

97
Rej.

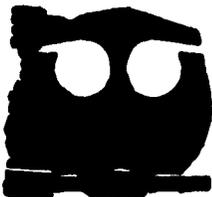


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EVALUACION DE LA CORROSION
PROMOVIDA POR NITRATOS EN LA
INTERCARA METAL-PINTURA
POR METODOS ELECTROQUIMICOS**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
ALEJANDRO MUZQUIZ DIAZ**



MEXICO, D.F.

1995

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

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.

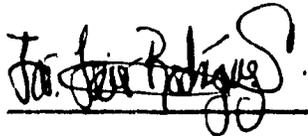
JURADO ASIGNADO :

PRESIDENTE: Prof. Miguel Saloma Terrazas.
VOCAL: Prof. SIMA Lilia Tejada Castañeda.
SECRETARIO: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez.
1er. SUPLENTE: Prof. Tezozomoc Pérez López.
2do. SUPLENTE: Prof. Carlos Rodríguez Rivera.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :

Laboratorio de Corrosión 211 Edificio D. Facultad de Química.

ASESOR :

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Francisco Javier Rodríguez Gómez', written over a horizontal line.

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

SUSTENTANTE :

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Alejandro Múzquiz Díaz', written over a horizontal line.

Alejandro Múzquiz Díaz.

DEDICATORIAS

A Dios, que me ha dado la vida y la inteligencia para salir adelante.

A mi Madre por el amor que me ha brindado, por su apoyo y ejemplo de superación.

A mis hermanas Claudia y Mónica, les doy gracias por todos aquellos momentos de felicidad que hemos pasado y sobretodo por su gran amor.

A mi abuelita Ofelia, por haberme llenado de cuidados, amor y ternura.

+ A mi abuelito Eduardo, porque fuiste un padre para mí.

A mis tíos Eduardo, Manolo y Miguel, por sus enseñanzas y útiles consejos.

A mi Padre Alejandro, ya que ocupa un lugar en mi vida.

A mi primo Sebastien con afecto.

A todos mis familiares.

A mi asesor Dr. Francisco por dirigirme esta tesis y brindarme algo muy importante:
su amistad

A todos mis amigos(as), que he tenido la fortuna de conocer a lo largo de mi vida, los cuales no menciono, pero ellos(as) saben muy bien quienes son.

Aquellas mujeres con las que he compartido momentos y recuerdos inolvidables.

A Tí...

A ustedes las grandes amigas de mi abuelita, por su cariño que me han brindado.

A todos los maestros que he tenido, les doy las gracias por compartir conmigo sus conocimientos.

A mis compañeros del Laboratorio de Corrosión 211

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A mi honorable jurado calificador:

- Prof. Miguel Saloma Tarrazas
- Prof. Silvia Lilia Tejeda Castañeda
- Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
- Prof. Carlos Rodríguez Rivera

Quando vayan mal las cosas
como a veces suelen ir;
cuando ofrezca tu camino
sólo cuestes que subir;
cuando tengas poco haber,
pero mucho que pagar
y precisas sonreír
aún teniendo que llorar;
cuando ya el dolor te agobie
y no puedas ya sufrir;
deacansar acaso debes
¡Pero nunca desistir!

INDICE

Página

Resumen

Capítulo I.- Introducción.....	1
Capítulo II.- Fundamento Teórico	
2.1. Importancia de la corrosión.....	3
2.2. Definición de la corrosión.....	4
2.3. Recubrimientos.....	6
2.3.1. Componentes de un recubrimiento.....	7
2.3.2. Clasificación de los recubrimientos.....	9
2.3.3. Recubrimientos Industriales.....	9
2.3.4. Recubrimientos Alquidáticos.....	10
2.3.5. Preparación de la superficie.....	13
2.3.6. Tipos de preparación de superficies.....	14
2.3.7. Aplicación de la pintura.....	15
2.3.8. Condiciones de aplicación.....	15
2.3.9. Fallas en las pinturas.....	16
2.4. Contaminación Atmosférica.....	25
2.4.1. Tipos de atmósferas.....	27
2.5. Técnicas Electroquímicas.....	28
2.5.1. Pérdida de peso.....	28
2.5.2. Resistencia a la polarización.....	28
2.5.3. Extrapolación de Tafel.....	30
2.5.4. Impedancia Electroquímica.....	31
2.5.4.1. Diagramas de Impedancia.....	35
2.5.5. Impedancia de Warburg.....	38
2.6. Métodos utilizados en la evaluación de recubrimientos orgánicos.....	40
2.6.1. Área total Aparente de Poros.....	40
2.6.2. R1-R2.....	42
2.6.3. Frecuencia del Punto de Ruptura.....	44
Capítulo III.- Técnica Experimental	
3.1. Condiciones de operación.....	46
Capítulo IV.- Resultados	
4.1. Diagramas de Impedancia.....	52
4.2. Evaluación Visual.....	52
4.3. Área Total Aparente de Poros.....	53
4.4. Frecuencia del Punto de Ruptura.....	54
4.5. R1-R2.....	54
4.6. Gráficas y Tablas de resultados.....	54

Capítulo V.- Análisis de Resultados	
5.1. Análisis de resultados de las tablas de Evaluación Visual.....	73
5.1.1. Probeta 1.....	73
5.1.2. Probeta 2.....	74
5.1.3. Probeta 3.....	74
5.2. Análisis de resultados por el método de Área Total Aparente de Poros.....	75
5.2.1. Probeta 1.....	75
5.2.2. Probeta 2.....	76
5.2.3. Probeta 3.....	76
5.3. Análisis de resultados por el método de la Frecuencia del Punto de Ruptura.....	77
5.3.1. Probeta 1.....	77
5.3.2. Probeta 2.....	78
5.3.3. Probeta 3.....	78
5.4. Análisis de resultados obtenidos por el método de R1-R2.....	79
5.4.1. Probeta 1.....	79
5.4.2. Probeta 2.....	79
5.4.3. Probeta 3.....	80
Capítulo VI.- Conclusiones.....	81
Bibliografía.....	83

RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo evaluar la influencia que tienen los contaminantes de NO_3^- en la intercara metal-pintura determinando la corrosión subpelicular y el tipo de ampollamiento que provocan la degradación del recubrimiento alquidálico. Se utilizaron tres probetas de ensayo, en cada una se fijaron dos tubos de metacrilato en donde se vertieron las soluciones agresivas de NaNO_3 0.1M y agua destilada, una de las probetas no se contaminó con NO_3^- en la intercara metal-pintura con el objeto de servir como probeta control. Para conocer la evolución de las probetas se utilizó la técnica electroquímica de impedancia mediante un analizador de respuesta de frecuencia, dicha respuesta se obtiene en forma de diagramas de impedancia de Nyquist, Bode y ángulo de fase. Para analizar estos diagramas se utilizaron los métodos de Área total aparente de poros, Frecuencia del punto de ruptura, R1-R2 así como una evaluación visual periódica para de esta manera poder determinar los daños que sufren los recubrimientos orgánicos.

CAPÍTULO I

INTRODUCCION

Los recubrimientos son utilizados para interferir con el mecanismo de corrosión aislando al metal del medio agresivo, éstos son utilizados en la vida diaria y en la industria debido a que presentan grandes ventajas entre las que destacan su bajo precio, bajo costo de mantenimiento, fácil aplicación, protección contra la corrosión, etc. Sin embargo para que los recubrimientos puedan cumplir con los requerimientos para los cuales fueron creados se debe tener una preparación de la superficie del sustrato adecuada y una buena aplicación.

La contaminación atmosférica es un factor importante que influye tanto en la aplicación como en el desempeño de los recubrimientos. Las emisiones de SO_2 tienen una tendencia a disminuir ya que se han controlado, sin embargo las emisiones de óxido de nitrógeno NO_x han sido consideradas minoritarias, por lo que sus efectos no han sido muy estudiados. Si éstos óxidos llegan a la superficie antes de que sea recubierta pueden provocar daños prematuros en el sistema de pintura. Es conocido el efecto dañino de ciertos contaminantes, sin embargo, no existen referencias en la literatura que hablen del efecto de los NO_3^- en la intercara metal-pintura.

La técnica de Impedancia Electroquímica parece ser la adecuada para el estudio del sistema metal-pintura, sin embargo, los diagramas obtenidos son difíciles de interpretar en ocasiones. Esto lleva a buscar diferentes métodos de análisis de los resultados obtenidos por esta técnica.

En este trabajo se busca conocer el efecto de los contaminantes de nitrato en la intercara metal-pintura, mediante la técnica de Impedancia Electroquímica. Se trabajó con tres métodos de análisis de resultados:

- a) Área total aparente de poros
- b) Frecuencia del punto de ruptura ("Break Point frequency")

c) R1-R2

Se encontró que los NO_3^- promueven el ampollamiento osmótico como la corrosión subpelicular. La degradación del recubrimiento alquidático se pudo seguir por la técnica de Impedancia Electroquímica con los métodos de análisis ya mencionados. Se aporta evidencia del tipo de ampollamiento encontrado en este proceso y de que es el contaminante en la intercara y no el electrolito el que promueve los daños mayores.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Importancia del estudio de la corrosión

Sería imposible hablar del desarrollo y avance de la civilización moderna sin el uso de metales, ya que estos se encuentran presentes en nuestra vida diaria desde utensilios de cocina, transportes, construcciones hasta grandes reactores por citar algunos ejemplos. Sin embargo, la humanidad tiene que pagar un "precio" por ir en contra del proceso espontáneo de degradación metálica y ese precio es la corrosión, ya que el estado más estable para un metal es su forma combinada, o desde el punto de vista termodinámico es el estado de más baja energía. Por lo tanto la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales metálicos fabricados por el hombre [1].

Los costos sociales que tiene la corrosión, son los siguientes [2]:

- Gasto de recursos naturales.
- Condiciones de inseguridad para el ser humano que pueden llegar a ser fatales.
- Pérdidas en la producción por corrosión en los equipos.
- Costos altos de mantenimiento.
- Pérdida en la calidad de producto en planta debido a la corrosión provocada en los materiales usados en la línea de producción.
- Altos costos de combustible y energía para alimentar tuberías corroidas con vapor, combustible, agua o aire comprimido.
- Daños al medio ambiente por posibles derrames en ductos corroidos.

Por lo tanto y con un alto grado de probabilidad la corrosión es uno de los despilfarros más grandes en que incurre la humanidad.

2.2. Definición de corrosión

El término de corrosión se aplica a la alteración destructiva de un material metálico debido a un proceso electroquímico, ya que la destrucción química va acompañada de circulación de electricidad en presencia de un conductor electrolítico.

El metal puede corroerse uniformemente por toda su superficie, como ocurre en el enmohecimiento de hierro en la atmósfera; puede sufrir un ataque tan sólo superficial que no afecte seriamente a la tenacidad del metal o aleación pero cambie el color de su superficie, como le ocurre a la plata en la atmósfera, que solamente se desluce; puede desarrollarse en zonas localizadas sobre una superficie, originando picaduras que puede producir una pronta rotura por perforación; puede producirse una corrosión excesiva en zonas localizadas en que la forma dada al objeto tiende a agravar las condiciones de corrosión, como ocurre en las grietas bajo remaches, pernos y superficies juntas [3].

Para que exista la corrosión electroquímica se deben tener al menos 4 elementos que son:

- 1.- Ánodo
- 2.- Cátodo
- 3.- Conductor metálico
- 4.- Conductor electrolítico

El término ánodo describe aquella porción de la superficie metálica en que tiene lugar la corrosión y en la cual se producen electrones. El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinadas especies presentes en el electrólito. Cabe mencionar que la circulación de electrones del ánodo al cátodo a través del metal es función de las diferencias de potencial entre la zona anódica y

catódica; éstas pueden hallarse sobre metales diferentes en contacto, o pueden ser zonas diferentes sobre la misma superficie metálica Fig.(1). La diferencia de potencial puede originarse a causa de la falta de homogeneidad de la superficie respecto a la variación de las películas sobre el metal, de los diferentes componentes metalúrgicos, de las inclusiones en forma de impureza, de gradientes de temperaturas, de diferencias de concentración en ciertas partes de la solución en zonas diferentes.

La magnitud de la corrosión será proporcional a la intensidad de la corriente que circula entre las zonas anódicas y catódicas. Estos procesos en los electrodos se hallan fuertemente influidos por factores tales como la presencia de agentes oxidantes, la temperatura, los inhibidores, la concentración del electrolito, entre otros.

Por lo tanto, en una atmósfera que contiene oxígeno, agua y sales se hace prácticamente inevitable la corrosión en estas condiciones para la mayoría de los metales más utilizados.

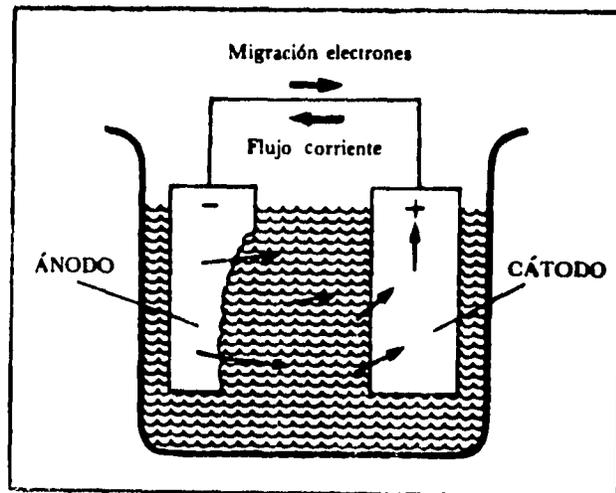


Fig.1. Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión [1].

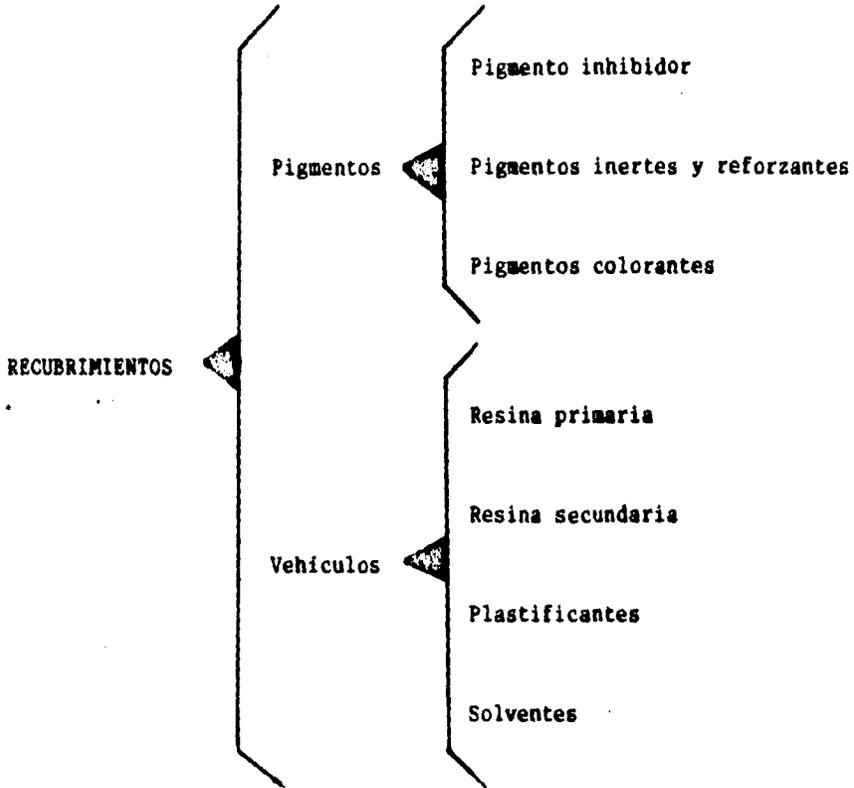
2.3. Recubrimientos

Básicamente todos los métodos que existen para lograr controlar la corrosión de los materiales metálicos son intentos para interferir con el mecanismo de corrosión. Los recubrimientos se utilizan para aislar el metal del medio agresivo.

La pintura líquida es una dispersión de pigmento finamente dividido en un líquido compuesto de una resina o aglutinante y un disolvente volátil. La parte líquida de la pintura se conoce como vehículo. Los diluyentes de pigmentos o aditivos reducen el costo de la pintura y con frecuencia aumentan su durabilidad.

La formulación adecuada de pinturas radica en el hecho de conocer los requerimientos de una aplicación en particular. Estos requisitos comprenden el poder de ocultamiento, color, resistencia al clima, capacidad de ser lavada, brillo, propiedades anticorrosivas en los metales y viscosidad. Los requerimientos específicos se logran mediante la adecuada elección de los pigmentos, diluyentes y vehículos por el formulador de pinturas [4].

2.3.1. Componentes de un recubrimiento [6].



Pigmento inhibidor (solamente en el primario): La función del pigmento inhibidor es la de reaccionar con el sustrato dando una superficie pasiva y por lo tanto una protección catódica.

Pigmentos inertes y reforzantes: Estos pigmentos son adicionados frecuentemente para mejorar la resistencia a la corrosión, el espesor y la densidad de los recubrimientos.

Pigmentos colorantes: Su función principal es proveer a la superficie de un color agradable y decorativo. Además protegen a la resina primaria de la penetración de los rayos ultravioleta.

Resina primaria (Binder): Tiene varias funciones; une a varios pigmentos que hay en el recubrimiento para formar una película homogénea. Debe proveer la adhesión del recubrimiento en todas partes del sustrato.

Resina secundaria: Mientras muchos recubrimientos tienen solo una resina primaria, muchos otros incorporan más de una resina para desarrollar propiedades específicas, por lo que la resina secundaria es parte de una resina total, se utiliza para extender las funciones de la resina primaria es decir ayudando a la adhesión del recubrimiento en el sustrato incrementando la resistencia y el espesor del mismo. Como requisito tiene que ser compatible con la resina primaria.

Solventes: La función de los solventes es la de disolver aquellas resinas sólidas, ayudar al control de la viscosidad del recubrimiento así como humectar la superficie del sustrato.

Plastificantes ó modificadores: No todos los recubrimientos contienen plastificantes. Muchas resinas requieren la adición de material plastificante para proveer flexibilidad y extensibilidad. Actúa como un solvente permanente.

El recubrimiento de pintura, examinado desde el punto de vista anticorrosivo, ha llegado a definirse como un material en el que se conjugan propiedades de barrera ambiental, inhibición química y resistencia eléctrica. Se ha comprobado que estas propiedades ejercen un papel importante en la función protectora del sistema metal/pintura [7].

2.3.2. Clasificación de los recubrimientos

Los recubrimientos pueden clasificarse en tres categorías como metálicos, inorgánicos y orgánicos.

1.- Recubrimientos Metálicos: Protegen mediante dos mecanismos:

- a) Aplicación de metales más activos que el sustrato, como el Zn o el Sn [8].
- b) Aplicación de metales más nobles que el sustrato. Tal es el caso del cobrizado, niquelado o cromado [8].

2.- Recubrimientos Inorgánicos: Son aquellos producidos por medio de tratamientos químico y anódico entre ellos se encuentran cromatos, fosfatos y silicatos.

3.- 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, entre ellos están las pinturas, barnices, esmaltes y lacas. El secado puede involucrar reacciones químicas o simplemente una evaporación del solvente.

2.3.3. Recubrimientos industriales

a) Recubrimientos Fenólicos. Se emplean porque resisten a los alcoholes y a los ácidos de alimentos, principalmente en latas y recipientes; su uso en barniz ha descontinuado al uretano y otros formadores de película.

b) Recubrimientos Acrílicos. Disponibles como termoplásticos y termoendurecidos, representan la mejor opción de precio, durabilidad, flexibilidad y apariencia. Se aplican en recubrimientos finales de automóviles [4].

c) Recubrimientos Epóxicos. Se emplean en plantas donde es esencial la resistencia química. Requieren un agente catalizador y son muy costosos. Se aplican sobre utensilios, como revestimientos y para sellar cubiertas. Se adhieren fuertemente a los metales y resisten a los ataques químicos y abrasivos.

d) Recubrimientos Vinílicos. Son recubrimientos no tóxicos, que resisten a la abrasión y resisten la inmersión continua en agua dulce o salada. Seca por evaporación de solventes, no se recomienda para exposiciones superiores a 55 °C.

2.3.4. Recubrimientos Alquidálicos.

Por definición, las resinas alquidálicas son polímeros de ésteres modificados con ácidos grasos. Estas son preparadas por la condensación de un alcohol polihídrico, un ácido polibásico y un ácido graso. Esta reacción es conocida como esterificación. Para producir estas resinas los reactivos utilizados son anhídrido ftálico, glicerina y ácidos grasos. Los alquidales comerciales se clasifican como cortas, medias y largas, dependiendo del contenido de aceite [9].

Los alquidales poseen buenas propiedades para recubrimientos protectores, como por ejemplo el bajo costo de los solventes y su mínimo olor durante la aplicación, la facilidad de aplicación por varios métodos como a brocha, a pistola, a rodillo, por inmersión, etc.

Son vehículos ideales para recubrimientos pigmentados porque tienen:

- 1) Buenas propiedades humectantes y de dispersión.
- 2) Buena estabilidad.
- 3) Buena viscosidad para la dispersión.

c) Recubrimientos Epóxicos. Se emplean en plantas donde es esencial la resistencia química. Requieren un agente catalizador y son muy costosos. Se aplican sobre utensilios, como revestimientos y para sellar cubiertas. Se adhieren fuertemente a los metales y resisten a los ataques químicos y abrasivos.

d) Recubrimientos Vinílicos. Son recubrimientos no tóxicos, que resisten a la abrasión y resisten la inmersión continua en agua dulce o salada. Seca por evaporación de solventes, no se recomienda para exposiciones superiores a 55 °C.

2.3.4. Recubrimientos Alquidálicos.

Por definición, las resinas alquidálicas son polímeros de ésteres modificados con ácidos grasos. Estas son preparadas por la condensación de un alcohol polihídrico, un ácido polibásico y un ácido graso. Esta reacción es conocida como esterificación. Para producir estas resinas los reactivos utilizados son anhídrido ftálico, glicerina y ácidos grasos. Los alquidales comerciales se clasifican como cortas, medias y largas, dependiendo del contenido de aceite [9].

Los alquidales poseen buenas propiedades para recubrimientos protectores, como por ejemplo el bajo costo de los solventes y su mínimo olor durante la aplicación, la facilidad de aplicación por varios métodos como a brocha, a pistola, a rodillo, por inmersión, etc.

Son vehículos ideales para recubrimientos pigmentados porque tienen:

- 1) Buenas propiedades humectantes y de dispersión.
- 2) Buena estabilidad.
- 3) Buena viscosidad para la dispersión.

Los recubrimientos alquidáticos son comparativamente bajos en costo, tienen excelente durabilidad, flexibilidad, retención del brillo, resistencia al calor, buena retención de color, aunque no tienen resistencia a alcalis, ésteres y cetonas.

Las pinturas hechas con resinas alquidáticas son pinturas de secado por oxidación [9] y por evaporación de solventes, basadas en resinas alquidáticas modificadas con aceites. Para su fabricación ocasionalmente se usan: aceite de linaza, de soya, de castor o de girasol deshidratado para modificar propiedades como tiempo de secado, elasticidad y durabilidad.

Las pinturas alquidáticas son saponificables, fácilmente ablandables en agua y por lo tanto no son apropiadas para aplicarlas en partes sumergidas, además no tienen buena resistencia química ni a los solventes.

Las pinturas alquidáticas son baratas, de fácil aplicación y tienen buenas propiedades de nivelación. Los recubrimientos son decorativos y muestran buena durabilidad en exteriores, aunque con el tiempo pueden tener pérdida de brillo.

Debido a sus propiedades de fácil aplicación y buena reaplicación las pinturas alquidáticas son muy populares como pinturas de mantenimiento y de uso doméstico.

No es conveniente hacer aplicaciones muy gruesas con pinturas alquidáticas ya que éstas secan por reacción de oxidación con el oxígeno de la atmósfera y las capas gruesas tienden sólo a secar en la superficie, provocando un arrugamiento en la película.

Las pinturas alquidálicas usualmente se adelgazan con hidrocarburos alifáticos baratos.

En general podemos considerar como propiedades de las pinturas alquidálicas las siguientes [9]:

Materia Prima	Resina alquidálica
Mecanismo de Secado	Oxidación y evaporación de solventes
Solventes	Hidrocarburos alifáticos
Preparación mínima de la Superficie	Limpieza a mano
Tiempo de Secado a 20 °C	8 a 24 hrs.
Espesor de película seca	
Pintura Normal	25 a 40 micras
De alto espesor	50 a 70 micras
Esfuerzo mecánico	Bueno - Bastante bueno
Brillo y retención de color	Bueno - Muy bueno
Propiedades anticorrosivas	Buenas
Resistencia al agua	Moderada
Resistencia a ácidos	Pobre
Resistencia a alcalis	Pobre
Resistencia a solventes	Moderada
Reaplicación sobre viejas películas	Buena

2.3.3 Preparación de la Superficie.

La preparación de las superficies se basa en la limpieza completa de contaminantes para permitir la adhesión de la pintura, sólo de esta manera se asegura la protección por largo tiempo. Para obtener una adhesión duradera de la pintura, siempre es necesaria la limpieza de la superficie de trazas de aceite, grasa y de cualquier otra impureza por medio del desengrasado, limpieza manual y limpieza mecánica.

a) Desengrasado. Para remover aceite o grasa de la superficie, se utilizan solventes orgánicos o detergentes en soluciones acuosas. Se debe chorrear el solvente sobre la superficie a limpiar y con un trapo frotar vigorosamente. Cuando se usan solventes orgánicos, se tiene que tomar en cuenta la capacidad del disolvente para la grasa y también hay que poner atención en el peligro para la salud del usuario ya que éstos pueden causar dermatitis e intoxicaciones, por lo que se recomienda aplicar en espacios ventilados. Por último, el detergente o solvente debe ser removido junto con la suciedad con agua limpia o por "Hydroblasting" (rociado con agua a alta presión).

b) Limpieza Manual. Una limpieza con herramientas manuales siempre debe ser seguida por desengrasado. Esta limpieza se hace por medio de raspadores, cepillos de alambre o con lijas, para liberar óxidos adheridos e impurezas, después se remueve el polvo con una brocha suave o una corriente de aire comprimido. Esta limpieza es muy laboriosa y de una calidad inferior, por lo que sólo se usa para reparaciones locales o en lugares inaccesibles para la limpieza mecánica.

c) Limpieza Mecánica. Para este tipo de limpieza se utilizan herramientas como discos abrasivos, de alambre, granallado, chorreado de arena, entre otros. Después de efectuar esta limpieza, la superficie se deberá desengrasar. No es muy

recomendable el someter la superficie a un pulido prolongado con este tipo de herramienta, ya que produciría una superficie muy lisa en la cual la adherencia de la pintura no sería satisfactoria, ya que a una mayor rugosidad se obtiene una mejor adhesión. Existen normas como la ASTM, NACE y SSPC en las cuales podemos observar los diferentes grados de limpieza, todas ellas se basan en estándares visuales [9].

Cada tipo de recubrimiento requiere una preparación mínima de superficie, por economía el técnico suele manejar siempre el grado mínimo de preparación que el recubrimiento tolera. Así se tiene que los recubrimientos vinílicos y epóxicos requieren acabado cercano al blanco o comercial, los inorgánicos requieren preparación a metal blanco, en el caso de los alquídicos toleran la limpieza manual y mecánica, pero se comportan mucho mejor si se realiza un chorreado de arena [9].

2.3.6. Tipos de preparación de superficies.

Varios tipos de preparación mecánica son usados para limpiar la superficie y proveer una adecuada adhesión en el recubrimiento entre ellas destacan:

- a) Preparación comercial. Limpia un 66% del área superficial quedando libre de toda impureza visible [6].
- b) Preparación cercana al metal blanco. El área superficial limpiada es de aproximadamente del 95% quedando libre de todo residuo visible [6].
- c) Preparación a metal blanco. El metal blanco es el grado más alto de preparación de superficies reconocido por la industria para la protección y mantenimiento de las estructuras de acero. Con este tipo de superficies se obtiene la máxima adhesión

mecánica, polar o química. Este puede ser usado para transportes marinos, estructuras de acero ó pequeñas partes [6].

2.3.7. Aplicación de la Pintura.

Para que una superficie sea pintada eficientemente se requiere un sistema multicapa que incluya un primario, una pintura de enlace y un acabado.

El primario o primer, es una capa de bajo espesor en íntimo contacto con la placa metálica, que tiene la función de suavizar las irregularidades, asegurando una buena adherencia entre el sustrato que se desea proteger y la pintura intermedia, aparte de servir como control de la corrosión. La pintura de enlace, asegura el equilibrio entre las propiedades de adherencia y permeabilidad del polímero debido a la existencia de grupos polares en el vehículo. La pintura de acabado, tiene como característica fundamental la de poseer una excelente resistencia al ambiente en contacto con ella.

2.3.8. Condiciones de Aplicación.

La calidad de un pintado depende de las siguientes condiciones.

a) Humedad atmosférica. Cuando la humedad es muy alta, se corre el riesgo de tener agua condensada en la superficie a pintar. Cualquier humedad en la superficie puede iniciar la corrosión de el metal y reducir la adherencia de la pintura. Como regla general las pinturas no deben aplicarse cuando la humedad relativa en el ambiente exceda un 85% [9].

b) Temperatura. En climas cálidos, los solventes ó adelgazadores se evaporan tan rápidamente que se forman pequeñas burbujas, trayendo como consecuencia un recubrimiento poroso. La temperatura durante el pintado no debe ser mayor a 30 °C, a no ser que la pintura sea para aplicaciones a altas temperaturas ni a menos de

5°C, ya que existe la posibilidad de presencia de hielo en los poros de la superficie metálica, teniendo como consecuencia una baja adhesión, reducción en la protección contra la corrosión y un posible escurrimiento en superficies verticales [9].

Una vez que se aplica el recubrimiento hay que esperar a que cure la película aplicada y la presencia de contaminantes en la atmósfera provoca fallas en las pinturas.

2.3.9. Fallas en las pinturas

a) Caleo. Es una pulverización progresiva de la película de la pintura en su superficie y es causada por la oxidación continua y destructiva del aceite después del secado original de la pintura. Un desyesamiento muy rápido se denomina erosión.

b) Hojuelación. Llamada en inglés Flaking, se debe a una unión pobre de la pintura a la superficie cubierta y esto se atribuye normalmente al polvo o a la grasa de la superficie o al agua que se introduce en el recubrimiento. La acumulación de humedad por debajo de la pintura es, en particular, muy destructiva.

c) Escamación. Es una forma de despellejamiento en la cual la porción central de la sección que se comienza a despellejar permanece unida a la superficie.

d) Agrietamiento. Describe un tipo muy fino de rompimiento de la superficie.

e) 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 que 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. Este es causado por atrapamiento de

solventes, gases o líquidos en la película o bajo ésta, ejerciendo una presión mayor que la adhesión de la película. La aparición de ampollas sobre una placa metálica recubierta es la primera indicación de una protección insuficiente por parte de los recubrimientos orgánicos contra la corrosión. El mecanismo a través del cual se lleva el ampollamiento de un acero recubierto empieza con la degradación del acero recubierto por la penetración de agua y oxígeno causando la deslaminación del sustrato. Y puede llevarse a cabo por los siguientes mecanismos [10]:

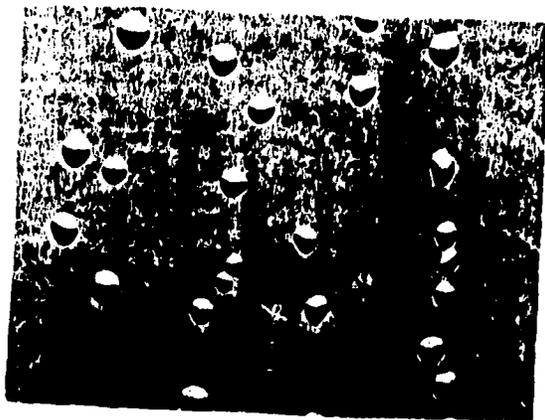
- a) Ampollamiento producido por el proceso osmótico debido a las impurezas de la película.
- b) Ampollamiento por expansión de volumen debido al abultamiento del recubrimiento.
- c) Ampollamiento electroosmótico.
- d) Ampollamiento debido a la inclusión de gas o formación de gas.

La Norma ASTM D-714-87 [11], que evalúa el grado de ampollamiento en las pinturas, mediante cuatro características que son el tamaño, la frecuencia, la distribución sobre la superficie y la forma del ampollamiento.

La Norma establece una escala numérica que identifica el tamaño de las ampollas, 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. En relación a la frecuencia nos da a conocer la aparición de ampollamiento por unidad de área, establece cuatro etapas representadas de la siguiente manera, la letra D indica denso, MD indica medio denso, M regular y F poca frecuencia de aparición. Ver Fig.(2).



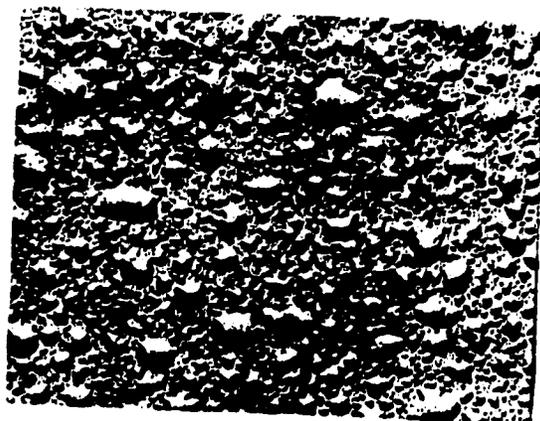
Tamaño de ampolla No. 2
F (Poca frecuencia de aparición)



Tamaño de ampolla No. 2
N (Regular)



Tamaño de ampolla No. 2
MD (Medio Denso)



Tamaño de ampolla No. 2
D (Denso)

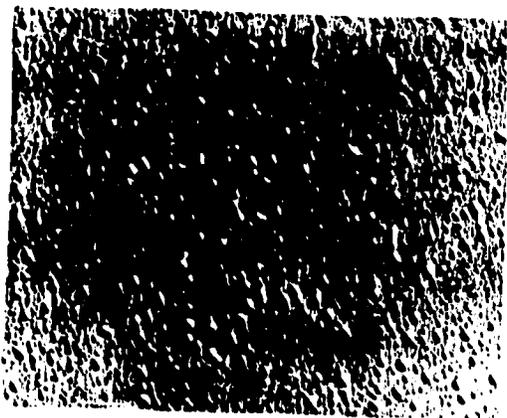
Fig. 2. Norma de ampollamiento (II).



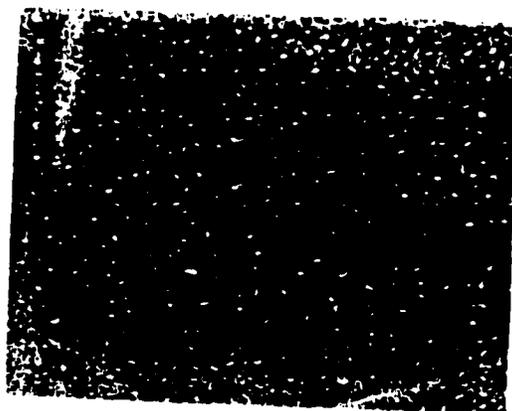
Tamaño de ampolla No. 4
F (Poca frecuencia de aparición)



Tamaño de ampolla No. 4
M (Regular)



Tamaño de ampolla No. 4
MD (Medio Denso)

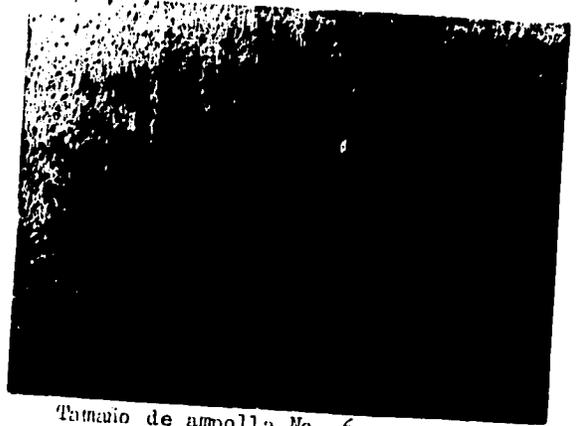


Tamaño de ampolla No. 4
D (Denso)

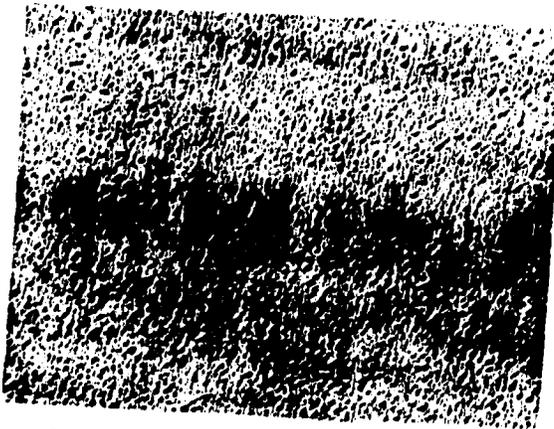
Fig. 2. Norma de grado de ampollamiento (II).



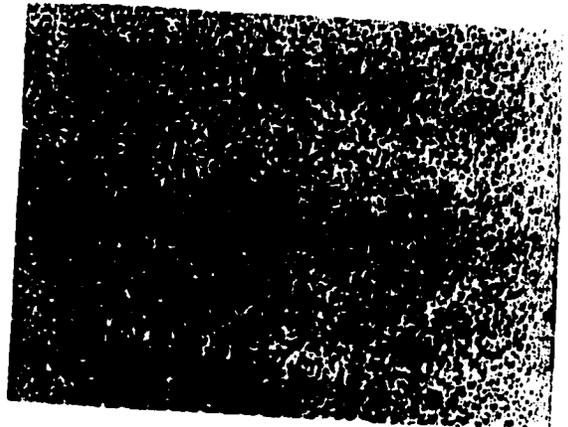
Tamaño de ampolla No. 6
F (Poca frecuencia de aparición)



Tamaño de ampolla No. 6
N (Regular)

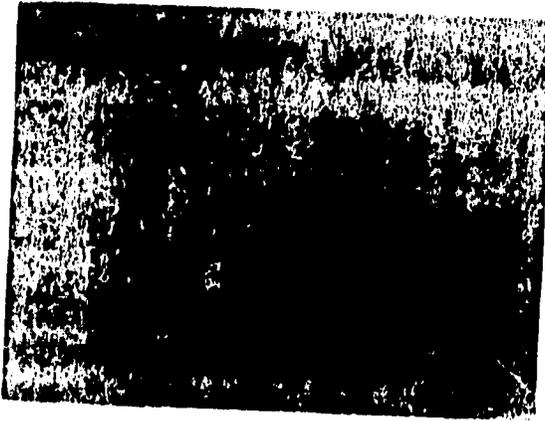


Tamaño de ampolla No. 6
MD (Medio Denso)



Tamaño de ampolla No. 6
D (Denso)

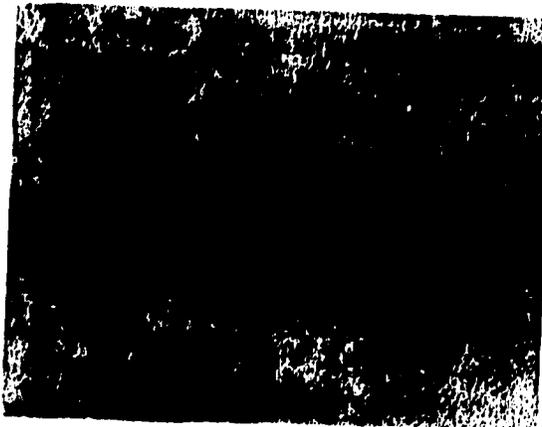
Fig. 2. Norma de grado de ampollamiento (II).



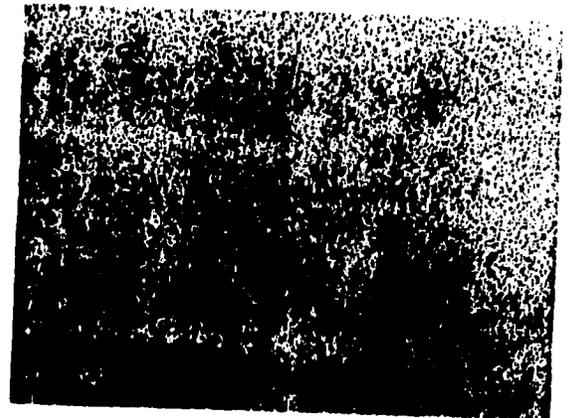
Tamaño de ampolla No. 8
F (Poca frecuencia de aparición)



Tamaño de ampolla No. 8
N (Regular)



Tamaño de ampolla No. 8
MD (Medio Denso)



Tamaño de ampolla No. 8
D (Denso)

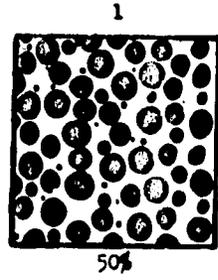
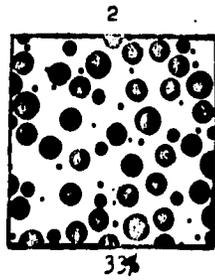
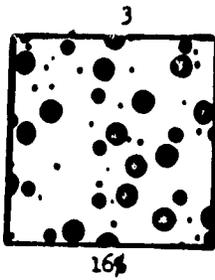
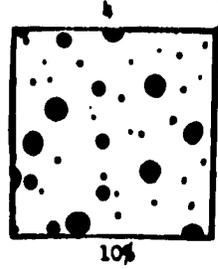
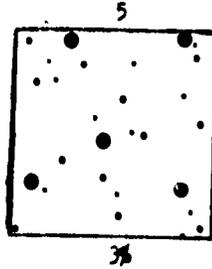
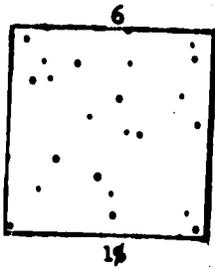
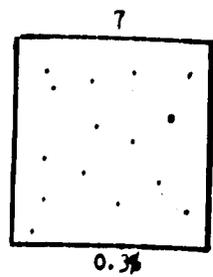
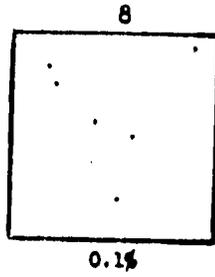
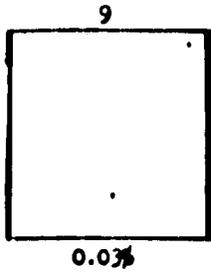
Fig. 2. Norma de ampollamiento (II).

f) Corrosión Subpelicular. La corrosión subpelicular puede presentarse con diferentes morfologías, la Norma ASTM D 610-85 [12] establece un método estándar para su evaluación, mediante fotografías asignando una escala que mide el grado de corrosión. Ver Fig. (3).

Escala	Descripción
10	Ausencia de herrumbre, y menos del 0.01% de la superficie del metal ha sido corroida.
9	Mínima corrosión y menos del 0.03% de la superficie esta corroida.
8	Pocos puntos de corrosión aislados indicando que el 0.1% de la superficie del metal ha sido corroida.
7	Menos del 0.3% de la superficie del metal esta corroida.
6	Gran número de puntos de corrosión pero menos del 1% de la superficie del metal esta corroida.
5	Representa una corrosión extendida en un 3% de la superficie del metal.

- 4 Representa una corrosión extendida en un 10% de la superficie del metal.
- 3 Representa una corrosión extendida en un 16% de la superficie del metal.
- 2 Representa una corrosión extendida en un 33% de la superficie del metal.
- 1 Representa una corrosión extendida en un 50% de la superficie del metal.
- 0 Indica que aproximadamente el 100% de la superficie del metal se encuentra corroida.

Los problemas más comunes que se presentan en el campo de los recubrimientos son el ampollamiento y corrosión subpelicular, estos defectos no son tolerados en una inspección, por lo cual debe ser retirado el recubrimiento y volver a ser aplicado.



2.4. Contaminación Atmosférica

Los contaminantes en la atmósfera, como cloruros, óxidos de nitrógeno (NOx) o dióxido de azufre, están relacionados con el proceso de corrosión ya que pueden depositarse sobre los metales desnudos acumulándose en la herrumbre que se produce; una vez que se han depositado sobre la superficie metálica, modifican el tiempo de curado del recubrimiento alterando las características de la pintura reflejándose en el ampollamiento y deslaminación del recubrimiento, acelerándose el proceso de corrosión. La corrosión atmosférica se ve influenciada por la humedad atmosférica, la lluvia, la temperatura y el rocío de la noche.

El proceso de corrosión atmosférica es un sistema complejo que consiste de un metal, un electrólito superficial, los productos de corrosión y la atmósfera [13].

Los contaminantes actúan sobre el acero en presencia de agua y oxígeno; los productos de corrosión pueden hidrolizarse dando lugar a la formación de herrumbre al tiempo que se liberan estos mismos contaminantes, los cuales pueden volver a actuar sobre el acero estableciéndose de esta manera un ciclo que puede repetirse muchas veces, siempre que exista el suministro adecuado de oxígeno y agua.

Algunos recubrimientos tienen tolerancia a la presencia de contaminantes, pero son muy pocos los que toleran los contaminantes ocluidos en el óxido superficial.

Los contaminantes de óxido de nitrógeno (NOx) han sido considerados minoritarios, por lo que su estudio debe ser intensificado, ya que desde 1940 las emisiones atmosféricas de NOx en relación con los SO₂ se han incrementado notablemente [13].

Las emisiones de NOx se originan en las industrias, en las refinarias de petróleo, en las máquinas de combustión interna, también los NOx se encuentran presentes en el smog clásico [14] que está formado por CO, SO₂ y NOx.

En los procesos de combustión los óxidos de nitrógeno son emitidos como NO.

En la atmósfera la oxidación a NO₂ se lleva de acuerdo a la siguiente reacción:

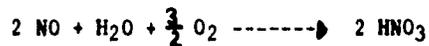


La influencia del ozono se ve representada en la siguiente reacción:



El dióxido de nitrógeno puede ser considerado como el contaminante principal cercano a las fuentes de emisión.

La relación NO₂/NO en la atmósfera varía con el tiempo y la distancia de la fuente contaminante y es usualmente entre 10 y 100 [13]. El NOx puede ser oxidado a HNO₃ de acuerdo a la siguiente reacción:



2.4.1. Tipos de Atmósferas

Los tipos de ambiente o atmósferas corrosivas se pueden clasificar dentro de cuatro grupos básicos [9]:

1. **Atmósferas Industriales.** Se caracterizan por la presencia de contaminantes, por ejemplo, compuestos de azufre, de nitrógeno y carbono. Dando como resultado una alta corrosividad en las superficies expuestas.

2. **Atmósferas Marinas.** En estos ambientes existen finas partículas de sal que son acarreadas por el viento hasta las superficies expuestas. La cantidad de sal como contaminación disminuye rápidamente con la distancia.

3. **Atmósferas Rurales.** Estas no contienen contaminantes químicos, pero sí polvos orgánicos e inorgánicos. Sus principales constituyentes corrosivos son la humedad y elementos gaseosos como el oxígeno y dióxido de carbono.

4. **Espacios no expuestos a la Intemperie.** Se puede tener un severo grado de corrosión aún en estos espacios, cuando por ejemplo no existe la ventilación adecuada de tal manera que permita la condensación a alta concentración de humedad que beneficia la corrosión.

2.5. Técnicas Electroquímicas

2.5.1. Pérdida de Peso

Esta técnica, que no es electroquímica, consiste en someter a una pieza metálica a un medio agresivo por un periodo determinado de tiempo. Dicho periodo de tiempo suele ser de varios días de duración de acuerdo a la norma que esté empleando. La Norma ASTM 631 presenta la siguiente fórmula:

$$\text{Velocidad de corrosión(mpy)} = \frac{\text{Pérdida de peso(g)} * 3.45E6}{\text{Área(cm}^2\text{)} * \text{tiempo(hrs)} * \text{densidad(g/cm}^3\text{)}} \quad \text{ec. (1)}$$

La ventaja de este método es su sencillez, pero tiene algunas limitantes:

- El tipo de ataque químico debe ser uniforme, de lo contrario deja de ser válido.
- No se obtiene información sobre los mecanismos de corrosión.
- No se puede determinar la cinética con precisión, ya que sólo se obtiene una velocidad promedio de corrosión.

2.5.2. 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} (Fig.4). En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la i_{corr} está relacionada con R_p por la ecuación de Stern y Geary:

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

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica.

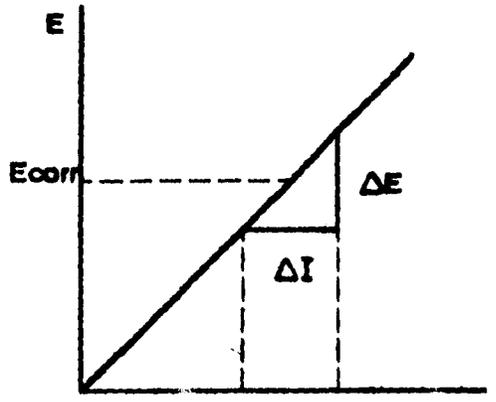


Fig.4. Resistencia a la polarización.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{ec.(3)}$$

La densidad de corriente de corrosión i_{corr} , se puede convertir aproximadamente en rapidez de corrosión (R.C.) expresada en mm por año de acuerdo a la siguiente fórmula [15]:

$$R.C. \text{ (mm/año)} = i_{corr} \text{ (A/cm}^2\text{)} * 0.011 \quad \text{ec.(4)}$$

Entre las ventajas principales de este método se encuentran:

- La posibilidad de conocer la rapidez de corrosión en el momento mismo en el cual se realiza la medida (rapidez instantánea).
- La rapidez en las medidas, su gran sensibilidad, posibilidad de registro y por tanto de seguir la evolución de la rapidez instantánea de corrosión.

Como desventajas del método encontramos:

- Este método para determinar rapidez de corrosión resulta válido siempre y cuando las condiciones bajo las cuales el factor B ec.(2) permanezca constante, ya que en presencia de inhibidores éste varía.

- Para ciertos sistemas, poco numerosos pero imprevisibles la determinación de la rapidez de corrosión en corriente continua conduce a resultados erróneos, siendo necesario recurrir a medidas de la resistencia a la transferencia con corriente alterna a diferentes frecuencias [15].

2.5.3. 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 de corrosión, i_{corr} , en el potencial de corrosión, $E=E_{corr}$ Fig.(5). La rapidez de corrosión puede calcularse mediante:

$$\text{Rapidez de corrosión (mpy)} = \frac{0.13 * i_{corr} * P.E.}{d} \quad \text{ec.(5)}$$

Donde: mpy = milipulgadas por año
P.E. = peso equivalente de la especie que se corroe en gramos.
d = densidad en gr/cm^3
 i_{corr} = densidad de corriente de corrosión en A/cm^2

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

$$\eta = b \log i/i_{corr} \quad \text{o} \quad \eta = b(\log i - \log i_{corr}) \quad \text{ec.(6)}$$

Donde b es la pendiente de Tafel. La ecuación anterior corresponde a la forma general $Y=Mx+A$, donde a través de una representación gráfica de η vs $\log i$ debe ser una recta de pendiente M y ordenada al origen A.

Una curva de Tafel generalmente se realiza polarizando a una especie metálica aproximadamente 300mV anódicamente (hacia potenciales más positivos) y

catódicamente (hacia potenciales más negativos) a partir del potencial de corrosión, E_{corr} .

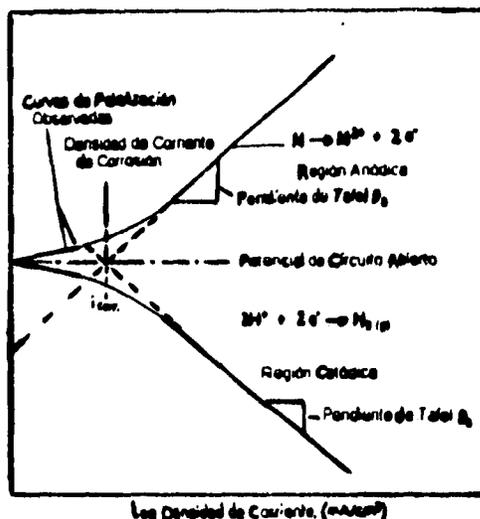


Fig. 5 .Determinación de curvas de Tafel [15].

2.5.4. Impedancia Electroquímica

Como definición, la impedancia es el equivalente a la resistencia definida en los circuitos de corriente continua para los circuitos de corriente alterna. Se distingue de otras técnicas por su gran sensibilidad en la caracterización de interfases. 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 [16].

La resistencia se concibe como la característica del circuito que se opone al paso de la corriente eléctrica. Se trata de una propiedad de todo

conductor, y puede ser definida como la relación entre un pequeño incremento de voltaje y el incremento en la corriente a través de un elemento. De forma matemática, podemos expresar esta relación como :

$$R = \frac{dE}{dI} \quad \text{ec. (7) Ley de Ohm}$$

Donde: R = resistencia
dE = incremento de voltaje
dI = intensidad de corriente

Con frecuencia, encontramos que la resistencia de un elemento puede considerarse independiente del voltaje aplicado manteniéndose constante para cualquier valor del mismo. Cuando esto se cumple, la Ley de Ohm se escribe como:

$$V = R I \quad \text{ec. (8)}$$

Esta ley es válida para aquellos elementos que son o pueden ser considerados puramente resistivos, es decir, que no tienen la capacidad de almacenar energía, al contrario de los elementos inductivos y capacitivos.

Cuando se aplica corriente alterna a circuitos que no son puramente resistivos, es decir, que tienen características inductivas y/o capacitivas, la corriente y el voltaje aplicados no son constantes, sino que el valor de los mismos varía con el tiempo. Debido a esto, se utilizan fasores que son de gran utilidad para representar funciones de tiempo manejándolos como números complejos, lo cual reduce el análisis trigonométrico en algebraico, tanto analítica como gráficamente [17]. De este modo, la impedancia se expresa de la siguiente manera que viene a ser análoga a la Ley de Ohm:

$$Z = \frac{V_o}{I_o} \quad \text{ec. (9)}$$

Donde: Z es la impedancia
V_o es el fasor de voltaje
I_o es el fasor de corriente

La impedancia es un vector, y tiene por lo tanto un módulo $[Z]$ y un ángulo de fase ϕ siendo estas las coordenadas polares Fig.(6).

Si se desea manejar este vector en el plano complejo, se pueden transformar estas coordenadas a:

$$Z = Z' + jZ'' \quad \text{ec. (10)}$$

Donde: $Z' = [Z] \cos \phi$ que representa el componente real.

$Z'' = [Z] \sin \phi$ que representa el componente imaginario.

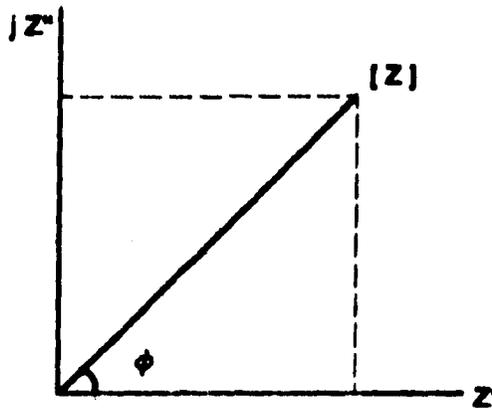


Fig.6. Diagrama de Argand. Representación del vector de impedancia [18]

Donde: $[Z] = \sqrt{(Z'^2 + Z''^2)}$ ec.(11)

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad \text{ec. (12)}$$

La reactancia de una resistencia, un condensador o de un inductor se puede expresar utilizando el número complejo, $j = \sqrt{-1}$ [18].

La parte imaginaria (la reactancia) tiene el efecto de producir un ángulo de fase entre el voltaje y la corriente. Si el elemento que provoca la

reactancia es un capacitor el ϕ tiene signo negativo, debido a que la corriente se atrasa respecto al potencial. Si por el contrario el circuito presenta ϕ positivo, se tiene un inductor. Por lo tanto:

$$X_R = R \quad X_C = 1/j\omega C \quad X_L = j\omega L$$

Donde: X = reactancia
R = resistencia
C = capacitancia
L = inductancia
 ω = frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$)

Al hacer circular corriente alterna por un circuito eléctrico dentro de un determinado intervalo de frecuencias, se obtiene la variación de impedancia por lo que dicha técnica recibe el nombre de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica; el barrido de frecuencias se realiza de altas a bajas debido a que:

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

b) A bajas frecuencias, se permite que ocurran aún los procesos lentos como es la adsorción antes que la polaridad cambie [16].

En realidad los sistemas electroquímicos y de corrosión no presentan capacitores, resistencias o inductores, pero sí se observa una respuesta en 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 una interfase electroquímica o en un proceso de corrosión y asignar valores de resistencias y capacitancias a ellos.

La técnica realiza una perturbación mediante una onda de voltaje sinusoidal para obtener una respuesta sinusoidal de corriente. Las relaciones existentes entre la perturbación y la respuesta se obtienen mediante la Ley de Ohm.

La principal característica de la Impedancia Electroquímica es la facilidad que tiene para poder discriminar los procesos y mostrar lo que ocurre

momento a momento en el sistema al efectuar el barrido de frecuencias. De acuerdo con esto se presenta la ventaja de que se pueden distinguir las resistencias implicadas en el sistema. No le afecta la resistencia del electrolito porque la puede distinguir a altas frecuencias, mientras que a medias o bajas frecuencias, según el sistema que se trate, puede mostrar la resistencia a la transferencia de carga[16].

2.5.4.1. Diagramas de Impedancia

Si al energizar un circuito eléctrico con corriente alterna variamos la frecuencia de la misma, la impedancia del circuito irá variando al mismo tiempo, debido a que el vector Z depende del valor de la reactancia (capacitiva o inductiva), y ésta a su vez es función de la frecuencia de la corriente, así como de la capacitancia o inductancia del elemento. El espectro formado por esta variación de impedancia es conocido como "Respuesta en Frecuencia".

La respuesta en frecuencia se presenta usualmente en forma de diagramas, los cuales proporcionan información valiosa acerca del comportamiento del sistema con el que se experimenta. A continuación se explican los más empleados.

a) Diagrama de Nyquist.

En este diagrama se representa la parte real contra la parte imaginaria de la impedancia, dando como gráfica comúnmente una curva de forma semicircular Fig.(7) correspondiente al circuito eléctrico de Randles Fig.(8). A frecuencias altas la respuesta de impedancia intersecta el eje de la impedancia real y equivale a la resistencia del electrolito (R_e). El medio círculo intersecta de nuevo este eje a frecuencias bajas y ahí es posible leer el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_t). El diagrama de Nyquist es una extensión del diagrama de Argand, usando la frecuencia como variable.

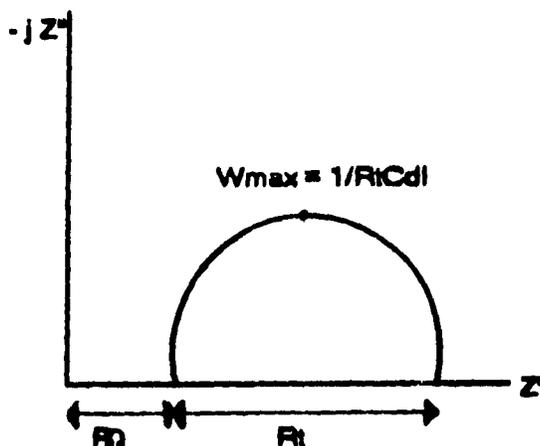


Fig.7. Respuesta correspondiente de impedancia en la representación de Nyquist. Donde: $R\Omega$ =Resistencia del electrolito, R_t =Resistencia a la transferencia de carga, C_{dl} = Capacitancia de la doble capa electroquímica, W_{max} =Frecuencia angular máxima [18].

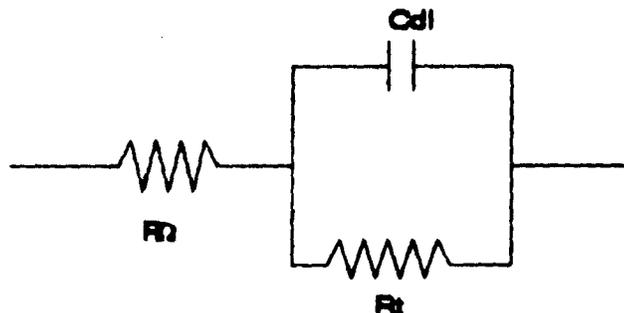


Fig.8. Circuito eléctrico de Randles [18]

b) Diagrama de Bode.

En dicho diagrama se representa el log del modulo de la impedancia contra el log de la frecuencia ($\log[Z]$ vs $\log[f]$). La presencia de resistencias

provoca mesetas horizontales, la presencia de capacitores da lugar a pendientes negativas mientras que las pendientes positivas son formadas por la presencia de inductores Fig.(9), correspondiente al circuito eléctrico de Randles (Fig.8).

Es posible observar que para frecuencias altas se tiene la resistencia de la solución y para frecuencias bajas se tiene la resistencia a la transferencia de carga. Las capacitancias se obtienen por extrapolación de las pendientes hasta $\omega=1$, en donde se lee el valor del recíproco de Cdl .

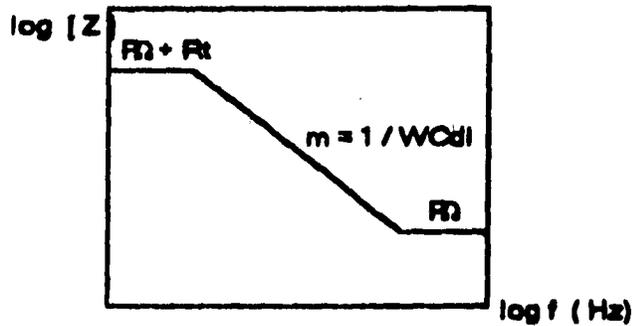


Fig.9 .Diagrama de Bode correspondiente al Circuito de Randles [15].

c) Diagrama de Fase

Este diagrama representa la variación del ángulo de fase con respecto al log de la frecuencia (ϕ vs $\log f$), (Fig.10) obteniéndose una curva con máximos (presencia de inductancias) y mínimos (presencia de capacitores).

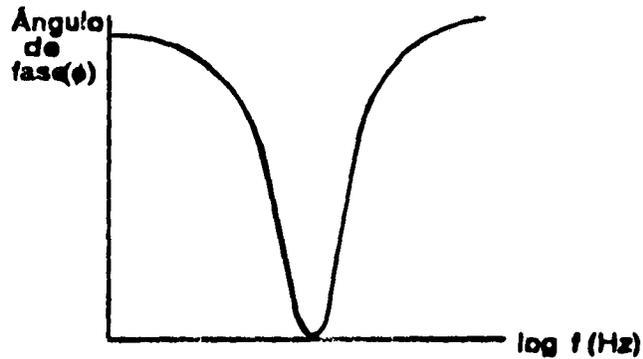


Fig.10. Diagrama de fase correspondiente al circuito de Randles [17].

2.5.5. Impedancia de Warburg.

En la práctica pocas ocasiones ocurre que un proceso de corrosión esté controlado simplemente 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 de Warburg (W), que se incluye en serie con R_t en el diagrama de Randles (Fig.11).

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:

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \text{ec. (13)}$$

Donde: σ es el coeficiente de Warburg.

Dicha ecuación 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. En un diagrama de Nyquist esta impedancia se presenta como una diagonal con pendiente de 45° respecto a los ejes Fig.(12). Debido a la dependencia que existe entre frecuencia e impedancia de 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 sólo se aprecian a frecuencias bajas.

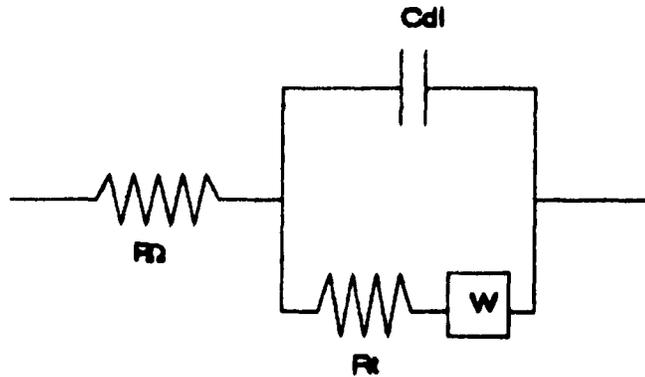


Fig.11. Diagrama de Randles modificado [16].

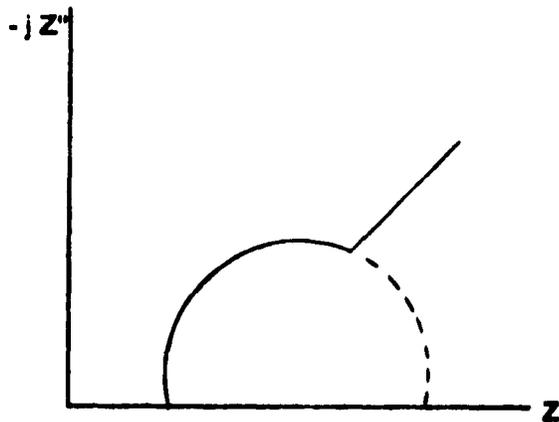


Fig.12. Respuesta de Impedancia mostrando la Impedancia de Warburg[16]

2.6. Métodos utilizados en la evaluación de recubrimientos orgánicos

Para determinar el daño que sufren los recubrimientos orgánicos se han desarrollado diversos métodos que evalúan los datos obtenidos por la técnica de impedancia como son: El área total aparente de poros, la frecuencia del punto de ruptura ("Break Point Frequency") y R1-R2.

2.6.1. Area Total Aparente de Poros.

Este método fue desarrollado por Skerry y Eden [19], en base al análisis de recubrimientos de calidad comercial, con el fin de determinar la degradación paulatina a la que se ve sujeto el recubrimiento debido al desarrollo de poros, lo que se ve reflejado en la resistencia y espesor del recubrimiento, esto en función del tiempo.

El área total aparente de poros es obtenida de la siguiente relación:

$$\text{Área total aparente de poros} = \frac{(0.12 \cdot 10^8)}{\text{Resistencia de la película} (\Omega \text{cm}^2)} \quad \text{ec. (14)}$$

En base a sus resultados experimentales evaluados por impedancia y analizados en diagramas de Nyquist, Skerry et al obtuvieron los siguientes comportamientos según las condiciones usadas [19]:

a) Recubrimiento intacto.

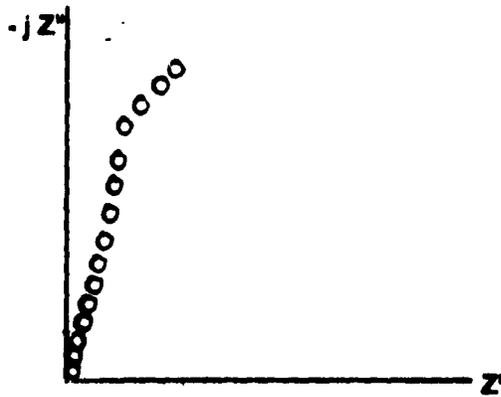


Fig.(13) . No se tienen signos de deterioro, existe una porosidad mínima, se tiene un sistema estable cuyo comportamiento puede durar varios meses [19].

b) Recubrimiento con defectos menores.

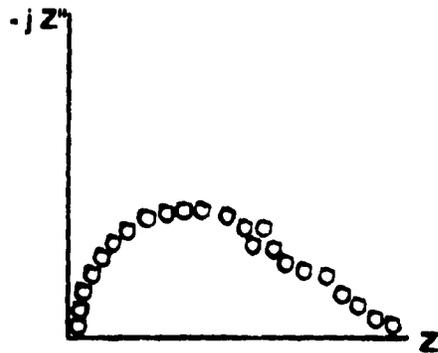


Fig.(14). Se observa una porosidad inherente , ya que se obtiene un bajo valor de resistencia por lo que la película ha sido degradada [19].

c) Recubrimiento con defectos mayores.

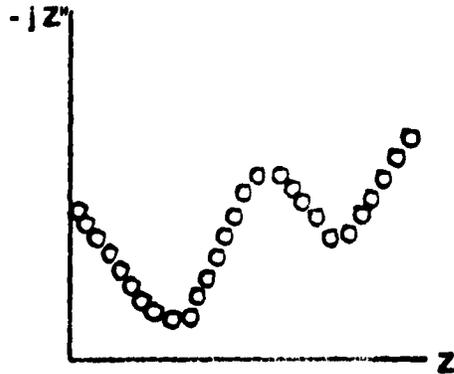


Fig.(15).En esta etapa existen severos daños con ampollamiento y herrumbre visible [19].

Skerry et al [19],determinan que para recubrimientos intactos el área aparente de poros tiene un valor de $0.012 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ de recubrimiento,mientras que para las probetas degradadas el área aparente de poros toma un valor de $6700 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$.

2.6.2. R1-R2

Si se quiere una evaluación cualitativa para medir un recubrimiento dañado en un corto tiempo,se hace la medida de impedancia a dos frecuencias. Si esas frecuencias fueron localizadas en la región capacitiva donde la pendiente de un diagrama $\log.Z.$ vs $\log f$ tienen un valor de -1 ,entonces la relación de las dos medidas podrían ser las mismas como la relación de frecuencias.Con un aumento en el daño del recubrimiento,la relación R podría disminuir por el decremento de R_{po} (Resistencia de la película). Así se tiene que R1-R2 son función de D (relación de deslaminación que es igual a Área deslaminada/Área total). R1 y R2 se definen como [20]:

$$R1 = \log (Z100/Z10000) \quad \text{ec. (15)}$$

$$R2 = \log (Z1/Z100) \quad \text{ec. (16)}$$

Donde: Z10000 es el módulo de la impedancia medido a 10000 Hz
 Z100 es el módulo de la impedancia medido a 100 Hz
 Z1 es el módulo de la impedancia medido a 1 Hz

Para un recubrimiento perfecto en la cual la impedancia fué capacitiva en la región de frecuencia medida se tiene que $R1=R2=2$. R1 la cual fué determinada a altas frecuencias es independiente del espesor del recubrimiento (d) y es más sensible a los daños del recubrimiento para valores de D entre 0.1% y 10%. R2 depende de d para recubrimientos delgados tomando D valores menores a 0.1% . R2 por lo tanto es más aplicable en las primeras etapas de degradación del recubrimiento [20].Ver Fig.(16).

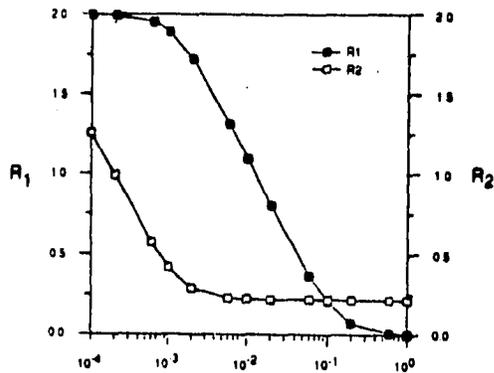


Fig.16.R1-R2 vs Relación de delaminación [20].

2.6.3. Frecuencia del punto de ruptura ("Break Point Frequency").

La deslaminación de un acero recubierto, que es el área donde el recubrimiento orgánico es separado del metal en donde se tengan defectos como poros y fisuras, puede ser evaluado por dicho método. Este método indica que la deslaminación del área aumenta con el incremento de los defectos del recubrimiento.

Haruyama[21][22], indica que la deslaminación puede ser determinada experimentalmente por la frecuencia del punto de ruptura (f_b), el cual se obtiene a partir del diagrama del ángulo de fase (ϕ) cuando éste tiene un valor de 45° en la región de transición capacitiva-resistiva Fig. (17).

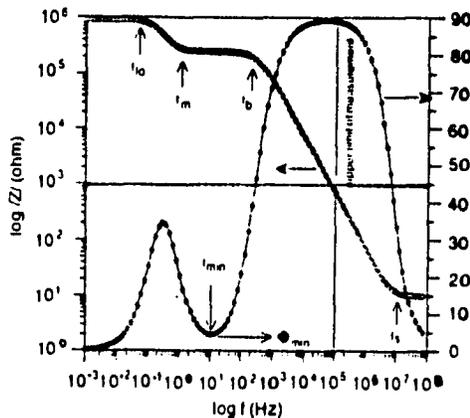


Fig.17. Gráfica de Bode para un recubrimiento degradado [20].

Se encuentra que la frecuencia del punto de ruptura que se tiene sobre el diagrama de Bode es proporcional al área deslaminada por lo que sirve como

medida en el periodo inicial de degradación del acero recubierto. La fórmula para su cálculo es la siguiente:

$$fb\ 45^\circ = KAd / A \text{ ec. (17)}$$

$$K = 1 / 2 \frac{\epsilon_0}{\rho_0} \text{ ec. (18)}$$

Donde: A_d = área desaminada
 A = área total
 $fb\ 45^\circ$ = frecuencia del punto de ruptura a 45°
 ϵ_0 = permitividad al vacío
 ϵ_0 = constante dieléctrica del recubrimiento orgánico
 ρ_0 = resistividad específica del electrólito

Las pruebas hechas y consideraciones matemáticas hechas por Fedrizzi et al [23] indican que el valor obtenido del área usando la frecuencia del punto de ruptura, no se relacionan con el área total reactiva o área húmeda, pero si se relaciona con el área de los defectos y porosidades que hay en el recubrimiento orgánico (Figs. 18 y 19).

18 a)



19 b)

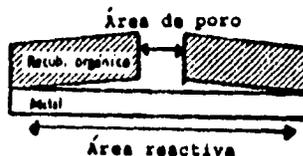


Fig. 18. a) Área reactiva de un recubrimiento orgánico = Área húmeda es igual al área de poro [23].

Fig. 19. b) Área húmeda mas grande que el área de poro [23].

CAPÍTULO III

TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.1 Condiciones de operación

El sustrato utilizado fue acero al carbón, la preparación de la superficie se hizo a metal blanco por medio de un chorreado de arena con aire, quedando la superficie libre de óxidos, aceites, grasas, suciedad, herrumbre y todo tipo de materia externa. Se escogió este método de preparación de superficies ya que es el más efectivo para el uso de recubrimientos en lugares donde hay una alta corrosión. Cabe mencionar que la preparación de las probetas a estudiar así como la aplicación del recubrimiento se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

La contaminación del sustrato se realizó de la siguiente manera: En la superficie metálica una vez llevada a metal blanco se depositaron 6 gotas de la solución contaminante siguiendo un orden establecido, estas se extendieron con una varilla de vidrio y se dejaron secar a temperatura ambiente, obteniéndose una concentración superficial de $1000 \text{ mg de NO}_3^- / \text{m}^2$. Cabe señalar que el NaNO_3 se disolvió con la mínima cantidad de agua y se aforó con metanol a 250 ml, para evitar posibles oxidaciones. Los cálculos para preparar la solución contaminante se muestran a continuación:

6 gotas de $\text{NaNO}_3 = 0.3 \text{ ml}$

Área del sustrato de acero al carbón = $10\text{cm} \times 15\text{cm} = 150\text{cm}^2$

Concentración final = 1000 mg/m^2

$$\frac{1\text{m}^2}{10,000\text{cm}^2} \quad * \quad 150\text{cm}^2 \quad = \quad 0.015\text{m}^2$$

$$\begin{array}{r} 1\text{m}^2 \quad \text{-----} \quad 1000\text{mg/m}^2 \\ 0.015\text{m}^2 \quad \text{-----} \quad X \end{array}$$

$$X = 15 \text{ mg/m}^2$$

Por lo tanto, para obtener la concentración de 1000mg/m² en el sustrato que tiene un área de 0.015m² se requiere una concentración de 15mg/m² de NO₃⁻ en 0.3ml (6 gotas).

Una vez secado el sustrato metálico se procedió a la aplicación del recubrimiento alquidálico comercial utilizando una pistola de aire, en las condiciones recomendadas por el fabricante, este tipo de recubrimiento fue escogido por ser el más idóneo para evaluar los efectos que tiene el contaminante de NO₃⁻ en la intercara metal-pintura.

Se utilizó un recubrimiento alquidálico comercial cuyas propiedades son las siguientes:

Código	Línea 107
Acabado	Brillante
Tipo de vehículo	Alquidálico
Tipo de pigmento	Según color
Tipo de solvente	Aromáticos y alifáticos
%S en volumen	40% V promedio según color
Espesor de película recomendado	1.5-2.5 mils a dos manos
Rendimiento teórico	Rendimiento real, puede ser menor dependiendo de la técnica de aplicación y la superficie a recubrir.
Viscosidad de envase	100-130 SEG CF # 4 a 25°C
Reductor recomendado	Gas Nafta
Viscosidad de aplicación	18-20 SEG CF # 4 a 25°C
Tipo de secado	Al aire
Secado al tacto	3-4 horas
Secado duro	24 horas

Resistencia a :	Humedad	Buena
	Intemperie	Buena
	Aceites	Buena
	Calor (60°C)	Buena
	Químicos ligeros	Buena
Brillo (60°)		90 mínimo
Flexibilidad a 24 horas		100%
Adherencia(Cuadrícula)a 24 horas		100%
Sustrato		Lámina de acero y madera
Aplicar sobre		Primario de minio o alquidílico
Aplicación		Aspersión y brocha

Con un tiempo de curado de 8 días.

Se trabajó con probetas de 10*15 cm, en las que se fijaron 2 tubos de metacrilato en cada probeta utilizando silicón. Los diferentes tubos tenían un diámetro interno de 4.4 a 4.5 cm, por lo que el área expuesta fue de 15.20 a 15.90 cm². De esta manera se conformaron las probetas de ensayo Fig.(20) quedando listas para verter la soluciones agresivas que fueron NaNO₃ 0.1 M esta fue usada para evitar trabajar con iones ajenos al NO₃⁻ y Agua Destilada para tratar de favorecer un amollamiento de tipo osmótico.

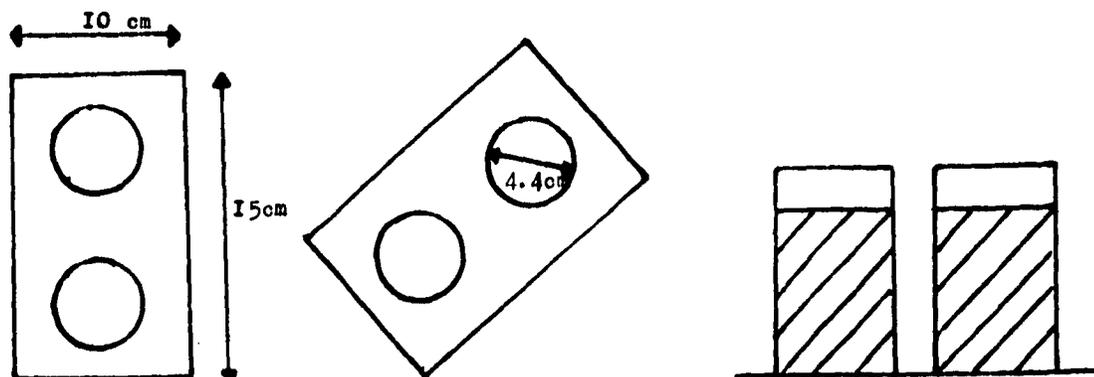


Fig.20.Esquema de las probetas empleadas en el estudio.

Las condiciones de trabajo de cada probeta quedaron de la siguiente manera:

- Probeta 1** Sustrato: Acero al carbón
 Recubrimiento: Alquidálico
 Espesor: $33.75 \mu\text{m} \pm 2.3925 \mu\text{m}$
 Contaminante en la intercara: NaNO_3
 Concentración Superficial: $1000\text{mg de NO}_3^- / \text{m}^2$
 Electrólito: NaNO_3 0.1 M
- Probeta 2** Sustrato: Acero al carbón
 Recubrimiento: Alquidálico
 Espesor: $46.66 \mu\text{m} \pm 2.3625 \mu\text{m}$
 Contaminante en la intercara: No hay
 Concentración Superficial: 0.0
 Electrólito: NaNO_3 0.1 M

Probeta 3 **Sustrato:** Acero al carbón
Recubrimiento: Alquidálico
Espesor: $48.33 \mu\text{m} \pm 3.1175 \mu\text{m}$
Contaminante en la intercara: NaNO_3
Concentración Superficial: $1000\text{mg de NO}_3^- / \text{m}^2$
Electrólito: Agua destilada

Para conocer el comportamiento de las probetas en estudio se utilizó la técnica electroquímica de impedancia utilizando un Analizador de Respuesta de Frecuencia (FRA) de la compañía Capcis Voltech modelo CV 2001, el cual se conectó a una computadora quedando registrados los datos en el programa SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis).

Las conexiones efectuadas se presentan en la figura (21).

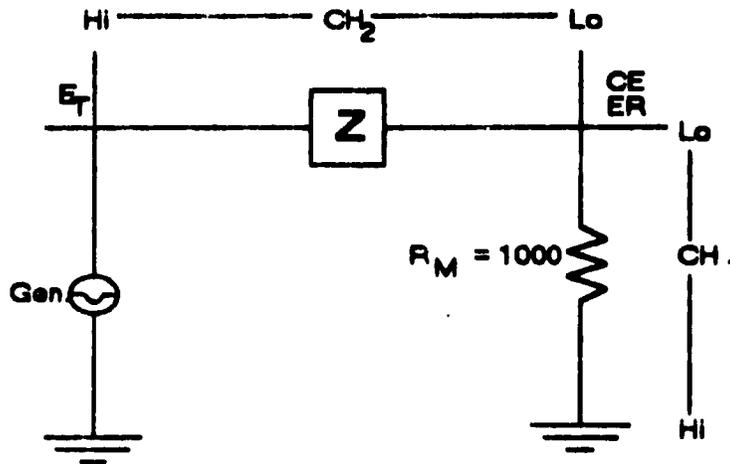


Fig.21. Conexiones para realizar medidas de impedancia

Donde: Z = Probeta pintada

ET = Electrodo de trabajo (Acero al carbón)

ER = Electrodo de referencia (Electrodo de calomel saturado)

CE = Contraelectrodo (acero inoxidable)

Las condiciones experimentales de la técnica electroquímica de impedancia fueron las siguientes:

Barrido de frecuencia: 10 KHz a 100 mHz

No. de mediciones de impedancia por probeta: 30

Amplitud de señal: 0.08 VRMS

Resistencia externa: 1000 ohms

Se realizaron evaluaciones experimentales con el Analizador de Respuesta de Frecuencia (FRA) y el programa SHEILA por el siguiente tiempo:

Probeta 1 80 días

Probeta 2 80 días

Probeta 3 71 días

Se llevó a cabo una evaluación visual periódica para establecer el grado de ampollamiento (Norma ASTM D714-87)(Fig.2) y el grado de corrosión (Norma ASTM D610-85)(Fig.3).

Los resultados de impedancia se evaluaron por los siguientes métodos:

- Área total aparente de poros
- Frecuencia del punto de ruptura ("Break Point Frequency")
- R1-R2

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1. Diagramas de Impedancia

En las gráficas 1 a 6 (págs.55 a 56), se pueden apreciar los diagramas de impedancia que corresponden a diferentes condiciones de estudio y tiempo (días). Estas gráficas representan los diagramas de impedancia típicos obtenidos en esta trabajo de tesis. Se muestran al lector algunas gráficas que representan el conjunto de toda la experimentación. En las probetas 1 y 3 se puede apreciar un primer semicírculo muy bien definido y un poco de dispersión a bajas frecuencias especialmente en los últimos días de exposición. En la probeta 2 que representa aquella que no tiene contaminante de NO_3^- en la intercara, se aprecia mayor dispersión, lo cual es lógico puesto que esto habla que el recubrimiento se encuentra con daños mínimos, sin embargo, es posible apreciar el principio de arco capacitivo a altas frecuencias, es decir, el establecimiento de una pendiente negativa en el diagrama de Bode y un ángulo de aproximadamente 90° en el diagrama de ángulo de fase. La interpretación de los fenómenos que ocurren en este sistema están más allá de los objetivos de la tesis.

4.2. Evaluación Visual

En las tablas 1, 2 y 3 (págs.61 a 63), se presentan los resultados de la evaluación visual correspondientes a las probetas 1, 2 y 3 respectivamente. La evaluación visual para las tablas 1 y 2 corresponden a un periodo de 80 días mientras que para la tabla 3 es de 71 días.

4.3. Área total aparente de poros

Las gráficas 7, 8 y 9 (págs.64 a 66), presentan los resultados de área total aparente de poros, obtenidos por un tratamiento matemático el cual es representado en el siguiente ejemplo:

DATOS

Probeta 3

Día 1

Área de la probeta (A_t): 15.90 cm²

Espesor de la película (L): 48.33 E-4 cm

Resistencia del agua destilada (ρ): 330000 Ω cm

Resistencia de la película (R_{po}): 8 E5 Ω

Resistencia equivalente (RA)

$$RA = \rho L$$

$$RA = 330000 \Omega\text{cm} * 48.33 \text{ E-4 cm} = 1594.89 \Omega\text{cm}^2 \text{ ó } 1.59489 \text{ E11 } \Omega\mu\text{m}^2$$

$$\text{Área de poro} = \frac{RA}{R_{po}} = \frac{1.59489 \text{ E11 } \Omega\mu\text{m}^2}{8 \text{ E5 } \Omega} = 199361.25 \mu\text{m}^2$$

$$\text{Área total aparente de poro} = \frac{\text{Área de poro}}{A_t} = \frac{199361.25\mu\text{m}^2}{15.90 \text{ cm}^2}$$

$$\text{Área total aparente de poro} = 12538.44 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{cm}^2}$$

4.4. Frecuencia del punto de ruptura

En las gráficas 10, 11 y 12 (págs.67 a 69), se presentan los resultados obtenidos por el método de la frecuencia del punto de ruptura ("Break point frequency") a partir de los valores obtenidos a 45°.

4.5. R1-R2

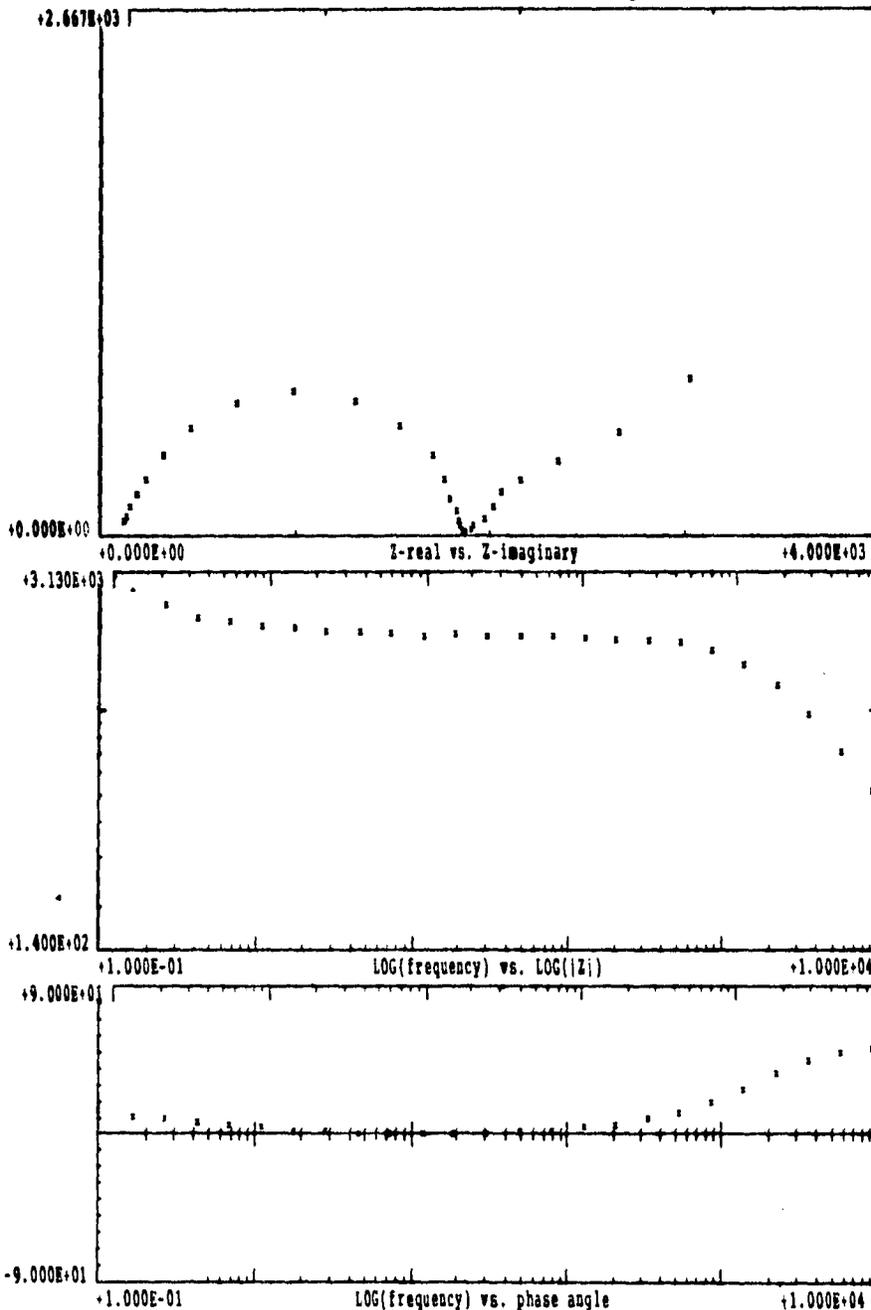
Las gráficas 13, 14 y 15 (págs.70 a 72), muestran la tendencia de los valores de R1-R2 para cada probeta en particular. En estas gráficas se presenta mucha dispersión debido a que a frecuencias superiores de 100 Hz los diagramas de impedancia comienzan a definirse de una mejor manera, lo cual lleva a variaciones alrededor de ciertos valores en R1-R2. La representación como tendencia se ha utilizado como una herramienta que facilita la interpretación de estas gráficas.

4.6. Gráficas y Tablas de resultados

PROBETA No. I GRÁFICA (I)

CONTAMINANTE EN LA INTERCARA: NaNO_3

CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: $1000\text{mg de NO}_3^- / \text{m}^2$

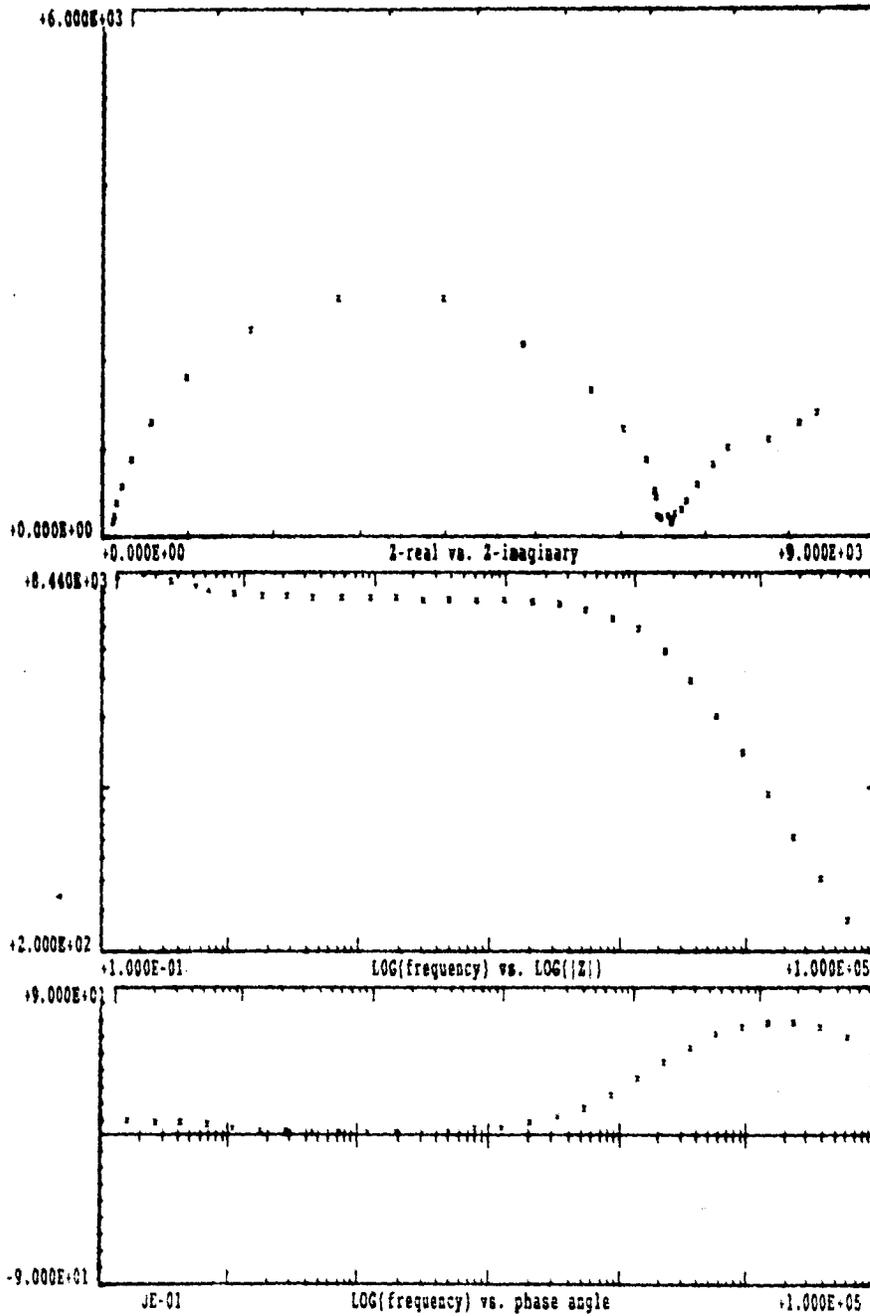


ELECTROLITO: NaNO_3 0.1 M
RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

PROBETA No. I GRÁFICA (2)

CONTAMINANTE EN LA INTERCARA: NaNO_3

CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 1000mg de $\text{NO}_3^- / \text{m}^2$

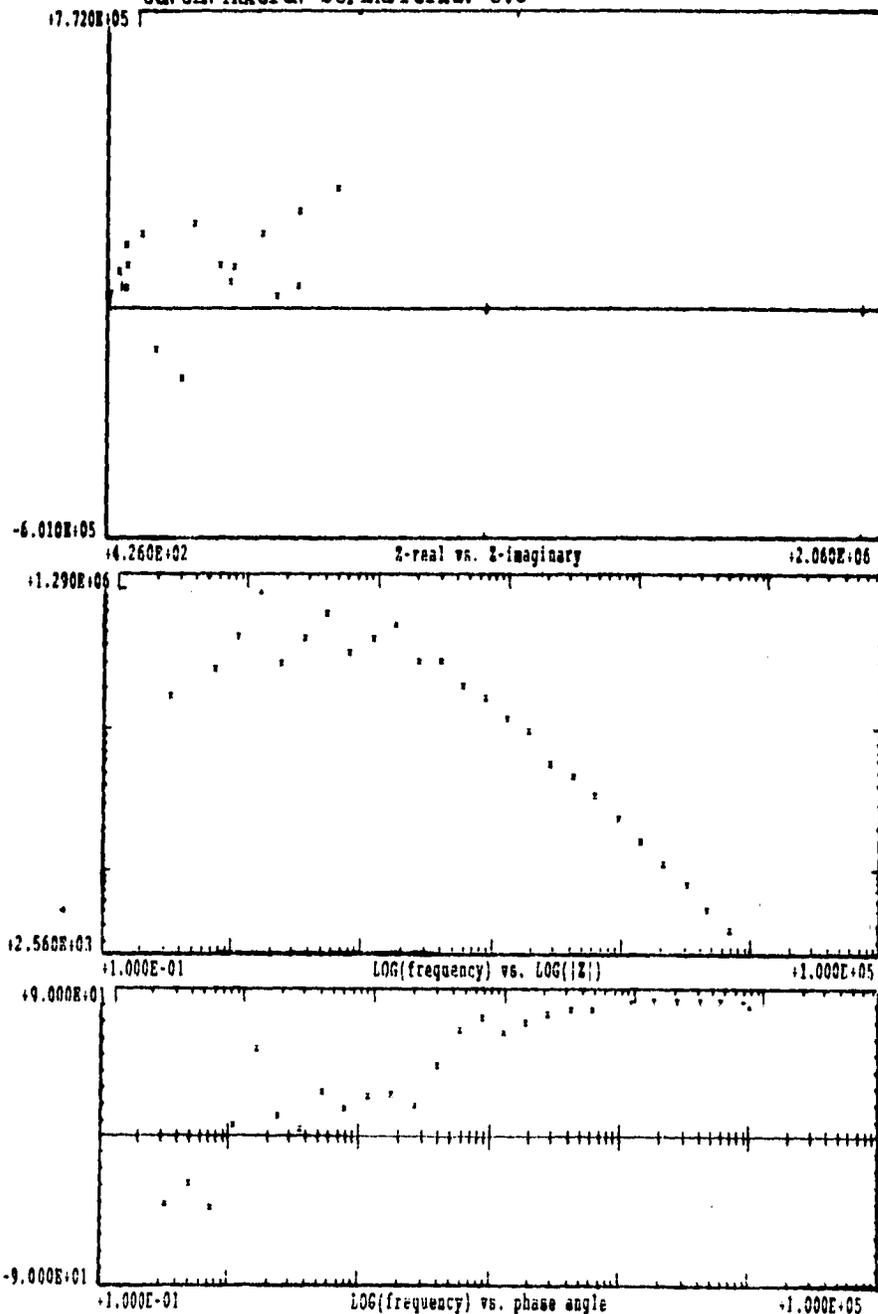


JE-01
ELECTROLITO: NaNO_3 0.1 M
RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

PROBETA No. 2 GRÁFICA (3)

CONTAMINANTE EN LA INTERCARA: NO HAY

CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 0.0



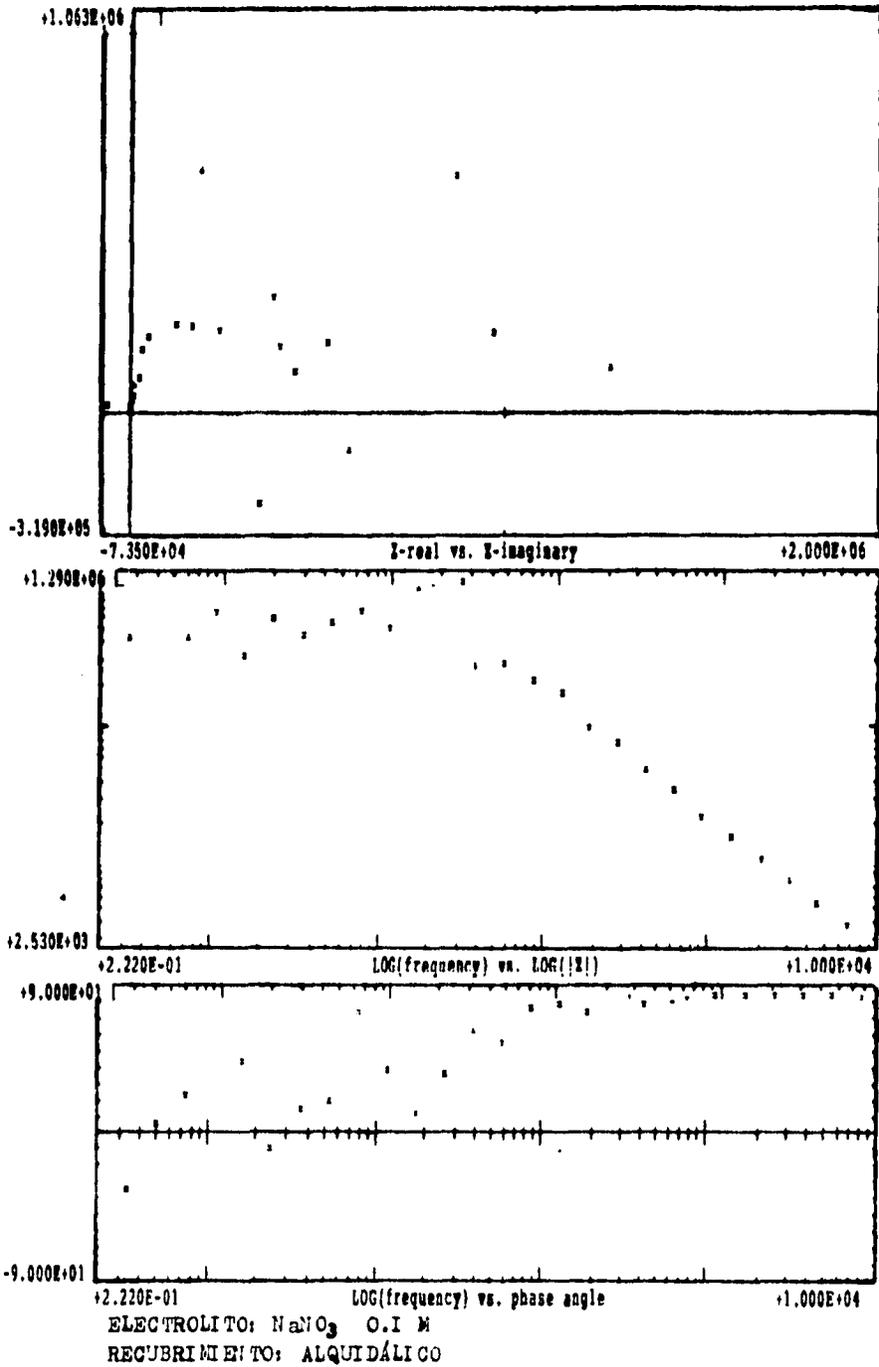
ELECTROLITO: NaNO_3 0.1 M

RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

PROBETA No. 2 GRÁFICA (4)

CONTAMINANTE EN LA INTERCARA: NO HAY

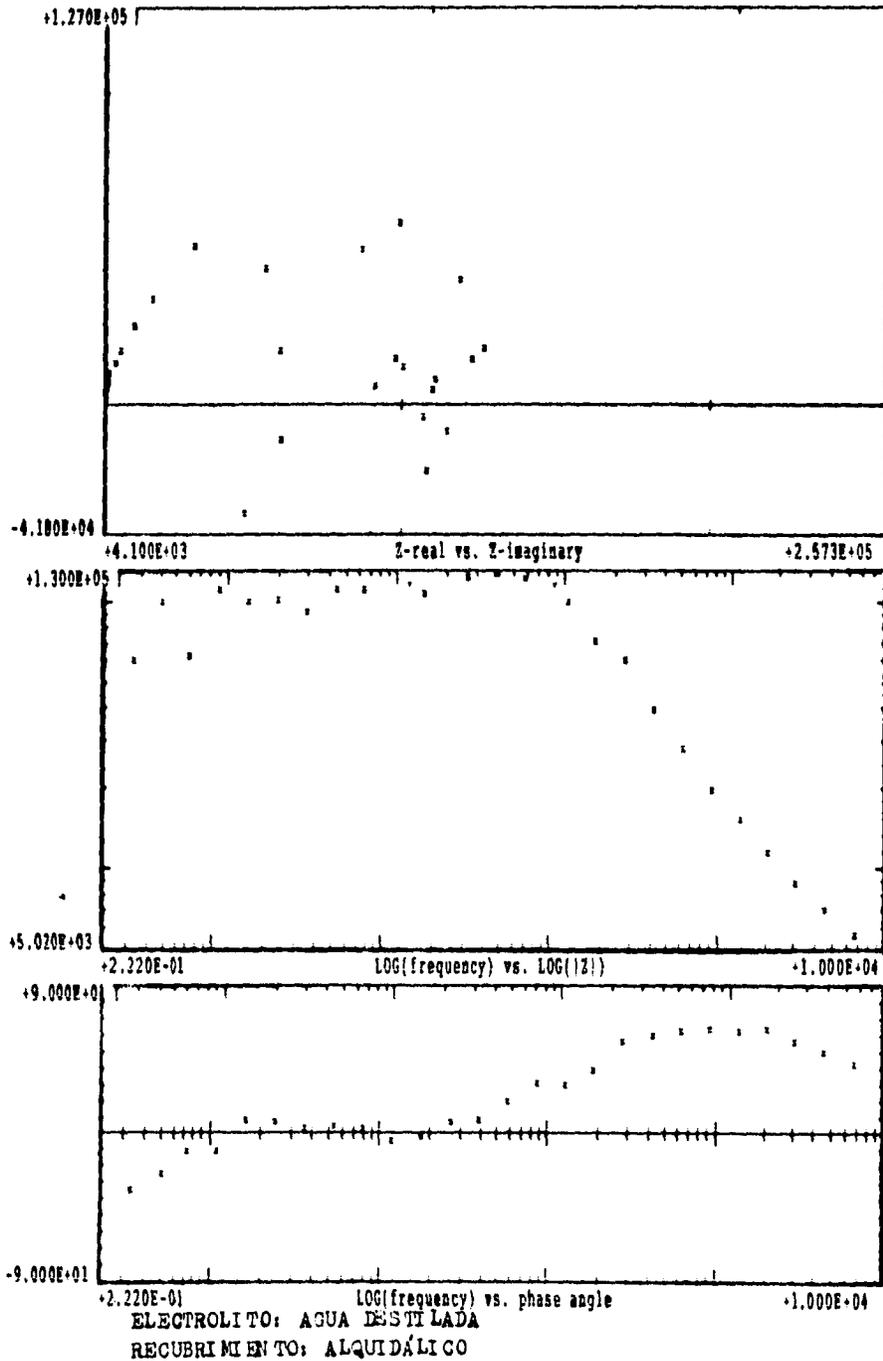
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 0,0



PROBETA No. 3 GRÁFICA (5)

CONTAMINANTE EN LA INTERCARA: NaNO_3

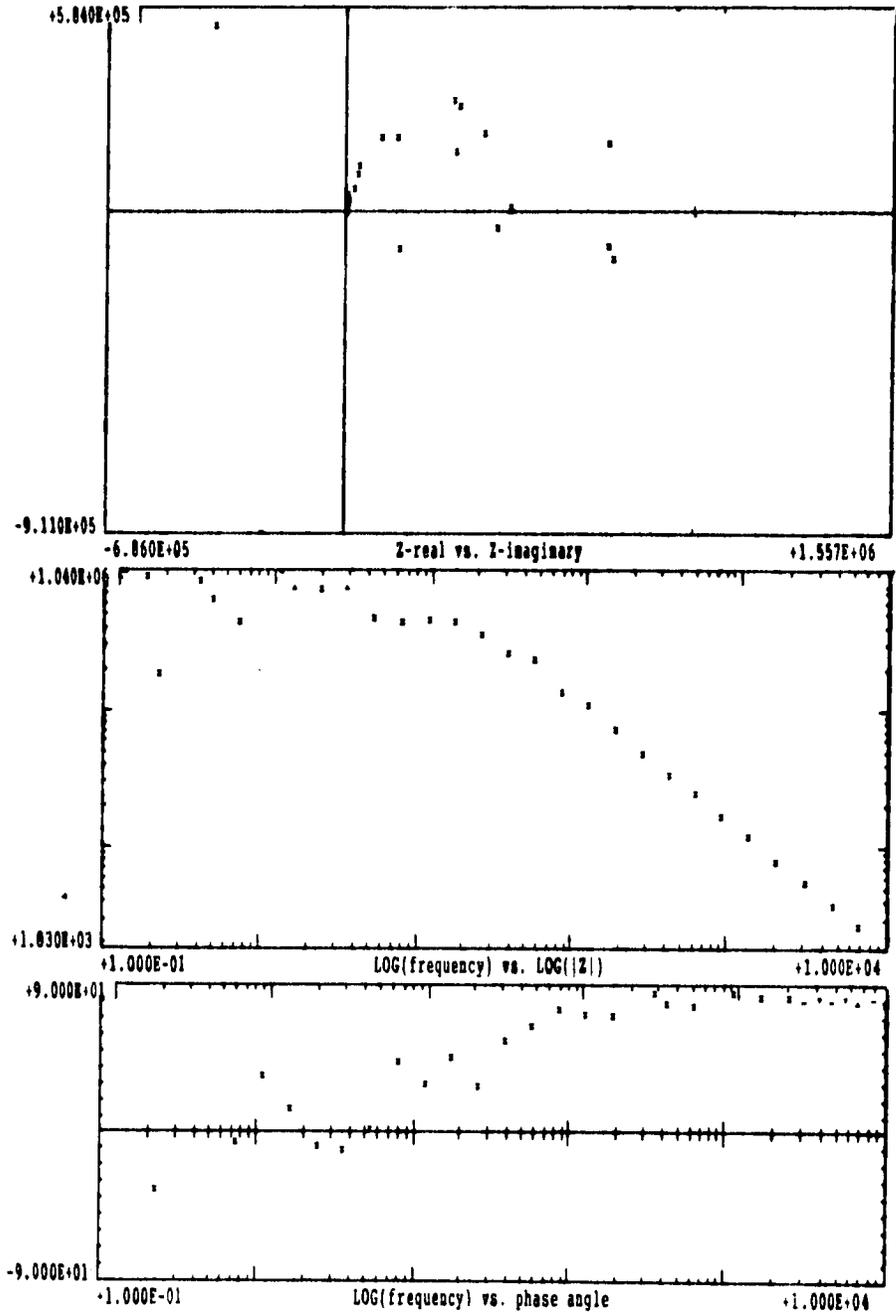
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: $1000\text{mg de NO}_3^- / \text{m}^2$



PROBETA No. 3 GRÁFICA (6)

CONTAMINANTE EN LA INTERCARA: NaNO_3

CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: $1000 \text{ mg de NO}_3^- / \text{m}^2$



ELECTROLITO: AGUA DESTILADA

RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

TABLA No. 1 EVALUACIÓN VISUAL

PROBETA No. 1
CONDICIONES DE TRABAJO:
SUSTRATO ACERO AL CARBON
CONTAMINANTE EN LA INTERCARA: NaNO₃
CONCENTRACION SUPERFICIAL 1000 mg de NO₃/ m²
RECUBRIMIENTO ALQUIDALICO
ESPESOR 33.75 μm ± 2.3925 μm
ELECTROLITO: NaNO₃ 0.1 M

TIEMPO (DIAS)	AMPOLLAMIENTO*	GRADO DE CORROSION**
1	-----	-----
2	8F	-----
3	6MD	-----
4	6MD	-----
5	6MD	-----
6	6D	-----
7	6D	-----
8	6D	-----
9	4MD	-----
10	4MD	-----
11	4D	-----
12	4D	-----
13	2MD	-----
14	2D	-----
15	2D	-----
16	2D	9
17	2D	9
18	2D	9
19	2D	9
20	2D	9
21	2D	9
23	2D	9
24	2D	9
29	2D	9
32	2D	9
34	2D	9
39	6MD	9
47	6MD	9
60	6D	9
72	6D	9
80	6D	9

*DE ACUERDO A LA NORMA ASTM D 714-87

**DE ACUERDO A LA NORMA ASTM D 610-85

TABLA No. 2 EVALUACION VISUAL

PROBETA No.2
CONDICIONES DE TRABAJO:
SUBSTRATO ACERO AL CARBON
CONTAMINANTE EN LA INTERGARA: NO HAY
CONCENTRACION SUPERFICIAL: 0.0
RECUBRIMIENTO ALQUIDALICO
ESPESOR 46.06 μm ± 2.3925 μm
ELECTROLITO NaNO₃ 0.1 M

TIEMPO (DIAS)	AMPOLLAMIENTO*	GRADO DE CORROSION**
1	-----	-----
2	-----	-----
3	-----	-----
4	-----	-----
5	-----	-----
6	-----	-----
7	-----	-----
8	-----	-----
9	-----	-----
10	BF	-----
11	BF	-----
12	SM	-----
13	SM	-----
14	SM	-----
15	SM	-----
16	SM	-----
17	SMD	-----
18	SMD	0
19	SMD	0
20	SMD	0
21	SMD	0
23	SMD	0
24	SMD	0
29	SMD	0
32	SD	0
34	SD	0
36	SD	0
47	SD	0
60	SD	0
72	SD	0
80	SD	0

*DE ACUERDO A LA NORMA ASTM D 714-87

**DE ACUERDO A LA NORMA ASTM D 610-85

TABLA No. 3 EVALUACIÓN VISUAL

PROBETA No. 3
CONDICIONES DE TRABAJO:
SUSTRATO ACERO AL CARBÓN
CONTAMINANTE EN LA INTERCARA: NaNO_3
CONCENTRACION SUPERFICIAL 1000 mg DE $\text{NO}_3^- / \text{m}^2$
RECUBRIMIENTO ALQUIDALICO
ESPESOR $48.33 \mu\text{m} \pm 3.1175 \mu\text{m}$
ELECTROLITO AGUA DESTILADA

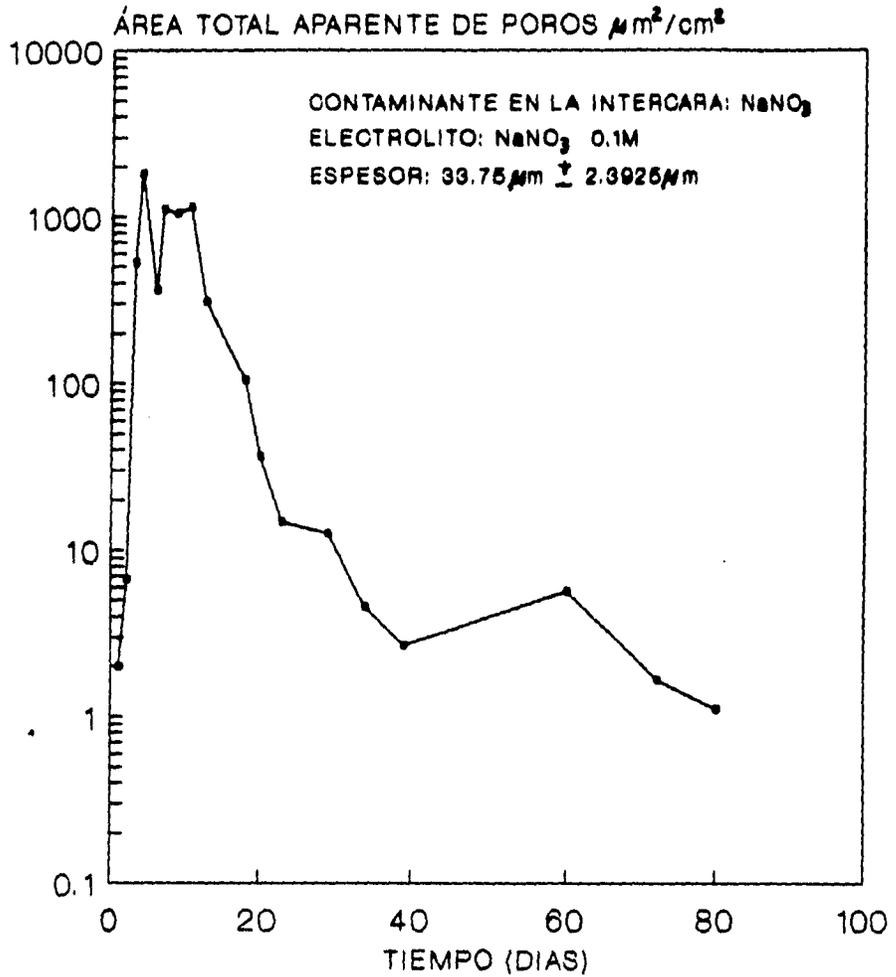
TIEMPO (DIAS)	AMPOLLAMIENTO*	GRADO DE CORROSION**
1	-----	-----
2	8MD	-----
3	8D	-----
4	8D	-----
5	4MD	-----
6	4MD	-----
7	4MD	-----
8	4D	0
9	4D	0
10	4D	0
11	4D	0
12	4D	0
14	4D	0
15	4D	0
20	4D	0
23	2MD	0
25	2D	0
30	2D	0
36	2D	0
51	2D	0
63	2D	0
71	2D	0

*DE ACUERDO CON LA NORMA ASTM D 714-87

**DE ACUERDO CON LA NORMA ASTM D 610-85

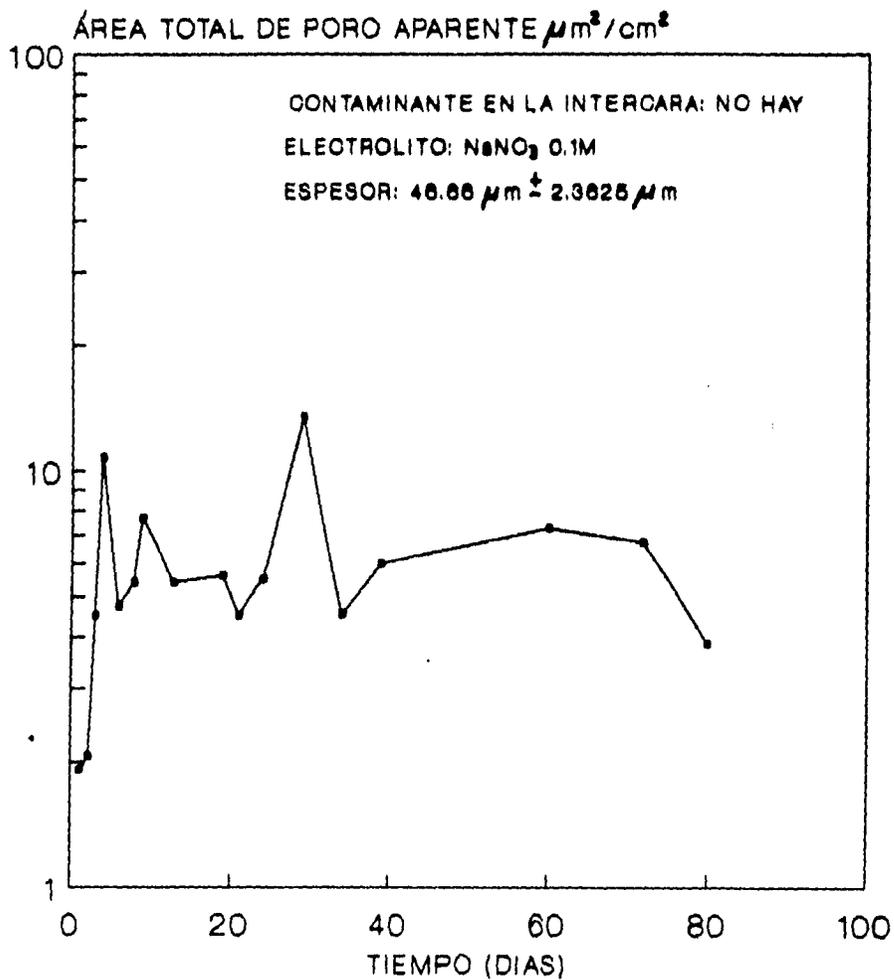
GRÁFICA (7)

PROBETA No.1 ÁREA TOTAL DE PORO APARENTE
SISTRATO: ACERO AL CARBÓN
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 1000mg DE $\text{NO}_3^- / \text{m}^2$



RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

PROBETA No.2 ÁREA TOTAL DE PORO APARENTE
SISTRATO: ACERO AL CARBÓN
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 0.0



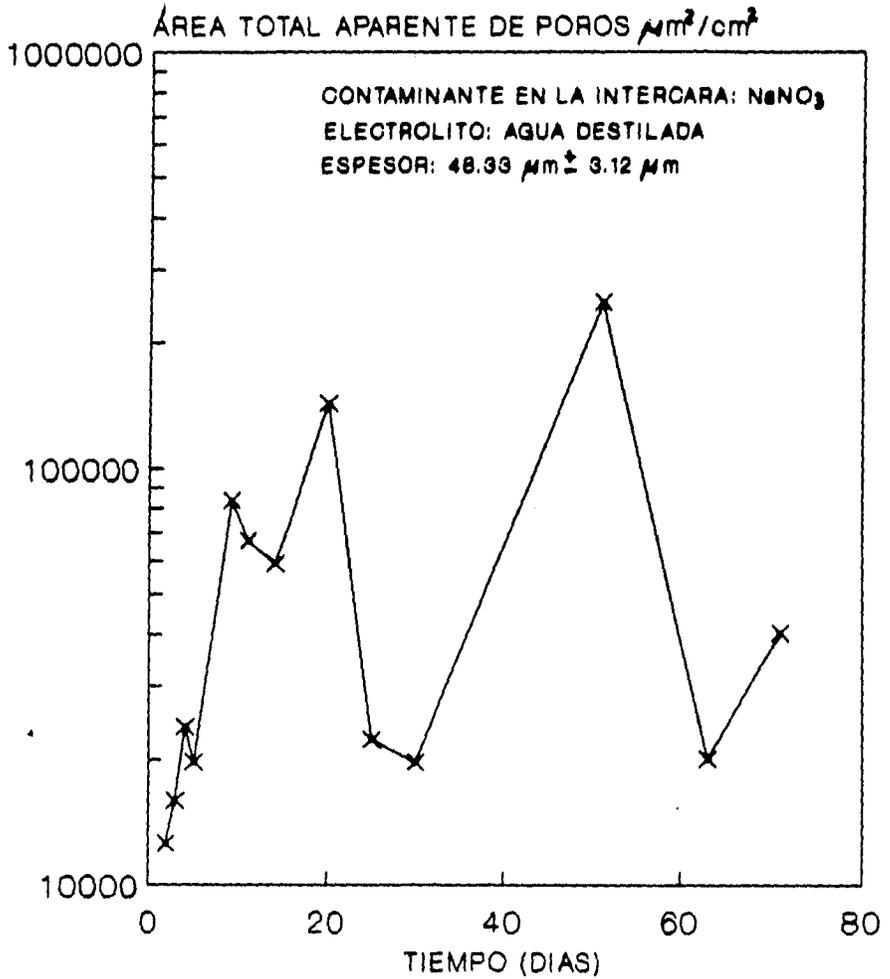
RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

GRÁFICA (9)

PROBETA No.3 **ÁREA TOTAL DE PORO APARENTE**

SUSTRATO: ACERO AL CARBÓN

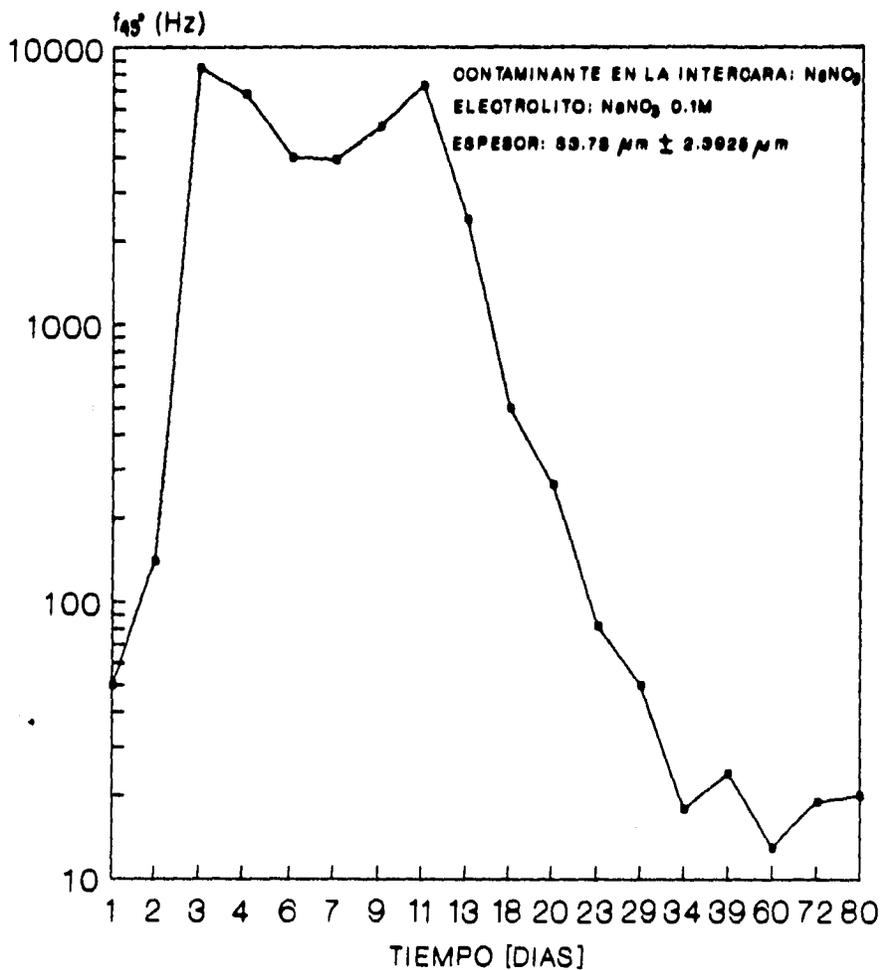
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 1000mg DE $\text{NO}_3^- / \text{m}^2$



RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

GRÁFICA (10)

PROBETA No.1 'BREAK POINT FREQUENCY'
SISTRATO: ACERO AL CARBÓN
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 1000mg DE $\text{NO}_3^- / \text{m}^2$



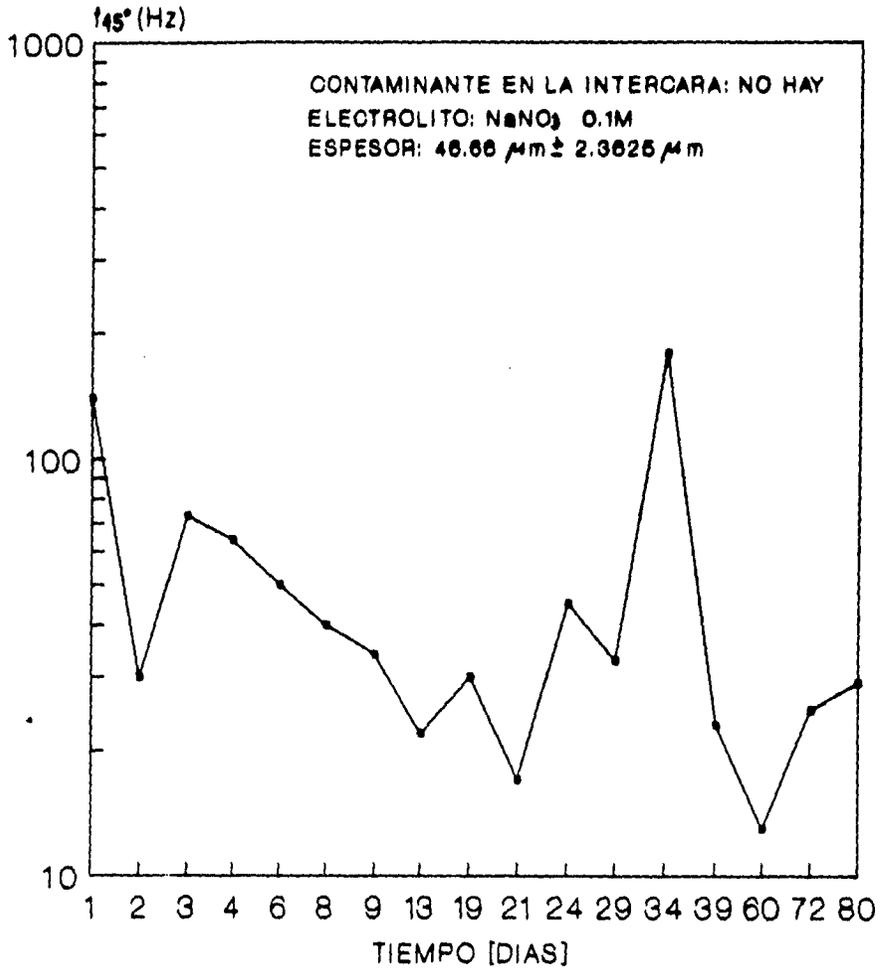
RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

GRÁFICA (II)

PROBETA No.2 "BREAK POINT FREQUENCY"

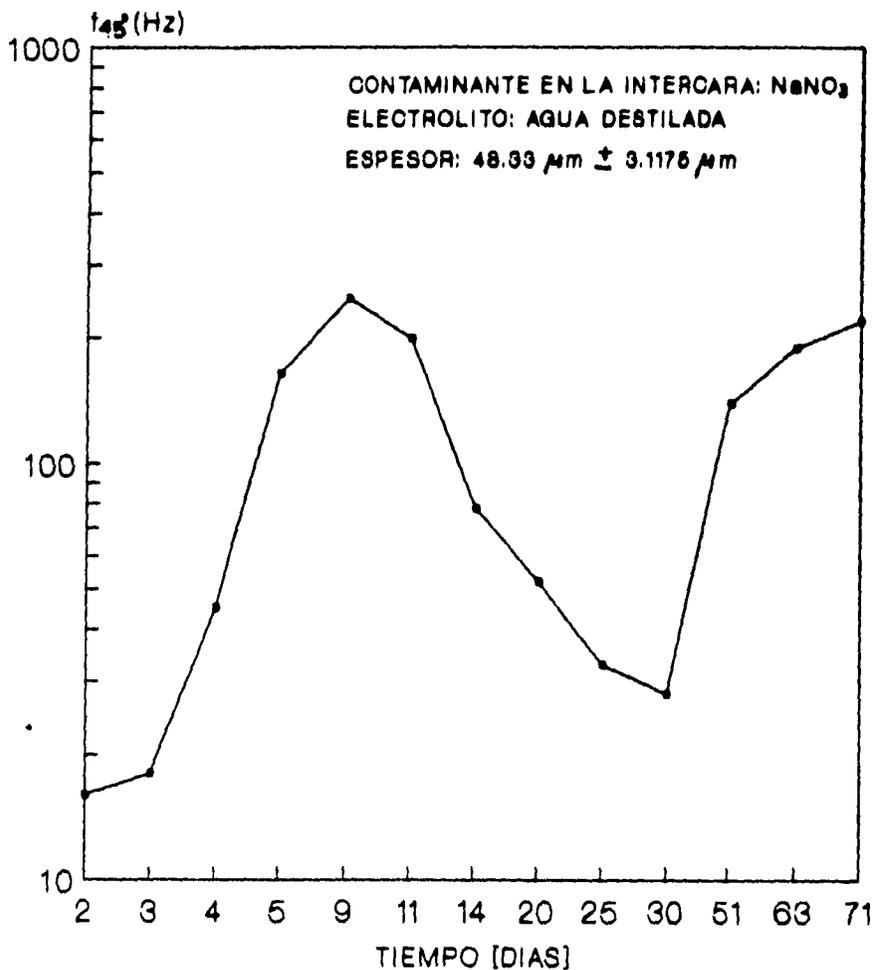
SUSTRATO: ACERO AL CARBÓN

CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 0.0



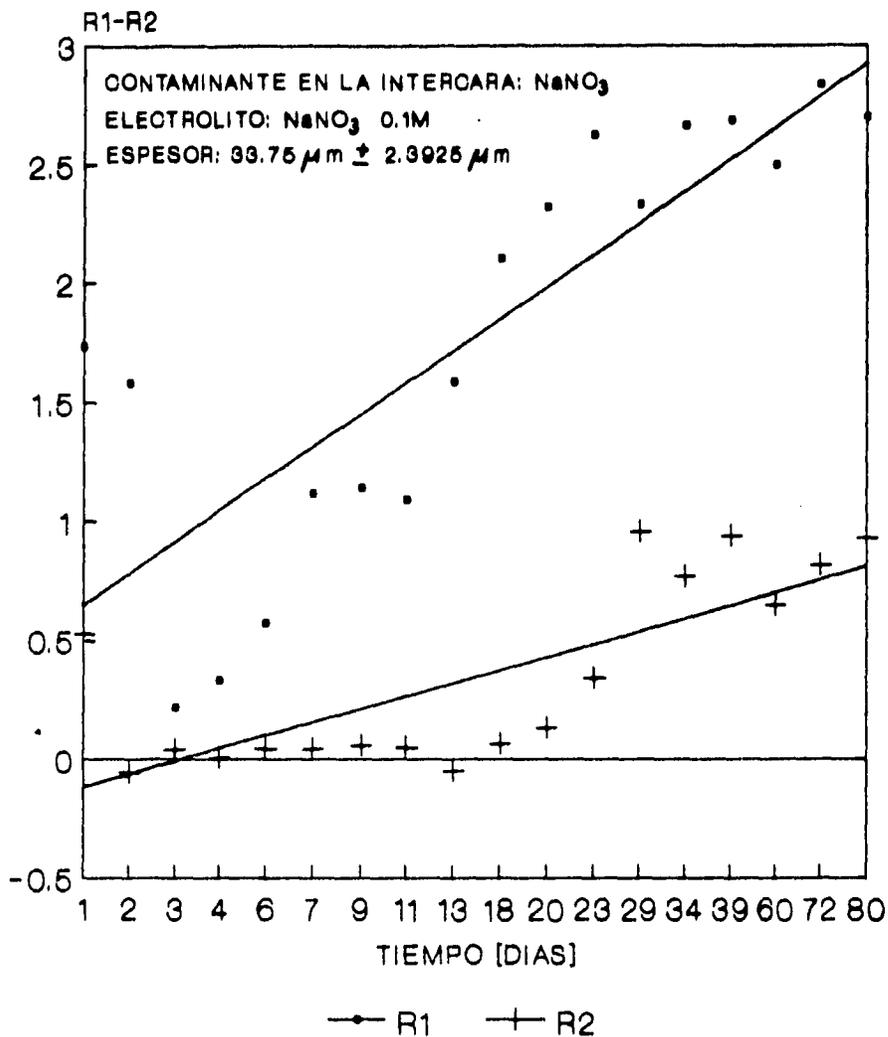
RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

PROBETA No.3 'BREAK POINT FREQUENCY'
SISTRATO: ACERO AL CARBÓN
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 1000mg DE $\text{NO}_3^- / \text{m}^2$



RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

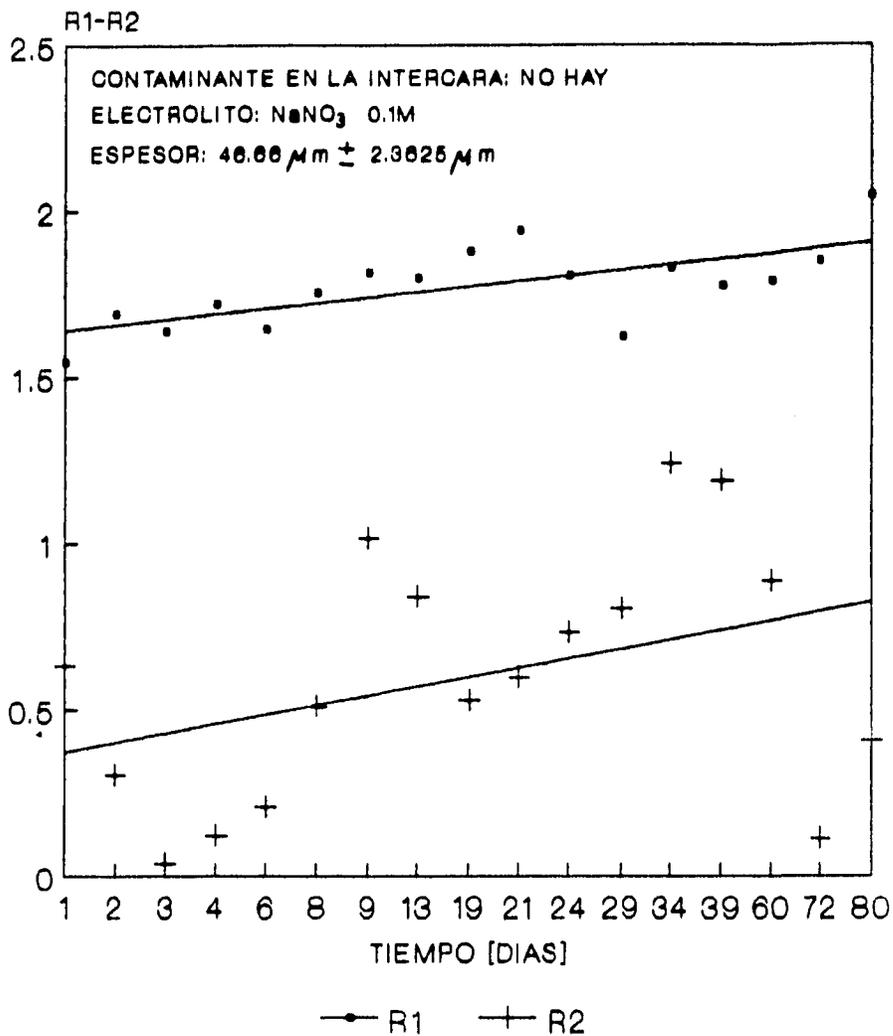
PROBETA No.1 R1-R2
 SUSTRATO: ACERO AL CARBÓN
 CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 1000mg DE $\text{NO}_3^- / \text{m}^2$



RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO.

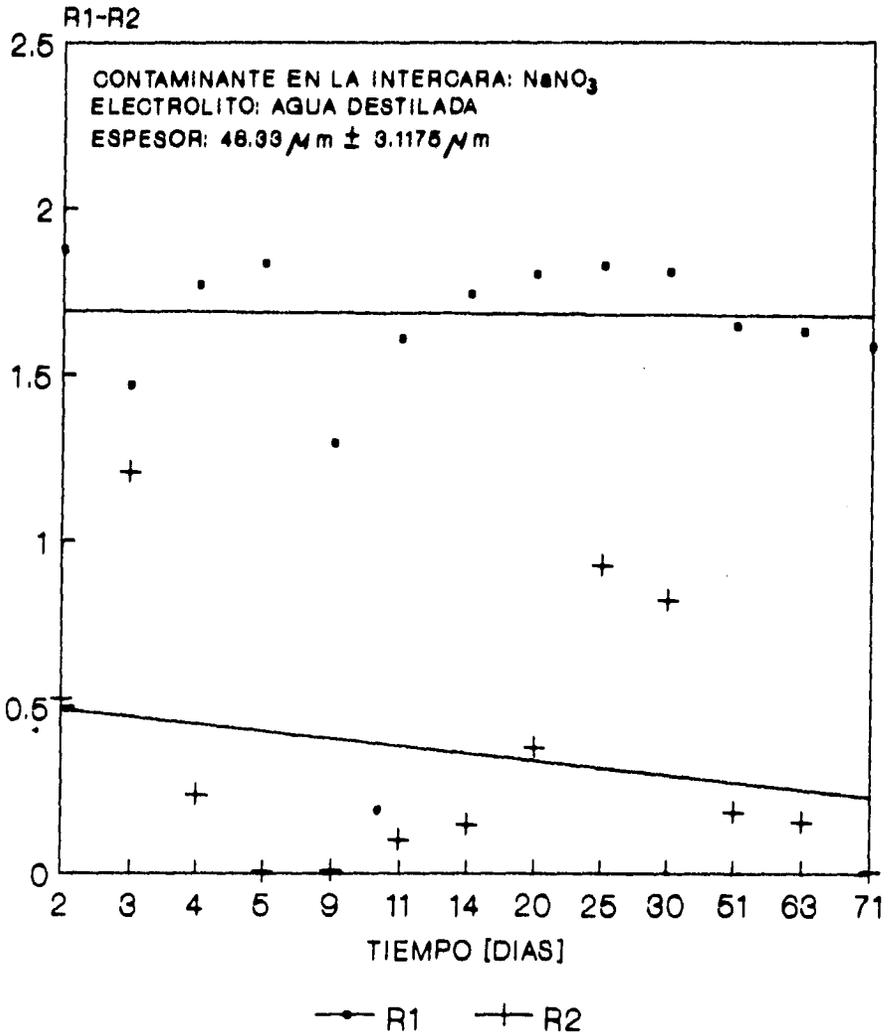
GRÁFICA (I 4)

PROBETA No.2 R1-R2
SISTRATO: ACERO AL CARBÓN
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 0.0



RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

PROBETA No.3 R1-R2
SISTRATO: ACERO AL CARBÓN
CONCENTRACIÓN SUPERFICIAL: 1000mg DE NO₃ /m²



RECUBRIMIENTO: ALQUIDÁLICO

CAPÍTULO V
ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. Análisis de resultados de las tablas de Evaluación Visual.

5.1.1. Probeta 1 Tabla(1) Pág.61

Características:

Sustrato: Acero al carbón

Recubrimiento: Alquidático

Espesor: $33.75\mu\text{m} \pm 2.3925\mu\text{m}$

Contaminante en la intercara: NaNO_3

Concentración Superficial: $1000 \text{ mg de } \text{NO}_3^- / \text{m}^2$

Electrólito: NaNO_3 0.1 M

En esta tabla se puede observar que la corrosión se vuelve apreciable a partir del día 16 en que surgen los primeros puntos de óxido en la superficie del recubrimiento que la Norma ASTM D 610-85 asigna el grado de 9 indicando una mínima corrosión y da a entender que menos de 0.03% de la superficie del metal está corroída, estos puntos de óxido van aumentando gradualmente conforme pasan los días hasta llegar en los últimos días de evaluación visual a un paso de ser clasificada con el grado 8.

En relación con el amollamiento éste aparece al segundo día, de acuerdo a la Norma ASTM D714-87 se le clasifica como 8F; a partir de ahí comienza a aumentar el tamaño de las ampollas llegando a un máximo de 2D el día 14 manteniéndose así hasta el día 34, después sufren un colapso y para el día 39 se les clasifica como 6MD y comienzan nuevamente a crecer hasta llegar a 6D el día 80.

5.1.2. Probeta 2 Tabla(2) Pág.62

Características:

Sustrato: Acero al carbón

Recubrimiento: Alquidálico

Espesor: $46.66 \mu\text{m} \pm 2.3625\mu\text{m}$

Contaminante en la intercara: No hay

Concentración Superficial: 0.0

Electrólito: NaNO_3

Esta tabla nos muestra que un punto de óxido aparece a partir del día 18, esto sobre un canal de pintura que debió formarse por una mala aplicación por lo cual se le clasificó con el grado 9 de acuerdo a la Norma ASTM D 610-85, permaneciendo así hasta el día 80. En realidad, se podría decir que el grado de corrosión fue muy cercano a 10.

En relación al ampollamiento, las primeras ampollas visibles aparecen el día 10 clasificándose como 8F de acuerdo con la Norma ASTM D714-87, siendo su desarrollo muy lento ya que para el día 80 se obtuvo un ampollamiento de tan sólo 8D.

Estableciendo una comparación entre las 2 probetas anteriores, se puede observar la influencia que ejerce el contaminante de NO_3^- en la intercara metal-pintura al promover una mayor degradación del recubrimiento en la probeta 1.

5.1.3. Probeta 3 Tabla(3) Pág.63

Características

Sustrato: Acero al carbón

Recubrimiento: Alquidálico

Espesor: $48.33\mu\text{m} \pm 3.1175\mu\text{m}$

Contaminante en la intercara: NaNO_3

Concentración Superficial: $1000 \text{ mg de } \text{NO}_3^- / \text{m}^2$

Electrólito: Agua destilada

Esta tabla muestra que los primeros puntos de óxido aparecen a partir del día 8 por lo que se le dió el grado 9 de acuerdo con la Norma ASTM D 610-85; al pasar de los días la cantidad de óxidos fue aumentado y a partir del día 71 alcanza el grado 8.

5.1.2. Probeta 2 Tabla(2) Pág.62

Características:

Sustrato: Acero al carbón
Recubrimiento: Alquidámico
Espesor: $46.66 \mu\text{m} \pm 2.3625\mu\text{m}$
Contaminante en la intercara: No hay
Concentración Superficial: 0.0
Electrólito: NaNO_3

Esta tabla nos muestra que un punto de óxido aparece a partir del día 18, esto sobre un canal de pintura que debió formarse por una mala aplicación por lo cual se le clasificó con el grado 9 de acuerdo a la Norma ASTM D 610-85, permaneciendo así hasta el día 80. En realidad, se podría decir que el grado de corrosión fue muy cercano a 10.

En relación al ampollamiento, las primeras ampollas visibles aparecen el día 10 clasificándose como 8F de acuerdo con la Norma ASTM D714-87, siendo su desarrollo muy lento ya que para el día 80 se obtuvo un ampollamiento de tan sólo 8D.

Estableciendo una comparación entre las 2 probetas anteriores, se puede observar la influencia que ejerce el contaminante de NO_3^- en la intercara metal-pintura al promover una mayor degradación del recubrimiento en la probeta 1.

5.1.3. Probeta 3 Tabla(3) Pág.63

Características

Sustrato: Acero al carbón
Recubrimiento: Alquidámico
Espesor: $48.33\mu\text{m} \pm 3.1175\mu\text{m}$
Contaminante en la intercara: NaNO_3
Concentración Superficial: 1000 mg de $\text{NO}_3^- / \text{m}^2$
Electrólito: Agua destilada

Esta tabla muestra que los primeros puntos de óxido aparecen a partir del día 8 por lo que se le dió el grado 9 de acuerdo con la Norma ASTM D 610-85; al pasar de los días la cantidad de óxidos fue aumentado y a partir del día 71 alcanza el grado 8.

El ampollamiento aparece a partir del segundo día con una clasificación de 8MD de acuerdo con la Norma ASTM D 714-87, el tamaño de las ampollas fue creciendo lentamente pero de manera constante y para el día 25 se llegó al tamaño máximo de ampolla de 2D, permaneciendo así hasta el día 71.

Al comparar la probeta 1 con la probeta 3 las cuales sólo varían en el electrolito, se puede observar que la mayor degradación del recubrimiento se encuentra en la probeta 3, ya que el proceso osmótico se ve favorecido por una mayor diferencia de presión osmótica en relación con el electrolito de NaNO_3 0.1 M.

5.2. Análisis de resultados por el método de Área total aparente de poros.

5.2.1. Probeta 1 Gráfica (7) Pág.64

El primer día la resistencia de la película toma un valor muy alto de $1 \times 10^6 \Omega$, por lo que el área total aparente de poros es muy pequeña con un valor de $1.99 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$, conforme pasan los días ésta va aumentando debido a que el electrolito empieza a permear el recubrimiento comenzando así su degradación. El valor máximo del área total aparente de poros se obtiene al cuarto día y es de $1816.38 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ y de ahí comienza a disminuir gradualmente a partir del día 13 hasta el día 80. Esta disminución puede deberse a que los óxidos que se están creando, los cuales comienzan a taponar los poros que se han formado en el recubrimiento, así el óxido se hace visible en la superficie, esto se ve reflejado en la resistencia de la película que aumenta conforme crece la producción de óxido. Otro elemento comprobatorio a lo anteriormente dicho es la confrontación que se realiza con la tabla(1) de evaluación visual en la que a partir del día 16 comienza a ser visible la aparición de óxidos en la superficie que va aumentando gradualmente hasta llegar a los límites de grado de corrosión 8.

Se propone la formación de óxido y no de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ debido a que este tiene una alta solubilidad y se hidroliza fácilmente produciendo herrumbre.

5.2.2. Probeta 2 Gráfica (8) Pág.65

En esta probeta se observa que los valores de resistencia son muy altos del orden de $1.4 \times 10^6 \Omega$ el primer día, hasta $2 \times 10^5 \Omega$ para el día 29, lo que se ve reflejado en áreas totales aparente de poros bajas que se encuentran entre $1.92 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ a $13.50 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$, respectivamente. El área total aparente de poros tiene una ligera tendencia a aumentar lo cual indica que la degradación del recubrimiento es muy lenta en comparación con las otras probetas, esto puede verse reflejado en la tabla(2) de evaluación visual, en la que se observa un grado de ampollamiento máximo de 8D en el día 80, así como un grado de corrosión de 9 que bien podría ser 10, debido a una falla en la aplicación de la pintura.

Esta probeta sirve para comparar con la probeta 1, los efectos que tiene el contaminante de NO_3^- en la intercara metal-pintura cuando se ha usado el mismo electrólito de NaNO_3 0.1 M, es decir los daños en el recubrimiento son promovidos por el contaminante en la intercara y por la solución del contaminante que va permeando el recubrimiento.

5.2.3. Probeta 3 Gráfica (9) Pág.66

Al comparar la probeta 1 con la 3, en las que únicamente varía el electrólito, se puede establecer que la degradación que sufre el recubrimiento en la probeta 3 al utilizar agua destilada es mucho mayor a la sufrida en la probeta 1, cuyo electrólito es NaNO_3 0.1 M. Esto puede explicarse debido a la existencia de una mayor diferencia de presión osmótica favorecida por la diferencia de concentraciones entre el agua destilada y los NO_3^- en la intercara, lo cual puede verse reflejado en los resultados de área total aparente de poros en donde el valor

mínimo obtenido es de $12538.44 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ el primer día mientras que el máximo valor que se obtuvo es de $250768.87 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ el día 51, además de observarse en la tabla (3) de evaluación visual un grado de ampollamiento máximo de 2D que se mantiene estable del día 25 al 71, mientras que el grado de corrosión alcanzado es de 8, lo que da una idea de la degradación del recubrimiento.

Se puede pensar que en la probeta 3 al igual que en la probeta 1 se están taponando los poros, sin embargo en la probeta 3 se promueve la permeación del agua la cual domina degradando el recubrimiento frente a la ocupación de óxidos.

5.3. Análisis de resultados por el método de la Frecuencia del Punto de Ruptura ("Break Point Frequency").

5.3.1. Probeta 1 Gráfica (10) Pág.67

En los resultados obtenidos, se puede apreciar que la frecuencia del punto de ruptura a 45° alcanza su máximo al tercer día con un valor de 8500 Hz manteniéndose con poca variación hasta el día 11, a partir del día 13 la tendencia es a disminuir, indicando esto que el recubrimiento presenta una mayor resistencia a ser deslaminado, esto puede ser explicado de una manera análoga al método de área total aparente de poros, es decir, la aparición de óxidos sobre el recubrimiento a partir del día 16 como puede verse en la tabla(1) ocasiona un taponamiento de poros en la pintura, por lo que la resistencia del mismo aumenta lo cual se ve reflejado en los valores obtenidos por este método. Esta disminución de valores puede ser evidencia que corrobore la propuesta de Fedrizzi et al [23], en la que se afirma que el valor obtenido del área no se relaciona con el área total reactiva o área húmeda, pero si es relacionada con el área de los defectos y porosidades que hay en el recubrimiento orgánico. Ver figs.(18 y 19).

5.3.2. Probeta 2 Gráfica (11) Pág.68

Los valores obtenidos no varían demasiado y presentan una tendencia a disminuir,obteniéndose un valor máximo de 180 Hz el día 34 y un valor mínimo de 13 Hz el día 60,esto indica que la degradación del recubrimiento es lenta,lo cual es comprobable al observar la tabla (2) de evaluación visual, en la que se muestra un pobre ampollamiento de 8D como máximo y un grado de corrosión de 9 pero muy cercano a 10.

Al comparar los valores obtenidos en las probetas 1 y 2, se puede apreciar de nuevo la influencia que tienen el contaminante de NO_3^- en la intercara metal-pintura, ya que en la probeta 1 se observa un mayor grado de deslaminación del recubrimiento en comparación con la probeta 2 que no tiene contaminante en la intercara,aunque ambas utilizan el mismo electrólito de NaNO_3 0.1 M.

5.3.3. Probeta 3 Gráfica (12) Pág.69

Los resultados obtenidos dan un valor mínimo de 16 Hz en el primer día y un valor máximo de 250 Hz el día 9,lo que coincide con la tabla (3) de evaluación visual cuyos primeros puntos de óxido aparecen el día 8 sobre el recubrimiento. La diferencia de concentraciones entre el agua destilada y el contaminante de NO_3^- en la intercara metal-pintura crean una mayor diferencia de presión osmótica en comparación con la probeta 1, lo cual redunda en una mayor área deslaminada,debido a que la resistencia de la película es vencida, ya que el electrólito ha logrado permear el recubrimiento. Esto se ve claramente en la gráfica(12),cuya tendencia es a aumentar y concuerda con los resultados obtenidos en el área total aparente de poros.

5.4. Análisis de resultados obtenidos por el método de R1- R2.

5.4.1. Probeta 1 Gráfica (13) Pág.70

Durante el primer día R1 toma un valor máximo de 1.7371 lo que indica un 0.3% de área deslaminada de acuerdo a la Fig.(16 pág.43),el tercer día se obtiene un valor de R1 de 0.2183 dando un porcentaje de área deslaminada de 10%,posteriormente disminuye el porcentaje de área deslaminada dado que aumenta R1,hasta llegar a valores superiores a 2 (dicho valor indica un recubrimiento perfecto),por lo que la técnica deja de ser útil.

En relación a R2, éste se encuentra entre 0 y 1,lo que indica que el recubrimiento está dañado ya que se encuentra alejado de 2,la técnica indica que el mayor porcentaje de área deslaminada se obtiene el día 23, aquí se obtiene un daño de 0.2% de área deslaminada con respecto al área total.

5.4.2. Probeta 2 Gráfica (14) Pág.71

En esta probeta R1 indica que el mayor grado de deslaminación se produce el primer día con un porcentaje de área deslaminada de 0.4% de acuerdo a la Fig.(16 pág.43), a partir del segundo día los valores son bastante estables y cercanos a 2,por lo que la resistencia que presenta el recubrimiento a ser deslaminado es alta,lo cual concuerda con la tabla(2) de evaluación visual,en el que se observa un mínimo ampollamiento y sólo un punto de oxidación. R2 de acuerdo a la Fig.(16) indica un área deslaminada de 0.1% con respecto al área total manteniéndose prácticamente constante.

5.4.3. Probeta 3 Gráfica (15) Pág.72

El valor que presenta R1 al seguir la tendencia presentada en la gráfica (15) es de un 0.3% de área deslaminada con respecto al área total de acuerdo a la Fig.(16 pág.43),el grado de deslaminación obtenido por esta técnica no concuerda con lo observado en la tabla (3).

En cuanto a R2 su tendencia se encontraba por debajo de la sensibilidad que establece la técnica según la Fig.(16),por lo que no fue interpretada.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

-) De acuerdo al análisis de las probetas usadas se puede observar la influencia que tienen los contaminantes de NO_3^- en la intercara así como el electrólito usado, esto es:

a) Al comparar la probeta 1 (contaminante de NO_3^- en la intercara y electrólito de NaNO_3 0.1 M) con la probeta 2 (sin contaminante de NO_3^- en la intercara y electrólito de NaNO_3 0.1 M), se observa que la mayor degradación (ampollamiento y grado de corrosión) se lleva a cabo en la probeta 1 mientras que la probeta 2 permanece prácticamente intacta.

b) El daño promovido en la probeta 1, se debe al contaminante en la intercara y no debido al contaminante contenido en el electrólito, de otra manera la probeta 2 hubiese sido degradada.

c) En relación a la probeta 1 al ser comparada con la probeta 3 (contaminante de NO_3^- en la intercara y agua destilada como electrólito), se observa un mayor daño en el recubrimiento de la probeta 3, esto se debe a que en dicha probetas se tiene una mayor diferencia de presión osmótica lo cual se refleja en un grado de ampollamiento máximo y más estable, así como un mayor grado de corrosión en comparación con la probeta 1 debido a la existencia de diferentes concentraciones en la intercara metal-pintura.

-) Los métodos utilizados en este trabajo de tesis para evaluar el deterioro de los recubrimientos orgánicos proporcionan valiosa información de la siguiente manera:

a) El área total aparente de poros, establece la degradación paulatina del recubrimiento de una manera cuantitativa conforme pasa el tiempo debido a la aparición de poros, lo cual se refleja en la disminución de la resistencia de la

película. En el caso de la probeta 1 la resistencia de la película aumenta debido a que el espacio de los poros es ocupado por el óxido que se va formando conforme el agua y el oxígeno penetra el recubrimiento.

b) Con la frecuencia del punto de ruptura ("Break Point Frequency"), se puede medir de manera cualitativa el área de poro que está relacionada con los defectos y porosidades existentes en el recubrimiento, lo cual concuerda con Fedrizzi et al [23].

c) El método R1-R2, mide de manera cualitativa el porcentaje de área deslaminada conforme pasa el tiempo, en base a medidas de impedancia a diferentes frecuencias.

-) Al usar estos tres métodos en conjunto con la evaluación visual, se determina que el recubrimiento que sufre un mayor daño es la probeta 3, mientras el recubrimiento que permanece con las mejores condiciones para brindar protección al sustrato es la probeta 2.

-) Por lo tanto, el empleo de la técnica electroquímica de impedancia es una herramienta valiosa para evaluar la degradación paulatina a la que se ven sujetos los recubrimientos comerciales.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Genescá J., Avila J., "Más allá de la herrumbre", Ed. Fondo de Cultura Económica, S.A. de C.V. México, 1986.
- 2.- Trethewey K., "Corrosion longman scientific and technical" Pp.1-15, New York, 1988.
- 3.- Mantell C., "Ingeniería electroquímica", Ed. Reverté, S.A. Pp.545-556, España, 1980.
- 4.- Austin T., "Manual de procesos químicos en la industria", Tomo II, 5a edición, Ed. McGraw Hill, Pp.499-522, México, 1988.
- 5.- Pérez Millán A., "Recubrimientos: Barrera física para controlar la corrosión", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1989.
- 6.- Munger C., "Corrosion prevention by protective coatings", Published by National Association of Corrosion Engineers, Pp.73, 212-224, Houston, 1984.
- 7.- Rodríguez Gómez F., "Mecanismos de protección de los recubrimientos", En cuadernos de Post-grado (Fisicoquímica), Facultad de Química-UNAM, 1995 (en prensa).
- 8.- Rodríguez Gómez F., "Recubrimientos y contaminación atmosférica", Facultad de Química-UNAM, Conferencia EXPOMEC, 1995.
- 9.- Nieto López J., "Recubrimientos alquídicos, una alternativa de protección contra la corrosión", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1990.
- 10.- Guzmán Castro Y., "Estudio por impedancia farádica del proceso de deterioro de sistemas de pinturas para instalaciones de distribución de agua potable", Facultad de Química-UNAM, 1995.
- 11.- Norma ASTM D 714-87. "Standard method of evaluating degree of blistering of paints", 1987.
- 12.- Norma ASTM D 610-85 (Reapproved 1989). "Standard method of evaluating degree of rusting on painted", 1989.
- 13.- Kucera U., Mattson E., "Atmospheric corrosion", in Corrosion Mechanics, Edited By Florian Mansfeld, Pp.222-223. Berkeley, California, 1987.
- 14.- Castro Ramírez S., "Estudio de la contaminación atmosférica debido a las reacciones fotoquímicas causadas por los óxidos de nitrógeno", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1973.
- 15.- Domínguez Rose R., "El pavonado alternativa para protección de acero", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1994.
- 16.- Rodríguez Gómez F., "Evaluación del proceso de corrosión en acero galvanizado pintado", Tesis de Maestría, Facultad de Química-UNAM, 1990.
- 17.- Orozco Gamboa G., "Caracterización de la interfase entre el mineral galeana y soluciones de etilantato de potasio por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica", Tesis de Maestría, Facultad de Química-UNAM, 1994.

- 18.- Hladky K., Callow L., Dawson J., "Corrosion rates from impedance measurements: An introduction", *British Corrosion Journal*, Vol.15, No.1, Pp.20-25, 1980.
- 19.- Skerry B., Eden D., "Electrochemical testing to assess corrosion protective coatings", *Progress in Organic Coating*, Vol.15, Pp.269-285, 1987.
- 20.- Tsai C., Mansfeld F., "Determination of coating deterioration with EIS. Development of a method for field testing of protective coating", *Corrosion Science*, Vol.49, No.9, Pp.726-737, 1993.
- 21.- Haruyama S., Asari M., Tsuru T., "Impedance characteristics during degradation of coated steel", *Tokyo, Institute of Technology*, Pp.197-205, Japan, 1981.
- 22.- Hirayama R., Haruyama S., "Electrochemical impedance for degraded coated steel having pores", *Corrosion Science*, Vol.47, No.12, Pp.952-958, 1991.
- 23.- Deflorian F., Fedrizzi L., Bonora P., "Determination of the reactive area of organic coated metals: Physical meaning and limits of the Break Point Method", *Electrochimica Acta*, Vol.38, No.12, Pp.1609-1613, 1993.
- 24.- Kending M., Scully J., "Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals", *Corrosion Science*, Vol.46, No.1, Pp.22-29, 1990.
- 25.- Mansfeld F., Tsai C., "Determination of coating deterioration with EIS", *Corrosion Science*, Vol.47, No.12, Pp.958-961, 1991.
- 26.- Mansfeld F., "Don't be afraid of electrochemical techniques-But use them with care!", *Corrosion Science*, Vol.44, No.12, Pp.856-868, 1988.