



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

62  
rej.

**"ESTUDIO POR IMPEDANCIA FARADAICA DEL  
PROCESO DE DETERIORO DE SISTEMAS DE  
PINTURAS PARA INSTALACIONES DE  
DISTRIBUCIÓN DE AGUA POTABLE"**

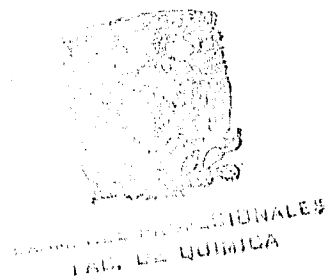
**T E S I S**

*Que para obtener el título de*

**INGENIERA QUÍMICA**

*presenta*

**YOLANDA GUZMÁN CASTRO**



**México D.F.,**

**1995**

**FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**Jurado asignado según el tema:**

**PRESIDENTE:** Prof. Antonio Reyes Chumacero  
**VOCAL:** Prof. Miguel Saloma Terrazas  
**SECRETARIO:** Prof. Joan Genescá Llongueras  
**1er. SUPLENTE** Prof. Luis Francisco Farrera Gamboa  
**2do. SUPLENTE** Prof. Antonio Huerta Cerdán

**Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química,  
Departamento de Metalurgia, Laboratorio de corrosión,  
Edificio "D", Ciudad Universitaria.**

  
\_\_\_\_\_  
**Asesor: Dr. Joan Genescá Llongueras**

  
\_\_\_\_\_  
**Supervisor Técnico: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez**

  
\_\_\_\_\_  
**Sustentante: Yolanda Guzmán Castro**

## DEDICATORIAS

A Dios por la vida,  
por las oportunidades que en ella he tenido,  
por la experiencia de ser universitaria  
y por permitirme llegar a este momento tan anhelado.

A la memoria de mi padre Carlos Guzmán Díaz,  
con la seguridad de que comparte conmigo la alegría de este momento  
y por todo lo que representa en mi vida.  
Papá siempre vivirás en mi corazón.

*"Yo sólo sé de ti  
que me querías,  
que tú querías decirme  
que aconsejara transitar  
por el camino que tú señalabas tan seguro,  
que viviera por todos esos años de la vida y que  
dejara  
que la alegría se nos desborde por la rama que  
más le agradaría,  
a que el gusto también se nos recargue  
en el costado más dolorido, por la parte más viva;  
que realicemos nuestras sueños  
con los que nos acompañan  
cuanto y en silencio  
sin dolernos  
de todas esas partes que perdimos;  
cuanto antes  
en soledad y en entusiasmo,  
que la vida es vivir para los nuestros,  
porque ellos nos contienen y nos siguen.*

*Y siendo mayor que yo  
tú me enseñabas  
que no hay refugio más tranquila  
como el espacio que hacemos  
y apartarnos sin más  
cuando no había tiempo de rendirse.  
Espérate un momento más para vivirlo.  
Yo sé que esto no termina aquí,  
que yo de alguna manera te continuo  
tus esperanzas... y la conversación que nos debimos.  
Y cuantas veces te quise air un poco más,  
pero fue el tiempo, la edad y la distancia  
luego tu enfermedad y algunas mias,  
pero alcancé a decirte:  
"que te quise, te querré y te quería".*

A mi madre Yolanda Josefina Castro Marín  
por su amor, comprensión y compañía,  
por el tiempo dedicado a mí,  
por su apoyo en los momentos difíciles,  
por entender mi autonomía y por toda la admiración y  
respeto que se merece.

A mis hermanos:

Carlos Alberto, por su ejemplo de tenacidad y fortaleza.  
Fabiola, por su contagiante alegría.  
Corina y Adán porque sé que no se darán por vencidos.

## DEDICATORIAS

A Dios por la vida,  
por las oportunidades que en ella he tenido,  
por la experiencia de ser universitaria  
y por permitirme llegar a este momento tan anhelado.

A la memoria de mi padre Carlos Guzmán Díaz,  
con la seguridad de que comparte conmigo la alegría de este momento  
y por todo lo que representa en mi vida.  
Papá siempre vivirás en mi corazón.

*"Yo sólo sé de ti  
que me querías,  
que tú querías decirme  
que aconsejara transitar  
por el camino que tú señalabas tan seguro,  
que viviera por todas esas años de la vida y que  
dejara  
que la alegría se nos desborde por la rama que  
más le agradaría,  
o que el gusto también se nos recarque  
en el costado más dolido, por la parte más viva;  
que realicemos nuestros sueños  
con los que nos acompañan  
cuanto y en silencio  
sin dolernos  
de todas esas partes que perdimos;  
cuanto antes  
en soledad y en entusiasmo,  
que la vida es vivir para los nuestros,  
porque ellos nos contienen y nos siguen.*

*Y siendo mayor que yo  
tú me enseñabas  
que no hay refugio más tranquilo  
como el espacio que hacemos  
y apartarnos sin más  
cuando no había tiempo de rendirse.  
Espérate un momento más para vivirlo.  
Yo sé que esto no termina aquí,  
que yo de alguna manera te continúo  
tus esperanzas.. y la conversación que nos debimos.  
Y cuántas veces te quise oír un poco más,  
pero fue el tiempo, la edad y la distancia  
luego tu enfermedad y algunas más,  
pero alcancé a decirte:  
que te quise, te querré y te quería".*

A mi madre Yolanda Josefina Castro Marín  
por su amor, comprensión y compañía,  
por el tiempo dedicado a mí,  
por su apoyo en los momentos difíciles,  
por entender mi autonomía y por toda la admiración y  
respeto que se merece.

A mis hermanos:

.. Carlos Alberto, por su ejemplo de tenacidad y fortaleza.  
Fabiola, por su contagiante alegría.  
Corina y Adán porque sé que no se darán por vencidos.

A mi abuelita Ma. de Jesús Marín por su ayuda incondicional.

A la memoria de mi padrino Rogelio Castro Marín por su apoyo siempre constante.

A mis tíos Maritza Bojalil y Victor E. Castro por estar siempre conmigo.

A mis padrinos:

Federico Sánchez y Justina Marín, Domingo Marín y Félix Trejo, Celia Guzmán y Elena Rojas, con cariño.

A las Familias Guzmán y Meléndez Bermúdez por su apoyo en el momento más difícil de mi vida.

A mis primos Oscar y Juan Rodríguez por la infancia que compartimos.

A Arturo por el tiempo que juntos compartimos,  
por alentarme a seguir adelante en los momentos más difíciles y  
porque siempre estuvo a mi lado en el momento preciso. ¡Suerte!

A Ricardo con amor...

A Rosybel Osorio y Abril del Abrego por dejarme ser parte de su  
vida.

A Eréndira Morones, Daniel Quintero, Claudia Cavazos, Esther  
Pérez, Roberto Sánchez, Enrique Fierros, Jaime Zepeda y Miguel Ángel  
Sánchez, porque las vivencias compartidas con ustedes serán  
inolvidables.

A Claudia Pavano, Ulises Rosas, Juan Carlos Trejo, Angélica Ostoa,  
Maru Sánchez, Laura Ojeda, Ana Luisa Muñoz, Norman Ruiz, Margarita  
Alfaro, América Díaz, Tomás García, Federico Virgen, Alberto Vázquez,  
Mario Gutiérrez, Juan Carlos Hdez., Alejandro Romero, Oscar Damián,  
Fernando y Federico Cervantes, Rafael Sú, Rubén Salvidar, Víctor Vega,  
Carlos Magaña, Edith García, Agueda García, Sandra Ramírez, Flor  
Palacios, Lupita Ortiz, Vicky Medina, Belem Ríos, Leonardo Rosales y  
Julio Velasco, porque siempre estarán presentes en los recuerdos más  
bellos de mi vida.

A Roberta, Angélica, Felipe, Moisés, Guillermo y Chedy.

A la Generación IQ's '90.

A la Dra. María Magdalena Tovar con profundo agradecimiento por el  
apoyo desinteresado que me ha brindado y por ayudarme a asimilar lo que  
me ha ido sucediendo.

*Yolanda*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Joan Genescá y al Dr. Francisco Javier Rodríguez por su paciencia y apoyo en la elaboración de este trabajo.

A los Ingenieros Carlos Rodríguez, Tezozomoc Pérez y Jorge Antonio González, por las sugerencias hechas a esta investigación.

A la Ing. Guadalupe González por compartir conmigo esta experiencia.

A la Q. Elizabeth Nieto con profundo agradecimiento.

A los maestros que he tenido a lo largo de mi vida, por los conocimientos y experiencias invaluable que me fueron transmitidos.

**MIL GRACIAS.**



## ÍNDICE

CAPÍTULO I	Introducción.....	1
CAPÍTULO II	Fundamentos teóricos.....	4
CAPÍTULO III	Desarrollo experimental.....	40
CAPÍTULO IV	Resultados experimentales.....	46
CAPÍTULO V	Discusión y análisis de resultados.....	56
CAPÍTULO VI	Conclusiones.....	83
CAPÍTULO VII	Bibliografía.....	85

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

En la actualidad el uso de los recubrimientos orgánicos es uno de los métodos más utilizados para proporcionar protección a los metales contra la corrosión, así como incrementar el tiempo de vida útil de las estructuras metálicas que sufren este fenómeno.

Un recubrimiento orgánico aplicado a un material susceptible de sufrir corrosión puede definirse como una barrera que impide el contacto entre el material y el medio corrosivo. La eficiencia en la condición protectora de un recubrimiento depende de varios factores entre los que se encuentran: la preparación de la superficie, la calidad del recubrimiento, el espesor de la película, etc.

El presente trabajo pretende caracterizar un metal (acero) recubierto con dos tipos de pinturas anticorrosivas - una de naturaleza epóxica y la otra epóxica curada con aminas -, es decir, se desean evaluar los cambios y la degradación que sufren las probetas al ser expuestas a un electrolito (agua potable de Ciudad Universitaria).

Para conocer la aplicabilidad y sensibilidad que muestra la técnica de impedancia en la evaluación de recubrimientos comerciales que se encuentran intactos o degradados, se efectuó un seguimiento de ambas pinturas con diferentes condiciones: probetas intactas, probetas perforadas ( la perforación se realizó con la punta de un alfiler) y probetas a las cuales se le hizo una fisura de aproximadamente 1 cm. de

longitud, asegurándose en cada caso, con la ayuda de un microscopio que el daño había llegado hasta el sustrato metálico.

El análisis de resultados de impedancia en estos recubrimientos de calidad comercial se ha realizado mediante tres métodos: método que calcula el área total de poro aparente [27], método de la frecuencia del punto de ruptura ("Break-Point Frequency") [10], [22] y el método propuesto por Mansfeld y Tsai en 1993 [23].

El método que calcula el área total aparente de poros y el método de la frecuencia del punto de ruptura no pueden ser utilizados a nivel industrial, ya que a través del primer método se realiza un seguimiento de la degradación que sufre un recubrimiento desde el primer instante en el que se expone a un ambiente corrosivo. Por tal motivo no es útil para un estudio de este tipo, en el cual se pretende determinar la protección que ofrece la película al metal cuando ésta ha comenzado a degradarse.

La funcionalidad del método de la frecuencia del punto de ruptura está condicionada al tamaño de poro que existe en el recubrimiento degradado, es decir, para que pueda conocerse el área deslaminada del mismo, mediante la relación  $f_{h45^\circ} = K (A_{\text{deslaminada}} / A_{\text{total}})$ , deben presentarse poros pequeños. Cuando los defectos de la película protectora son mayores como sucede en un sistema de distribución de agua potable que se ha utilizado por algún tiempo, la frecuencia del punto de ruptura a 45° no existe, de aquí la limitante que muestra este método a nivel industrial.

Sin embargo el método propuesto por Mansfeld que establece las relaciones  $R1 = \log (Z_{100} / Z_{10000})$  y  $R2 = \log (Z_1 / Z_{100})$  donde  $Z_n$  es la frecuencia a una frecuencia determinada, puede establecerse de una manera cualitativa la degradación que va sufriendo el recubrimiento en

función del tiempo de exposición al electrolito. Su utilidad en la industria radica en la poca dificultad que se ofrece para definir en forma práctica R1 y R2, basta realizar tres mediciones de impedancia a la frecuencia que se indica en cada relación.

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTO TEÓRICO**

#### **2.1 GENERALIDADES.**

##### *2.1.1 Definición de corrosión.*

La corrosión metálica puede entenderse como el desgaste superficial que sucede cuando los metales se exponen a ambientes reactivos. En general, puede decirse que el grado de desgaste depende principalmente de las propiedades de conducción iónica, del producto de corrosión, en el caso en que esté presente como una capa sólida y por su resistencia mecánica y adherencia al metal adyacente.

En presencia de un modelo acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. La corrosión es un proceso que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito; siendo imprescindible la presencia de estos tres para que la corrosión pueda llevarse a cabo, requiriéndose además un contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica. Debe quedar claro que un proceso de corrosión involucra tanto la reacción anódica como la catódica, y si una de estas reacciones falta, el proceso de corrosión se detiene.

La corrosión en sí es parte de un ciclo natural e inevitable en el cual la mayoría de los metales tienden a regresar a su estado natural.

Por lo general el hierro y el acero se corroen en presencia de oxígeno y agua, y el fenómeno de corrosión no se lleva a cabo en ausencia de cualquiera de estos compuestos[1].

### *2.1.2 Formas de corrosión.*

Es conveniente clasificar el fenómeno de corrosión de acuerdo a las formas en que se manifiesta y a la apariencia del metal atacado.

**Corrosión uniforme.**- Es la más simple de las formas de corrosión; trata de un ataque homogéneo sobre la superficie metálica, lo cual permite estimar la vida útil de una estructura en forma precisa.

**Corrosión galvánica.**- Ocurre cuando un metal o aleación está unido eléctricamente a otro en el mismo electrolito y la velocidad de corrosión se ve afectada principalmente por los siguientes parámetros:

- a) Diferencia de potencial (entre los metales acoplados)
- b) el electrolito
- c) la superficie metálica (estructura molecular)
- d) relación geométrica de los componentes metálicos.

**Corrosión por picado.**- Ocurre en una aleación o metal con una superficie poco uniforme expuesta al medio corrosivo que permite la formación de celdas localizadas. El medio corrosivo debe tener iones como

los cloruros o sulfatos que favorezcan el ataque. Por lo regular los aniones de ácidos fuertes provocan picaduras.

**Corrosión por hendiduras.-** La corrosión se ve favorecida en aquellos electrolitos en donde la renovación del medio corrosivo solo puede ocurrir por difusión, como ocurre en la corrosión al aire libre, en donde las superficies dentro de las uniones quedan sujetas a largos períodos de humedad provocando la formación de celdas de aireación diferencial que conllevan a puntos localizados de corrosión.

### *2.1.3 Pila eléctrica.*

La celda eléctrica está formada esencialmente por un ánodo, cátodo y una solución que pueda conducir la corriente eléctrica. El ánodo es aquel electrodo en el cual el metal se corroe (oxida); la solución electrolítica (electrolito) es el medio corrosivo, constituido fundamentalmente por agua con cierta cantidad de oxígeno disuelto. El cátodo que puede ser parte del mismo metal que el ánodo o bien otro metal en contacto con este, constituye el otro electrodo de la celda, no siendo consumido en el proceso. Se puede decir que en la pila uno de los electrodos, el ánodo, se consume (oxida, corroe o disuelve) en beneficio del otro, cátodo, que permanece inatacado. El electrolito es el lugar en que se encuentran los dos electrodos, figura 2.1. En el ánodo, el metal que se corroe pasa al electrolito como iones cargados positivamente, liberando electrones que participan en la reacción catódica. Por tanto, la corriente de corrosión consiste de un flujo de electrones que circulan dentro del metal y de un flujo de iones que se transportan dentro del electrolito [2].

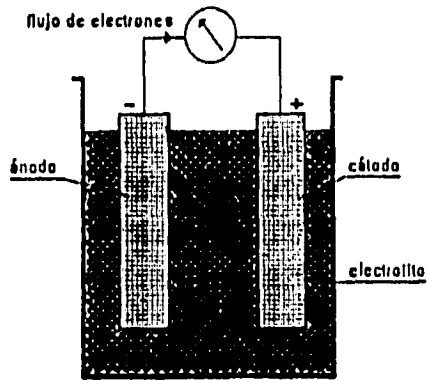


Figura 2.1 Pila eléctrica.

Cuando un metal se encuentra unido eléctricamente a otro se dice que se ha formado una *pila galvánica*. En esta pila, cada vez que el metal está en posición anódica se corroe mientras que en posición catódica permanece intacto [2].

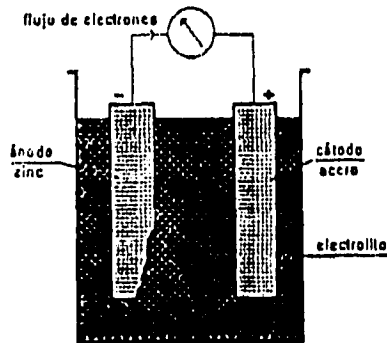


Figura 2.2 Pila galvánica entre acero y un metal más activo.



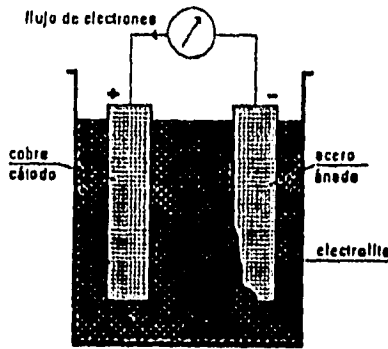
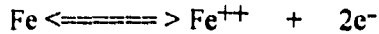


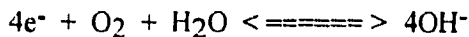
Figura 2.3 Pila galvánica entre acero y un metal más noble.

#### 2.1.4 Pila voltaica.

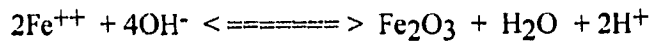
En un proceso de corrosión se establece una pila voltaica. Diferencias en la estructura de una aleación metálica en contacto con agua aereada favorecen el establecimiento de *pilas voltaicas* microscópicas. Como se ilustra en la figura 2.4 , una superficie de acero húmeda tiene microregiones donde los átomos de hierro sueltan electrones, y se disuelven como iones en el agua.



Los electrones liberados del hierro se transportan por conducción eléctrica hacia las micro regiones llamadas catódicas y de allí emigran hacia la capa de humedad. En el agua (solución acuosa o electrolito) los electrones participan en una reacción química con el agua misma y el oxígeno disuelto en ella para dar lugar a la formación de iones  $\text{OH}^{-}$  , según la reacción química



En la capa húmeda se juntan los  $\text{OH}^-$  con los  $\text{Fe}^{++}$  para dar lugar a los óxidos de hierro hidratados que componen la herrumbe.



La herrumbe tiene poca o nula adhesión con la superficie metálica y se desprende, dejando superficie metálica fresca expuesta a un nuevo ciclo de este proceso corrosivo. La corrosión húmeda del acero avanza a velocidades millones de veces más rápido que la corrosión por oxidación en aire seco[3].

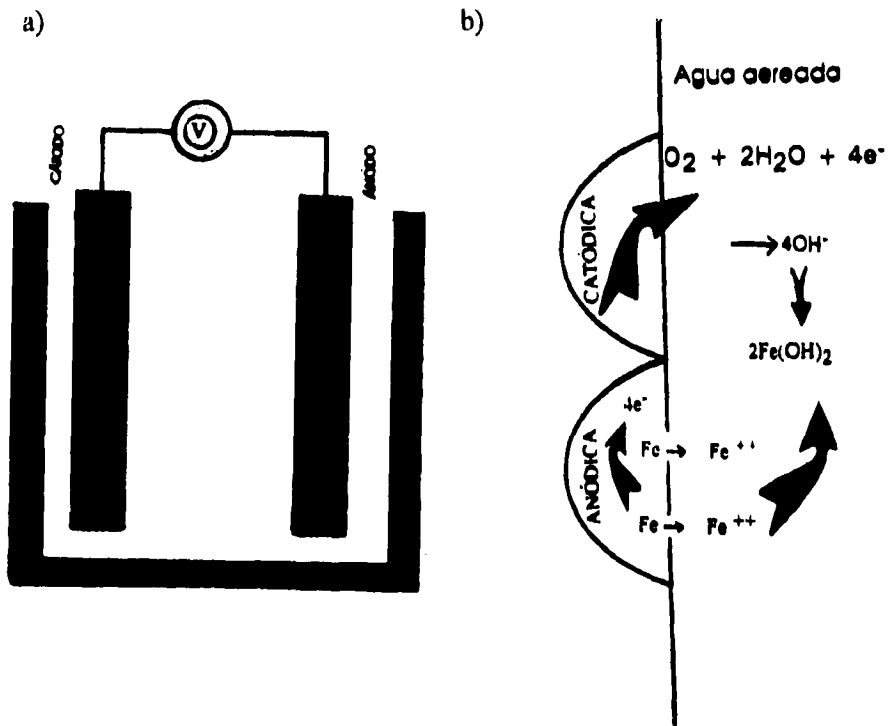


Figura 2.4 a) Pila voltaica, b) Micropila formada en la superficie húmeda de un metal.

### 2.1.5 Pila de aireación diferencial.

La diferencia de concentración de oxígeno, es decir, diferente grado de aireación, es responsables de la formación de pilas de corrosión conocidas como *pilas de aireación diferencial*. Por ejemplo, el caso que se presenta en una gota salina. La zona central de la gota que está menos aireada es anódica en relación a las zonas periféricas, de más fácil acceso para el aire (oxígeno) y por tanto más aereadas, que se comportan catódicamente, como se observa en la figura 2.5 [1].

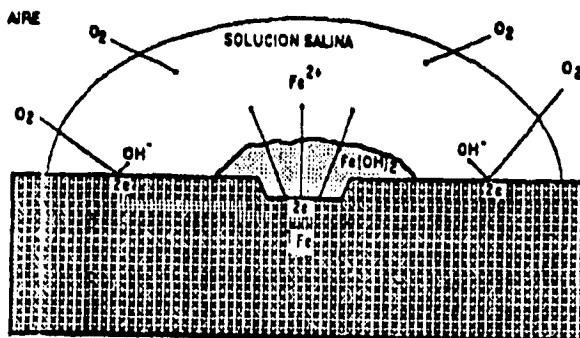


Figura 2.5 Corrosión por aireación diferencial.

### *2.1.6 Medios corrosivos.*

Los medios agresivos más comunes en contacto con los metales de uso ingenieril son la atmósfera, el agua y el suelo.

#### A) Corrosión atmosférica.

En la corrosión atmosférica del acero intervienen diferentes factores:

a) Climatológicos.- Tales como la temperatura, insolación, velocidad y dirección de los vientos, nivel de las precipitaciones y muy especialmente la humedad relativa, HR, del aire.

b) Contaminación.- La naturaleza y contenido de agentes agresivos de la atmósfera, básicamente  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{Cl}^-$ .

Las atmósferas pueden clasificarse en función de su agresividad frente al acero y de la naturaleza de los agentes corrosivos que las contienen en:

- Atmósferas rurales,
- atmósferas industriales,
- atmósferas urbanas,
- atmósferas marinas.

## B) Corrosión por el agua.

Varios factores, como la concentración de oxígeno, el contenido de sales, la temperatura, la velocidad, influyen decisivamente en la velocidad de corrosión del acero en contacto con el agua.

Las reacciones que tienen lugar en una celda de corrosión formada en un metal sumergido en agua, se esquematizan en la figura 2.6.

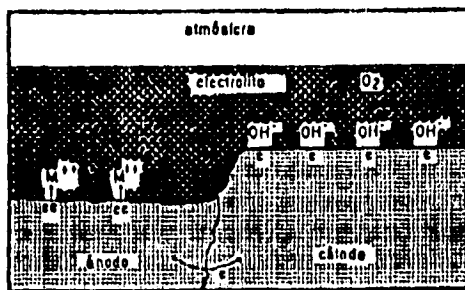


Figura 2.6 Reacciones que se llevan a cabo en una celda de corrosión.

## C) Corrosión por el suelo.

La naturaleza de los suelos o terrenos ácidos o alcalinos, su grado de humedad, su permeabilidad al aire (suelos compactos), la presencia de bacterias, son algunos de los factores que pueden influir en la velocidad de corrosión de las estructuras enterradas. En los suelos compactos, neutros o alcalinos, los elemento de acero se corroen poco por lo general.

En la interfase suelo-aire es donde debe reforzarse la protección. Al contrario, en los suelos ácidos o zonas muy permeables, debe aplicarse al acero una protección eficaz contra la corrosión [1] [2].

### 2.1.7 Sistemas de distribución de agua.

En la práctica, un sistema de distribución de agua potable está formado por una mezcla de varios materiales como el cemento, hierro y acero, cobre, bronce, plástico, etc. Además el flujo de agua varía de una parte a otra del sistema y entre los sistemas. Para minimizar en lo posible los problemas de corrosión interna en un sistema de distribución de agua potable ya existente, es a menudo necesario cambiar la calidad del agua, de acuerdo a un compromiso entre la calidad óptima de ésta con respecto al material de distribución.

Dentro de los sistemas de distribución de agua potable, las consecuencias económicas debidas o generadas por problemas de corrosión, que incluyen tanto las derivadas de la reparación como del reemplazamiento de materiales, suponen un costo estimado de 17 y 75 billones de dólares [4].

La tabla 2.1 resume los tipos de corrosión más frecuentes, así como el deterioro experimentado por la calidad del agua y debido a la corrosión.

Material	Tipo de corrosión	Efectos de la corrosión y deterioro en la calidad del agua
Hierro Acero con zinc Cemento Aluminio	Corrosión uniforme	Dilución calcio. Aumento pH (hasta 12.0). Para ductos de acero con zinc, en aguas alcalinas, aumenta el pH, reduciéndose considerablemente el riesgo de sulfuro en el agua.
Hierro Fundición Ductil	Corrosión uniforme Cristalización Picaduras. Abajo depósitos no protectores	Tubulación de hierro dulce (bloques de agua) Hierro dulce y partículas suspendidas
Acero	Picaduras	Tubulación de hierro dulce (bloques de agua) Hierro dulce y partículas suspendidas
Acero inoxidable	Corrosión generalizada Picaduras	Zinc, plomo, cadmio e hierro disueltos (bloques de agua)
Cobre	Corrosión uniforme Picaduras, tipo I Picaduras, tipo II Picaduras, tipo III Corrosión por fatiga Corrosión erosiva	Cobre disuelto
Plomo Tubos plomo	Corrosión uniforme	Plomo disuelto
Alúmina Fibra		Plomo y otros disueltos
Alúmina	Disolución Desulfuración Corrosión por sulfuro	Sulfuro disuelto Dióxido de azufre Zinc y aluminio disueltos
Alúmina	Disolución Degradación por los sales y minerales sulfurosos	Otros y sodio

\* Sin tratamiento de agua.  
\*\* Unidad de medida reducida de volumen de hierro y zinc.

Tabla 2.1 Problemas de corrosión y calidad del agua causados por los materiales en contacto con el agua potable [4].

## 2.2 METODOS PARA EVALUAR LA VELOCIDAD DE CORROSION

### 2.2.1 Método gravimétrico.

Por medio de este método se determina la velocidad global o promedio a partir de la pérdida de peso experimentada por probetas metálicas sumergidas en un electrolito durante un período determinado, X. Relaciona la cantidad de material disuelto por corrosión en tiempo dado, con la densidad y área expuesta para poder calcular la pérdida del espesor del material por unidad de tiempo, de la manera siguiente:

$$\frac{\text{g Fe}}{\text{hr}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ Fe}}{7.8 \text{ g Fe}} \cdot \frac{1}{\text{área (cm}^2\text{)}} = \frac{\text{cm de penetración}}{\text{hr}} \quad \text{ec. (1)}$$

Unidades de penetración, mpy ( milipulgadas por año )  
 $\mu\text{m/año}$  ( micras por año )

Las unidades de penetración por tiempo, suponen que la corrosión es uniforme, es decir, que afecta a toda la superficie geométrica.

Las limitaciones de este método son:

- 1) Evalúa la velocidad de disolución del metal en un medio dado, pero no proporciona idea alguna sobre el mecanismo de la corrosión.
- 2) Su precisión está determinada por la sensibilidad de la balanza, la forma de manipular las muestras y la limpieza química cuando existen productos de corrosión.

3) Los valores de corrosión obtenidos son valores promedio y no se tiene acceso al conocimiento de la velocidad de corrosión en cada momento, perdiendo así información sobre la cinética misma del proceso de corrosión [5] [6].

## 2.2.2 Métodos electroquímicos.

### 2.2.2.1 Resistencia a la polarización.

La resistencia a la polarización  $R_p$ , se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión  $E_{corr}$ . En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga  $i_{corr}$ , está relacionada con  $R_p$  por la ecuación de Stern y Geary:

$$i_{corr} = (b_a * b_c) / 2.303 (b_a + b_c) * (1/R_p) = B/R_p \quad \text{ec. (2)}$$

La densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$ , se puede convertir aproximadamente en velocidad de corrosión (V.C.) expresada en mm por año, usando la fórmula:

$$V.C.(\text{mm/año}) = i_{corr} (\text{A/cm}^2) * 0.011 \quad \text{ec. (3)}$$



### 2.2.2.2 Extrapolación de Tafel.

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente,  $i_{corr}$ , en el potencial de corrosión  $E = E_{corr}$ .

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log i / i_{corr} \quad \text{ó} \quad \eta = b (\log i - \log i_{corr}) \quad \text{ec. (4)}$$

siendo  $b$  la pendiente de Tafel. La ecuación anterior corresponde a la forma general  $Y = MX + A$ , donde a través de una representación gráfica de  $\eta$  vs  $\log i$  debe ser una recta de pendiente  $M$  y ordenada al origen  $A$  [6].

### 2.2.2.3 Impedancia Electroquímica.

La impedancia electroquímica se distingue de otras técnicas por su gran sensibilidad en la caracterización de interfases. Además permite proponer circuitos eléctricos equivalentes que simulan el comportamiento de dicha interfase.

Las interfases electroquímicas, como lo son las superficies de un metal que soporta un proceso de corrosión pueden ser vistas como una combinación de los elementos de un circuito eléctrico pasivo, por ejemplo, resistencia, capacitancia e inductancia.

Los sistemas electroquímicos y en este sentido los de corrosión no presentan condensadores, resistencias o inductores, pero se observa una

respuesta de impedancia que corresponde a la que se obtendría por el hecho de tener circuitos en que estén involucrados los componentes eléctricos mencionados. Es decir, mediante el empleo de la impedancia como técnica electroquímica es posible visualizar los procesos que se llevan a cabo en la interfase electroquímica o en un proceso de corrosión y asignar valores de resistencias y capacitancias a ellos.

A la técnica se le llama también Espectroscopía de Impedancia Electroquímica porque con el objeto de apreciar todos los fenómenos que implica el proceso electroquímico se efectúa un barrido de frecuencias que va desde las altas a las bajas, eligiendo este sentido debido a que:

a) A frecuencias altas se presenta un cambio de polaridad tan rápido que los procesos lentos no alcanzan a ocurrir.

b) Cuando se trabaja a frecuencias bajas, entonces se permite que ocurran aún los procesos lentos como es la adsorción antes que la polaridad cambie [9].

La presente técnica nos permite medir la respuesta de corriente de un electrodo al que se le aplica una diferencia de potencial senoidal de amplitud pequeña, es decir, de 5 a 10mV. Cuando el voltaje alterno se aplica a éste, el resultado de la corriente se puede determinar por medio de la Ley de Ohm. La corriente resultante se atrasa o se adelanta con respecto al voltaje aplicado. Para relacionar matemáticamente el voltaje y la corriente en un circuito eléctrico energizado es necesario obtener una respuesta de frecuencia, para lo cual se requiere de la función de impedancia de circuito, que es una forma generalizada del concepto de resistencia usado en circuitos de corriente continua.

$$\text{Ley de Ohm} \quad R = \frac{V}{I} \quad \text{ec. (5)}$$

donde R, V e I representan la resistencia, el voltaje y la corriente respectivamente.

$$\text{Impedancia} \quad |Z| = \frac{V_0}{I_0} \quad \text{ec. (6)}$$

Por lo tanto,  $|Z| = f(V_0, I_0, \phi)$ , Z es un vector de impedancia en coordenadas polares que se encuentra en función de  $|Z|$  y  $\phi$ , como se observa en el diagrama de Argand, figura 2.7.

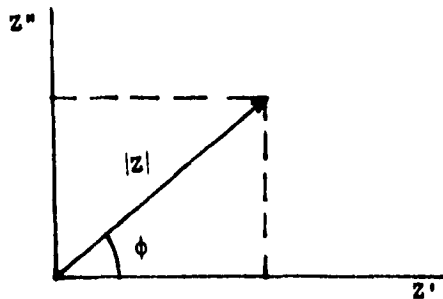


Figura 2.7 Diagrama de Argand.

Del diagrama anterior se concluye que:

$$Z' = |Z| \cos \phi \text{ que representa el componente real,}$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \text{ nos muestra el componente imaginario,}$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{ec. (7)}$$

$$\phi = \tan^{-1}(Z''/Z') \text{ y } Z = Z' + jZ'' \quad \text{ec. (8)}$$

En la Ley de Ohm se puede reemplazar la R por una expresión apropiada para reactancia (X) del elemento pasivo en cuestión, por ejemplo,

$$V_{\max} = I_{\max} X \quad \text{ec. (9)}$$

La reactancia de una resistencia, un condensador o de un inductor se puede expresar utilizando el número complejo,  $j = \sqrt{-1}$ .

$$X_R = R, \quad X_C = \frac{1}{j\omega C}, \quad X_L = j\omega L$$

en donde  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ), R es la resistencia, C es la capacitancia y L es la inductancia.

La corriente que pasa por un resistor siempre está en fase con el voltaje aplicado al mismo.

La reactancia es la parte imaginaria de la impedancia, su efecto en los circuitos es producir un ángulo de fase entre voltaje aplicado y la corriente resultante. El elemento que da lugar a una reactancia negativa es el capacitor, y la reactancia positiva se debe a un inductor [9] [10] [11] [12].

## I. CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES

En un proceso controlado por activación, en el electrodo se lleva a cabo un proceso sencillo de transferencia de carga, la corriente pasa a través de la interfase metal - solución :

- 1) Como consecuencia de la reacción electroquímica (corriente faradaica) y,
- 2) Por la carga o descarga de la doble capa electroquímica (corriente no faradaica).

La suma de 1 y 2 representa la corriente total.

El comportamiento de la interfase metal - solución cuando se le aplica una corriente alterna, se representa por un modelo físico simple, conocido como circuito eléctrico equivalente de Randles, en el cual:

- a) La resistencia a la transferencia de carga se representa por  $R_t$ .
- b) La resistencia de la solución por  $R_\Omega$ .
- c) La capacitancia de la doble capa electroquímica por  $C_{dl}$  [7] [9] [13]

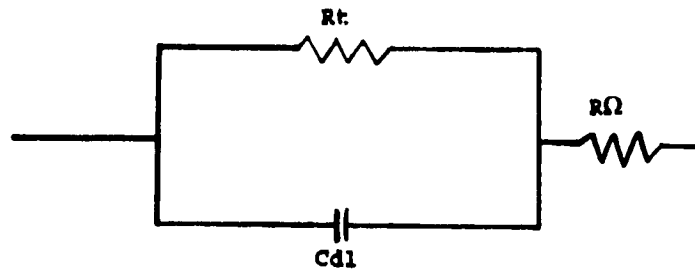


Figura 2.8 Circuito eléctrico equivalente de Randles [7].

## II. RESPUESTA DE FRECUENCIAS

La respuesta de frecuencia de un circuito eléctrico es el espectro que se forma por la variación de la impedancia en un barrido de frecuencias que se presenta cuando se aplica una corriente alterna para energizar un circuito eléctrico.

Las representaciones más usuales son:

1) Diagrama de Nyquist.- Es el lugar geométrico de la sucesión de puntos, recorrida por el extremo de los valores resultantes - representan la magnitud y dirección de la impedancia -al dar valores crecientes a la frecuencia ( $\omega$ ) desde cero hasta infinito. El diagrama de Nyquist es una extensión del diagrama de Argand, usando la frecuencia como variable [7].

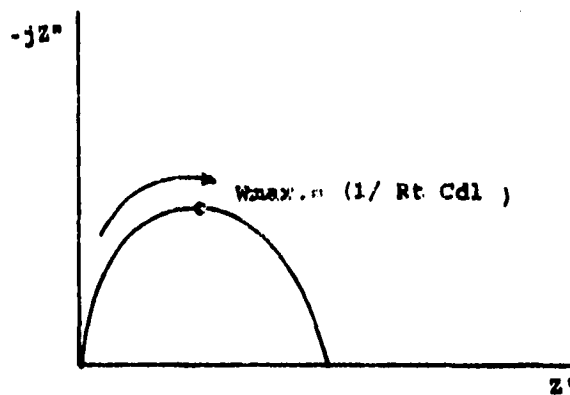


Figura 2.9 Combinación resistencia/condensador y su respuesta representada en un Diagrama de Nyquist [7].

2) Diagrama de Bode.- Es la variación de  $|Z|$  con respecto a la frecuencia, graficada en un plano log - log.

La frecuencia puede ser  $f$  en Hertz o bien en radianes por segundo debido a  $\omega = 2\pi f$ .

El diagrama de Bode que corresponde al circuito de Randles se muestra en la figura 2.9. La presencia de resistencias provoca mesetas horizontales, de condensador pendientes negativas y la de inductores pendientes positivas. En general tienen forma de S invertida cuando el circuito no contiene inductancias. Se puede observar que para frecuencias altas se tiene la resistencia de la solución y para frecuencias bajas se obtiene la resistencia a la transferencia de carga.

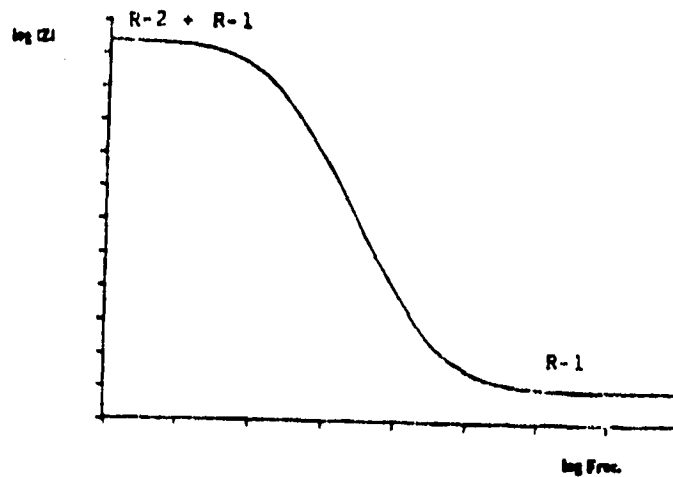


Figura 2.10 Diagrama de Bode correspondiente al Circuito de Randles [7].

3) Diagrama de fase.- Es la variación de  $\phi$  con respecto al logaritmo decimal de la frecuencia aplicada.

Los condensadores producen mínimos y los inductores producen máximos en las curvas obtenidas, figura 2.11 [7].

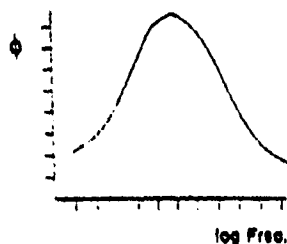


Figura 2.11 Diagrama de fase correspondiente al Diagrama de Randles [7].

### III. IMPEDANCIA WARBURG

En la práctica, en pocas ocasiones ocurre que un proceso de corrosión esté controlado solamente por activación y se encuentran complicaciones debidas a la difusión. Para considerar estas contribuciones al comportamiento electroquímico hubo que definir un elemento nuevo para los circuitos eléctricos llamada Impedancia Warburg (W), que se incluye en serie con  $R_t$  en el diagrama de Randles, figura 2.12 .

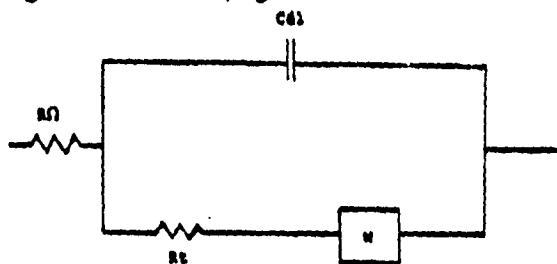


Figura 2.12 Diagrama de Randles modificado, incluyendo la Impedancia Warburg [7].



La impedancia de Warburg describe la impedancia de los procesos difusionales y de concentración. Se trata de un número complejo que se puede definir como:

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \text{ec. (10)}$$

La ecuación 10 implica que para cualquier valor de frecuencia, las partes real e imaginaria de la impedancia son iguales y proporcionales al recíproco de la raíz cuadrada de la frecuencia. A  $\sigma$  se le llama coeficiente de Warburg. En un diagrama de Nyquist esta impedancia se presenta como una línea diagonal con pendiente de  $45^\circ$  respecto a los ejes, figura 2.12, dado que las partes real e imaginaria son numéricamente iguales. Debido a la dependencia que existe entre frecuencia e impedancia Warburg, se observa que a frecuencias altas  $W$  es muy pequeña.  $W$  describe los procesos de transferencia de masa que involucran transferencia iónica por lo que solo se ven a frecuencias bajas [7] [9].

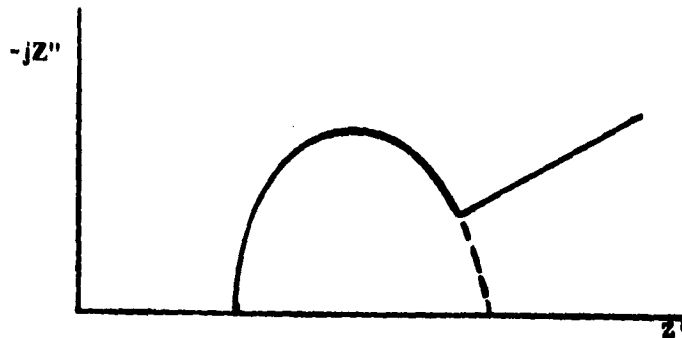


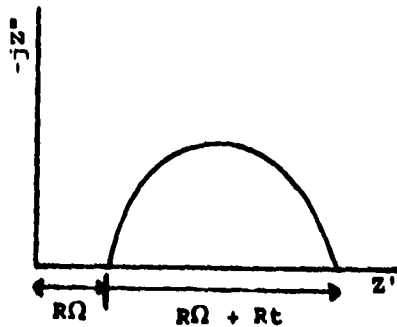
Figura 2.13 Diagrama que muestra la respuesta de Impedancia Warburg en un Diagrama de Nyquist [7].

#### IV. PARÁMETROS DEL SISTEMA:

1) El diagrama de Nyquist correspondiente al circuito eléctrico de Randles será un semicírculo cuyo diámetro es igual a  $R_t$  en ohms.

La intersección de la curva con el eje real en el límite de alta frecuencia corresponde a  $R_\Omega$ . En el máximo de la curva se tiene  $C_{dl} = (1/\omega_0 R_t)$ , donde  $\omega_0$  es la frecuencia angular cuando  $Z' = Z''$ .

2) En el diagrama de Bode, la meseta que se presenta a altas frecuencias corresponde a  $R_\Omega$  ( $\Omega$ ), mientras que a bajas frecuencias es  $R_\Omega + R_t$ . La  $C_{dl}$  se obtiene por extrapolación de la sección no horizontal de la curva hasta  $\omega=1$ , en donde se lee el valor del recíproco de  $C_{dl}$  en faradios.



Figuras 2.14 Diagrama de Nyquist [16].

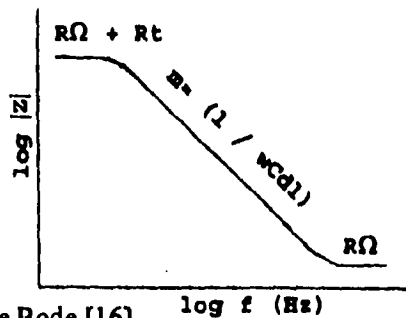


Figura 2.15 Diagrama de Bode [16].

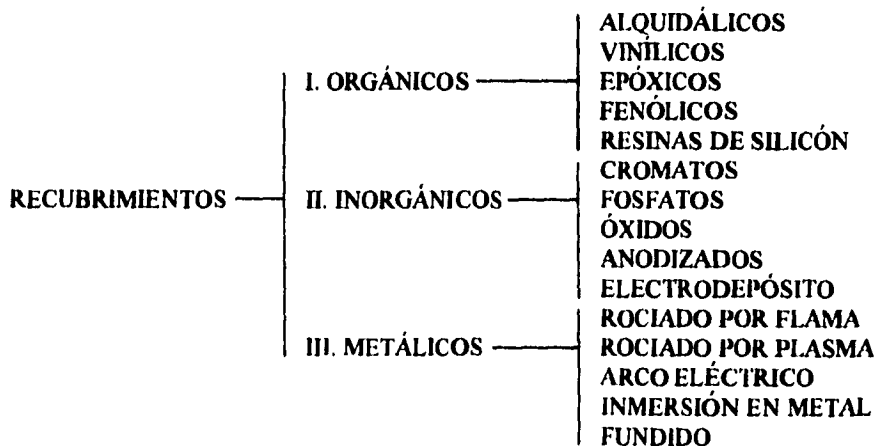
Si bien es cierto y obvio que una interfase electroquímica no presenta capacitancias y resistencia como se conocen en los circuitos eléctricos, también es cierto que esta interfase se comporta como si estuviera formada por esos componentes eléctricos de aquí la importancia de plantear modelos físicos que lleven a conocer el comportamiento del sistema [7] [9].

### **2.3 RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS**

El fundamento de los recubrimientos anticorrosivos estriba en aislar un metal del medio agresivo interponiendo algún tipo de barrera entre ambos. El buen comportamiento de un recubrimiento depende en gran parte de su adherencia. Asimismo cabe recordar que tan importante es el recubrimiento por sí mismo, como la limpieza y preparación de la superficie previa a la aplicación de éste [14].

#### *2.3.1 Tipos de recubrimientos.*

Los recubrimientos se pueden agrupar de la siguiente manera [15]:



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

**RECUBRIMIENTOS ALQUIDÁLICOS.-** 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. Se ca por evaporación de solventes e interacción con el aire. No se recomienda para exposiciones superiores a 60° C.

**RECUBRIMIENTOS VINÍLICOS.-** Son recubrimientos no tóxicos resistentes a la abrasión que pueden ser utilizados en la protección de superficies metálicas y resisten a la inmersión continua en agua dulce o salada. Se ca por evaporación de solventes, no se recomienda para exposiciones superiores a 55° C.

**RECUBRIMIENTOS EPÓXICOS.-** 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, galvanizados o inorgánico de zinc. Presenta un alto grado de impermeabilidad permaneciendo inalterable entre la exposición e inmersión en agua dulce, salada y vapor de agua. Estas características no las adquiere por sí solo, requiere de un agente de polimerización o entrecruzamiento denominado catalizador, el cual usualmente está constituido por una solución de resinas amínicas o poliamídicas.

**RECUBRIMIENTOS FENÓLICOS.-** 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.

**RECUBRIMIENTOS DE SILICÓN.**- La estabilidad térmica de la resina permite la utilización de este tipo de recubrimientos hasta 450°C.

**RECUBRIMIENTOS INORGÁNICOS.**- Son aquellos producidos por medio de tratamientos químicos y anódico, los cuales 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.

**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.

#### *2.4.2 Recubrimientos orgánicos. Pinturas.*

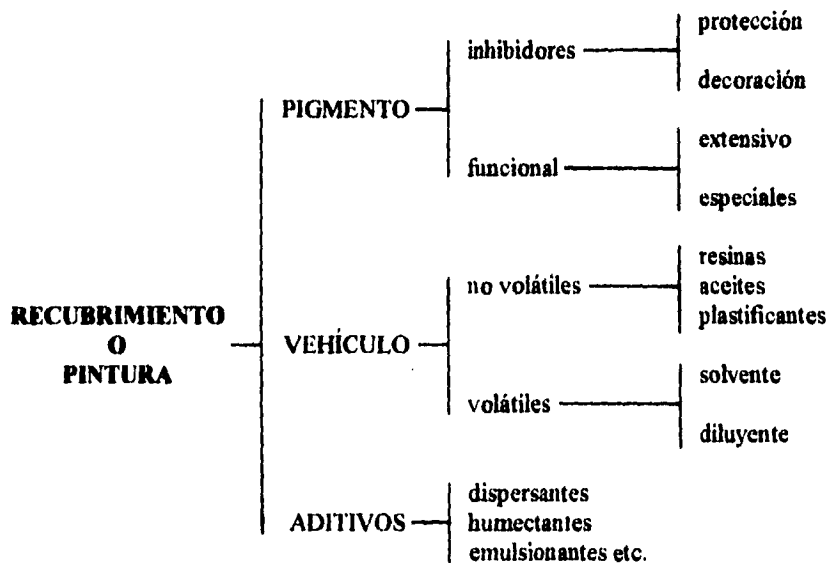
El fenómeno de la corrosión es un proceso electroquímico que involucra la interacción de un metal con el medio ambiente. Este fenómeno puede retardarse o prevenirse por medio de una película impermeable a los factores corrosivos de determinado medio. No existe un recubrimiento que reúna estas características por completo, es por eso que normalmente hay una gran variedad de recubrimientos para cada medio ambiente.

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 una película sólida.

En un sentido estricto la palabra pintura se aplica solo a productos pigmentados, como pinturas para casas, para uso interior o exterior como las vinílicas; siendo otros recubrimientos designados por nombres específicos, por ejemplo: los esmaltes, primarios, selladores, etc. En la industria de pinturas existe la tendencia a sustituir la palabra pintura por acabado o recubrimiento. Por lo tanto, una pintura es un recubrimiento protector fácil de aplicar que puede ser de diferentes tipos dependiendo del vehículo o formador de película orgánico o del método de aplicación de la pintura. Las pinturas pueden ser también pinturas en polvo, pueden sólo contener aceite y el pigmento, puede ser sólo una pintura con solvente o pintura de agua.

Una pintura o recubrimiento puede estar formada por [14]:



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: primario, enlace y acabado. Estas pinturas deben estar relacionadas unas con otras de modo que el sistema completo se comporte como un simple elemento.

El componente primario - capa de bajo espesor en íntimo contacto con la placa metálica- tiene dos grandes responsabilidades dentro del recubrimiento protector: control de la corrosión y asegurar una buena adherencia entre la pintura intermedia y el sustrato que se desea proteger.

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

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

### *2.3.3 Adhesión.*

Se llama adherencia o adhesión a la atracción entre moléculas de dos cuerpos diferentes que se encuentran en contacto, es decir, la adhesión es la fuerza molecular entre las moléculas de dos cuerpos de naturaleza distinta que se encuentran en contacto.

Por lo tanto, la adhesión es la propiedad de un recubrimiento de mantenerse pegado o adherido a una superficie determinada y se puede clasificar como:

a) Adhesión mecánica.- Depende exclusivamente de la rugosidad de la superficie y corresponderá a una mayor rugosidad una mejor adhesión.

b) Adhesión polar.- Depende exclusivamente de la atracción de la resina por el sustrato. Cada partícula de resina actúa como un débil magneto con sus polos positivo y negativo, siendo la fuerza de atracción entre el ligante resinoso y los elementos de la superficie mecánica u otra la que determine el grado de adhesión polar.

c) Adhesión química.- Se debe a una reacción entre los elementos del recubrimiento y el sustrato metálico [14] [16] [17] [18].

#### *2.3.4 Ampollamiento.*

Las ampollas son regiones locales donde el recubrimiento ha perdido adherencia sobre el sustrato metálico y en donde el agua puede acumularse 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. Se causa 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 el esfuerzo [19].

La aparición de ampollamiento en una placa metálica recubierta es la primera indicación de una protección insuficiente por parte de los recubrimientos orgánicos contra la corrosión.

Existen principalmente cuatro mecanismos que explican este tipo de defectos que se producen en las pinturas , los cuales son:



- a) Ampollamiento por expansión de volumen debido al abultamiento del recubrimiento.
- b) Ampollamiento debido a la inclusión de gas o formación de gas.
- c) Ampollamiento que se produce por el proceso osmótico debido a las impurezas de la película.
- d) Ampollamiento electroosmótico.

El mecanismo a través del cual se lleva a cabo el ampollamiento de un acero recubierto es el siguiente: la degradación del acero recubierto comienza con la penetración de agua y oxígeno al recubrimiento causando la delaminación del sustrato.

Para evaluar el grado de ampollamiento en las pinturas, se fotografía la placa metálica recubierta para observar el tamaño de las ampollas y la frecuencia con que aparecen. El tamaño se describe haciendo uso de una escala numérica y la frecuencia se describe en forma cuantitativa [20].

Las cuatro características que determinan la descripción física del ampollamiento son las siguientes:

a) Tamaño.- Distribución en términos de unidad de medida. Se han seleccionado cuatro referencias standard para mostrar el tamaño de las ampollas en una escala numérica del 10 al 0, en la cual el número 10 representa la ausencia de ampollamiento, el número 8 muestra ampollas de tamaño muy pequeño pero visibles al ojo humano, los números 6,4 y 2 representan tamaños más grandes progresivamente.

b) Frecuencia.- Da a conocer la aparición de ampollamiento por unidad de área, también se desarrolla en cuatro etapas: denso, D; medio denso, MD; regular, M y poca frecuencia de aparición, F.

- a) Ampollamiento por expansión de volumen debido al abultamiento del recubrimiento.
- b) Ampollamiento debido a la inclusión de gas o formación de gas.
- c) Ampollamiento que se produce por el proceso osmótico debido a las impurezas de la película.
- d) Ampollamiento electroosmótico.

El mecanismo a través del cual se lleva a cabo el ampollamiento de un acero recubierto es el siguiente: la degradación del acero recubierto comienza con la penetración de agua y oxígeno al recubrimiento causando la delaminación del sustrato.

Para evaluar el grado de ampollamiento en las pinturas, se fotografía la placa metálica recubierta para observar el tamaño de las ampollas y la frecuencia con que aparecen. El tamaño se describe haciendo uso de una escala numérica y la frecuencia se describe en forma cuantitativa [20].

Las cuatro características que determinan la descripción física del ampollamiento son las siguientes:

a) Tamaño.- Distribución en términos de unidad de medida. Se han seleccionado cuatro referencias standard para mostrar el tamaño de las ampollas en una escala numérica del 10 al 0, en la cual el número 10 representa la ausencia de ampollamiento, el número 8 muestra ampollas de tamaño muy pequeño pero visibles al ojo humano, los números 6,4 y 2 representan tamaños más grandes progresivamente.

b) Frecuencia.- Da a conocer la aparición de ampollamiento por unidad de área, también se desarrolla en cuatro etapas: denso, D; medio denso, MD; regular, M y poca frecuencia de aparición, F.

- c) Distribución.
- d) Forma de ampollamiento [20].

## **2.4 MÉTODOS PARA EVALUAR EL DETERIORO DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.**

A pesar del extenso uso de los recubrimientos orgánicos, no existen métodos aceptables a través de los cuales se puedan determinar los cambios que sufre la capacidad protectora de las pinturas.

Este problema obstaculiza en gran medida la investigación y desarrollo de nuevos productos comerciales para pintado.

Como la corrosión metálica es un fenómeno electroquímico, es razonable sugerir que los métodos de este tipo sean recomendables para determinar el poder de prevención de un recubrimiento.

Ya que el propósito de esta tesis es reconocer la viabilidad que existe para evaluar los datos resultantes de la aplicación de la técnica de impedancia a recubrimientos de calidad comercial, por medio del método de "Frecuencia del punto de ruptura" (Break-Point frequency) y la estimación de la "área total aparente de poros ", solo se hará referencia éstos.

### **2.4.1 Método de la frecuencia del punto de ruptura ("BREAK-POINT FREQUENCY")**

El área de delaminación de un acero recubierto con un polímero, es decir, los defectos que se tienen, ya sean poros o fisuras, pueden ser evaluados por medio del método de "la frecuencia del punto de ruptura".

Se ha encontrado que la frecuencia del punto de ruptura ( $f_s$ ) que se encuentra en el diagrama de Bode es proporcional al área delaminada en el período inicial y por lo tanto sirve como una medida de la degradación del acero recubierto.

Haruyama sugiere en 1991 [22] [23] que la delaminación puede ser determinada experimentalmente a partir de la frecuencia del punto de ruptura ( $f_s$ ) el cual se obtiene a partir del diagrama del ángulo de fase cuando éste tiene un valor de 45 en la región de transición capacitiva-resistiva a frecuencias altas.

De este modo,  $f_s$  puede calcularse de acuerdo a la ecuación 11, donde  $\epsilon$ ,  $d$  y  $\delta$  representan la constante dieléctrica del recubrimiento, el espesor y la resistencia iónica específica del recubrimiento hidratado respectivamente, mientras que  $S$  es la área total de delaminación,  $S_0$  el área superficial del espécimen y  $K_f$  la constante característica del material del cual está hecho el recubrimiento pero independiente del espesor [24].

$$f_s = (d/\epsilon\delta d) (\epsilon/S_0) = K_f(S/S_0) \quad \text{ec. (11)}$$

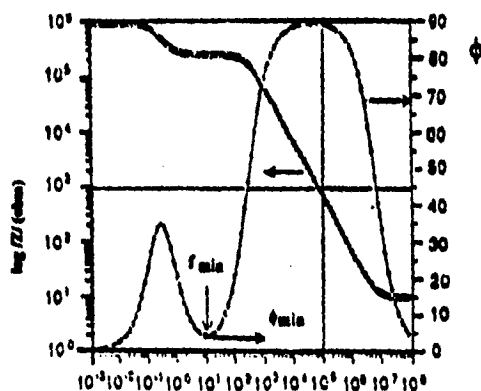


Figura 2.16 Gráfica de Bode para un recubrimiento degradado [23].

Haruyama [24] desarrolló este método para calcular el área delaminada, es decir, el área en la cual el recubrimiento orgánico se separa del metal y por lo tanto este ya no se encuentra protegido.

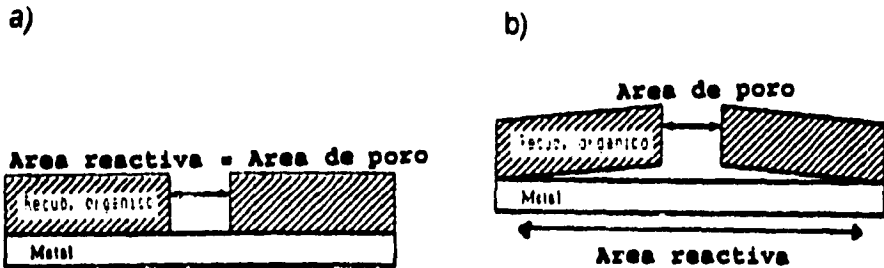


Figura 2.17 a) Área reactiva del metal recubierto orgánicamente: área húmeda equivalente al área de poro, b) Área húmeda más larga que el área de poro [10].

$f_b$ , que es la frecuencia del punto de ruptura se establece también en el diagrama de fase a  $45^\circ$  pero a bajas frecuencias, este puede calcularse por medio de:

$$f_b = K_f A_d / A \quad \text{ec. (12)}$$

$$K_f = 1 / (2 \pi \epsilon \epsilon_0 \rho_0) \quad \text{ec. (13)}$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío y  $\rho_0$  es la resistividad específica del electrolito.

Las relaciones  $R_1$  y  $R_2$  que están en función de  $D$  se define como [23]:

$$D = A_d / A \quad \text{ec. (14)}$$

$$R_1 = \log (Z_{100} - Z_{10000}) \quad \text{ec. (15)}$$

$$R_2 = \log(Z_1 - Z_{100})$$

ec. ( 16 )

donde  $A_d$  es el área total de delaminación y  $A$  el área total del espécimen, mientras  $Z_i$  es la impedancia a la frecuencia  $f_i$  y  $0 < R_i < 2$ . Cuando se tiene un recubrimiento perfecto para el cual la impedancia fue capacitiva en la región de frecuencia medida  $R_1 = R_2 = 2$ .

Del análisis de la figura 2.16 se concluye que  $f_s$ ,  $f_b$ ,  $f_{min}$ ,  $\phi_{min}$ ,  $R_1$  y  $R_2$  permiten determinar el daño que sufre el recubrimiento al ser expuesto a un ambiente corrosivo, además de conocer de alguna manera el tiempo de vida media durante el cual el sustrato se encontrará protegido por el recubrimiento [23] [24].

#### *2.4.2 Estimación del área total aparente de poros [27][28].*

Se pueden determinar los cambios que suelen sufrir los recubrimientos por estar expuestos a ambientes corrosivos, haciendo uso de los datos de impedancia que muestran los cambios de la resistencia del recubrimiento como una función del tiempo. Cuando tales cambios se presentan se puede pensar que la degradación existe en la probeta metálica, debido al desarrollo de poros, ya que el proceso se manifiesta por sí mismo mediante un cambio en la resistencia relacionada con la resistividad de la solución y el espesor del recubrimiento.

Skerry y Eden [28] realizaron un trabajo en el cual analizando recubrimientos de calidad comercial por medio de la técnica de impedancia, obtuvieron tres comportamientos para representar los datos de impedancia que regularmente se observan en términos de los diagramas de Nyquist.

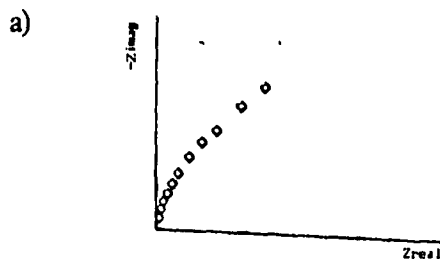
Los diagramas que obtuvieron según el caso correspondiente fueron:

1) Para recubrimientos intactos.- Por los pocos cambios que se aprecian se sugiere que el sistema es estable. La corrosión bajo la pintura es mínima. Los sistemas altamente impermeables pueden tener este comportamiento por muchos meses. En las pinturas comerciales esta tendencia de los datos se observan en tiempos de prueba largos.

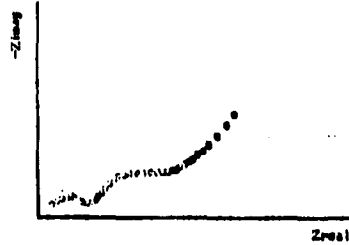
2) Recubrimientos con defectos menores.- Cuando la placa se sumerge en un electrolito corrosivo se observa un arco capacitivo o bien un semicírculo. Por el bajo valor de la resistencia se sabe que el espécimen tiene porosidad inherente. El comportamiento a bajas frecuencias, la línea derecha de cierre a  $45^\circ$  indica que la película de corrosión tiene una velocidad controlada como resultado de los efectos de la difusión. Por la separación de la frecuencia en 2 componentes se indica que la película ha sido degradada considerablemente y se pueden observar burbujas sobre el metal. La línea recta de difusión a  $45^\circ$  se considera como un proceso clásico de tipo Warburg. La parte real e imaginaria son iguales, mientras que antes de los  $45^\circ$ , la parte real decrece en función de la frecuencia.

3) Defectos mayores en recubrimientos.- La importancia del proceso de difusión sobre un electrolito corrosivo se muestra por la porosidad del pintado.

Inmediatamente después de sumergida la placa, comienza la respuesta de impedancia por verse afectada por el proceso de difusión, esto por la película porosa.



b)



c)

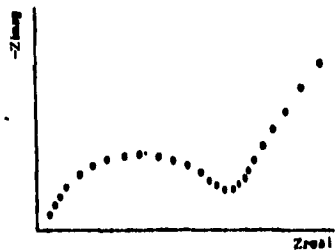


Figura 2.18 Diagramas de Nyquist que corresponden a: a) Placa intacta, b) Presencia de defectos menores, c) Presencia de defectos mayores en la placa recubierta [28].

Las áreas de totales aparentes de poro pueden ser comparadas con la degradación del recubrimiento. En general el "área total aparente de poros" se establece por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{área total aparente de poros} = \frac{(0.12 * 10^8)}{\text{resistencia de la película } (\Omega)} \quad \text{ec. (17)}$$

Skerry [28] sugiere además que para recubrimientos intactos el área aparente de poro es relativamente pequeño y se encuentra en el orden de



0.012 ( $\mu\text{m}$ )<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup> de recubrimiento, mientras que para las probetas degradadas el área de poro aparente oscila entre  $6.7 * 10^5$  ( $\mu\text{m}$ )<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup> de recubrimiento.

En consecuencia, la estimación del área total aparente de poros es un método por el cual también se pueden determinar los efectos de la degradación del recubrimiento.

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

## CAPÍTULO III

### TÉCNICA EXPERIMENTAL

#### 3.1 CONDICIONES DE OPERACIÓN.

La preparación de las probetas a estudiar se llevó a cabo en la empresa "Pinturas NAPKO. Recubrimientos industriales" a petición del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

La información previa con que se cuenta acerca de la preparación y propiedades de los recubrimientos es:

#### *Serie 233*

Clasificación:	Recubrimiento epóxico.
Color:	Melón.
Método de aplicación:	Rociado sin aire.
Tiempo de secado al tacto:	15 minutos a 25°C.
Rendimiento teórico:	31.6 m <sup>2</sup> / Lt a 25 micras o 1 mils.
Densidad:	1.5 Kg/Lt.
Sólidos por volumen:	80%.
Espesor seco recomendado:	4-6 mils por capa.
No. de capas recomendadas:	2.
Componentes:	2.
Vida del material mezclado:	4 hrs. a 25°C.
Tiempo de curado:	7 días con ventilación. A temperaturas más bajas 25°C se requiere de un tiempo más largo.
Temperatura de resistencia:	121°C en seco.
Temperatura de inflamación:	38°C.
Tiempo de almacenamiento:	2 años.
VOC:	170 g/Lt.

### *Serie 4125*

Clasificación:	Primario epóxico catalizado con aminas.
Acabado:	Mate.
Color:	Blanco.
Método de aplicación:	Brocha, aspersión con o sin aire.
Tiempo de secado al tacto:	1 hora a 25°C.
Rendimiento teórico:	24 mt <sup>2</sup> /Lt a 1 mils.
Viscosidad:	800 Cps.
Densidad:	1.24 kg/Lt.
Sólidos por volumen:	61%.
Espesor seco recomendado:	4-5 mils por capa.
No. de capas recomendadas:	2.
Componentes:	2.
Relación de mezclado:	5 de base por 1 de convertidor, en volumen.
Vida del material mezclado:	4-6 horas.
Tiempo de curado en inmersión:	72 horas a 25°C.
Tiempo de curado no inmerso:	24 horas a 25°C.
Resistencia a la temperatura:	150°C en seco.

Con el empleo de la técnica electroquímica de impedancia se pretende conocer las condiciones que existen en el sistema en estudio. En este caso se cuenta con varias placas de acero recubiertas con un primario de tipo epóxico (Tipo I - Serie 233) y otras recubiertas con un epóxico primario catalizado con aminas (Tipo II - Serie 4125). A través de dicha técnica se pueden conocer las características superficiales así como las condiciones que presenta la interfase sustrato metálico/recubrimiento orgánico, cuando la placa metálica recubierta (probeta) se sumerge durante cierto tiempo en un

electrolito previamente establecido. Para ello se utilizaron 2 tipos de probetas definiendo previamente las condiciones de trabajo:

Probeta tipo I (Serie 233).-	Pintura epóxica.
Probeta tipo II (Serie 4125).-	Pintura epóxica primaria catalizada con aminas.
Condición 1.-	Probetas tipo I y II intactas.
Condición 2.-	Probetas tipo I y II perforadas. La perforación se realizó con la punta de un alfiler.
Condición 3.-	En las probetas tipo I y II se efectuó una incisión de 1cm. aproximadamente. Se utilizó un microscopio para cerciorarse de que la incisión había llegado hasta el sustrato.

Condiciones experimentales para la técnica de Impedancia:

Barrido de frecuencia: 10 KHz a 100 mHz.

No. de mediciones de impedancia para cada probeta: 30.

Amplitud de señal: 0.08 VRMS.

Resistencia externa de referencia: 10000 OHMS.

Electrodo de referencia: calomelanos saturado (ECS).

Electrodo auxiliar o contraelectrodo: Grafito.

Electrodo de trabajo: Placa de acero recubierta.

Área: 1 cm<sup>2</sup>.

**Electrolito: Agua potable de Ciudad Universitaria.**

**Las probetas que se utilizaron para llevar a cabo los estudios correspondientes en las placas recubiertas son:**

**Condición 1: Probetas intactas.**

**Tipo I.**

**Probeta: 233-12      Espesor: 157 micras.**

**Tipo II.**

**Probeta 4125-1      Espesor: 151 micras.**

**Condición 2: Probetas perforadas. Celdas de corrosión localizada.**

**Tipo I.**

**Probeta 233-2      Espesor: 267 micras.**

**Probeta 233-12      Espesor: 213 micras.**

**Tipo II.**

**Probeta 4125-5      Espesor: 234 micras.**

**Probeta 4125-8      Espesor: 216 micras.**

**Condición 3: Incisión en probetas. Celdas de corrosión localizada.**

**Tipo I.**

**Probeta 233-1      Espesor: 181 micras.**

## Tipo II

Probeta 4125-5      Espesor: 161 micras.

Cabe aclarar que los espesores de la película orgánica fueron medidos por la empresa anteriormente mencionada a través de un medidor "Elcometer" vía inducción magnética.

### 3.2 PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN.

La celda de trabajo fue en todos los casos un tubo de metacrilato sellado con silicón a la superficie de cada probeta.

Para obtener los diagramas de impedancia se utilizó un analizador de Respuesta de frecuencia (FRA), de la compañía CAPCIS MARCH, el cual dispone de un software.

Las conexiones que se efectuaron se presentan en la figura que se muestra a continuación:

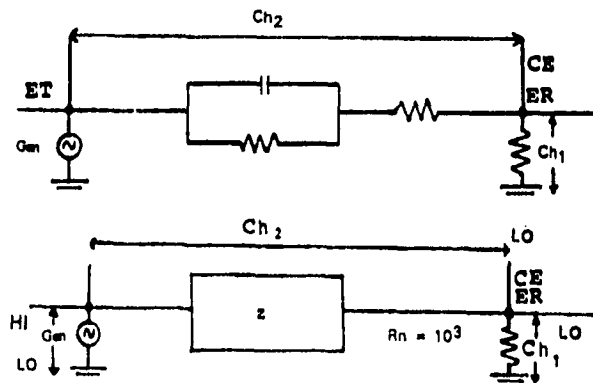


Figura 3.1 Conexiones para realizar medidas de impedancia.



Figura 3.2 Fotografía del montaje experimental para realizar las mediciones de impedancia.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se muestran los diagramas obtenidos experimentalmente al aplicar la técnica de Impedancia Electroquímica a las probetas descritas en el capítulo anterior, procesando además los datos en el paquete Sheila Corrosoft TM para obtener los diagramas de Nyquist y Bode respectivamente a diferentes días de exposición.

Las figuras 4.1 y 4.2 muestran los diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta intacta recubierta con una pintura epóxica durante los primeros días de exposición al agua potable. Las gráficas que se presentan en las figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 dan a conocer los resultados de impedancia para las placas perforadas 233-2 y 233-11 a los 8 y 9 días de exposición respectivamente. Los diagramas correspondientes al primer y sexto día de exposición de la placa fisurada 233-1 se dan a conocer en las figuras 4.7, 4.8, 4.9, y 4.10.

De igual manera las figuras 4.11 y 4.12 muestran los diagramas correspondientes a la placa intacta 4125-1 en sus primeros días de exposición. Los resultados de impedancia que corresponden a la placa perforada 4125-8 a los 11 días de exposición se observan en las figuras 4.13 y 4.14. En las figuras 4.15 y 4.16 se representan los diagramas de Nyquist y de Bode para la placa fisurada 4125-4 en el primer momento de exposición, mientras que las figuras 4.17 y 4.18 muestran estos dos diagramas pero para el sexto y último día de exposición de la probeta al electrolito.



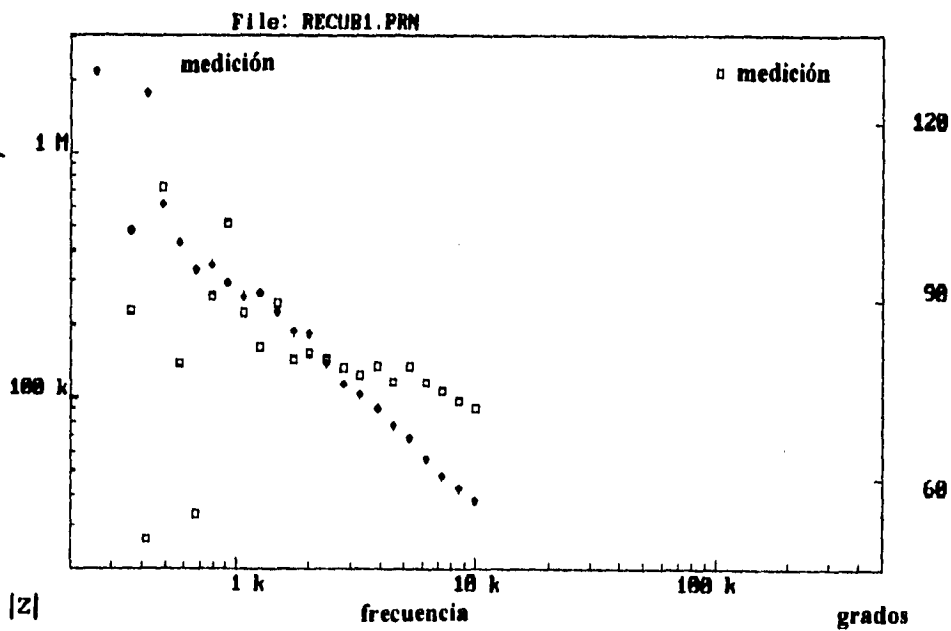
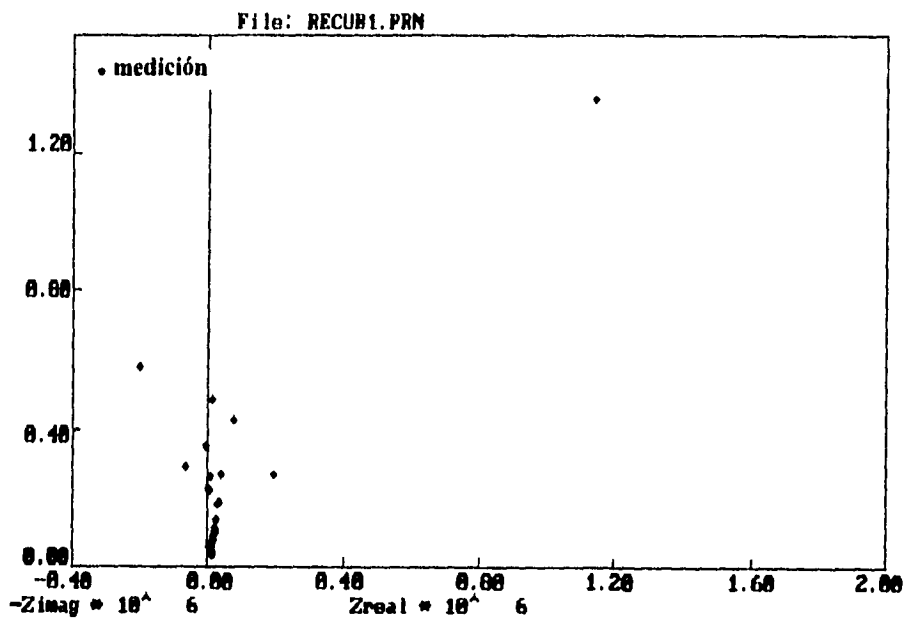
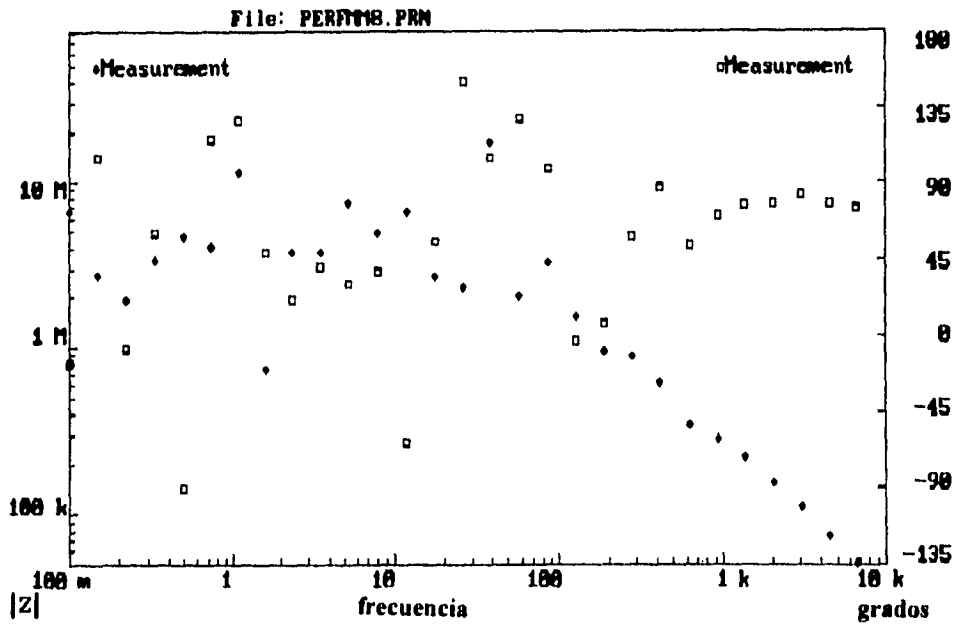
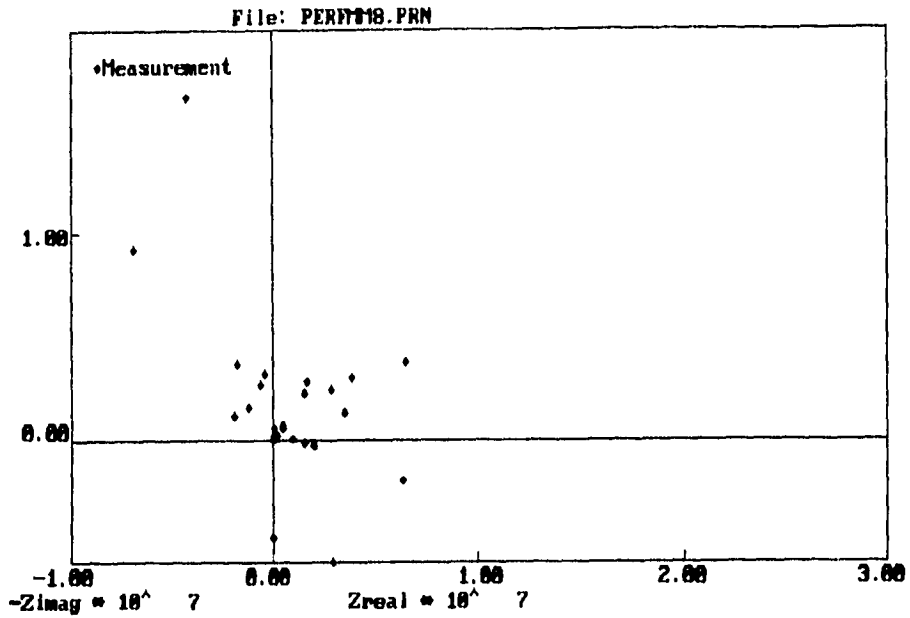
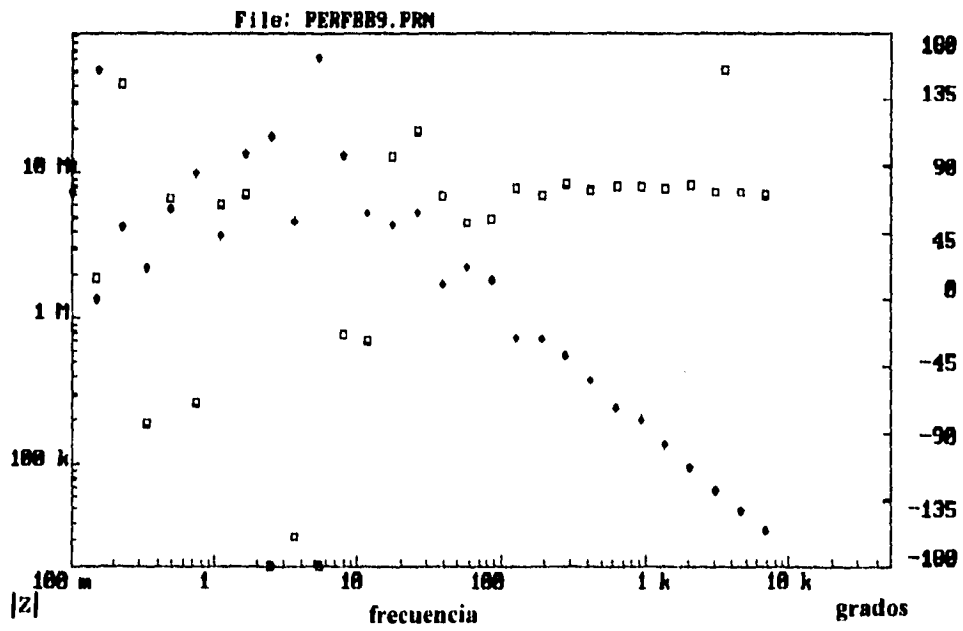
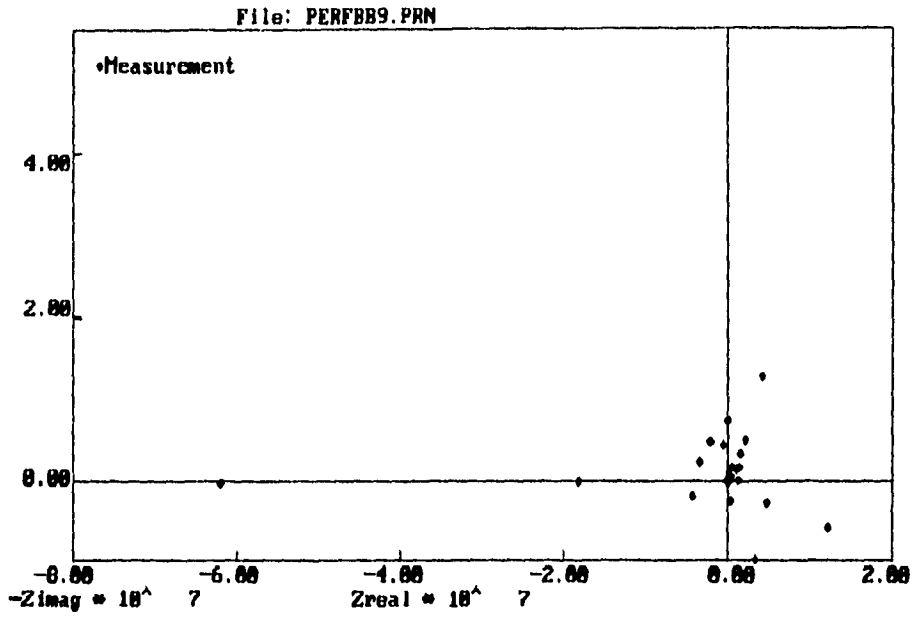


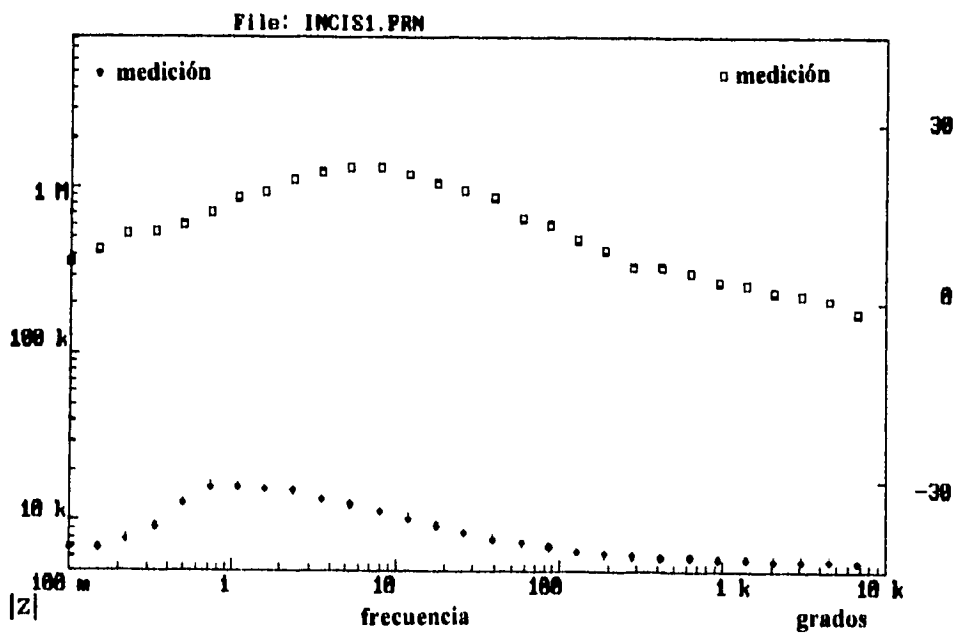
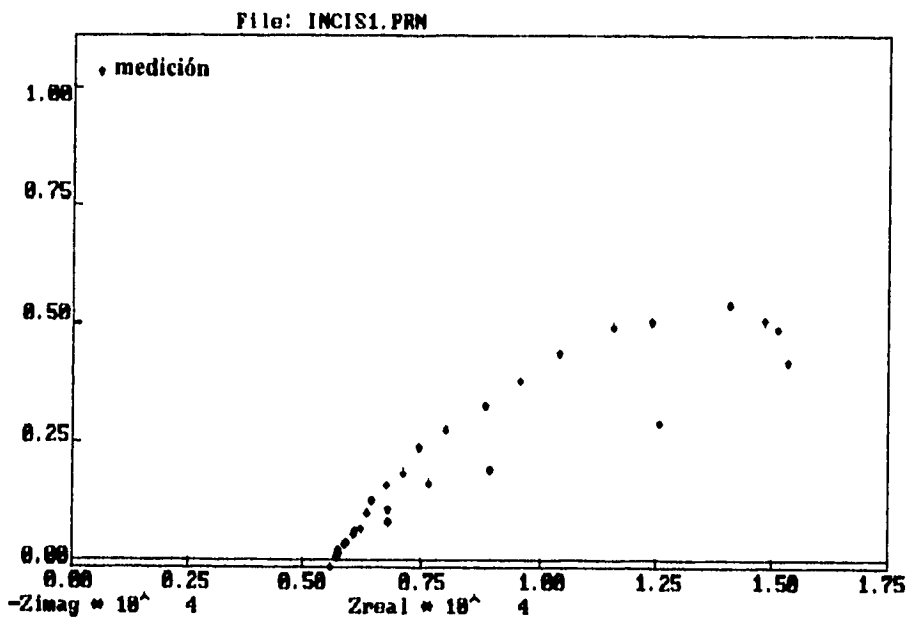
Figura 4.1 y 4.2 Diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta epóxica intacta durante los primeros días de exposición.



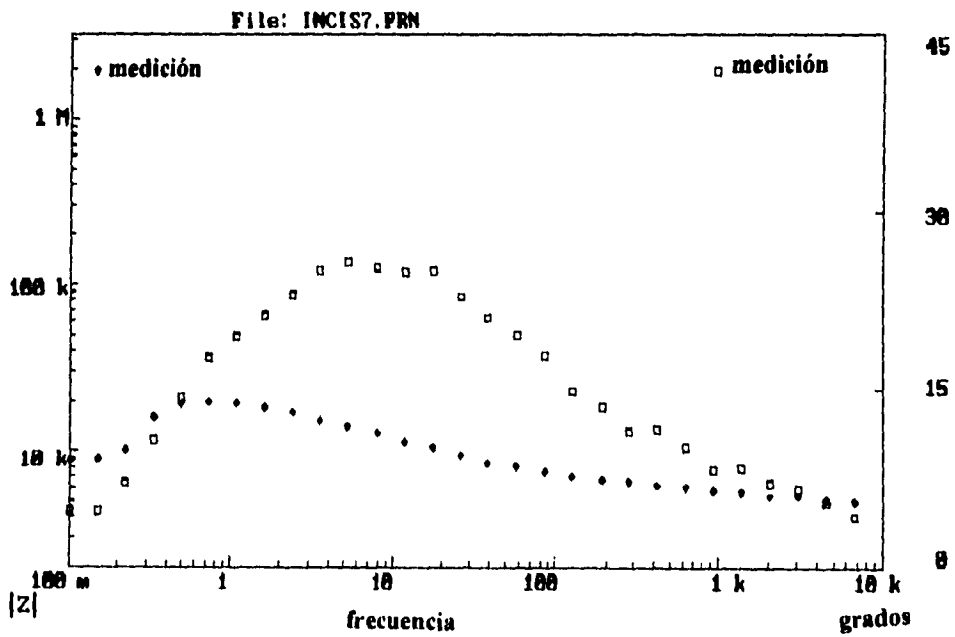
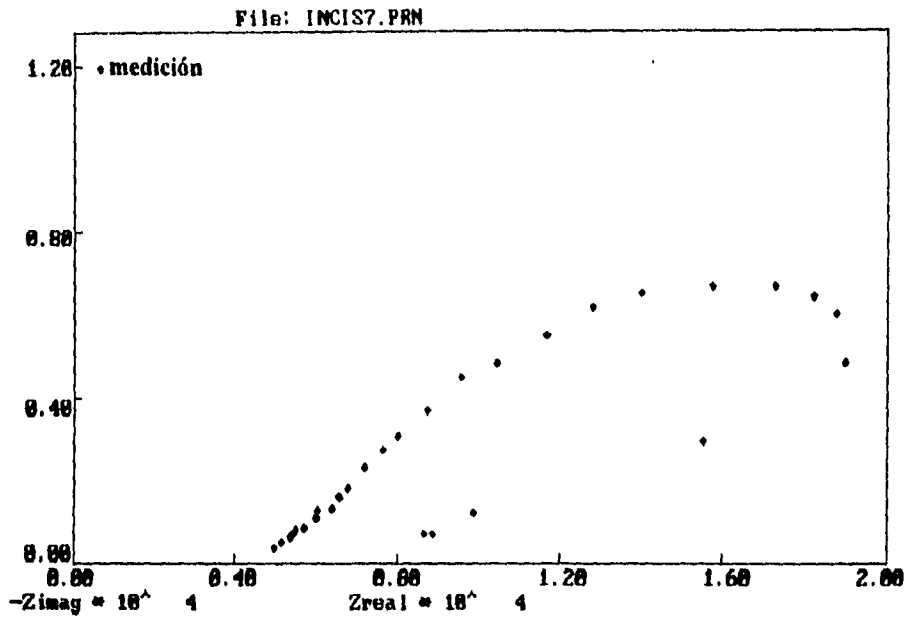
Figuras 4.3 y 4.4 Diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta epóxica perforada.



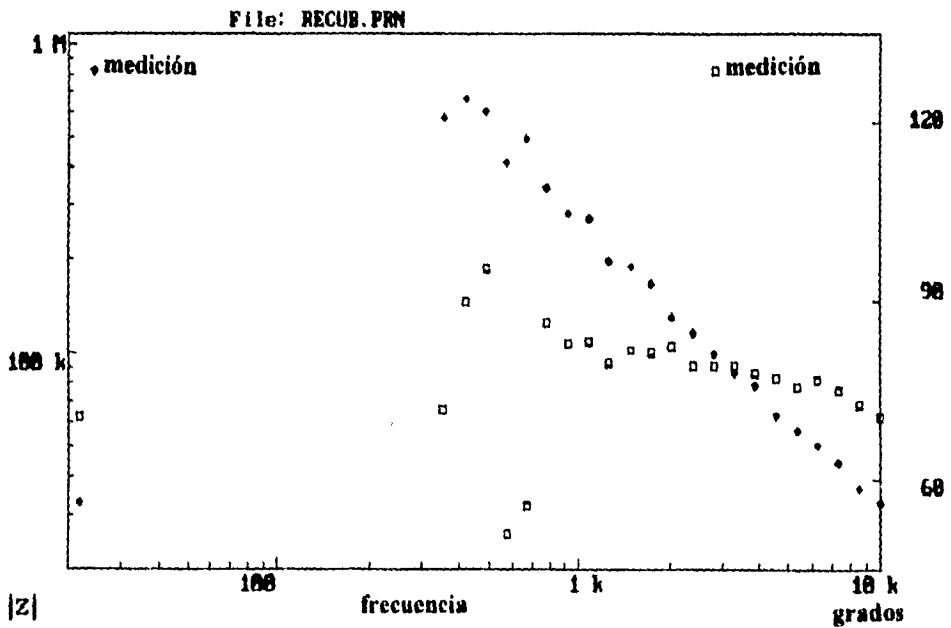
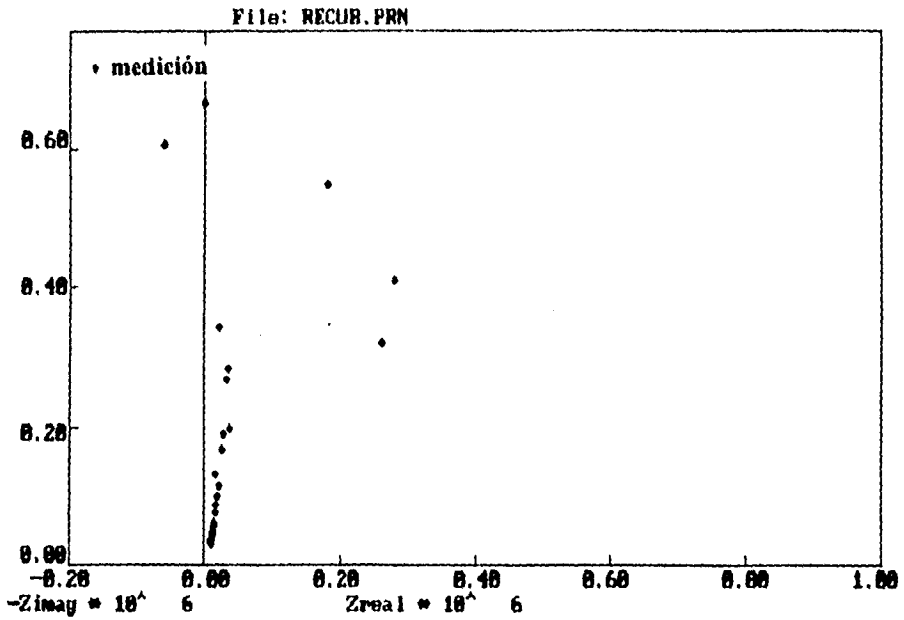
Figuras 4.5 y 4.6 Diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta epóxica perforada.



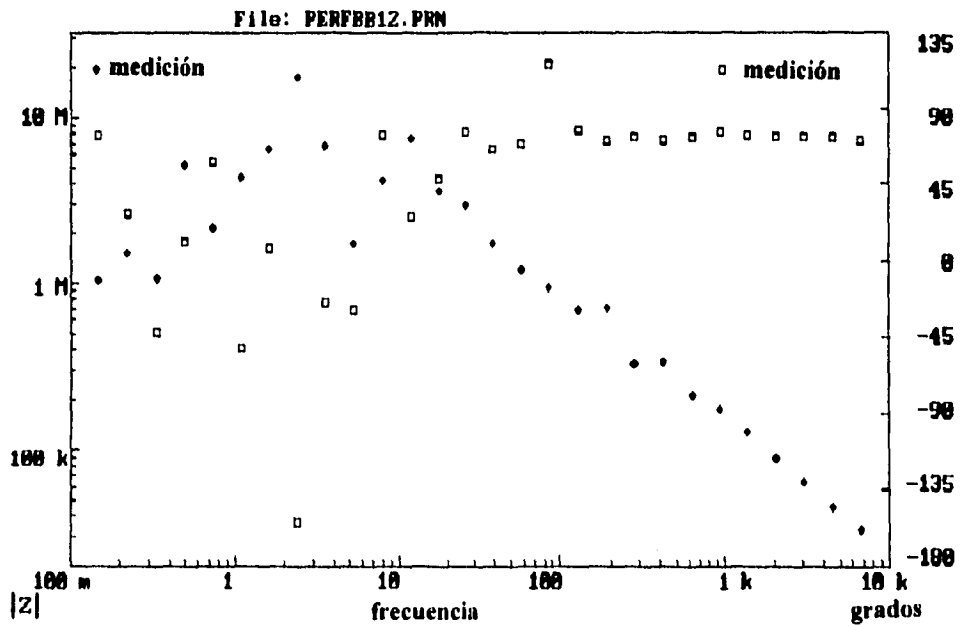
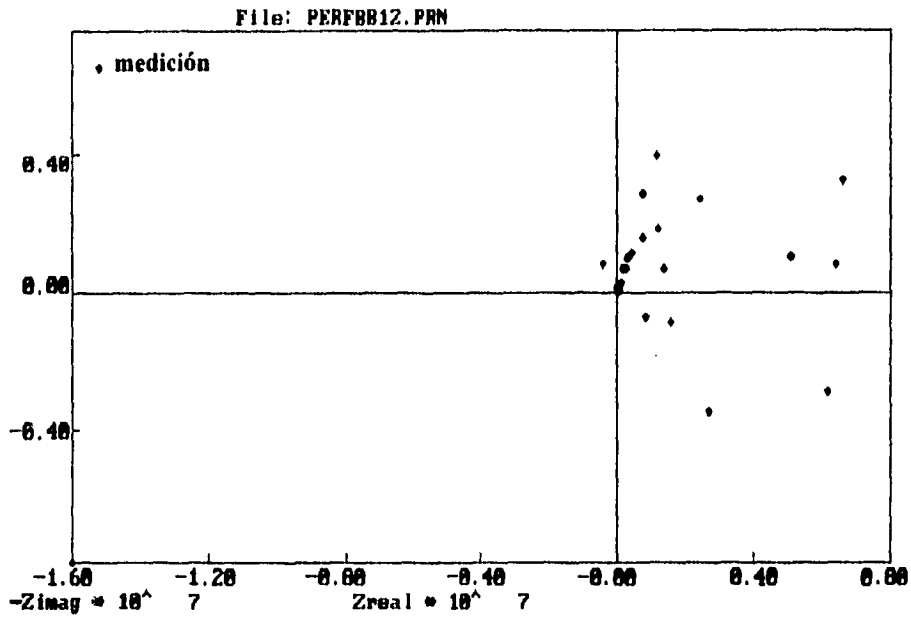
Figuras 4.7 y 4.8 Diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta epóxica fisurada durante el primer día de exposición.



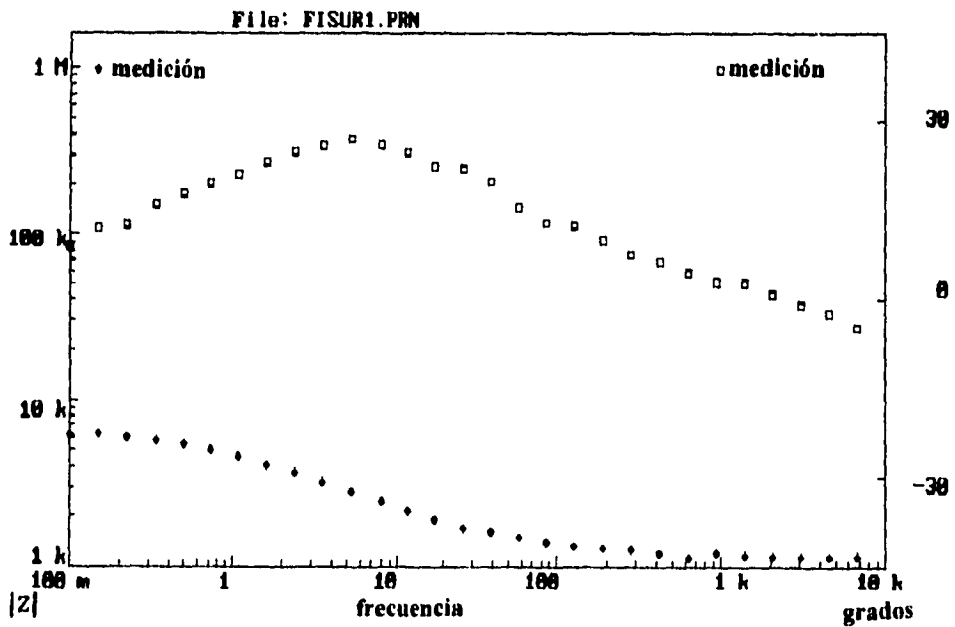
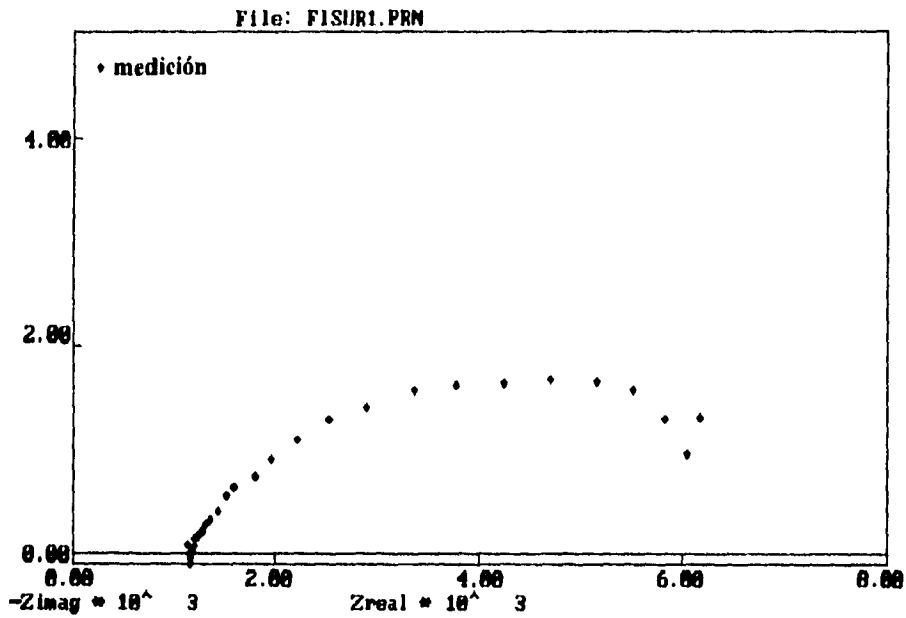
Figuras 4.9 y 4.10 Diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta epóxica fisurada durante el sexto día de exposición.



Figuras 4.11 y 4.12 Diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta epóxica primaria catalizada con aminas.

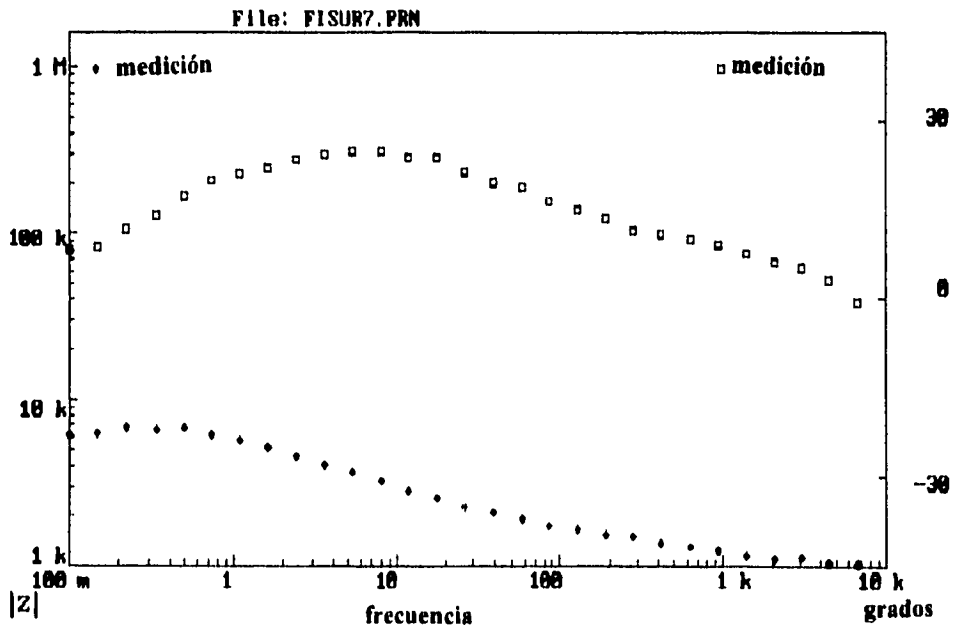
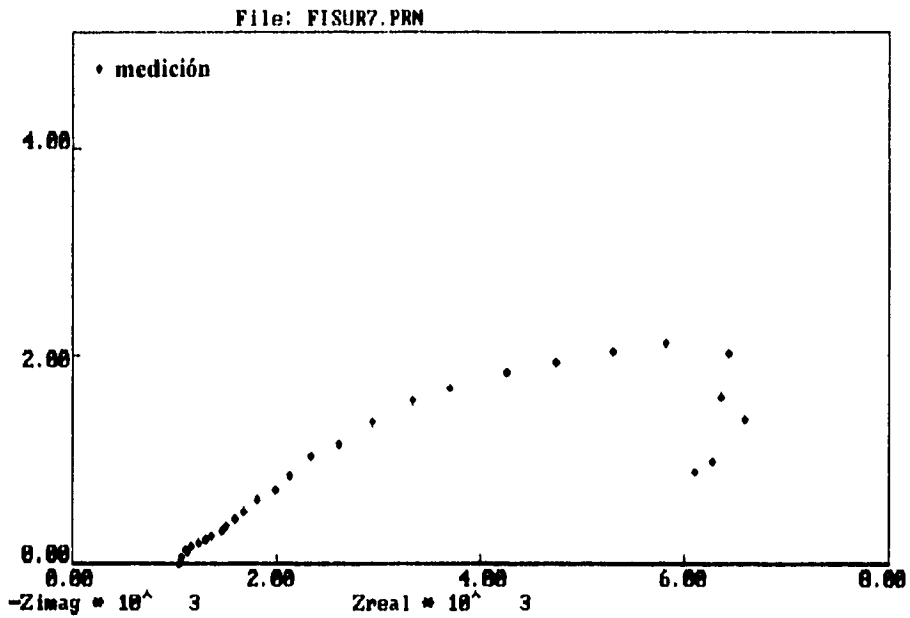


Figuras 4.13 y 4.14 Diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta epóxica primaria catalizada con aminas perforada.



Figuras 4.15 y 4.16 Diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta epóxica primaria catalizada con aninas fisurada, en el primer día de exposición.





Figuras 4.17 y 4.18 Diagramas de Nyquist y de Bode para una probeta epóxica primaria catalizada con aminos fisurada, en el sexto día de exposición.

## CAPÍTULO V

### DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### **5.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS POR MEDIO DEL MÉTODO QUE ESTIMA EL ÁREA TOTAL APARENTE DE POROS.**

##### *5.1.1 Cálculo del área aparente de poros.*

Ejemplo.

Condición del recubrimiento = Defectos mayores, es decir, incisión en la probeta.

No. probeta = 233-1                      Espesor = 181 micras = 181E-4 cm

Resistencia específica del agua a 25°C = 60 Ωcm [28]

Área expuesta = 1 cm<sup>2</sup>

Resistencia de la película = 1.63E4 Ω

Resistencia equivalente = (181E-4) \* (60Ωcm) = 1.086 Ωcm<sup>2</sup> = 1.086E8Ωμm<sup>2</sup>

Área aparente de poros = (1.086 Ωcm<sup>2</sup>) / (1E6Ωcm<sup>2</sup>) = 1.086E-6\*(área expuesta)

1.086E-6 \* (1cm<sup>2</sup>) = 1.086E-6cm<sup>2</sup> = 108.6 μm<sup>2</sup>

$$\boxed{\text{Área de aparente DE PORO} = 108.6 \mu\text{m}^2}$$

Área total aparente de poros = (1.086 E8 Ωμm<sup>2</sup>) / (1.63E4Ω) = 6662.58μm<sup>2</sup>

$$\boxed{\text{Área total aparente de poros} = 6662.58 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2}$$

Condición del recubrimiento		Espesor en $\mu\text{m}$	Resistencia equivalente $\Omega\mu\text{m}^2$	Area aparente de poro $\mu\text{m}^2$	Tiempo de exposición días	Resistencia de la película $\Omega$	Area total aparente de poros $\mu\text{m}^2/\text{cm}^2$				
Intacto	233-12	157E-4	0.942E8	94.2	23	0.8E7	11.2				
					26	0.57E7	16.52				
					27	0.52E7	18.11				
					39	0.465E7	20.25				
					46	0.44E7	21.40				
					74	0.427E7	22.06				
					76	0.38E7	24.78				
					77	0.34E7	27.14				
					4125-1	151E-4	0.906E8	90.6	22	0.8E7	10.78
					28	0.74E7	12.24				
					31	0.7E7	12.94				
32	0.69E7	13.13									
38	0.57E7	15.89									
45	0.44E7	20.59									
46	0.42E7	21.57									
72	0.36E7	25.16									
78	0.31E7	29.22									
Defectos menores	233-2	267E-4	1.602E8	160.2	0	0.5E7	32.04				
					1	1.81E7	8.850				
					2	1.62E7	9.888				
					3	1.26E7	12.71				
					4	1.09E7	14.69				
					5	0.46E7	34.82				
					6	0.25E7	64.08				
					7	0.23E7	69.65				
					8	0.2E7	80.1				
					9	0.17E7	94.23				
					10	0.14E7	114.45				
11	0.12E7	133.5									
233-11	213E-4	1.278E8	127.8	0	0.36E7	35.5					
1	0.2E7	63.9									
2	1.8E7	7.1									
3	1.75E7	7.30									
4	1.72E7	7.43									
5	1.69E7	7.56									
6	1.64E7	7.79									
7	1.25E7	10.22									
8	0.81E7	15.77									
9	0.75E7	17.04									
10	0.73E7	17.50									
11	0.67E7	19.07									
4125-5	234E-4	1.404E8	140.4	0	0.41E7	34.24					
1	1.89E7	7.42									
2	1.79E7	7.84									
3	1.68E7	8.35									
4	1.57E7	8.94									
5	1.25E7	11.23									
6	1.19E7	11.79									
7	1.17E7	12									
8	1.16E7	12.10									
9	1.15E7	12.20									
10	1.143E7	12.26									
11	1.141E7	12.31									
4125-8	216E-4	1.296E8	129.6	0	0.37E7	35.02					
1	1.55E7	8.36									
2	1.44E7	9									
3	1.23E7	10.53									
4	1.19E7	10.89									
5	1.16E7	11.17									

					6	0.99E7	13.09
					7	0.92E7	14.08
					8	0.83E7	15.61
					9	0.77E7	16.83
					10	0.69E7	18.78
					11	0.67E7	19.34
Defectos mayores	233-1	181E-4	1.086E8	108.6	0	1.63E4	6662.57
					1	1E4	10860
					2	1.37E4	7927
					3	1.26E4	8619.04
					4	1.20E4	9050
					5	1.19E4	9126.05
					6	1.08E4	10055.55
	4125-4	161E-4	0.966E8	96.6	0	6.1E3	15737.70
					1	7.58E3	12664.90
					2	7.46E3	12868.63
					3	7.25E3	13241.37
					4	7.15E3	13426.57
					5	6.59E3	14567.52
					6	6.43E3	14930.01

Tabla 5.1 Cálculo del área total aparente de poros.

### 5.1.2 Análisis de resultados

#### a) Placas intactas.

La representatividad de los valores obtenidos a lo largo de 78 días, señalan que las mediciones de impedancia proporcionan datos favorables para poder observar la tendencia que presenta el área total aparente de poros calculada. Esto es, a mayor tiempo de exposición al ambiente corrosivo, mayor es el área total aparente de poros, debido a que la resistencia que opone la pintura a ser degradada tiende a ser menor con el paso del tiempo (figuras 5.1 y 5.2).

#### b) Probetas perforadas.

Las figuras 5.3 y 5.4 proporcionan una información similar a la anterior, es decir, la tendencia que presenta el área total de poro aparente es la misma.

Cuando se observan las gráficas correspondientes a las probetas 233-11 y 4125-8 que cuentan con un espesor similar (213 micras y 216 micras respectivamente) se aprecia que las áreas obtenidas oscilan en el mismo intervalo, es decir, de 35.5 a 19.34  $\mu\text{m}^2$ .

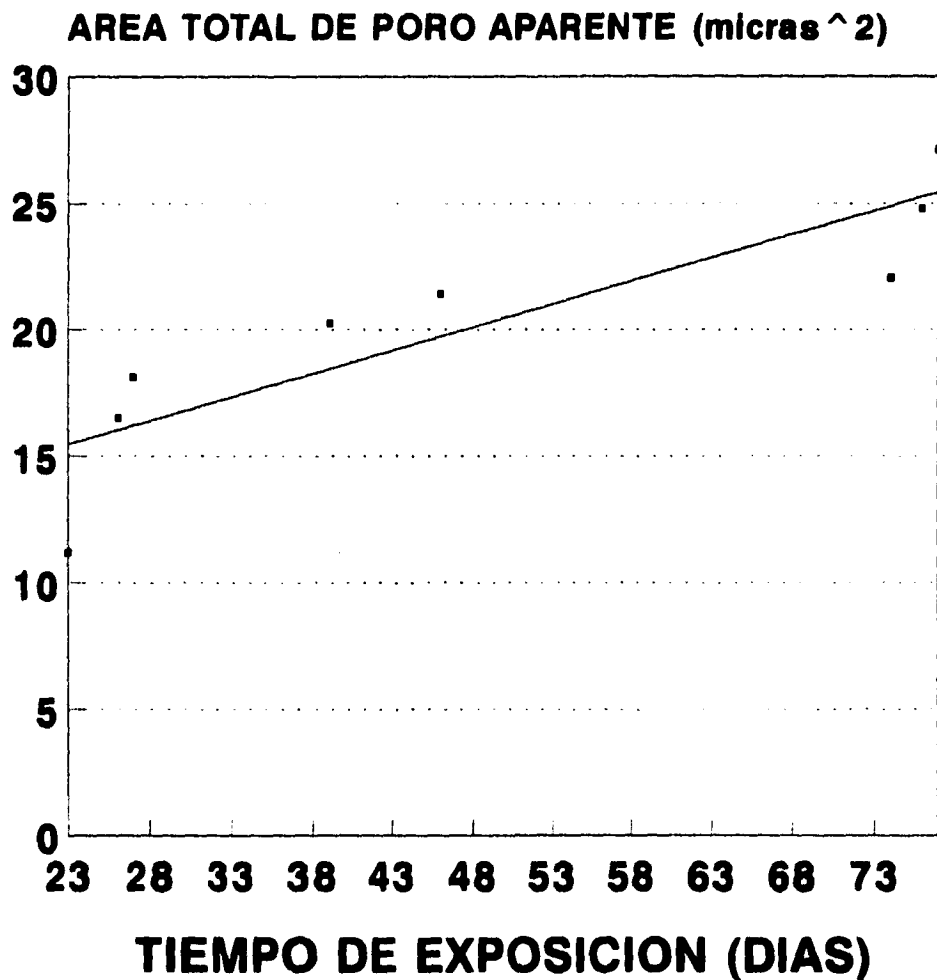
Se observa también que el área total aparente de poro aumenta al aumentar el tiempo de inmersión de la probeta en el electrolito.

**c) Probetas fisuradas.**

A este tipo de probetas se les hizo un seguimiento de impedancia durante 6 días, presentando una tendencia similar a los casos anteriores, en donde la resistencia de la película disminuye ocasionando el aumento del área total aparente de poros (figuras 5.5 y 5.6).

# PLACA INTACTA 233-12

## Recubrimiento epóxico



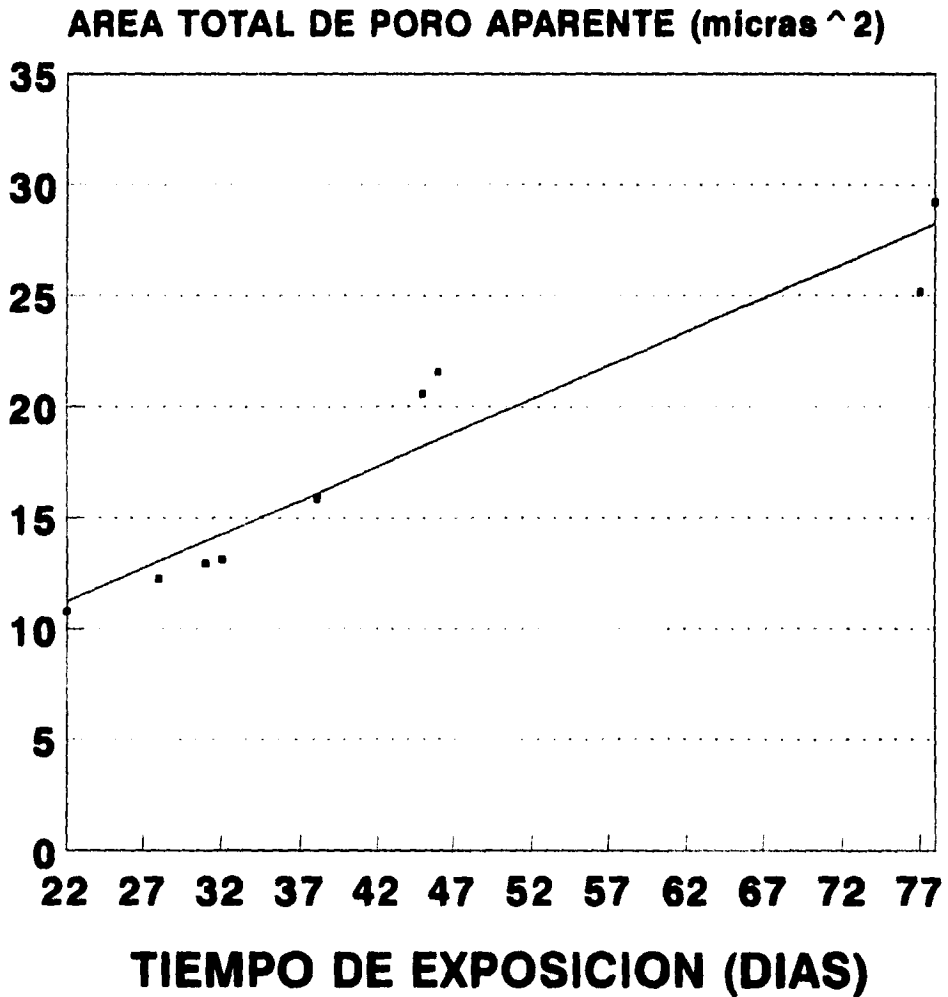
Series 1

ESPESOR = 157 micras

Figura 5.1

# PLACA INTACTA 4125-1

Epóxico primario catalizado con aminas



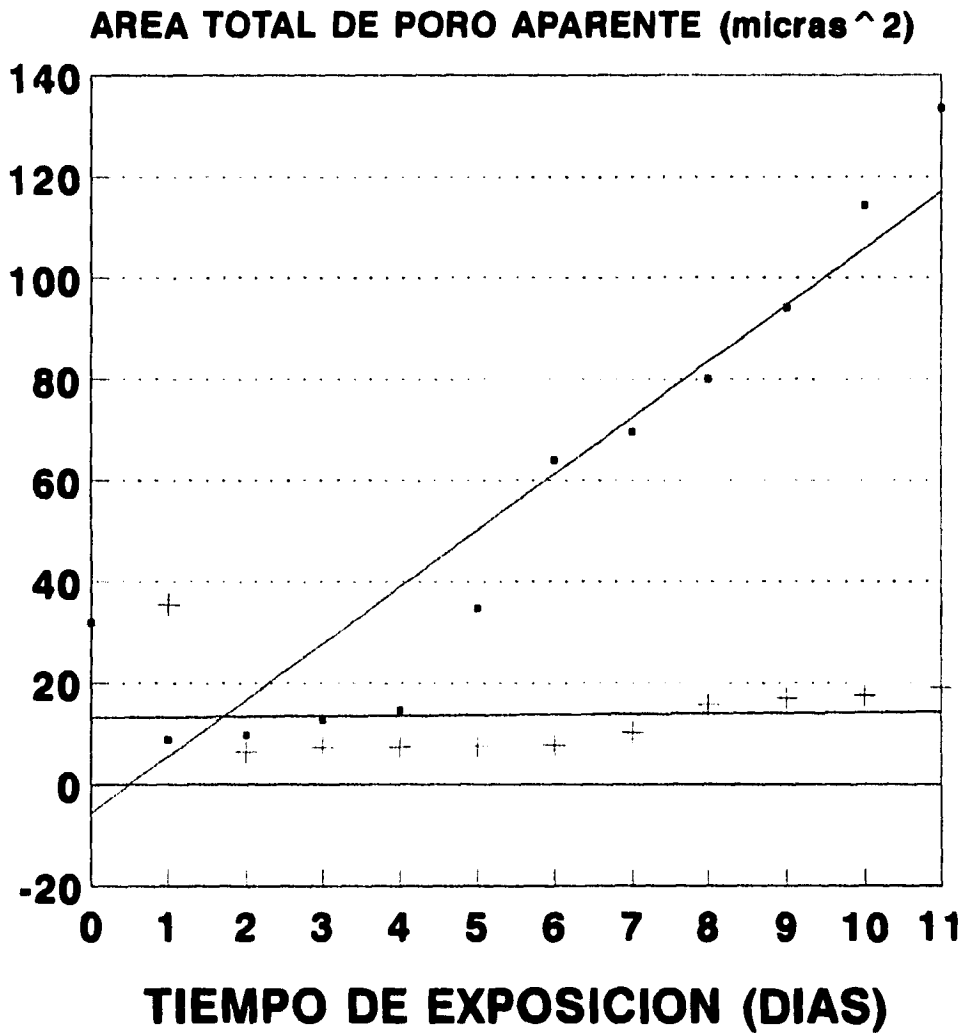
Series 1

ESPESOR = 151 micras

Figura 5.2

# PLACAS PERFORADAS 233-2 Y 233-11

## Recubrimiento epóxico



● 233-2 + 233-11

ESPESOR (233-2) = 267 micras

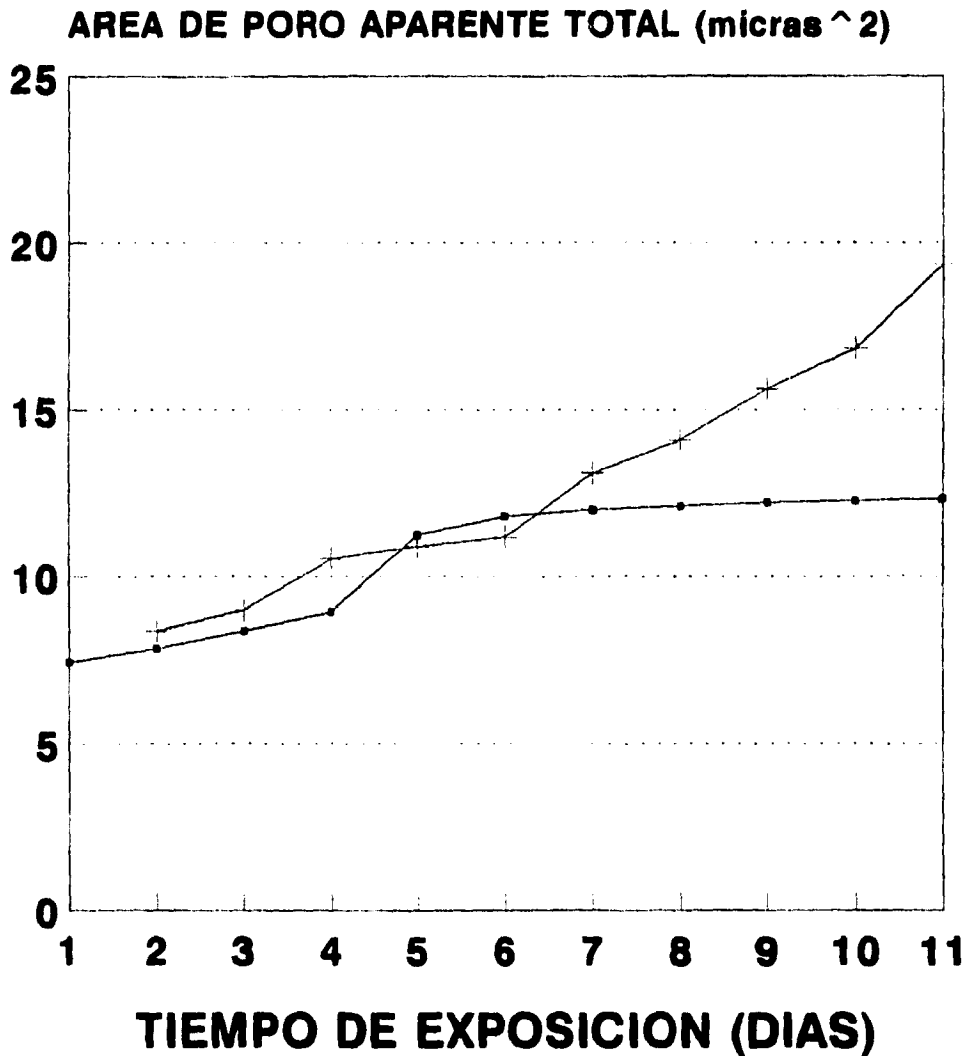
ESPESOR (233-11) = 213 micras

Figura 5.3



# PLACAS PERFORADAS 4125-5 Y 4125-8

Epóxico primario catalizado con aminas



—●— 4125-5    —+— 4125-8

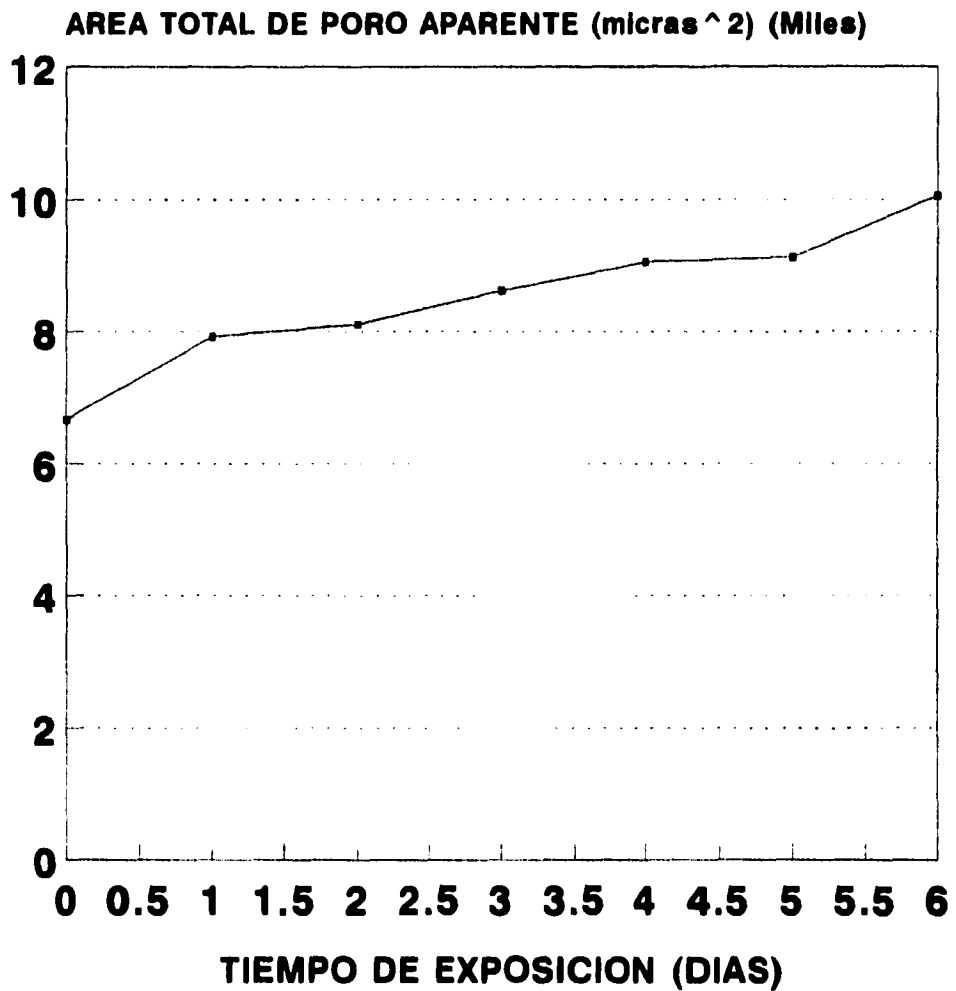
ESPESOR (4125-5) = 234 micras

ESPESOR (4125-8) = 216 micras

Figura 5.4

# PLACA FISURADA 233-1

## Recubrimiento epóxico



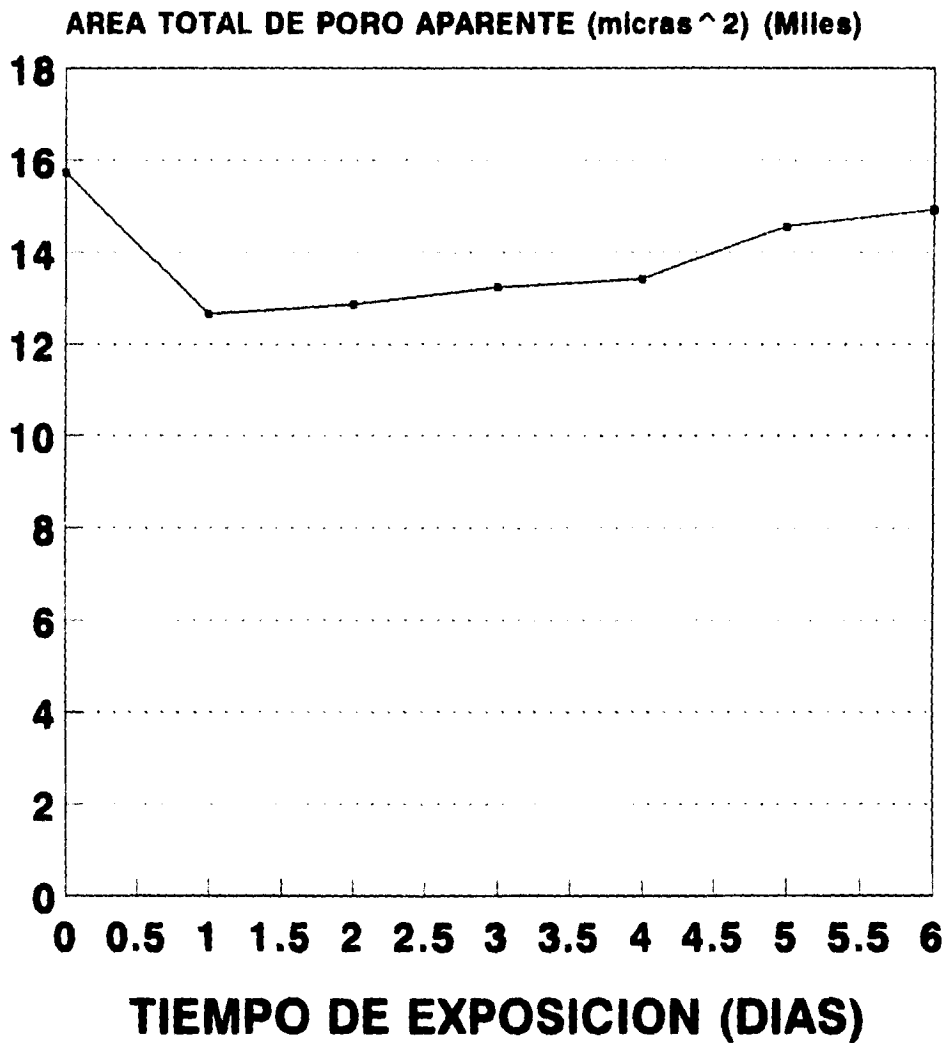
—●— Series 1

ESPESOR = 181 micras

Figura 5.5

# PLACA FISURADA 4125-5

Epóxico primario catalizado con aminas



Series 1

ESPESOR = 161 micras

Figura 5.6

## **5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS POR MEDIO DEL MÉTODO DE LA FRECUENCIA DEL PUNTO DE RUPTURA.**

### **a) Placas intactas.**

En las figuras 5.7 y 5.8 se muestran las gráficas correspondientes a la frecuencia del punto de ruptura para las placas intactas. Las cuales presentan una tendencia a disminuir la frecuencia en función del tiempo. Se establece entonces que el electrolito trata de permear la superficie de la probeta, es decir, lo que en realidad se está midiendo en estos casos es la resistencia que opone la película a ser deslaminada.

### **b) Placas perforadas.**

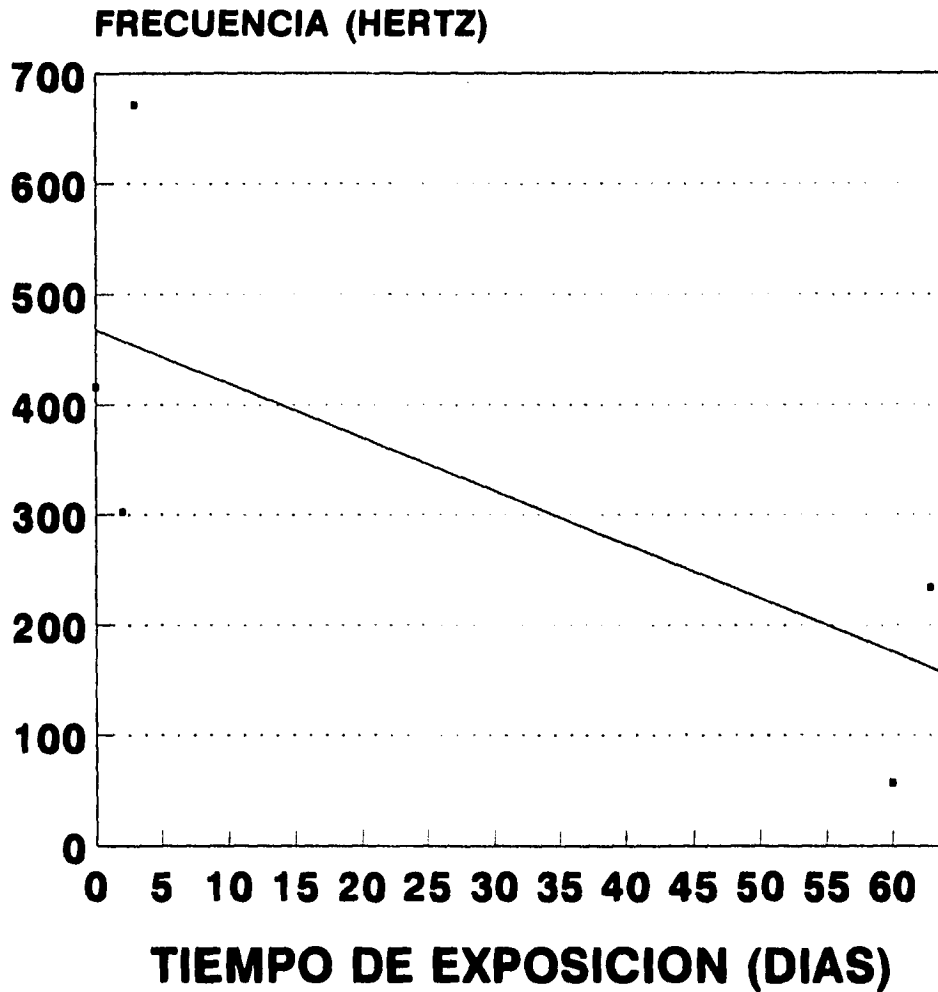
La variación tan pronunciada que presentan las gráficas 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12 dan a conocer como la pintura epóxica y epóxica primaria catalizada con aminas impide que el agua potable llegue a dañar a el sustrato (primeros momentos de exposición), sin embargo, como la frecuencia del punto de ruptura ( $f_h$ ) está directamente relacionada con el área deslaminada de la probeta, a través de la relación  $f_h = K(A_d/A_T)$ , los cambios radicales que se observan a partir del cuarto día de exposición indican que el electrolito está llegando hasta el sustrato, con la consecuente pérdida de protección del mismo. La frecuencia del punto de ruptura está midiendo en realidad el área reactiva del sustrato y el área de poro, como sucedía en el inciso anterior.

**c) Placas fisuradas.**

Al analizar los resultados de impedancia correspondientes, se observa que en los diagramas de fase que presentan las placas fisuradas, no se encuentran frecuencias de  $45^\circ$ . Por lo tanto, la sensibilidad de dicha técnica está condicionada a tamaños de poro más pequeños.

# PLACA INTACTA 233-12

## Recubrimiento epóxico



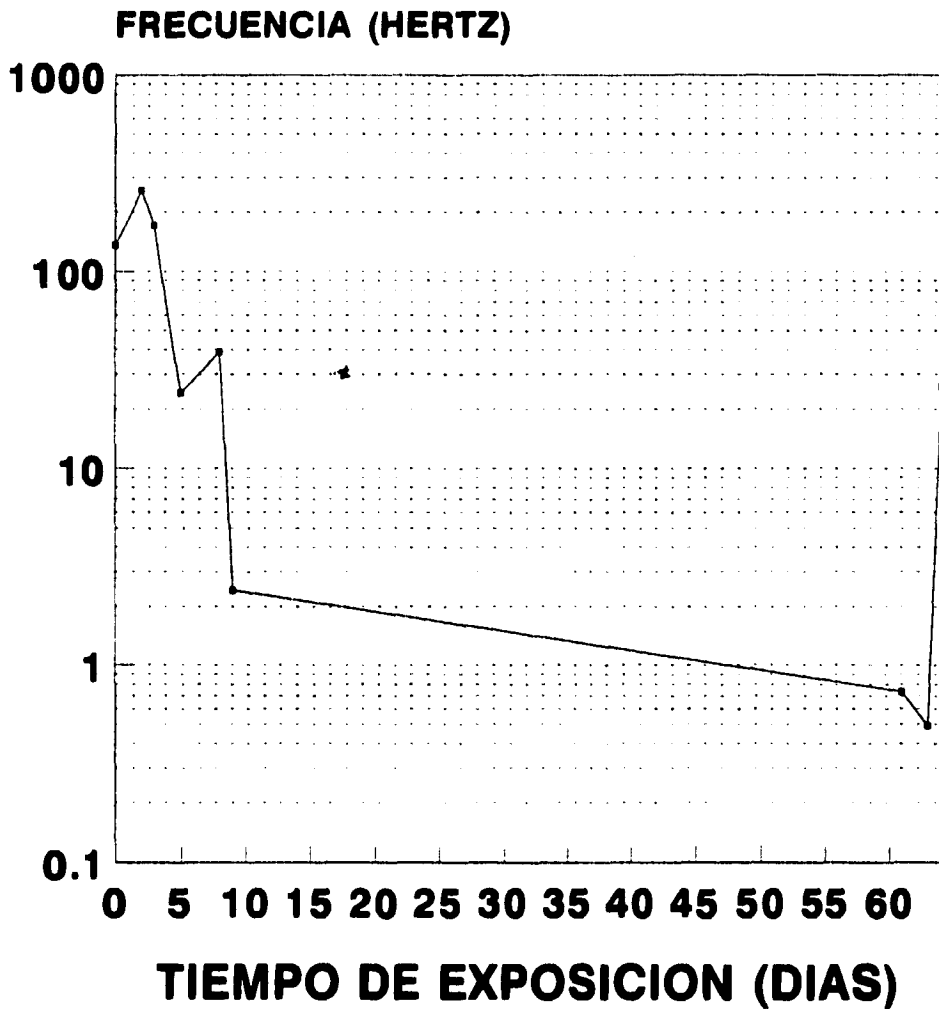
Series 1

ESPESOR = 157 micras

Figura 5.7

# PLACA INTACTA 4125-1

Epóxico primario catalizado con aminas



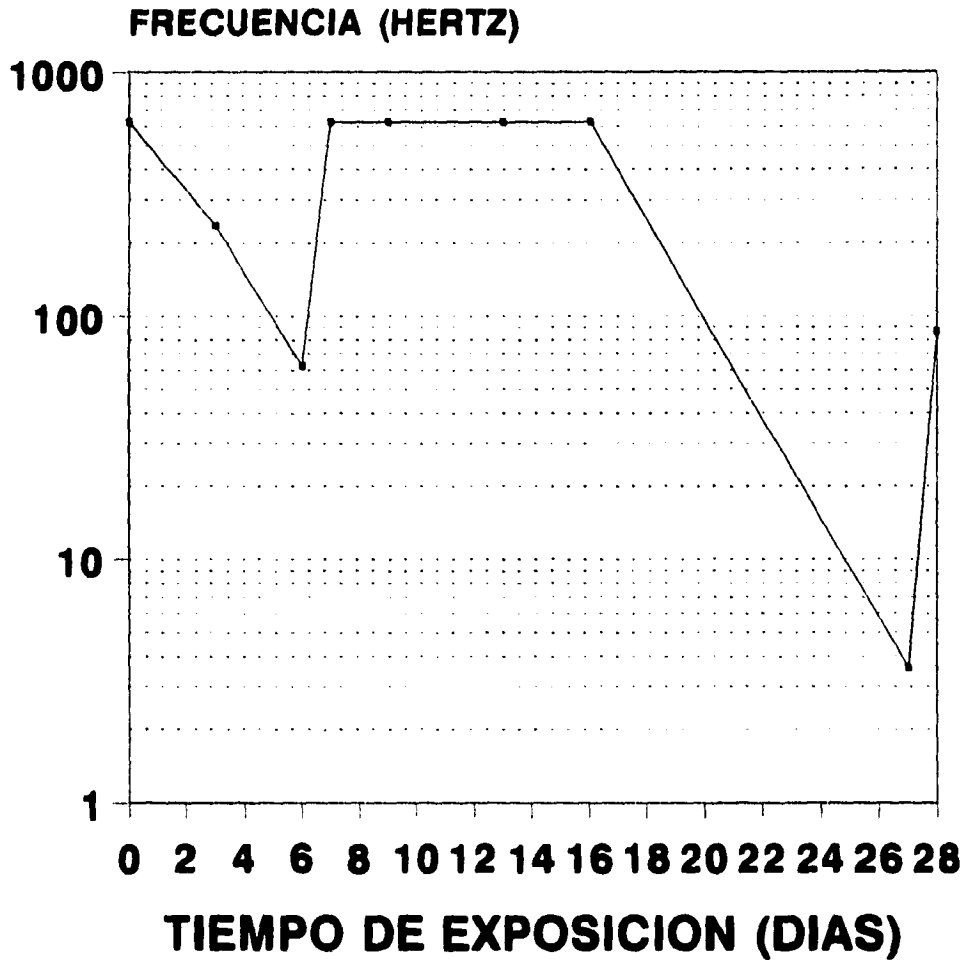
—• Series 1

ESPESOR = 151 micras

Figura 5.8

# PLACA PERFORADA 233-2

## Recubrimiento epóxico



Series 1

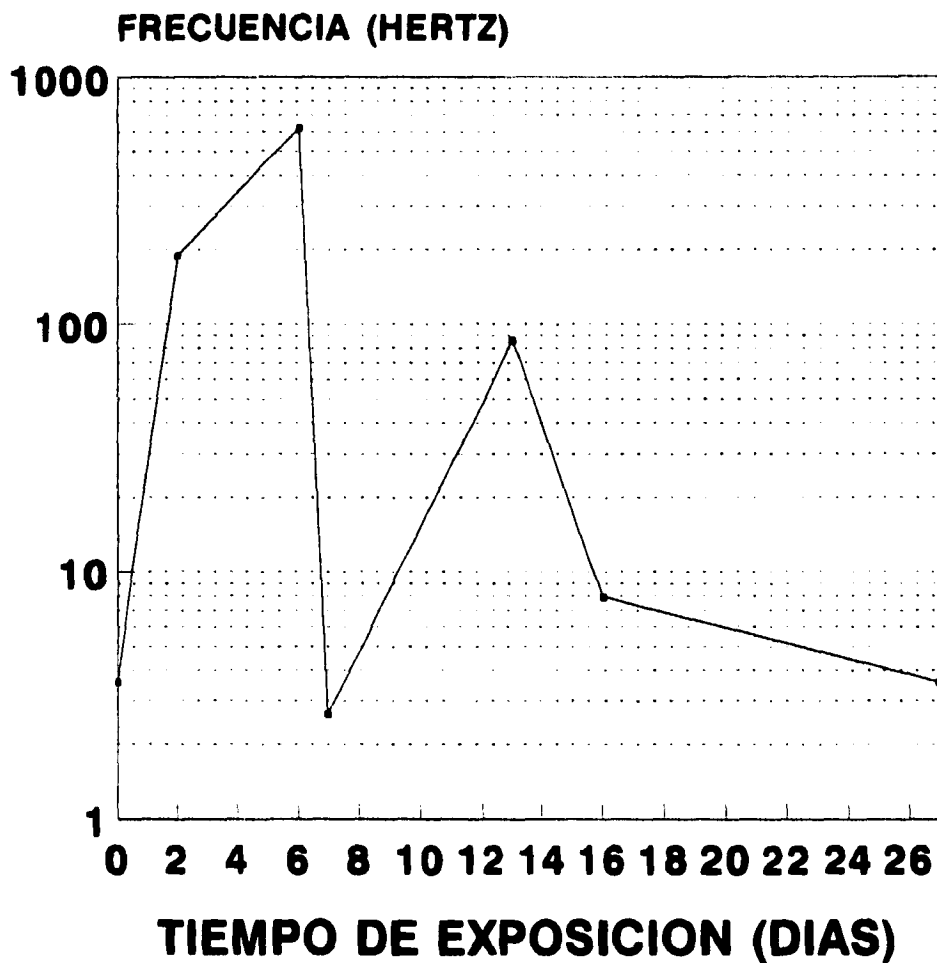
ESPEJOR = 267 micras

Figura 5.9



# PLACA PERFORADA 233-11

## Recubrimiento epóxico



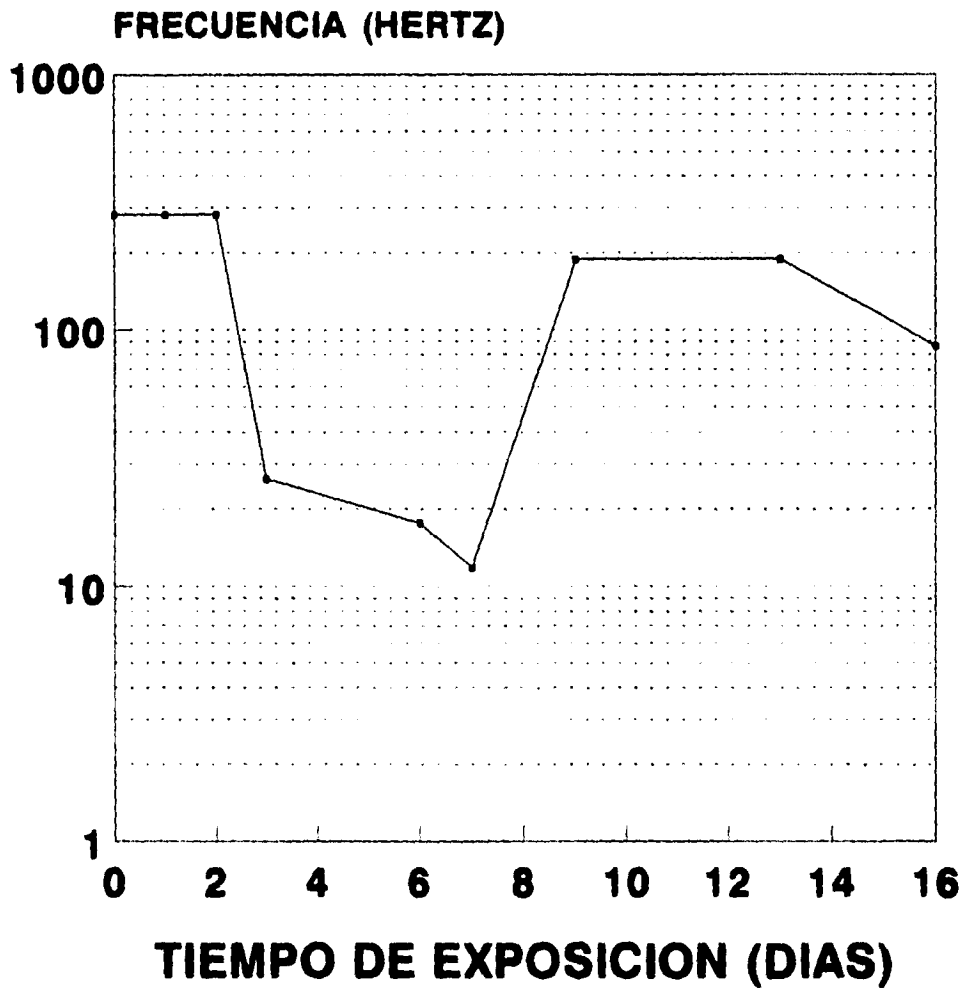
Series 1

ESPESOR = 213 micras

Figura 5.10

# PLACA PERFORADA 4125-5

Epóxico primario catalizado con aminas



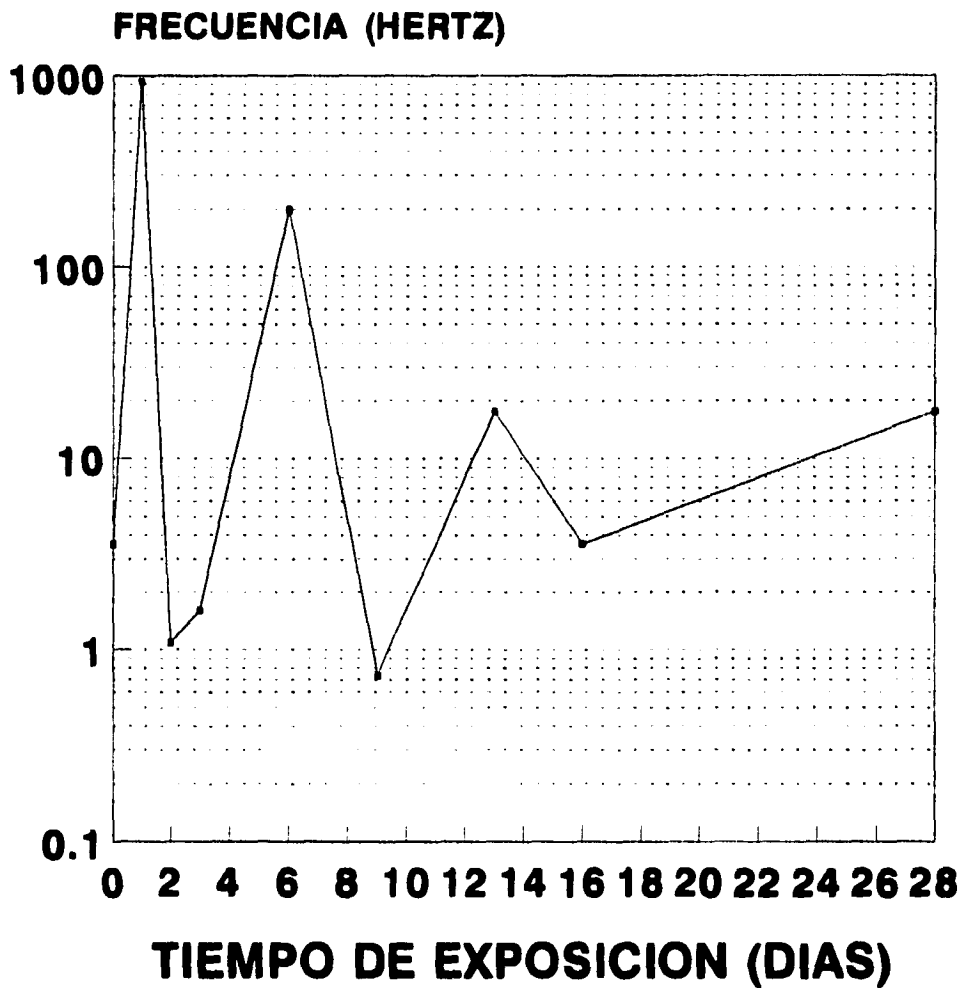
Series 1

ESPEJOR = 234 micras

Figura 5.11

# PLACA PERFORADA 4125-8

Primario epóxico catalizado con aminas



Series 1

ESPESOR = 216 micras

Figura 5.12

### **5.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS POR MEDIO DEL MÉTODO R1 Y R2 PROPUESTO POR MANSFELD Y TSAI [23].**

#### **a) Probetas intactas.**

En las gráficas 5.13 y 5.14 se puede observar que R1 toma valores entre 2 y 1.5 para ambos recubrimientos (epóxico y epóxico primario catalizado con aminas), con lo cual el área deslaminada se encuentra por debajo del 0.1% del área total; mientras que R2 se encuentra en ambas probetas en el intervalo de 0.5 y 1.0, lo que confirma que el área deslaminada toma un valor menor del 0.1%.

#### **b) Probetas perforadas.**

Análogamente a las placas intactas se encuentra que R1 toma valores entre 2 y 1.5 ( figuras 5.15-5.18), mientras que R2 está siempre por debajo de 1. R2 indica que las probetas han comenzado a tener un deterioro que es menor al 0.1 % del área total.

#### **c) Probetas fisuradas.**

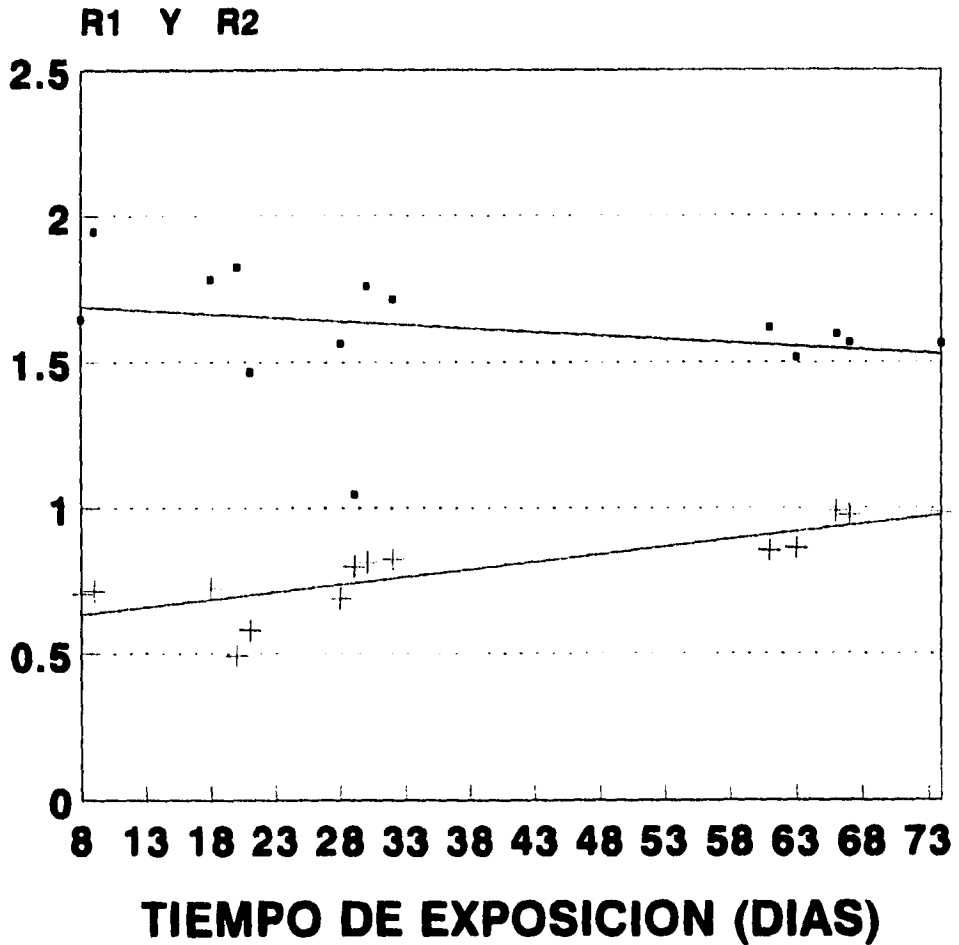
Para ambos recubrimientos R1 y R2 se encuentran terriblemente alejados del valor que corresponde a un comportamiento ideal capacitivo, donde  $R1=R2=2$ .

Se observa una singularidad en las gráficas 5.19 y 5.20, en ambos casos R1 se encuentra siempre por debajo de R2, es decir, que está más alejado del comportamiento ideal capacitivo.

Como R1 es muy sensible a valores de daño de la película superiores a 0.1% y 10% del área total de la película [23], con lo cual en el caso de las probetas se trata de un daño muy grande, se puede apreciar entonces el efecto del área dañada en R1 y R2, sin embargo por su naturaleza R1 lo resiente más, R2 es más sensible como se aprecia por sus bajos valores (0.3 y 0.5) para los dos recubrimientos, los cuales reportan la gravedad del daño.

# PLACA INTACTA 233-12

## Recubrimiento epóxico



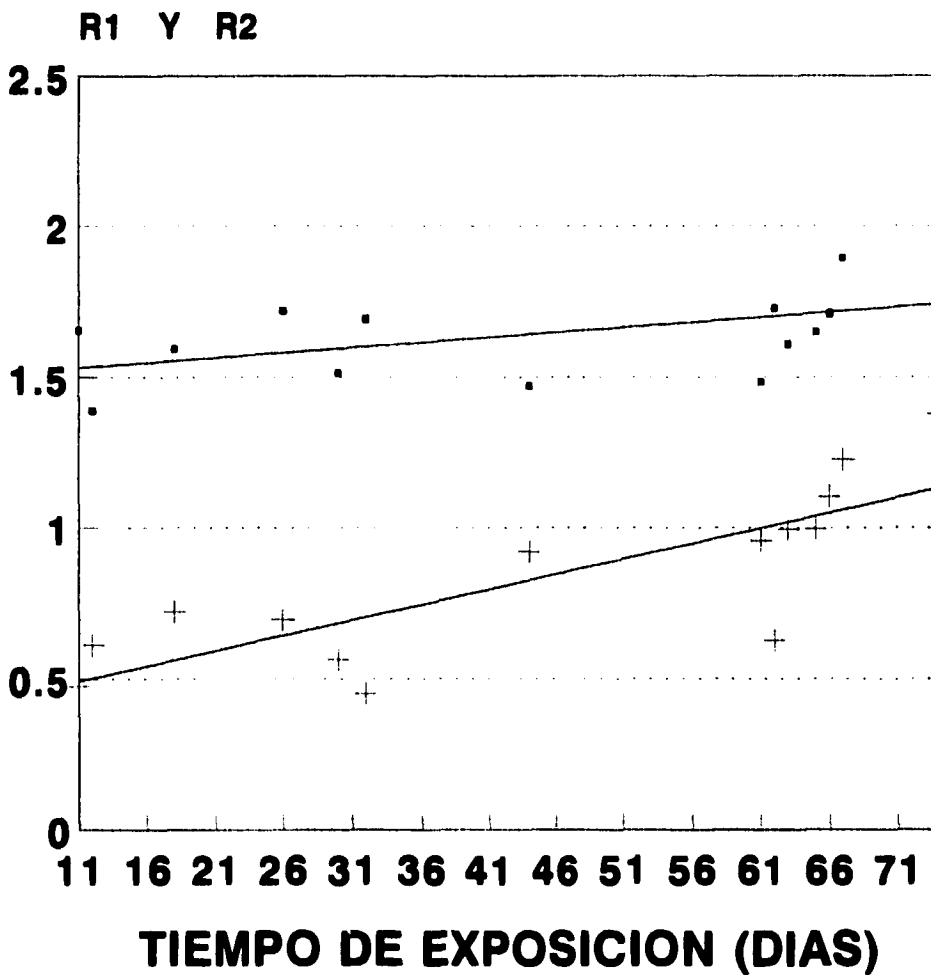
$\bullet$  R1 = LOG(Z100/Z10000)    + R2 = LOG(Z1/Z100)

ESPESOR = 157 micras

Figura 5.13

# PROBETA INTACTA 4125-1

Epóxico primario catalizado con aminas



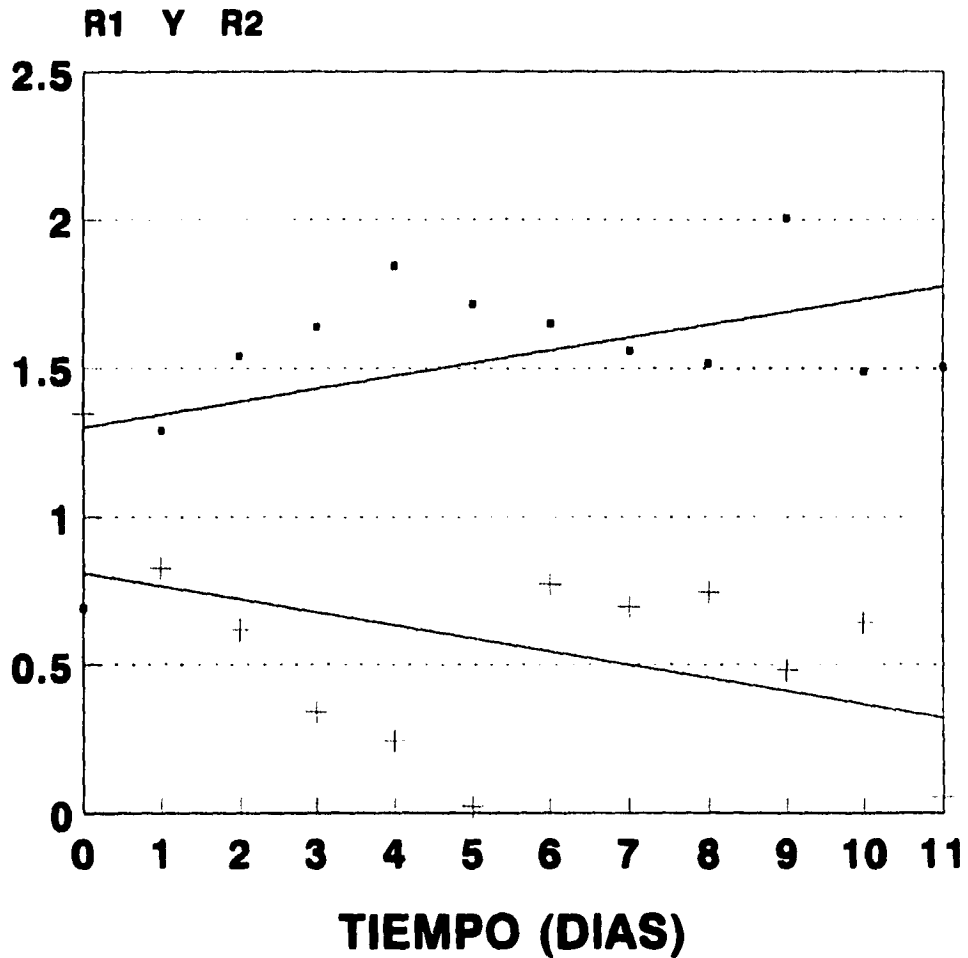
• R1 = LOG(Z100/Z10000) + R2 = LOG(Z1/Z100)

ESPESOR = 151 micras

Figura 5.14

# PLACA PERFORADA 233-2

## Recubrimiento epóxico



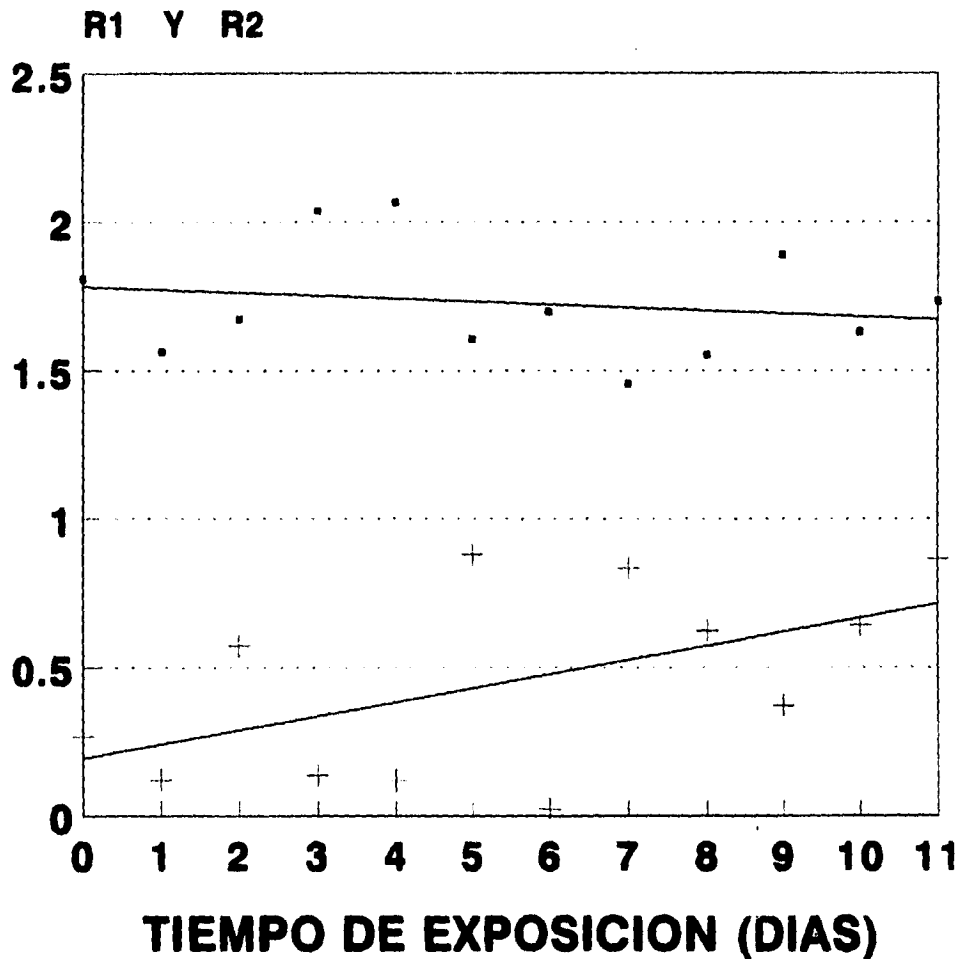
• R1 = LOG(Z100/Z10000) + R2 = LOG(Z1/Z100)

ESPESOR = 267 micras

Figura 5.15

# PLACA PERFORADA 233-11

## Recubrimiento epóxico



—●— R1 = LOG(Z100/Z10000)    + R2 = LOG(Z1/Z100)

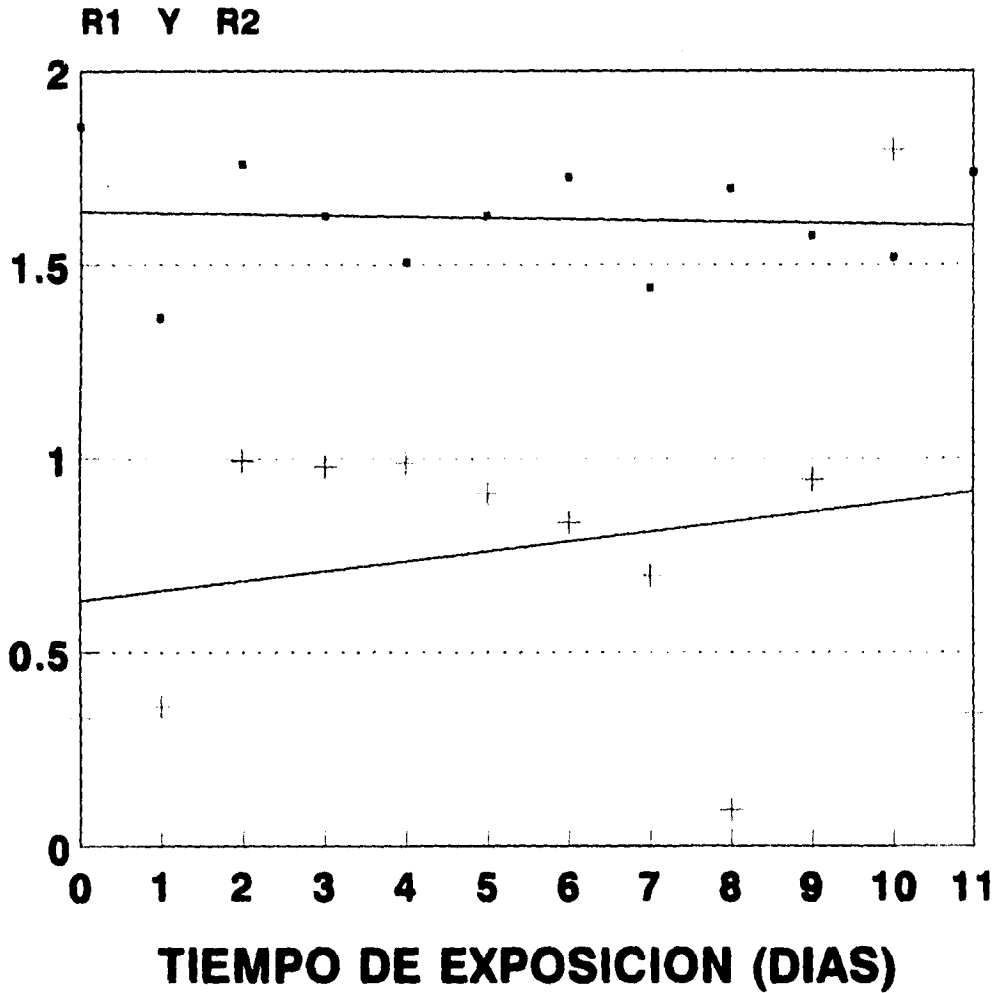
ESPESOR = 213 micras

Figura 5.16



# PROBETA PERFORADA 4125-5

## Epóxico primario catalizado con aminas



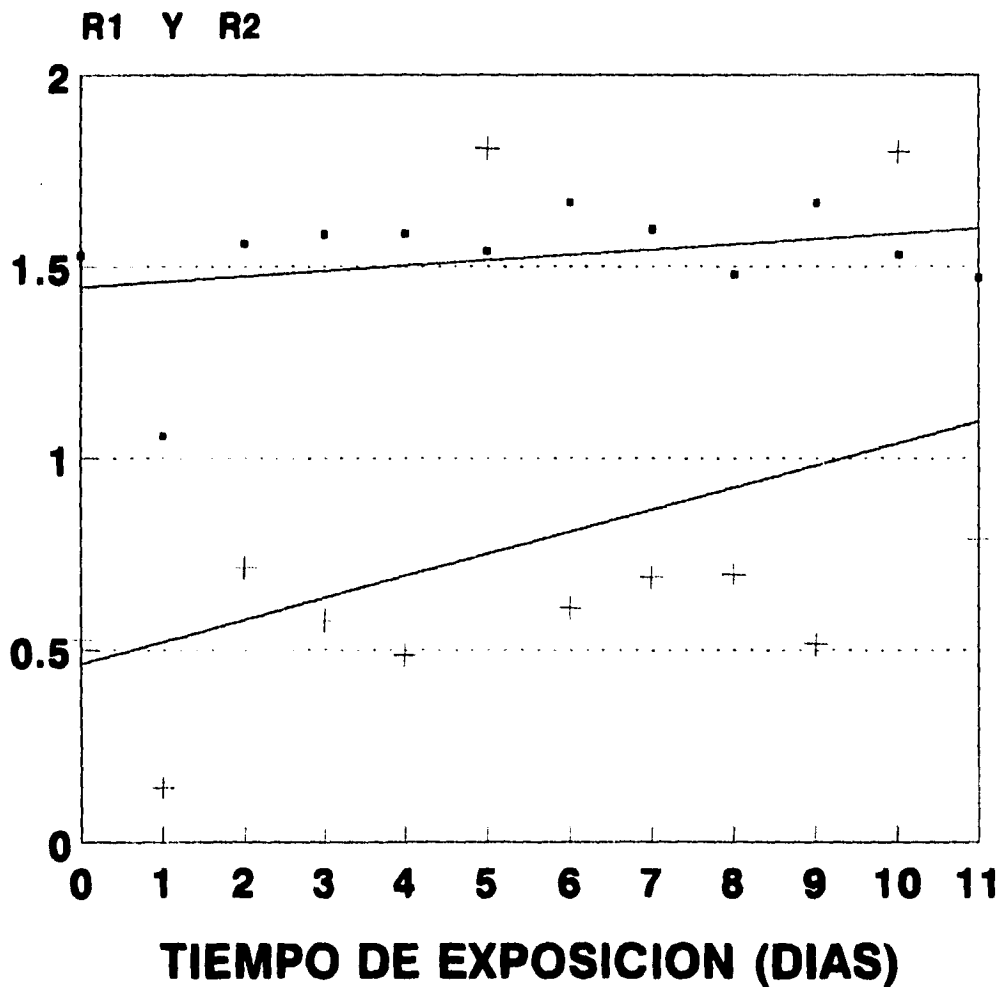
—•— R1 = LOG(Z100/Z10000)    + R2 = LOG(Z1/Z100)

ESPESOR = 234 micras

Figura 5.17

# PLACA PERFORADA 4125-8

Epóxico primario catalizado con aminas



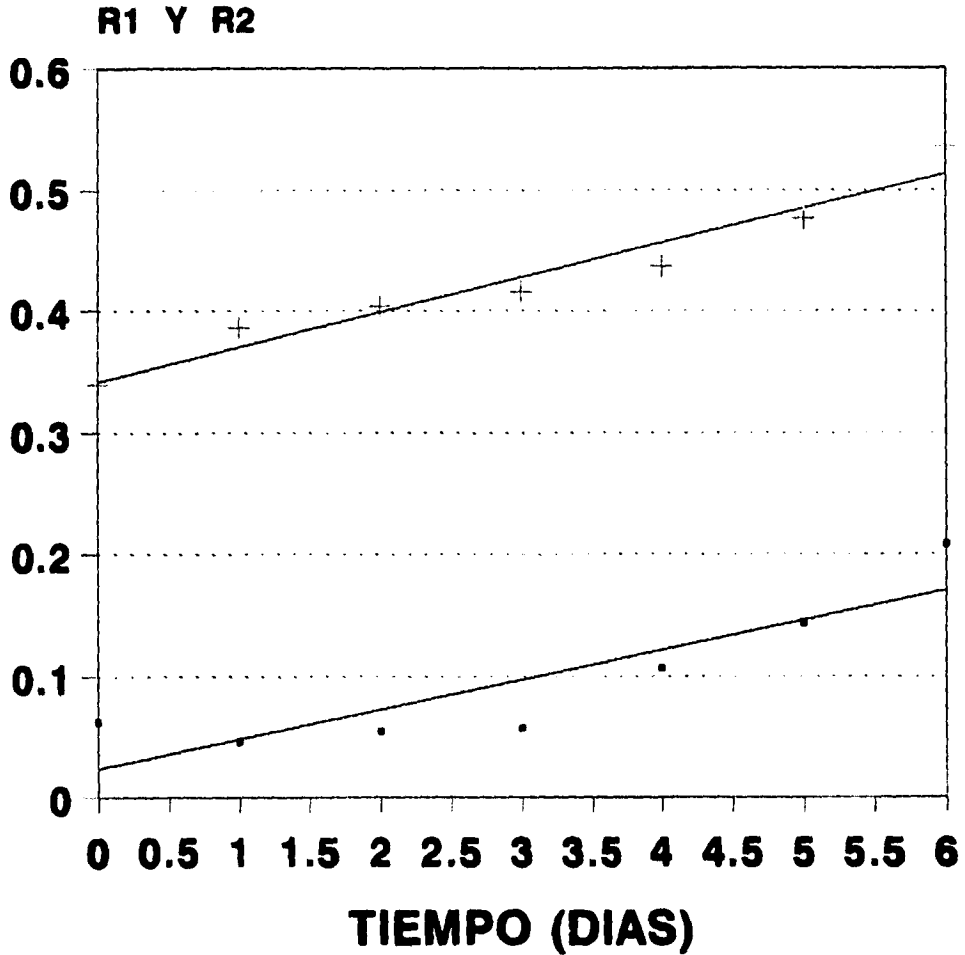
—• R1 = LOG(Z100/Z10000) + R2 = LOG(Z1/Z100)

ESPESOR = 216 micras

Figura 5.18

# PROBETA FISURADA 233-1

## Recubrimiento epóxico



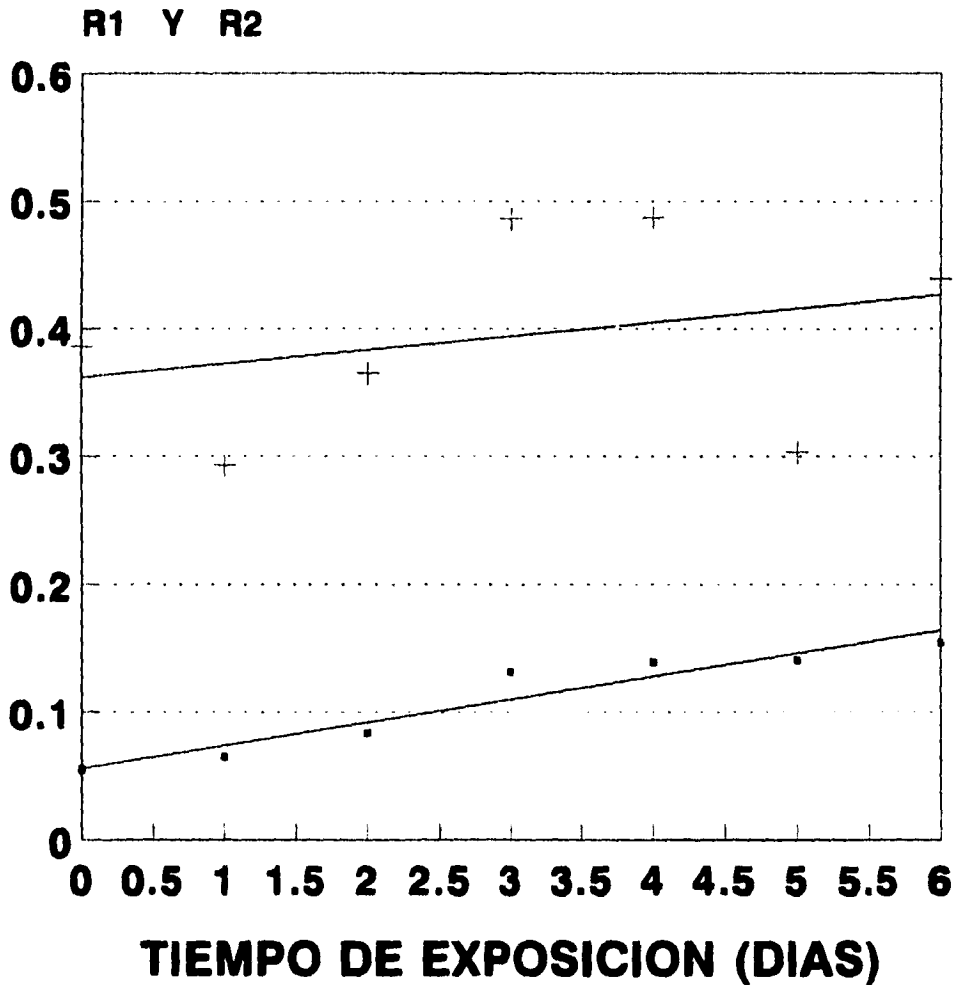
—•— R1 = LOG (Z100/Z10000) —+— R2 = LOG (Z1/Z100)

Esesor = 181 micras

Figura 5.19

# PROBETA FISURADA 4125-5

Epóxico primario catalizado con aminas



—•— R1 = LOG(Z100/Z10000) + R2 = LOG(Z1/Z100)

ESPESOR = 161 micras

Figura 5.20

## **CAPÍTULO VI**

### **CONCLUSIONES**

1. Con el empleo de la técnica de Impedancia Faradaica se pueden evaluar en forma cualitativa los cambios y la degradación que sufren los recubrimientos orgánicos de tipo comercial, cuando son expuestos a ambientes corrosivos.

2. En el momento en que se observan cambios en los parámetros de impedancia, se sugiere que ha comenzado la disminución del poder protector del recubrimiento al sustrato metálico, ya que desde este instante no funciona como una barrera "total" entre el metal y el ambiente corrosivo, es decir, la presencia de defectos ya sean menores y/o mayores en la superficie de la probeta (poros y/o fisuras) permiten que el electrolito y oxígeno penetren hasta el sustrato originando la aparición de herrumbre.

3. Cuando se analizan los datos de impedancia a través del método que calcula el área total aparente de poros, se observa cómo cambia la resistencia que opone la película protectora del metal a ser degradada por el electrolito presente en función del tiempo, en cuyo caso, se piensa que van apareciendo poros en el recubrimiento dejando paulatinamente sin protección al sustrato. De acuerdo a lo anterior, se concluye que el método del área total aparente de poros, es un método que determina paso a paso la degradación del recubrimiento y que lleva a conocer el tiempo en el cual la pintura esta actuando como protector.

4. Con el método de la frecuencia del punto de ruptura se puede conocer cualitativamente la variación del área deslaminada a través de la relación  $f_h = K (A_d / A_T)$ , esta variación de  $f_h$  se ve afectada directamente por el cambio del área deslaminada, ya que  $K$  y  $A_T$  son propias de cada sistema.

5. Con la aplicación del método de análisis R1 y R2 propuesto por Mansfeld [23], se puede evaluar en forma cualitativa la gravedad del daño que sufren las probetas cuando son expuestas a ambientes corrosivos.

6. De acuerdo a los análisis de resultados el método que presenta un mayor enfoque ingenieril es el propuesto por Mansfeld, donde se establecen las relaciones  $R1 = \log(Z_{100} / Z_{10000})$  y  $R2 = \log(Z_1 / Z_{100})$  que determinan cualitativamente la degradación que sufre una película en función del tiempo de exposición, debido a que sólo se necesitan hacer tres mediciones de impedancia a las frecuencias correspondientes.

7. Según los resultados obtenidos, el recubrimiento que ofrece una mayor protección al sustrato metálico cuando éste se expone a agua potable, es el de tipo epóxico.

## BIBLIOGRAFÍA

1. WEST, JOHN. CORROSIÓN Y OXIDACIÓN. FUNDAMENTO. ED. LIMUSA, 1986.
2. GENESCÁ J., GONZÁLEZ A. APUNTES DEL TALLER "LA CORROSIÓN Y SU CONTROL EN SISTEMAS DE DISTRIBUCIÓN DE AGUA POTABLE", IMPARTIDO AL INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA, 1994.
3. *"COMBATE A LA CORROSIÓN"*, CIENCIA Y DESARROLLO, MARZO 1993.
4. GENESCÁ J., GONZÁLEZ A. APUNTES DEL TALLER "CORROSIÓN Y CALIDAD DEL AGUA POTABLE", IMPARTIDO AL INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA, 1994.
5. MEAS Y., LÓPEZ W., RODRÍGUEZ P., ÁVILA J., GENESCÁ J., *"TRES MÉTODOS PARA EVALUAR UNA VELOCIDAD DE CORROSIÓN"*, INGENIERÍA HIDRÁULICA EN MÉXICO, 21-33, 1991.
6. DOMÍNGUEZ ROSE R., "EL PAVONADO, UNA ALTERNATIVA PARA PROTECCIÓN DE ACERO". TESIS DE LICENCIATURA, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM, 1994.

7. HLADKY K., CALLOW L., DAWSON J., *"CORROSION RATES FROM IMPEDANCE MEASUREMENTS: AN INTRODUCTION"*, BRITISH CORROSION JOURNAL, **15**, No. 1, 20-25, 1978.
8. MANSFELD F., *"DON'T BE AFRAID OF ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES-BUT USE THEM WITH CARE!"*, CORROSION, **44**, No. 12, 856-868, 1988.
9. RODRÍGUEZ GÓMEZ F., *"EVALUACIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN EN ACERO GALVANIZADO PINTADO"*. TESIS DE MAESTRÍA, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM, 1990.
10. DEFLORIAN F., FEDRIZZI L., BONORA P., *"DETERMINATION OF THE REACTIVE AREA OF ORGANIC COATES METALS: PHYSICAL MEANING AND LIMITS OF THE BREAK-POINT METHOD"*, ELECTROCHIMICA ACTA, **38**, No. 12, 1609-1613, 1993.
11. SAGÜÉS ALBERTO, *"IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA LA MEDICIÓN DE CORROSIÓN DE ACER EN HORMIGÓN ARMADO"*, UNIVERSITY OF SOUTH FLORIDA, 1980.
12. MACDONALD DIGBY, *APUNTES DE LA CONVENCION DE CORROSIÓN "PITFALLS OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY"*, 1989.



13. SAGÜÉS ALBERTO, "A TECHNICAL NOTE: EQUIVALENT CIRCUITS REPRESENTING THE IMPEDANCE OF A CORRODING INTERFACE", CORROSION SCIENCE, **44**, No. 8, 555-557, 1988.

14. PÉREZ MILLÁN A., "RECUBRIMIENTOS. BARRERA FÍSICA PARA CONTROLAR LA CORROSIÓN". TESIS DE LICENCIATURA, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM, 1989.

15. LEAL MENDOZA V., "EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD PROTECTORA DE RECUBRIMIENTOS DE PINTURAS EN ACERO ESTRUCTURAL POR UN MÉTODO ELECTROQUÍMICO". TESIS DE LICENCIATURA, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM, 1990.

16. GÓMEZ VIVEROS P., "COMPORTAMIENTO DEL  $Zn_3(PO_4)_3$  COMO SUSTITUTO DEL  $PbCrO_4$  COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DE PINTURAS". TESIS DE LICENCIATURA, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM, 1992.

17. WATTS J., "THE APPLICATION OF SURFACE ANALYSIS TO STUDIES OF THE ENVIROMENTAL DEGRADATION OF POLYMER-TO-METAL ADHESION", SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, **12**, 497-503, 1988.

18. WATTS J., APUNTES DEL CURSO "THE SCIENCE OF ADHESION", IMPARTIDO EN LA UNIVERSIDAD DE SURREY, 1991.

19. FUNKE W., "*BLISTERING OF PAINTS FILMS AND FILIFORM CORROSION*", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, 9, 26-46,1981.
20. NORMA ASTM DESIGNATION: D714-87, "STANDARD TEST METHOD FOR EVALUATING DEGREE OF BLISTERING OF PAINTS",1987.
21. HIRAYAMA R., HARUYAMA S., "*ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE FOR DEGRADED COATED STEEL HAVING PORES*", CORROSION, 47, No. 12, 952-958,1991.
22. MANSFELD F., TSAI C., "*DETERMINATION OF COATING DETERIORATION WITH EIS*", CORROSION SCIENCE, 47, No. 12, 958-962, 1991.
23. TSAI C., MANSFELD F., "*DETERMINATION OF COATING DETERIORATION WITH EIS:PART II. DEVELOPMENT OF A METHOD FOR FIELD TESTING OF PROTECTIVE COATINGS*", CORROSION SCIENCE, 49, No. 9, 726-737, 1993.
24. HARUYAMA S., ASARI M., TSURU T., "IMPEDANCE CHARACTERISTICS DURING DEGRADATION OF COATED STEEL", TOKIO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, JAPAN, 1981.

25. KENDING M., SCULLY J., "BASIC ASPECTS OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE APPLICATION FOR THE LIFE PREDICTION OF ORGANIC COATINGS ON METALS", CORROSION, **46**, No. 1, 22-29, 1990.

26. SCULLY J., HENSLEY S., "LIFETIME PREDICTION OF ORGANIC COATINGS ON STEEL AND A MAGNESIUM ALLOY USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE METHODS", CORROSION SCIENCE, **50**, N. 9, 705-716, 1994.

27. PÉREZ LÓPEZ TEZOMOC, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM, EDIFICIO "D", LABORATORIO 211.

28. SKERRY B., EDEN D., "ELECTROCHEMICAL TESTING TO ASSES CORROSION PROTECTIVE COATINGS", PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, **15**, 269-285, 1987.