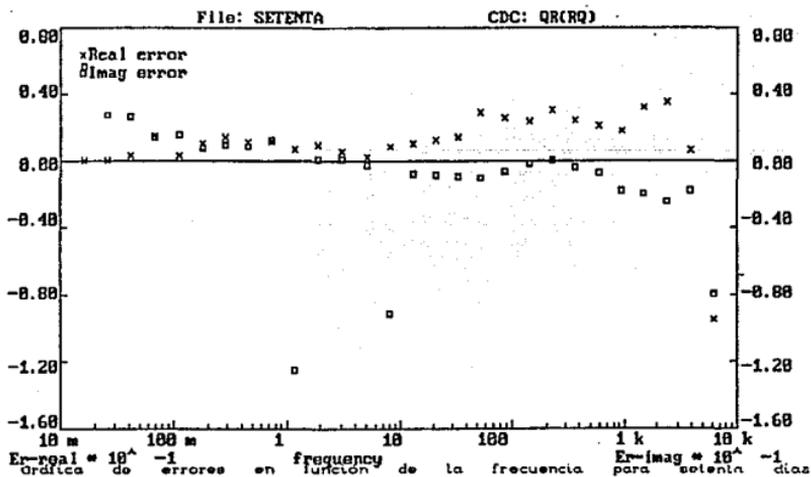


Fig 4.5b)

de inmersión

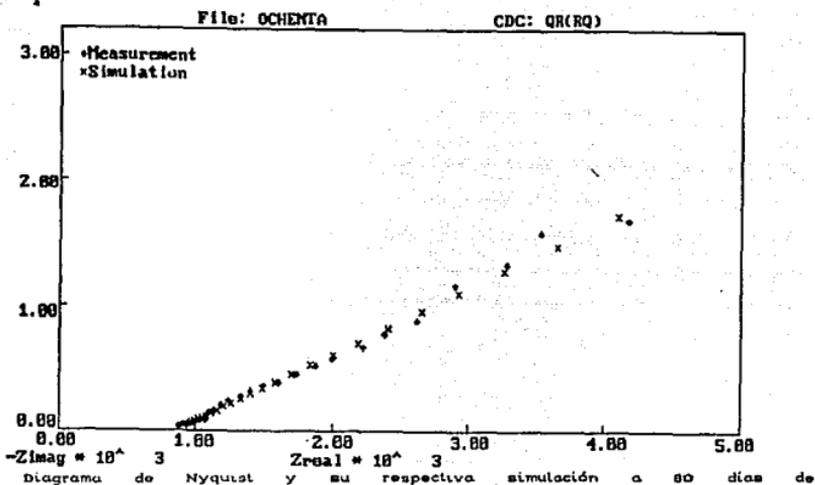


Fig 4. da) (inmersión)

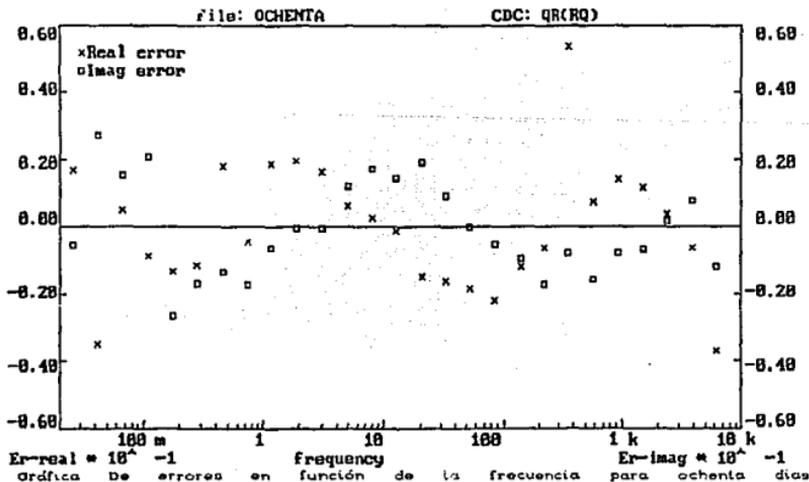


Fig 4. db) de inmersión

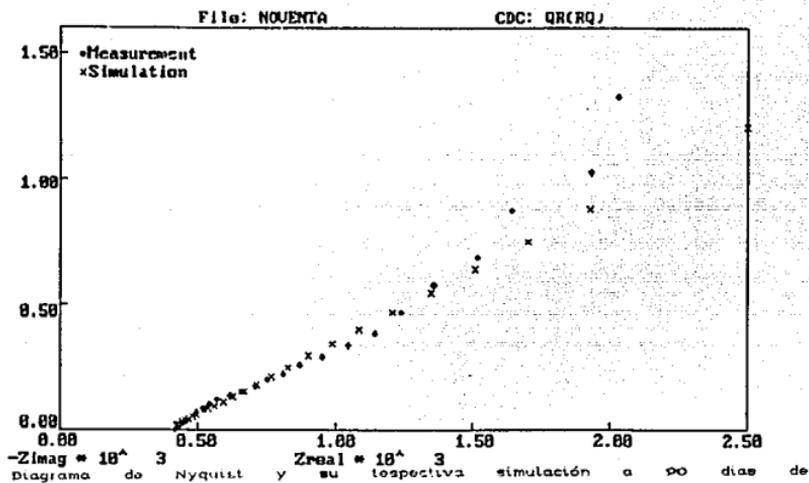


Fig. 4.7a) Inmersión

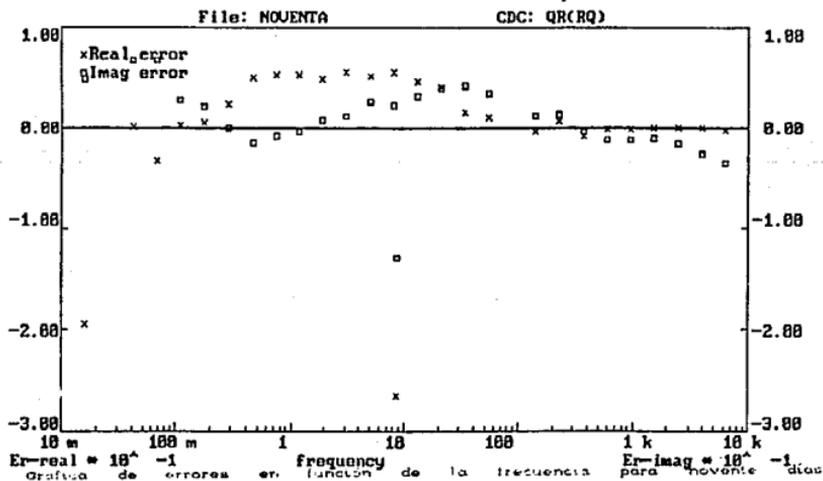


Fig. 4.7b) do inmersión

#### resultados experimentales

A partir de estas gráficas se obtuvo un listado de los parámetros de frecuencia, impedancia real e imaginaria, los cuales fueron alimentados al paquete de simulación que se menciona en las referencias (6 y 7).

Este paquete permitió comprobar que el sistema cambió en función del tiempo. Del día cero al diez el circuito equivalente que más se ajustaba al sistema de estudio es el propuesto por Randles, el cual, presentado en Código de Descripción del Circuito (CDC) es R(RQ) para el que Q es un capacitor debido a que  $n$  (frequency power) es cercano a 1. Para el periodo del día 20 al 70 se encontró que el circuito equivalente que se ajustaba a los datos experimentales es el  $Q_1R(RQ_2)$  para el cual  $Q_1$  es un elemento de difusión Warburg ya que  $n_1$  es cercano a 0.5 y  $Q_2$  es un capacitor ya que  $n_2$  es cercano a 1.

Para el día de inmersión ochenta resultó un circuito equivalente RQ en el que Q es también un elemento de difusión Warburg y para el día noventa se obtuvo un circuito equivalente RQ para el que Q es igualmente un elemento de difusión.

A continuación se ilustran los circuitos equivalentes propuestos según el paquete de simulación para los diferentes periodos de inmersión.

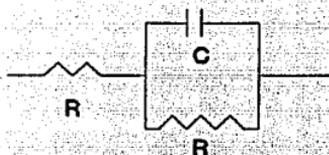


Fig 4.8 Circuito R(RC) Del día 0 al 10

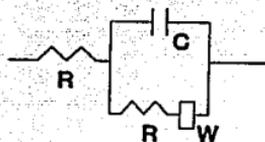


Fig 4.9 Circuito R(CR(W)) Del día 20 al 70



Fig 4.10 Circuito RW Del Día 80 al 90

#### resultados experimentales

Como se mencionó anteriormente, la forma de verificar la confiabilidad hacia el paquete utilizado fué realizando la solución al circuito propuesto para un tiempo de inmersión dado (40 días) y comparando los valores de los parámetros obtenidos.

La solución al circuito se hizo siguiendo la metodología propuesta en la referencia (9).

El valor del coeficiente de Warburg se obtuvo de acuerdo a la explicación establecida en la referencia (11) y resultó ser de  $60.42 \text{ K}\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$ .

Como se observó que efectivamente se trataba de un circuito  $R(C(R(W)))$  debido a que los valores obtenidos a partir de la solución matemática, el paquete utilizado y los datos experimentales eran muy semejantes, se procedió a realizar la simulación para todas las pruebas, obteniéndose los resultados presentados en la siguiente tabla.

## TABLA DE RESULTADOS

Día de inmersión	circuito equivalente	valores	
		experimental	simulación
0	R(RC)	$R_e = 1.89e4$ $R_t = 4.00e6$ $C = 1.93e-9$	$R_e = 1.3e4$ $R_t = 4.27e6$ $C = 4.24e-9$
10	R(RC)	$R_e = 8.70e3$ $R_t = 1.34e6$ $C = 5.76e-9$	$R_e = 7.23e3$ $R_t = 9.24e5$ $C = 5.57e-7$
20	R(C(R(W)))	$R_e = 7.67e3$ $R_t = 4.81e5$ $C = 2.40e-9$	$R_e = 9.11e3$ $R_t = 4.39e5$ $C = 7.76e-9$ $W = 1.62e-5$
40	R(C(R(W)))	$R_e = 6.19e3$ $R_t = 4.81e5$ $C = 3.46e-9$	$R_e = 8.80e3$ $R_t = 1.85e5$ $C = 9.80e-9$ $W = 3.87e-5$

		resultados experimentales	
		continuación	
Día de	circuito	valores	
Inmersión	equivalente	experimental	simulación
70	R(C(R(W)))	$R_e = 3.07e3$ $R_t = 2.39e3$ $C = 2.75e-8$	$R_e = 3.09e3$ $R_t = 1.67e3$ $C = 5.47e-8$ $W = 2.92e-4$
80	R(W)	$R_t = 950$	$R_t = 870$ $W = 4.80e-4$
90	R(W)	$R_t = 480$	$R_t = 420$ $W = 9.00e-4$

Las gráficas siguientes muestran las tendencias de los parámetros  $R_e$ ,  $R_t$  y C como una función del tiempo.

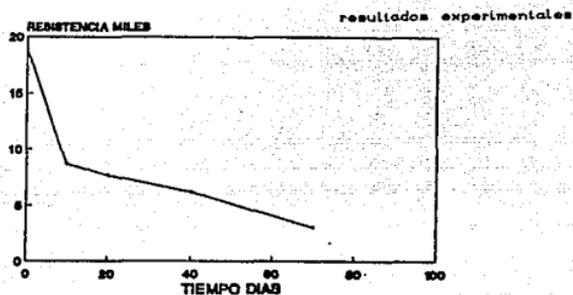


figura 4.13 Tendencia de  $R_0$  en función del tiempo

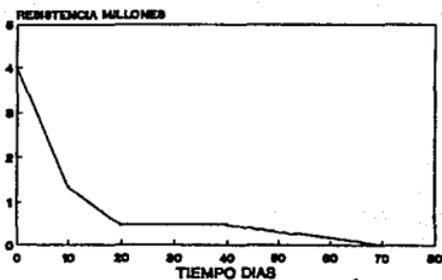


figura 4.14 Tendencia de  $R_1$  en función del tiempo

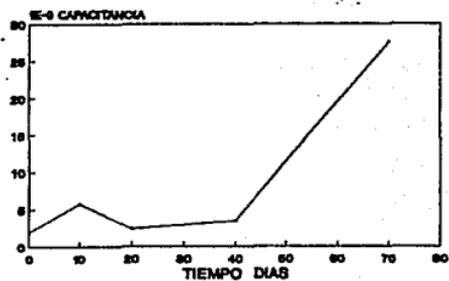


figura 4.15 Tendencia de  $C$  en función del tiempo

resultados experimentales

El Sistema de Transporte Colectivo METRO hizo entrega del informe de cámara de niebla salina en el cual se estableció que las probetas habían sido sometidas a este ensayo por un período de una semana, a una temperatura de 25°C siguiendo la norma ASTM (ver apéndice parte II), y que el recubrimiento había soportado de manera muy aceptable esas condiciones ya que no presentó ninguna falla.

Un último parámetro que también fué registrado en esta serie de ensayos fué el potencial de corrosión, el cual se presenta a continuación como una función del tiempo de inmersión.

## potencial vs tiempo

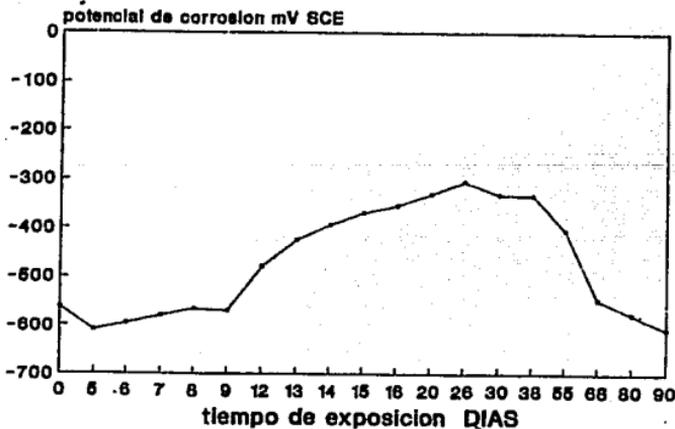


Fig 4.13 Potencial de corrosión en función del tiempo

## **PARTE 5**

### **DISCUSION DE RESULTADOS**

## DISCUSION DE RESULTADOS

A partir de los circuitos equivalentes resultantes del programa de simulación se puede ver que para cualquier tiempo de inmersión, el único elemento que se mantiene presente con un valor considerable, es la  $R_t$ , la cual representa a la transferencia de carga en el proceso de corrosión.

Para el período de inmersión del día 0 al 10, el programa de simulación ajusta los datos experimentales y obtiene como circuito equivalente al modelo propuesto por Randles en el cual la combinación en paralelo del resistor  $R_t$  y del capacitor  $C_{dl}$  representa a la superficie que se corroe. Hasta este punto (día 10) la superficie presentaba apenas pequeños ampollamientos.

A partir del día 20 y hasta el 70 aparece un nuevo elemento en el circuito equivalente: este nuevo elemento es  $W$  el cual representa al proceso de difusión. En este período de tiempo se tuvo un aumento en el número de ampollamientos y también se observó que cercano al día 70, algunos de dichos ampollamientos comenzaban a romperse dejando en la solución cercana a la placa una ligera coloración debida al óxido producido. Al realizar la simulación para esta serie de datos experimentales se encontró que el circuito equivalente de ajuste en términos de CDC es un  $WR(RC)$  ver apéndice. Si se observan sus respectivos diagramas de Nyquist para esos tiempos de inmersión se verá que efectivamente el proceso de difusión ha adquirido una gran importancia.

Para el día de inmersión 80, la superficie del electrodo recubierto presentaba ya una gran cantidad de ampollamientos

#### discusión de resultados

distribuidos en toda el area expuesta. también se observaba la expulsión del óxido proveniente de un gran número de ampollamientos rotos. El óxido expulsado formaba una pequeña película que parecía disolverse en la solución. Este estado de degradación condujo a que el programa de simulación ajustara dichos datos a un circuito RW, lo que indica que al estar expulsándose el óxido formado, las moléculas de agua y los iones de la solución no podían ser adsorbidos a la interfase y de esta manera formar un capacitor, por tal situación el capacitor fue eliminado.

Una vez que la película de recubrimiento perdió prácticamente toda su adherencia, lo cual significa que casi todos los ampollamientos fueron rotos y que el sustrato metálico quedó totalmente expuesto al electrolito se observó que una gran cantidad de óxido se había disuelto pero también se observó la formación de una película un tanto compacta del óxido sobre el sustrato metálico (día 90).

Al utilizar el paquete de simulación para estos datos experimentales (día 90) se observó que el circuito de ajuste fue un RW. Anora si se observa el diagrama de Nyquist para este tiempo de inmersión se encontrará claramente al proceso de difusión representado en el circuito equivalente como el elemento W.

#### discusión de resultados

Como una manera de conocer lo que en realidad representa la  $R_e$  del circuito de Randles, se midió la resistividad de la solución de inmersión, dando un valor de  $32 \Omega \text{ cm}^{-1}$  y sabiendo que la constante de celda era de 1.07 cm resultó un valor de resistencia de  $34.2 \Omega$  por lo que se comprobó que la  $R_e$  medida está afectada en gran parte por la resistencia de productos de corrosión y por los otros elementos involucrados en el circuito equivalente. Además, la literatura indica que el valor de  $R_e$  depende también del valor de la frecuencia a la que se realice dicha medición.

Como se observó una notable variación de  $R_t$  en función del tiempo y debido a que se presentó en todos los circuitos equivalentes, se pensó en relacionar su comportamiento en función del tiempo con los circuitos equivalentes resultantes (ver figura 5.1)

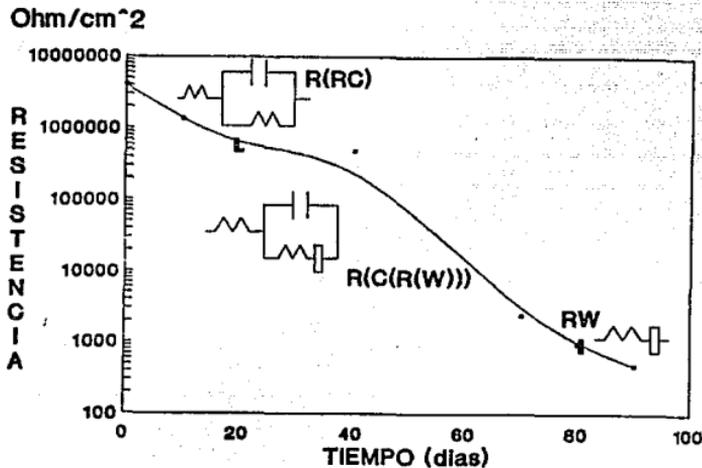


figura 5.1 Relación de  $R_t$  en función del tiempo con el circuito equivalente resultante

Para el periodo de inmersión del día 0 al 5 se observa una disminución en el potencial de corrosión, lo cual indica la formación de óxidos por debajo del recubrimiento, luego se observa una etapa en la que el potencial se desplaza en la dirección noble, esto se debe que durante este periodo (del día 5 al 40) el óxido formado presenta las cualidades adecuadas junto con la película del primario para proteger al sustrato metálico de una subsecuente corrosión. Sin embargo como los iones presentes en la solución siguen migrando a través de la película

#### discusión de resultados

y estos se encuentran hidratados, el sustrato sigue oxidándose hasta que llega un punto en que la adhesión de la película al sustrato ha disminuido tanto y existe tal cantidad de óxido que la película de primario (formando ampollamientos) se rompe. Después de que esto ha ocurrido (día 40) quedan pequeñas áreas del recubrimiento que se han degradado y dejan sin protección alguna al sustrato, lo que provoca que nuevamente el potencial de corrosión disminuya.

La forma de llevar a cabo los experimentos no introduce ningún error experimental por parte del operador (solo podría ser en la lectura del potencial de corrosión) por lo tanto, los datos que se obtienen están en función solo de la sensibilidad y capacidad del equipo. Para la parte de simulación ningún error puede ser introducido y de hecho el programa aclara en su manual que la calidad del ajuste realizado no puede ser mayor a la de los datos experimentales.

Para el caso del circuito que representa al sistema, en el periodo del día 0 al 10 se puede pensar que en realidad existe un elemento de difusión  $W$  dentro de este, pero que por tener un valor tan pequeño no alcanza a ser definido por el simulador, sin embargo se piensa que si existe debido a que el metal recubierto se encuentra sumergido dentro de un ambiente con alta cantidad de iones que tienen la facilidad de difundir hacia el metal.

De acuerdo a principios eléctricos se sabe que si se tiene un sistema para el cual, dos constantes de tiempo  $\tau$  ( $\tau = R_1 C_1$ ) tienen valores semejantes, en el diagrama de nyquist aparecerá un

semicírculo lo que a simple vista indica la presencia de una resistencia y un capacitor. Esto no causa ningún problema cuando el semicírculo es bien definido porque en este caso la teoría indica la existencia de un sólo capacitor, pero cuando el diagrama no indica claramente la forma de un semicírculo, sino que aparece como la unión de dos a más semicírculos, en este caso se tiene la presencia de tantos capacitores como semicírculos se encuentren unidos. Este es un aspecto muy importante de discutir para los días de inmersión 80 y 90, ya que en sus diagramas de Nyquist parece como si se tuvieran dos semicírculos aunque no muy bien definidos y aún así el simulador es capaz de encontrar esos capacitores. Para el día de inmersión 80 el capacitor encontrado tiene un valor del orden de  $10^{-21}$ , y para el día 90 el capacitor disminuye aún más, llegando a un orden de  $10^{-22}$ .

En realidad, el establecer un circuito equivalente que represente a una interfase que se corroe, aún no es algo que se considere 100 por 100 exacto, debido a que existen parámetros, como por ejemplo el elemento Q, a los cuales aún no se les ha dado una interpretación física y por lo tanto causan dificultad en su entendimiento. Así mismo se tiene una gran dificultad para encontrar circuitos equivalentes en diagramas que no resultan tan comunes.

## **PARTE 6**

### **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

1.- La técnica de impedancia electroquímica es una herramienta poderosa, la cual puede ser aplicada con bastante éxito a sistemas de estudio en donde se tiene un recubrimiento orgánico de relativa alta resistencia.

2.- El tipo de diagrama que permite hacer un "mejor" estudio del proceso de degradación de un acero recubierto con un primario epóxico por medio de la técnica de impedancia electroquímica es aquel en el que se grafica al  $\log|Z_{\text{imag}}|$  contra el  $\log|Z_{\text{real}}|$  (diagrama de Nyquist).

3.- De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio respecto al parámetro  $R_t$  (resistencia a la transferencia de carga) se concluye que si  $R_t$  es inferior al  $1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-2}$  entonces existirá una gran difusión de los iones del electrolito hacia el metal y por lo tanto la corrosión será bastante significativa, lo cual está de acuerdo con lo establecido por Sarli et al<sup>(4)</sup>.

4.- Debido a que  $R_t$  es un parámetro que indica la facilidad de la transferencia de carga a través del recubrimiento orgánico y a que como puede verse en la tabla de resultados, este elemento aparece en todos los circuitos, se puede pensar en que esta resistencia sea el mejor parámetro para indicar el estado de deterioración del sistema.

conclusiones

5.- El potencial de corrosión en función del tiempo, para este sistema, pasa por tres etapas diferentes. Primero ocurre una activación, luego una pasivación y finalmente se repite la activación por lo que el máximo tiempo aceptable como buen funcionamiento del recubrimiento es hasta el final de la pasivación ya que después el potencial continua disminuyendo progresivamente.

## APENDICE

### parte 1

El programa de simulación, basándose en los datos experimentales y haciendo uso de un subprograma para el ajuste no lineal por mínimos cuadrados, encuentra al circuito equivalente que mejor representa a la interfase que se corroe.

Para dar a conocer los elementos que integran dicho circuito y su disposición dentro de él, el programa incluye un código de descripción del circuito (CDC). A partir del CDC y de los valores de los parámetros involucrados el programa permite también reproducir un diagrama de dispersión de frecuencias (Diagrama de Nyquist).

Dependiendo de los parámetros del circuito y de su posición dentro del mismo, así como de sus valores, el diagrama adquiere diferentes aspectos.

Esta parte del programa permite conocer como afecta el CDC en la forma del diagrama de dispersión ya que al ser introducidos los datos de frecuencia,  $Z$  real y  $Z$  imaginaria el programa despliega el diagrama correspondiente, después el operador puede introducir sólo los valores de las frecuencias y de los valores de los parámetros involucrados en varios CDC y así obtener diferentes diagramas. Con esto lo que se pretende es dar una interpretación física al arreglo de los elementos dentro del circuito equivalente.

Esto fué de mucha importancia en este estudio ya que el CDC resultante para el período de inmersión del día 10 al 70 según el

programa era un  $WR(RC)$  el cual no está por completo de acuerdo con el reportado en la literatura que según esto, su CDC es un  $R(C(R(W)))$ . por tal razón se realizó el análisis a partir de las frecuencias y de los valores de los parámetros  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C$  y  $W$  para los CDC siguientes:  $R(RC)W$  Y  $R(C(R(W)))$  y se obtuvo que para ambos CDC sus diagramas eran completamente iguales con lo cual se concluyó que el paquete indica sólo los parametros y un posible arreglo dentro del mismo pero el operador debe darle un sentido físico.

## POROSITY OF PAINT FILMS ASTM D 3258-73

Este método tiene por objetivo determinar la porosidad de una película de color blanco o cercano a blanco. Debe ser aclarado que la textura de la superficie será un factor de gran influencia en los resultados de este ensayo.

La pintura a ensayarse se aplica sobre una superficie no porosa y seca. Se aplica un medio penetrante coloreado especial, el exceso se elimina de una manera específica. Se mide la reflectancia antes y después de la aplicación del medio penetrante. La diferencia entre las dos lecturas indica el grado de porosidad. Entre más pequeña sea la diferencia, menor será la porosidad de la pintura y mayor será la habilidad para resitir una subsecuente penetración por otro agente.

## PROCEDIMIENTO

Colocar la muestra de ensayo sobre una placa de vacío y aplicar el material a ensayar.

Quitar la muestra de ensayo de la placa de vacío y colocarla al aire seco durante 48 horas con una temperatura de  $25 \pm 2$  C y con 50 % de humedad relativa.

-Determinar el porcentaje de reflectancia de la película seca usando el filtro verde del reflectómetro. Cuando se haga esta lectura debe marcarse el área sobre la cual se realizó.

-Colocar la muestra de ensayo que contiene la pintura seca sobre la placa de vacío, aplicar el medio penetrante sobre la pintura de ensayo de manera tal que se cubra el área marcada anteriormente.

-Después de 5 minutos de haber aplicado el medio penetrante, eliminarlo con una brocha de pelo de camello humedecida con alcohol. Para asegurarse de que no hay más líquido coloreado sobre la superficie se utiliza papel filtro.

-Mantener la muestra suspendida en posición vertical. Secarla al aire durante 3 horas y, como en el primer paso, determinar la reflectancia en la misma área que se determinó anteriormente.

## MEASUREMENT OF DRY FILM THICKNESS OF ORGANIC COATINGS

## ASTM D 1005-51

Este método tiene por objetivo medir el espesor de las películas secas de pintura, barnís, laca, y productos afines, aplicados sobre una superficie plana y rígida, por ejemplo, metal, vidrio, plástico, etc. Este método no se recomienda para espesores de películas secas menores a 0.013 mm, ni tampoco se aplica a películas excesivamente suaves.

La exactitud de la medición del espesor puede ser influenciada por la deformabilidad del recubrimiento.

Aparatos. Los aparatos deberán consistir de una caratula comparadora, una indicadora, o un micrómetro. La exactitud y la calibración de los instrumentos deberán llevarse a cabo de acuerdo al método D 374 ASTM.

Se requiere de una base rígida para montar las carátulas comparadoras e indicadoras. El pie del prensador del micrómetro deberá ser circular y con diámetro entre 1.6 a 3.2 mm y además debe cumplir con una base plana en el punto de contacto.

La carga del prensador deberá ser de entre 20 y 40 psi.

Muestras para ensayo. Las películas deberán ser aplicadas a materiales adecuados, es decir deben ser planos, rígidos y además debe ser fácil el levantamiento de la película una vez que se haya secado. A estos materiales se les llama "panels" y deben tener un tamaño suficiente como para permitir la medición del espesor a 25.4 mm separado de cualquier orilla.

PROCEDIMIENTO montar el panel de ensayo rigidamente sobre una

base adecuada. Sujetar o sostenerlo a la base de tal manera que no haya movimiento durante la medición del espesor.

-Cerrar la separación lentamente hasta que se haga contacto, pero debe tenerse cuidado de no distorsionar la película de recubrimiento. Leer la distancia de separación y registrar la medida.

-Abrir la separación y levantar la película del recubrimiento cuidadosamente. Esta película debe levantarse solo en el área donde se quiere hacer la medición. Puede utilizarse cualquier método mecánico ó químico para levantar la película del recubrimiento, tomando cuidado solo de no distorsionar al panel.

-Cerrar la separación sobre el área a la cual se le ha quitado el recubrimiento y tome la lectura de la nueva separación.

-La diferencia entre las lecturas de separación registradas anteriormente nos dan directamente el espesor de la película del recubrimiento.

## SALT SPRAY (FOG) TESTING ASTM B. 117-73

Este método establece las condiciones requeridas para el ensayo de niebla salina, los aparatos disponibles que pueden ser usados para obtener las condiciones se describen en el apéndice A1. El método no prescribe el tipo de muestra de ensayo o el periodo de exposición a ser usado para un producto específico, ni tampoco la interpretación que se debe dar a los resultados. Los comentarios sobre el uso del ensayo se encuentran en el apéndice A2.

nota 1. Este método es aplicable para el ensayo de niebla salina de metales ferrosos y no ferrosos, y es usado también para ensayar recubrimientos orgánicos e inorgánicos, etc.

## Aparatos

los aparatos requeridos para el ensayo de niebla salina consisten de una cámara de niebla, un depósito de solución salina, un abastecedor de aire comprimido, una o más toberas de atomizado, un soporte para las muestras, un elemento para el calentamiento de la cámara, y los medios necesarios de control. El tamaño y la construcción detallada de los aparatos son opcionales, siempre y cuando las condiciones obtenidas cumplan los requerimientos de este método.

1.1. Las gotas de solución que se acumulan sobre el techo o cubierta de la cámara no debe permitírseles que caigan sobre las muestras que estan siendo ensayadas.

1.2. Las gctas de solución que caen de las muestras no deben

ser regresadas a la solución del depósito para ser rociadas nuevamente.

1.3. El material de construcción debe ser tal que no afecte la corrosividad de la niebla.

#### Muestras de ensayo

El tipo y número de muestras de ensayo a ser usado, así como el criterio para la evaluación de los resultados, deben ser definidos en las especificaciones que cubren al material o las del producto que está siendo ensayado o bien deben ser acordadas por el comprador y el vendedor.

#### Preparación de las muestras de ensayo

Las muestras metálicas y las recubiertas con metal deben ser limpiadas apropiadamente. El método de limpieza será opcional dependiendo de la naturaleza de la superficie y de los contaminantes, solo se tomará en cuenta que no deben usarse abrasivos ni solventes que sean corrosivos o que protejan a la superficie. El uso de una solución de ácido nítrico para limpieza química, o pasivación, del acero inoxidable es permisible cuando así se haya acordado entre el comprador y el vendedor. Se debe tener cuidado de no contaminar las muestras después de la limpieza.

Las muestras para la evaluación de pinturas y otros recubrimientos orgánicos deben ser preparadas de acuerdo con especificaciones aplicables para los materiales a ser ensayados, o también como se acuerde entre el comprador y el vendedor. De

otro modo, las muestras deben consistir de acero que cumpla con los requerimientos del ASTM D-609.

Las muestras recubiertas con pinturas o recubrimientos no metálicos no deben ser limpiadas o manejadas excesivamente antes del ensayo.

Cuando se desee determinar el desarrollo de la corrosión de una área desgastada en el recubrimiento orgánico o pintura, se debe hacer una marca o una línea a través del recubrimiento con un instrumento filoso, de tal manera que se exponga el metal base antes del ensayo. Las condiciones para hacer la marca deberá ser como se define en el método ASTM D-1654.

#### Posición de la muestra durante el ensayo

La posición de las muestras en la cámara de niebla durante el ensayo debe ser tal que se alcancen las siguientes condiciones:

-A menos de que se especifique otra cosa, las muestras deben ser soportadas o suspendidas entre 15 y 30 grados de la línea vertical y preferiblemente paralela a la dirección principal de flujo horizontal.

-Las muestras no se deben tocar unas con otras.

-Las muestras deben ser colocadas de manera tal que se permita el libre flujo de la niebla sobre todas las muestras.

-La solución salina de una muestra no debe resbalar sobre ninguna otra.

### Solución salina

La solución salina debe ser preparada disolviendo 5 a 1 partes en peso de cloruro de sodio en 95 partes de agua destilada o agua que no contenga más de 200 ppm en total de sólidos. La sal usada debe ser cloruro de sodio sustancialmente libre de níquel y cobre y que en base seca no contenga más de 0.1 por ciento de yoduro de sodio y no más de 0.3 por ciento en total de impurezas. Algunas sales contienen aditivos que pueden actuar como inhibidores de la corrosión; se debe poner especial atención a la composición química de la sal.

El pH de la solución debe ser tal que cuando se atomice a 35 grados centígrados, la solución colectada esté en un rango de pH entre 6.5 y 7.2. Nota. Antes de que la solución sea atomizada esta debe estar libre de sólidos suspendidos.

nota. El pH debe ser medido electrométicamente a 25 grados centígrados usando un electrodo de vidrio con un puente de KCl saturado de acuerdo al método E70.

### Suministro de aire

El aire comprimido suministrado a la tobera o toberas para su atomizado con la solución salina debe estar libre de aceite y debe mantenerse entre 69 y 172 KN/sq m.

### Condiciones en la cámara de niebla salina

temperatura.—La zona de exposición de la cámara de niebla debe ser mantenida a  $35 \pm 1.1-1.7$  grados centígrados. La temperatura dentro de la zona de exposición del gabinete cerrado

debe ser registrada al menos dos veces por día a intervalos mayores a 7 horas (excepto en sábados, domingos y días festivos).

Atomización y cantidad de niebla.- Al menos dos colectores limpios de niebla deben ser colocados en la zona de exposición de manera tal que las gotas de la solución proveniente de las muestras de ensayo sean colectadas. Los colectores deben ser colocados en la proximidad de la muestra de ensayo, uno cercano a cualquier tobera y el otro lejano de todas las toberas. La niebla debe ser tal que por cada 80 sq cm de área colectora horizontal, haya de 1.0 a 2.0 ml de solución por hora basada en una corrida promedio de al menos 16 horas.

La tobera o toberas deben estar dirigidas de forma tal para que la niebla pueda chocar directamente sobre las muestras de ensayo.

#### Continuidad del ensayo

A menos de que se especifique otra cosa, el ensayo debe ser continuo la duración completa del ensayo. La operación continua implica que la cámara esté cerrada y la neblina opere continuamente excepto para las diarias interrupciones necesarias para inspeccionar, recomodar o eliminar las muestras.

#### Periodo del ensayo

El periodo del ensayo debe ser aquel que se designe en las especificaciones del material que se está ensayando.

### Limpieza de las muestras ensayadas

A menos de que se especifique otra cosa en las instrucciones del material a ser ensayado, las muestras deben ser tratadas como se indica a continuación después del fin del ensayo.

- \* Las muestras deben ser extraídas cuidadosamente.
- \* Las muestras deben ser lavadas suavemente o inmersas en agua fluida a una temperatura no mayor a 38 grados centígrados para remover los depósitos de sal de su superficie. Secar con una corriente de aire comprimido limpio y libre de aceite.

### Evaluación de resultados

Una examinación inmediata y cuidadosa debe ser hecha para saber la cantidad de corrosión de las muestras secas.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.-Amirudin, A., Thierry D. Comparative evaluation of alkyd, bituminous, and epoxy paints on steel in chloride media by impedance spectroscopy. *British Corrosion Journal*. 26 [3], 195,200 (1991).
- 2.-Armstrong, R., Wright, J. Impedance studies of poly acrylimetnacrylate coatings formed upon tin-free steel. *Corrosion Science*. 33 [10], 1529-1539 (1992).
- 3.-Armstrong, R., Wright, J., Handsyside, T. Impedance studies into the corrosion protective performance of a commercial epoxy acrylic coating formed upon tin plated steel. *Journal of Applied Electrochemistry*. 22 [7], 795-800 (1992).
- 4.-Betancourt, S. impedancia electroquímica de ánodos galvánicos de magnesio. Tesis presentada en la Facultad de Química (1992).
- 5.-Bockris, J., Amulya, K. *Electroquímica moderna*. 2 Editorial Reverté (1988).
- 6.-Boukamp, B. A package for impedance/admittance data analysis. *Solid State Ionics*. 18, 136-140 (1986).
- 7.-Boukamp, B. A non linear least squares fit procedure for analysis of admittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*. 20, 31-44 (1986).
- 8.-Faidi, S., Scantlebury, J. The limitations of the electrochemical impedance technique in the study of electrode reactions occurring in low conductivity media. *Journal of Electrochemical Society* 136 [4], 990-995 (1989).
- 9.-Feliu, S., Feliu, V. Modelado e identificación de procesos de corrosión. Analisis de la respuesta a señales eléctricas. Apuntes del curso de impedancia electroquímica. España 1988.

Bibliografía

- 10.-Fréchette, E., Comperé, C., Ghaly, E. Evaluation of the corrosion resistance of painted steels by impedance measurements. *Corrosion Science*, 33 (7), 1067-1081 (1992).
- 11.-Hernández, L. S. Tesis presentada en la Universidad Politécnica de Madrid. (1988).
- 12.-Hladky, K., Callow, L., Dawson, J. Corrosion rates from impedance measurements: An introduction. *British Corrosion Journal*, 15 (1), 20-25 (1980).
- 13.-Kerchner, R., Corcoran, G. Circuitos de corriente alterna. Editorial Continental México. (1983).
- 14.-Scantiebury, J., Hepburn, B., Gowers, K. Interpretation of low frequency AC impedance data for organic coatings on mild steel. *British Corrosion Journal*, 21 (2), 105-108 (1986).
- 15.-Seymour, K. American Society for metals and National Association of Corrosion Engineers. USA. (1985).
- 16.-Skerry, B., Eden, D. Electrochemical testing to assess corrosion protective coatings. 15, 269-285 (1987).
- 17.-Uruchurtu, Ch. Técnicas electroquímicas aplicadas al control y seguimiento de la corrosión. Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosión. México D.F. (1990).
- 18.-Valverde, V. J. Tesis presentada en la Facultad de Química (1992).
- 19.-Vu Quang, M., Laout, J. Metaux corrosion industries. (1977).
- 20.-Wormwell, F., Brasher, D. Electrochemical studies of protective coatings on metals. Part 1 Electrode Potential measurements on painted steel. *Journal of Iron and Steel Institute*. (1990).