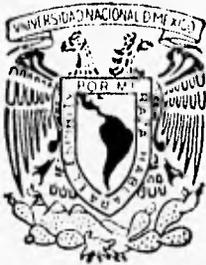


27



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



"EVALUACION DE LA DELAMINACION CATODICA EN RECUBRIMIENTOS ALQUIDALICOS Y EPOXICOS MEDIANTE LA TECNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
JOSE FRANCISCO CORTES RUIZ VELASCO



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F..

1996



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

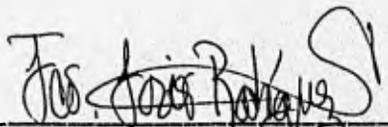
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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:

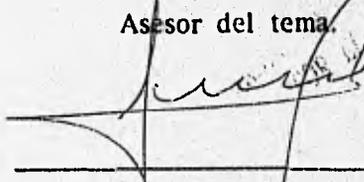
Presidente: Prof. Antonio Huerta Cerdán
Vocal: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez.
Secretario: Prof. Carlos Rosendo Arganis Juárez.
1er. suplente: Prof. Carlos Rodríguez Rivera.
2do. suplente: Prof. Jorge Antonio González Sánchez.

Sitio donde se desarrollo el tema: Laboratorio de Corrosión,
Edificio "D", Facultad de Química, U. N. A. M.



Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez,

Asesor del tema.



José Francisco Cortés Ruíz Velasco.

Sustentante.

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS.

A mi papá:

Dr. José Cortés, ejemplo de disciplina, dedicación, equidad y tolerancia, virtudes que en un hombre hacen de él un digno ser humano.

Gracias por guiarme en este difícil camino, siempre contarás con mi respeto, cariño y admiración.

A mi mamá:

Sra. Ma. Elena Ruíz Velasco, no todo en la vida se consigue automáticamente, hay que tener corazón para lograrlo, y tú siempre demostraste tenerlo, la nobleza de él opaca cualquier estereotipo vanal en tí.

Con amor.

A Cynthia Fierro:

Cuando las cosas se visualizan desfavorables para uno, es el momento de mantener firmeza nuestras convicciones, que la adversidad de las circunstancias no mermen tu singular alegría de vivir.

Nunca olvides que la dignidad es una de las cosas que no debemos perder jamás.

Gracias por haber confiado en mí siempre, ante todo y ante todos los que nunca imaginaron verme aquí.

Con amor.

A la Banda:

Juan, Canito, Balín, Jero, Mario, siempre es agradable recordar el inicio de nuestra formación en la vida, al hacerlo no importa el rumbo que cada quién haya tomado, siempre se mantendrá vivo el sentimiento de amistad y unión que caracterizó a la banda, ya que lo único que no se aprende al estudiar es a ser hombres, esta meta es parte de ustedes. Un agradecimiento especial a cada una de sus familias por haberme abierto en todo momento las puertas de su hogar.

A la Dra. Ma. Elena Castellanos y a Luisa Fernanda Zorrilla:

Gracias por su amistad y apoyo en los momentos difíciles.

A la memoria de mi amigo Humberto Zacarías Muñoz.

A Oscar García:

En ocasiones la cotidianidad no nos permite ver la verdadera amistad y optamos por lo superficial, lo importante es darse cuenta de eso y diferenciar lo uno de lo otro, ya que los verdaderos amigos aunque con diferencias nunca obran con dolor o mala fe y son para siempre.

Únicamente a mis compañeros: Nohelia, Heriberto, César, Noél, Hülcho, Marco, Iván, Fabre, Martiniano, España y al "Patás".

Gracias por hacer más amena la carrera, que en una atmósfera donde se olvidan los principios básicos de sociabilidad y cooperación mutua dista mucho de serlo.

Gracias a Fco. Javier Rodríguez por el apoyo y confianza recibidos, reconociéndole en todo momento su convicción de sentir los colores de nuestra alma mater, sin otro fin que el de cumplir con lo que de ella aprendimos.

Mil gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de haberme educado en una institución donde se respetan las diferentes expresiones del ser humano, para que en su conjunto se cumpla la esencia de su existencia, el poder formar profesionales útiles a la sociedad.

Contrario a lo que mucha gente piensa, el estudiar, el obtener un título, el ser un profesional en alguna rama del conocimiento humano, no lo es todo en la vida.

J.F.C.R.V.

I N D I C E

	Página
RESUMEN.....	1.
ABSTRACT.....	11.
CAPITULO 1. INTRODUCCION.....	1.
CAPITULO 2. OBJETIVOS.....	3.
CAPITULO 3. FUNDAMENTOS TEORICOS.....	4.
3.1 Conceptos básicos en la tecnología de recubrimientos.....	4.
3.2 Recubrimientos para protección anti- corrosiva.....	7.
3.2.1 Recubrimientos orgánicos.....	8.
3.2.2 Recubrimientos inorgánicos.....	9.
3.2.3 Recubrimientos metálicos.....	10.
3.3 Clasificación de los recubrimientos.....	11.
3.4 Propiedades principales de un - recubrimiento.....	13.
3.5 Preparación de superficies.....	18.
3.6 Mecanismos de protección de los - recubrimientos anticorrosivos.....	20.
3.6.1 Efecto barrera.....	21.
3.6.2 Efecto de protección catódica.....	21.
3.6.3 Efecto Inhibidor.....	22.
3.6.4 Resistencia iónica.....	22.
3.7 Fallas en los recubrimientos.....	23.
3.8 Delaminación catódica.....	26.
CAPITULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33.
4.1 Sustrato.....	33.
4.2 Recubrimientos.....	33.
4.3 Preparación de superficie.....	33.

4.4 Generalidades y especificaciones	34.
4.5 Aplicación del recubrimiento	37.
4.6 Material utilizado, dimensiones y electrolitos empleados	38.
4.7 Equipo de Impedancia Electroquímica	39.
4.7.1 Analizador de respuesta de frecuencia	39.
4.7.2 "Software" empleado	41.
4.7.3 Equipo de conductividad	41.
4.8 Montaje del sistema en estudio	42.
4.9 Condiciones estudiadas	44.
4.10 Preparación de electrolitos	46.
CAPITULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	47.
5.1 pH	47.
5.2 Potencial a circuito abierto	49.
5.3 Resistencia de la película	51.
CAPITULO 6. ANALISIS DE RESULTADOS	53.
6.1 pH	53.
6.2 Potencial a circuito abierto	59.
6.3 Area aparente de poro	65.
6.4 Relación de Impedancia a altas y medias frecuencias (R_1 y R_2)	72.
CAPITULO 7. CONCLUSIONES	88.
CAPITULO 8. RECOMENDACIONES	90.
ANEXO I	92.
CAPITULO 9. BIBLIOGRAFIA	110.

RESUMEN.

El buen desempeño de un sistema de recubrimiento aplicado a estructuras que se encuentran inmersas en medios agresivos, tales como tuberías enterradas, embarcaciones, contenedores de fluidos, etc., depende de muchos factores, entre las causas adversas se encuentra el deterioro del recubrimiento debido a la delaminación promovida por la protección catódica. Para el seguimiento del deterioro del recubrimiento se recurre a la medición de potenciales a circuito abierto, determinación de pH, así como el uso de los métodos de área de poro aparente y relación de Impedancia a altas y medias frecuencias mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .

En este trabajo se presenta un estudio del comportamiento de dos tipos de recubrimientos orgánicos ante el fenómeno de delaminación catódica, mediante las técnicas mencionadas anteriormente.

A B S T R A C T.

A coating well performance system applied to immersed structures in an aggressive media, such as soil buried pipes, ship's casques at sea, fluid containers and so forth, this coating system depends on a lot of factors, among the adverse causes of coating deterioration due to delamination promoted by cathodic protection. For the coating deterioration follow-up are taken into account such as the open circuit potentials measurements, pH determination as well as the use of "apparent porous area" and "impedance ratio at high and half frequency" methods through Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique (EIS).

It is presented in this paper an study about of two types of organic coating behaviour in the presence of cathodic delamination phenomena using the techniques mentioned beforehand.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

¿Por qué protegemos a los metales del medio en que se encuentran?, la respuesta puede resultar obvia si se parte de la idea de que los metales sometidos a medios agresivos tienden a degradarse superficialmente, es decir, sufren un proceso de corrosión u oxidación. Por otro lado otros materiales no metálicos también son susceptibles a fenómenos semejantes a la corrosión, materiales como, plásticos, cerámica, madera y los propios recubrimientos para evitar la corrosión misma. Es por ello que el estudio y evaluación de los recubrimientos anticorrosivos aplicados a sustratos metálicos sometidos a diversas condiciones, cobra una importancia trascendental en la selección de los mismos para su óptimo desempeño.

En el presente trabajo se llevó a cabo una evaluación de dos tipos de recubrimientos orgánicos comerciales (alquidálico marca Marlux y epóxico marca Carboline), aplicados sobre tres placas de acero al carbón 1010, dos con recubrimiento alquidálico (una dañada y otra intacta) y otra con recubrimiento epóxico (dañada), sometidas cada una de ellas a tres distintos medios agresivos consistentes en electrolitos al 3% de Cl^- a partir de sales de NaCl , KCl y MgCl_2 ; se implementó un sistema de protección catódica con ánodos de magnesio interconectados entre sí y cerrando el circuito con el metal o sustrato, para evitar productos de corrosión.

Mediante la estimación de la impedancia de estos sistemas se utilizaron dos métodos de análisis; área aparente de poro y relación de Impedancia a altas y medias frecuencias (R_1 y R_2); mostrando ser ambos de gran utilidad para el análisis del sistema con recubrimiento epóxico, mientras que para los dos sistemas con recubrimiento alquidálico sólo resultó útil el método de R_1 y R_2 . La mayor ventaja de utilizar la técnica de Impedancia electroquímica, es el corto tiempo de análisis, lo que puede llevar a predecir la vida útil del sistema sustrato-recubrimiento antes de que aparezcan daños considerables.

Bajo las condiciones antes citadas se determinó que el recubrimiento epóxico tiene una alta resistencia a ser delaminado catódicamente, mientras que el recubrimiento alquidálico en sus dos condiciones analizadas presentó una pésima resistencia al mismo fenómeno.

Adicionalmente para reforzar el análisis de los resultados se registraron parámetros tales como pH y potencial a circuito abierto, observándose que el potencial del sistema favorece la reacción de reducción del oxígeno produciendo iones hidroxilo, lo cual parece ser el parámetro principal que influye en la delaminación, ya que éste fenómeno se presentó en todos los sistemas analizados a valores básicos de pH.

Por otra parte, los cationes alcalinos Na^+ y K^+ tuvieron mayor influencia sobre la delaminación en comparación con el catión alcalino-térreo Mg^{++} para todos los sistemas en estudio. Los resultados obtenidos permitieron proponer algunos aspectos a realizar en futuros estudios del fenómeno de delaminación catódica en recubrimientos de tipo orgánico, los cuales se presentan en el capítulo 8 de este trabajo.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

1) Tener un estudio experimental de la degradación de recubrimientos de tipo orgánico, causada por delaminación catódica, basado en el uso de la técnica de Impedancia Electroquímica, que sustente trabajos posteriores relacionados con el tema.

2) Emplear métodos de análisis que cuantifiquen de manera útil y objetiva la calidad de los recubrimientos utilizados expuestos a un sistema de protección catódica.

3) Proponer con base a los resultados las líneas de estudio a seguir en el futuro, que lleven a la mejor comprensión del fenómeno observado.

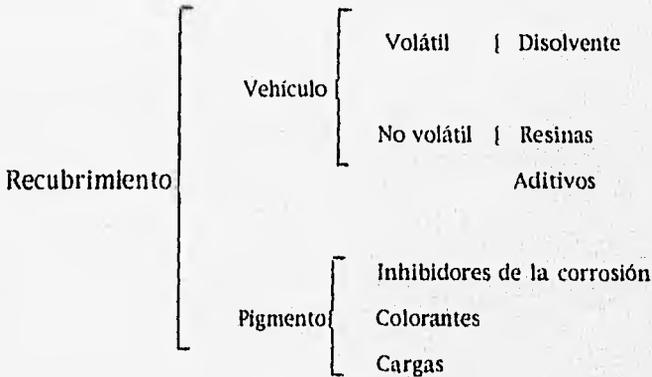
CAPITULO 3

FUNDAMENTOS TEORICOS.

3.1 Conceptos básicos en la tecnología de recubrimientos.

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

Podemos decir que una pintura o recubrimiento está formado por(1):



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

El vehículo es el que permite la formación del producto filmógeno, es decir, la formación de una delgada capa fresca y continua de pintura sobre la superficie del sustrato metálico.

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

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

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

Disolvente: Los disolventes son líquidos de fase alifática o aromática cuya función principal es la de disolver las resinas y aditivos. Estos compuestos presentan un medio adecuado para la dispersión del pigmento, se eliminan del recubrimiento durante del proceso de curado. Parte de las propiedades del recubrimiento tales como viscosidad, porosidad, dependen de la naturaleza del disolvente. La velocidad de evaporación tiene gran influencia en la continuidad de la película del recubrimiento; disolventes muy volátiles retardan excesivamente el proceso de curado.

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

- a) Resistencia a la corrosión.
- b) Resistencia mecánica.
- c) Poder protector.
- d) Protección a la resina de la acción degradante de los rayos UV - del sol.

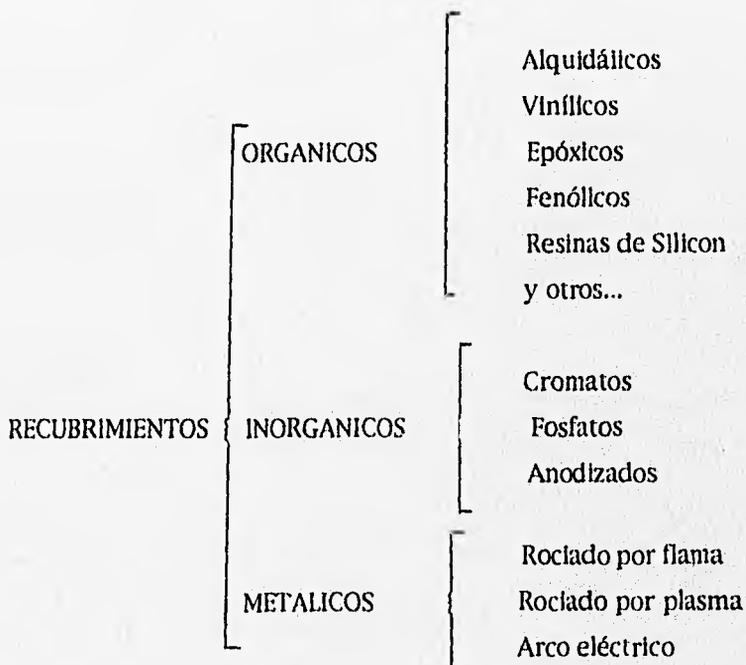
Entre los tipos de pigmentos se encuentran los inhibidores los cuales protegen al sustrato metálico de la acción corrosiva del medio, aunque también se emplean para impartir color a la pintura.

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

Frecuentemente la cantidad de pigmento inhibidor para la protección anticorrosiva y para la protección de la resina de los rayos UV del sol es inferior a la que se requiere en la formulación, por lo que es común cubrir el excedente con cargas o inertes que resultan más económicas.

3.2 Recubrimientos para protección anticorrosiva(1,2).

Los recubrimientos se pueden agrupar de la siguiente manera(1):



3.2.1 Recubrimientos orgánicos.

Son aquellos que en general pueden aplicarse en forma líquida (al igual que los recubrimientos Inorgánicos) sobre una superficie y después secarse para dar como resultado una capa sólida continua. El secado involucra reacciones químicas, frecuentemente polimerizaciones o simplemente una evaporación del disolvente. Los más comunes son - pinturas, lacas, esmaltes y barnices.

A continuación se mencionan los dos tipos de recubrimientos orgánicos de interés para el presente trabajo:

Recubrimientos Alquidálicos: Es un recubrimiento económico, con buena retención de brillo y resistencia a medios ambientes secos o húmedos sin salinidad o gases corrosivos; presenta buena adherencia, poder de humectación y tolera cierto grado de impurezas en la superficie por lo que con frecuencia es suficiente con una limpieza manual. Seca por evaporación de disolventes e interacción con el aire. Presenta baja resistencia a disolventes fuertes como aromáticos, éter, cetonas y compuestos clorados, aún cuando presenten resistencia a los hidrocarburos o disolventes alifáticos, como gasolinas, gas NAFTA, etc. No es recomendable para una inmersión continua; su resistencia química es regular y especialmente mala en condiciones alcalinas ante las cuales se destruye. No se recomienda la aplicación de un alquidálico sobre concreto, galvanizado o inorgánico de Zinc. No se recomienda para exposiciones superiores a 60°C.

Recubrimientos Epóxicos: En términos generales el nivel de adherencia, dureza, flexibilidad y resistencia a los medios corrosivos de los recubrimientos epóxicos es de lo mejor que se encuentra actualmente. Puede aplicarse sobre superficies de concreto, metálicas, galvanizadas o Inorgánico de Zinc; presenta una excepcional resistencia a medios alcalinos y buena resistencia a los medios ácidos, soporta salpicaduras, escurrimientos e inmersiones continuas de la mayoría de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, etc., presenta un alto grado de impermeabilidad permaneciendo inalterable ante la exposición e inmersión en agua dulce, salada y vapor de agua. Estas características no las adquiere por sí solo, requiere de un agente de polimerización o entrecruzamiento denominado catalizador, el cual usualmente está constituido por una solución de resinas amínicas o poliimídicas. Su principal limitación es la formación de un caleo superficial sin menoscabo a sus propiedades de película, así como su alto costo relativo, a largo plazo tiende a fragilizarse. A corto plazo alcanza a desarrollarse una superficie lisa y muy continua, la cual puede presentar problemas de adherencia durante el repintado o mantenimiento, requiriendo un mordentado.

3.2.2 Recubrimientos inorgánicos.

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

Los recubrimientos químicos pueden ser formados sobre superficies de hierro, acero, aluminio, magnesio, cadmio, zinc y otros metales y aleaciones. Las propiedades dependerán de los pretratamientos, - variaciones en la composición de la solución y técnicas de aplicación las cuales pueden modificar los procedimientos.

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

3.2.3 Recubrimientos metálicos.

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

- a) Ambientes corrosivos.
- b) Abrasión, erosión o rozamiento.
- c) Proveer lubricación.

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

- Electrodeposición.
- Deposición no electrolítica.
- Inmersión caliente en metales fundidos.
- Termociclado o metalización.

- Descomposición térmica de vapores o líquidos.
- Metallización en vacío.
- Difusión.
- Bombardeo iónico.
- Vaporización iónica.

3.3 Clasificación de los recubrimientos (2).

Los recubrimientos pueden clasificarse de varias maneras, siendo la más usual la basada en su tipo de secado, por la resina con la cual están formuladas y por el uso a que están destinadas.

Por el tipo de secado:

- a) Esmaltes.- Evaporación más auto oxidación.
- b) Lacas.- Evaporación de disolventes.
- c) Catalizadas.- Evaporación más reacción química.
- d) Horneo.- Evaporación más polimerización por calor.

O bien de la siguiente manera:

- a) Formadores de película de sólidos termoplásticos.- La resina es fundida para su aplicación y solidifica después de la misma.
- b) Formadores de película tipo laca.- Por evaporización de disolventes.
- c) Formadores de película por oxidación.- El oxígeno del aire entra a la-

película y promueve un gel sólido por entrecruzamiento.

d) Formadores de película catalizada a temperatura ambiente.- Agentes químicos unidos en el recubrimiento, después de la aplicación causan entrecruzamiento dentro del polímero a temperatura ambiente.

e) Formadores de película, que curan por calor.- El calor es el causante de entrecruzamiento del formador de película.

f) Formadores de película tipo emulsión.- Evaporación del disolvente.

Por el tipo de resina.

a) Alquidálicas.

b) Acrílicas.

c) Amínicas.

d) Asfálticas.

e) Celulósicas.

f) Epóxicas.

g) Elastoméricas.

h) Fenólicas.

i) Hidrocarbonadas.

j) Maleicas.

k) Poliester.

l) Siliconadas.

m) Terpénicas.

n) Uretánicas.

o) Vinílicas, etc.

Por el uso que tienen.

- a) Domésticas.
- b) Industriales.
- c) Mantenimiento.
- d) Automotivas.
- e) Marinas.
- f) Arquitectónicas.
- g) Tintas.

3.4 Propiedades principales de un recubrimiento

Se considera que de acuerdo al fin que se destinan pudiera hablarse de tres propiedades fundamentales: Poder cubriente, adherencia al sustrato que van a proteger y resistencia al medio a que van a estar expuestos.

Poder cubriente.

Se entiende por poder cubriente a el área que se cubre a un espesor de película determinado por los sólidos que hay por unidad de volumen. Recuerdese que los volátiles o disolventes no cubren, ya que ésta es la porción que se evapora.

Adherencia.

Es la propiedad de un recubrimiento de mantenerse pegado o adherido a una superficie determinada y la podemos clasificar como:

- a) Adherencia mecánica: Esta depende exclusivamente de la rugosidad de la superficie (perfil de anclaje) y corresponderá a una mayor rugosidad una mejor adherencia. Los recubrimientos que dependen únicamente de éste tipo de adherencia requieren perfiles de anclaje más profundos para lograrla, se recomienda un perfil de anclaje de 1 a 2 milésimas de pulgada (mils).
- b) Adherencia polar: Esta depende de la atracción de la resina por el sustrato. Cada partícula de resina actúa como un débil magneto con sus polos positivo y negativo, siendo la fuerza de atracción entre el ligante resinoso y los elementos de la superficie metálica u otra que determine el grado de adherencia polar. Algunas veces se adicionan compuestos que cambian la polaridad de las resinas para así mejorar la adherencia-polar.

c) Adherencia química: Se debe a una reacción entre los elementos del recubrimiento y el sustrato metálico.

Resistencia al medio.

Los medios a los cuales se someten los recubrimientos se pueden clasificar como sigue (ver normas CFE-D8500-01 y 2.411.01 de PEMEX) :

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| a) Medio marino. | e) Medio rural. |
| b) Medio industrial. | f) Medio urbano. |
| c) Medio industrial-marino. | g) Medio desértico. |
| d) Medio tropical. | |

Así como por estar en contacto directo con:

- | | |
|--------------------|---------------------------|
| a) Agua destilada. | f) Alcoholes. |
| b) Agua de mar. | g) Disolventes. |
| c) Agua potable. | h) Grasas y aceites. |
| d) Acidos. | i) Polvos abrasivos, etc. |
| e) Alcallis. | |

Las propiedades y características que deben de considerarse en un vehículo son:

- a) Tipo de no-volátiles y %.
- b) Tipo de volátiles y %.
- c) Viscosidad.
- d) Humectabilidad hacia los pigmentos.
- e) Retención del color.
- f) Velocidad del secado.
- g) Durabilidad.
- h) Resistencia a la luz, calor, etc.

Las características de un pigmento son:

- a) Color.
- b) Poder cubriente.
- c) Tamaño de partícula y forma.
- d) Facilidad de humectación.
- e) Absorción de aceite.
- f) Inhibición a la corrosión.
- g) resistencia a la luz, calor, etc.
- h) Croma (pureza de color).

Características que se deben de considerar en la formulación:

- a) Tipos de pigmentos.
- b) Tipo de vehículos.
- c) Relación pigmento-vehículo.
- d) Disolventes (tipo y cantidad).
- e) Secantes.
- f) Catalizadores.
- g) Otros aditivos.

Manufactura:

- a) Mezcla.
- b) Molienda.
- c) Reducción.
- d) Entintado.
- e) Prueba.
- f) Colado y llenado.

Propiedades del recubrimiento (húmedo):

- a) Color.
- b) Opacidad (poder cubriente).
- c) Velocidad de aplicación.
- d) Velocidad de secado.
- e) Viscosidad.
- f) Fineza de molienda.
- g) Estabilidad.

Métodos de aplicación:

- a) Brocha o rodillo.
- b) Inmersión.
- c) "Flow coat".
- d) Espreado (convencional, airless, electrostático).
- e) Rodillos extendedores.

Condiciones de secado:

- a) Secado al aire (Evaporación, oxidación, catalizador).
- b) Horneado.

Propiedades del recubrimiento seco:

Apariencia

- a) Color.
- b) Opacidad.
- c) Brillo.
- d) Tono.
- e) Tersura.

Desempeño

- a) Dureza.
- b) Flexibilidad.
- c) Resistencia al impacto, abrasión.
- d) Adhesión.
- e) Inhibición a la corrosión.
- f) Durabilidad.
- g) Resistencia a la luz, calor, agua, etc.
- h) Resistencia a agentes químicos.

3.5 Preparación de superficies⁽²⁾.

La preparación de superficie es quizá el factor más importante para el buen desempeño del recubrimiento, la cual depende de varios factores como pueden ser:

- a) La calidad de la preparación de la superficie.
- b) La compactabilidad de los materiales usados en la elaboración del o los recubrimientos.
- c) El espesor de la película seca del recubrimiento.

Por su importancia se analiza el primer punto. Desde la etapa de fabricación, las superficies metálicas adquieren sustancias contaminantes, las cuales debilitan la adherencia de los recubrimientos y reducen su vida útil, por lo que es necesario removerlos antes de aplicar los recubrimientos. Las sustancias contaminantes son principalmente óxidos, aceites, grasas, polvos, etc. La remoción de estos contaminantes se puede llevar a cabo por medio de métodos físicos (mecánicos) o químicos; los métodos físicos o mecánicos consisten en la remoción de los contaminantes mediante el cepilleo manual, por chorro de agua, por chorro de arena u otro material o herramientas y los métodos químicos pueden ser desde la limpieza con detergentes hasta la limpieza con disolventes.

Para la preparación de las superficies metálicas, y en especial de aceros, normalmente se siguen algunos lineamientos como son los grados de herrumbre que presenta el metal a limpiar, los grados de preparación que se desean al final de la limpieza, etc. Debe aclararse que existen lineamientos y normas de herrumbre y grado de limpieza en Institutos o sociedades dedicadas al control de la corrosión; las principales son las elaboradas por el Instituto Sueco de Corrosión, las del American Society for Testing and Material (A.S.T.M.) de U.S.A., las del Steel Structures Painting Council (S.S.P.C.) de U.S.A., etc. Aquí en México, se siguen las normas elaboradas por PEMEX y la CFE(2).

Como ya se mencionó la importancia de una buena preparación de superficie es trascendental para la óptima aplicación del recubrimiento, lo que repercutirá directamente en evitar en cierta medida las posibles fallas que se presenten cuando este se encuentre en operación (ver secc. 3.7 de esta tesis).

3.6 Mecanismos de protección de los recubrimientos - anticorrosivos.

Para que se pueda hablar de un proceso de corrosión, es decir, que existan en el sistema "pilas de corrosión" se requieren varios factores, a saber (1):

- 1) Existencia sobre la superficie del metal de zonas que actúen como ánodo y otras como cátodo.
- 2) Presencia de un electrolito en contacto con las zonas anódicas y catódicas.
- 3) Unión eléctrica entre ánodos y cátodos.
- 4) Conducción iónica entre los ánodos y los cátodos.
- 5) Oxígeno u otras especies reducibles.

Los recubrimientos orgánicos e inorgánicos ofrecen protección anticorrosiva gobernada mediante alguno de los mecanismos siguientes (1,3):

3.6.1 Efecto barrera: La situación ideal desde el punto de vista anticorrosivo se produce cuando se conjugan dos factores:

- 1) Cuando el tamaño de la especie penetrante es pequeño con la unidad monómera del polímero.
- 2) Cuando sólo hay interacción débil entre los componentes.

La estructura química de una película de un polímero es el factor predominante en el control de la permeabilidad. Los polímeros altamente polares suelen ser excelentes barreras a los gases, mientras que en los polímeros no polares ocurre lo contrario.

La simetría de las cadenas de polímero conduce a un buen empaquetamiento y cristalinidad, lo cual se refleja en disminución de la permeabilidad a los gases y agua.

3.6.2 Efecto de protección catódica: Algunas pinturas están formuladas con una base de pigmentos metálicos (usualmente Zinc) que actúan de ánodo en beneficio del soporte metálico que actúa de cátodo.

Las pinturas ricas en Zinc protegen el acero subyacente mediante dos mecanismos:

- 1) Protección catódica, cuando las partículas de Zinc están unidas y conectadas eléctricamente al acero^(20, 21).
- 2) Efecto barrera conferido por los productos de corrosión⁽²²⁾.

3.6.3 Efecto inhibidor: La función de un inhibidor es reducir la corrosión a una velocidad mínima cuando se encuentra en la intercara metal/pintura.

Las condiciones que debe reunir un inhibidor para su utilización en un recubrimiento son las siguientes:

1) Debe ser efectivo en un intervalo de pH comprendido entre 4 y 10 e idealmente entre 2 y 12.

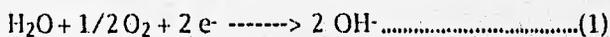
2) Debe de reaccionar con la superficie metálica dando lugar a un producto con menor solubilidad que el inhibidor sin reaccionar.

3) El inhibidor debe de tener solubilidad baja, pero suficiente para que pueda actuar.

4) Debe de formar una película en la intercara sustrato/recubrimiento que no reduzca la adhesión entre recubrimiento y sustrato.

5) Debe ser efectivo como inhibidor, anódico y catódico.

6) Debe de inhibir las dos reacciones catódicas importantes:



3.6.4 Resistencia Iónica: En condiciones ideales, la corriente de la pila de corrosión se reduce a niveles muy bajos por el impedimento que la película de pintura ofrece al movimiento de iones y especies químicas a través de ella.

La resistencia iónica estará afectada por diversos factores, entre los que cabe destacar los siguientes:

- 1) Espesor de película.
- 2) Penetración de agua u otros electrolitos a través del recubrimiento.
- 3) Presencia de electrolitos en o debajo de la película de pintura.

3.7 Fallas en los recubrimientos (1,2).

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

Discontinuidad de la película: Si la corrosión se presenta en forma de puntos de oxidación, se debe a esta falla (poros) debido a mala calidad del material, mala aplicación, uso de solventes inadecuados y falta de fluidez del material.

Falta de adhesión: La película del recubrimiento queda adherida a la superficie metálica por atracción molecular, reacción química o unión mecánica. Al no ocurrir lo anterior, la película se desprende fácilmente.

por lo que se deben usar primarios a base de materiales que tengan buena adherencia. La falta de adhesión se presenta cuando:

- a) El tiempo de secado duro exceda al especificado para cada material.
- b) Incompatibilidad de recubrimientos y disolventes.
- c) Hay humedad y contaminación entre capas.

Ampollamiento: Es causado por entrapamiento de disolventes, gases o líquidos en la película o debajo de la misma, y que ejercen una presión mayor que la adhesión de la película en el área bajo esfuerzo. Se presenta principalmente cuando los recubrimientos se encuentran a ambientes húmedos y a contaminación entre capas o cuando el recubrimiento se seca superficialmente con mayor rapidez a la especificada para cada tipo de material.

Agrletamiento: Es el resultado de esfuerzos mecánicos que actúan sobre la película y su magnitud depende de la flexibilidad y adhesión de los recubrimientos.

Corrugado: Se presenta en recubrimientos que han sido aplicados en capas gruesas, que secan rápidamente por efecto de la temperatura o por un exceso de agentes secantes en la superficie.

Caleo: Es la flotación de polvo sobre la superficie del recubrimiento ocasionado por la degradación de la resina a consecuencia de la acción combinada de la luz solar y del oxígeno; los recubrimientos con un bajo contenido de vehículo se calenan rápidamente por lo que se evita formulando bien el recubrimiento.

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

Corrosión instantánea: Se reconoce que se trata de éste tipo de corrosión gracias a la aparición de una mancha de color café, la cual aparece en metales limpiados mecánicamente poco después de aplicar un primario que en su formulación contiene agua. El resultado es la formación de productos ferrosos de corrosión que presenta el recubrimiento y que posteriormente son oxidados a la forma férrica dentro o sobre la superficie del recubrimiento.

Otros tipos de defectos en los recubrimientos que se señalan son:

- 1) Sangrado: Efecto del acabado viejo.
- 2) Decoloración: Por efecto de la luz ultravioleta.
- 3) Cráteres: Por contaminación.
- 4) Escurrimiento: Por aplicación muy gruesa o muy diluida.
- 5) Delaminación catódica, etc.

3.8 Delaminación catódica.

Muchos productos de acero con recubrimientos orgánicos, están sujetos a raspones o abolladuras con la exposición consecuente del acero al medio ambiente. Si los materiales protegidos con recubrimientos orgánicos se encuentran sumergidos continuamente en un electrolito como por ejemplo en, barcos, redes de tubería enterrada, interior de recipientes que contienen una solución acuosa, etc., es posible proteger las áreas expuestas con la aplicación de un potencial catódico.

Una de las consecuencias indeseables de la protección catódica es aquella en la que el recubrimiento próximo al defecto se puede separar del metal. Esta pérdida de la adhesión se conoce como *delaminación catódica*. Este tipo de delaminación puede también ocurrir en la ausencia de un potencial aplicado. La separación de las semirreacciones anódica y catódica del proceso de corrosión debajo del revestimiento, proporcionan regiones las cuales proveen la misma fuerza de motriz (diferencia de potencial), como cuando el potencial catódico es aplicado externamente.

Generalmente se cree que la fuerza motriz que provoca la delaminación catódica en los procesos de corrosión en presencia de aire es la reacción catódica:



Cuando se usa un potencial aplicado, la reacción importante puede ser:



sólo si la fuerza motriz es lo suficientemente alta para poderla llevar a cabo.

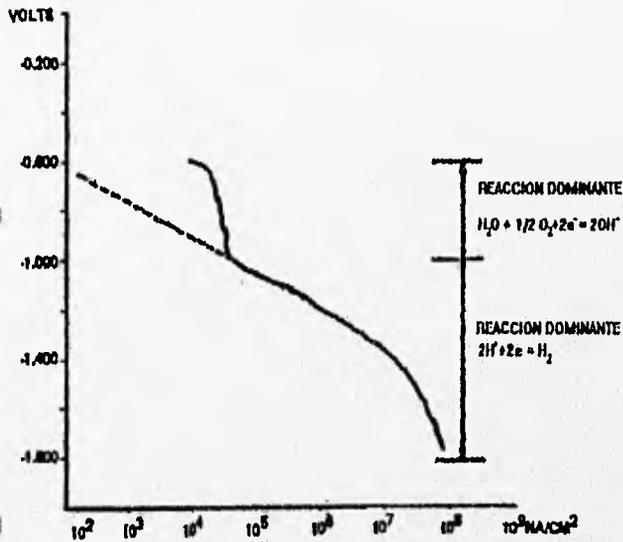


Fig.1 Curva de polarización catódica para acero en una solución de 0.5M NaCl, pH 6.5, expuesta al aire(7).

Las regiones de dominio de las dos reacciones catódicas son claramente visibles en la figura1 y la curva de polarización catódica para la evolución de hidrógeno en ausencia de oxígeno se muestra por la línea punteada.

Por esta figura es obvio que a un potencial de -0.8 V (vs. ESC), la reacción dominante es la reacción de reducción del oxígeno. La polarización a -0.8 V del acero cubierto de polímero que contiene un defecto en la ausencia de oxígeno conduce a una delaminación no significativa del defecto; mientras que en la presencia de aire hay una delaminación significativa.

Los estudios indican que el pH por debajo del recubrimiento orgánico en donde ocurre la reacción catódica es altamente alcalina. Ritter y Kruger⁽¹⁵⁾ reportaron que el pH en el límite de delaminación es tan grande como 14, tal como se ha medido por electrodos sensitivos al pH insertados a través del sustrato metálico por el lado opuesto. Otros estudios, los cuales integran el pH sobre un volumen muy grande de líquido debajo del revestimiento proporcionan valores de pH de 10 a 12.

La reacción catódica que ocurre en el frente de delaminación genera iones hidroxilo, los cuales parecen ser la mayor influencia destructiva en la unión orgánica sustrato/revestimiento. El valor de pH en el frente de delaminación esta influenciado por los siguientes factores:

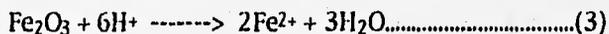
- 1) La velocidad a la cual ocurre la reacción.
- 2) La forma del frente de delaminación.
- 3) La velocidad de difusión de los iones hidroxilo más allá del frente de delaminación y,
- 4) Las reacciones de amortiguación que pudiera comprender el óxido interfacial y el polímero.

Toda la evidencia disponible en el momento actual indica que el proceso de delaminación catódica ocurre debido al alto pH generado por la reacción catódica.

La evidencia experimental sugiere que el ambiente altamente alcalino pudiera atacar al óxido en la intercara o pudiera atacar al polímero(7).

El ataque del óxido fue observado por Ritter y Kruger(15) utilizando técnicas ellpsométricas en el caso de recubrimientos de polibutadieno en el acero, y por técnicas de análisis de superficie realizadas por Dickie y colaboradores(18), estos estudios dieron clara evidencia de que las especies carboxiladas están presentes en la intercara como resultado del ataque del ión hidroxilo del polímero. Koeler(19) propone que el proceso de desunión es consecuencia del desplazamiento del recubrimiento por una capa acuosa de alto pH entre el recubrimiento y el sustrato.

González y colaboradores(17) consideran que en la falla por delaminación catódica interviene una delgada capa de óxido férrico existente en la intercara sustrato/recubrimiento, la cual es disuelta por el ingreso de iones hidrógeno provenientes del medio corrosivo según:



Los iones ferrosos generados rompen la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato metálico, dando lugar a que se lleve con facilidad la reacción catódica de reducción de oxígeno.

Según Leidheiser(7) la disolución del óxido rompe la ligadura con el sustrato, el alto pH conduce al ataque localizado del polímero en la Intercara. La presencia de especies orgánicas oxidadas en la superficie del metal después de que la delaminación ha ocurrido, posiblemente sea el resultado de una adsorción a "posteriori" de especies oxidadas o de islotes de materia orgánica dejadas sobre la superficie.

En estudios de recubrimientos epóxicos en polvo realizados por Leidheiser(6) llega a diversas conclusiones las cuales hace extensivas para recubrimientos de mayor grosor, resumiéndose lo siguiente:

- 1) La delaminación catódica no ocurre en ausencia de oxígeno ni en soluciones ácidas fuertes.
- 2) El pH de la solución bajo delaminación del recubrimiento es alcalino y en algunos casos muy cercano a 14(15).
- 3) La delaminación catódica ocurre a una velocidad muy significativa en soluciones de metales alcalinos, Li, Na, K, Rb y Cs. La velocidad de delaminación es muy baja en soluciones de metales alcalinoterreos, Mg, Ca y Ba.
- 4) La delaminación catódica se incrementa en soluciones de metales alcalinos en orden de $Li < Na < K < Cs$. Este orden relativo es observado con todos los sistemas de recubrimientos estudiados.
- 5) La velocidad de delaminación es independiente del ánion en solución.
- 6) El área delaminada a potencial constante es linealmente proporcional al tiempo.
- 7) La velocidad de delaminación se incrementa cuando se eleva el potencial catódico aplicado.

8) La velocidad de delaminación decrece cuando se incrementa el grosor de la película.

9) La velocidad de delaminación es una función de la composición del recubrimiento, teniendo como resultado la relación entre la estructura del polímero y el intervalo de delaminación.

10) La energía de activación por el proceso de delaminación en el caso de recubrimientos polibutadiénicos en acero es aproximadamente 10 Kcal.

11) En los casos de los recubrimientos más gruesos de aproximadamente 40 μm . existe un tiempo de atraso justo antes del comienzo del proceso de delaminación. Este tiempo de atraso se incrementa cuando aumenta el grosor del recubrimiento.

Estudios cuantitativos en diversos sistemas demuestran que el transporte de cationes hacia el recubrimiento es un factor muy importante que debe de tomarse en cuenta. Esta conclusión es consistente para todas las observaciones experimentales previamente enumeradas(6).

Si la conclusión es correcta , ésta sugiere que el significado de la delaminación catódica es válido para evaluar las propiedades protectoras de la corrosión de un recubrimiento, tomando en cuenta el transporte de carga durante la exposición del metal recubierto en presencia de un electrolito para evaluar la corrosión del sustrato de un acero.

La especie con mayor carga en el recubrimiento es el catión y los efectos causados por el metal alcalino parecen ser los más dañinos para el recubrimiento polimérico.

Si el proceso de delaminación es una consecuencia de los iones hidroxilos generados por la reacción catódica de reducción de oxígeno (ec.1), entonces la delaminación puede ser prevenida por cualquiera de los siguientes puntos:

- 1) Previendo que el reactante agua alcance el sitio de reacción.
- 2) Previendo que el reactante oxígeno alcance el sitio de reacción.
- 3) Previendo que los contraiones (aniones) alcancen el sitio de reacción.
- 4) Reduciendo la actividad catalítica de la superficie por la reacción catódica.

La reacción catódica genera aniones y los contraiones (anión) deben de estar disponibles para balancear la carga localmente. Los iones hidrógeno no realizan ésta función ya que el pH se eleva dramáticamente. El mejor medio de transporte para los aniones posiblemente sea a través de la capa líquida que se forma en la interfase recubrimiento / sustrato o a través del recubrimiento.

La reacción catódica es una reacción catalizada y el carácter químico de la región interfacial determina si la reacción ocurrirá.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Sustrato.

Se utilizaron para este trabajo tres láminas de acero al carbón 1010 (0.1% de carbón).

4.2 Recubrimiento.

En el presente trabajo se utilizan dos tipos de recubrimientos un epóxico y un alquidálico, ambos con propiedades y características muy diferentes entre sí con el objeto de tener un estudio del fenómeno de delaminación en condiciones extremas en el recubrimiento.

4.3 Preparación de superficie.

El recubrimiento epóxico (Carboline curado con aminas) se aplicó después de la preparación de superficie recomendada por el fabricante (Carboline S.A. de C.V.), la cual consistió en:

a) Eliminación de residuos de aceite y grasa de la superficie a recubrir de acuerdo con SSPC-SP-1.

b) Uso de chorro abrasivo cercano a metal blanco de acuerdo con SSPC-SP-10 o NACE 2, con un perfil de anclaje de 1.5 a 3 mils.

Por otro lado el recubrimiento alquídico se aplicó después de los siguientes pasos:

a) 1er. desengrasado.

b) Uso de chorro abrasivo con arena hasta metal blanco.

c) 2do. desengrasado.

4.4 Generalidades y especificaciones.

Epóxico.

El recubrimiento se aplica en tres capas, una primaria y dos de acabado y su mayor uso es en tanques de almacenamiento y servicio de agua potable.

Resistencia Química.

Exposición	Inmersión	Derrames y Salpicaduras
Acidos	N/R	Buena-Regular
Alcalis	Excelente	Excelente
Sales	Excelente	Excelente
Disolventes	N/R	Pobre-Regular
Agua	Excelente	Excelente

Especificaciones.

% de sólidos por volumen	63% +/- 2
Espesor recomendado por capa	5 mils 0 125 μ m.
Rendimiento teórico a 5 mils	4.9 m ² /l
Estabilidad en el almacenaje	12 meses
Color	Varios, aprobados por FDA
Brillo	Semibrillante

N/R: No se recomienda

Alquidálico.

La marca del recubrimiento alquidálico utilizado es Esmalte Alquidal Marlux^{MR}.

Resistencia Química.

Exposición	Inmersión	Derrames y Salpicaduras
Acidos	N/R	Pobre
Alcals	N/R	Pobre
Sales	N/R	Regular
Disolventes	N/R	Pobre-Regular
Agua	N/R	Regular

Especificaciones.

Condición	Especificación
Código	107
Acabado	Brillante
Color	Gris claro
Disolventes	Aromáticos y alifáticos
% Sólidos en volumen	40%
Espesor recomendado	1.5 a 2.5 mils
Viscosidad de empaque	CF #4 @ 25°C 100-130
Reductor recomendado	Gas NAFTA

4.5 Aplicación del recubrimiento.

Acto seguido a la preparación de la superficie se procede a aplicar el sistema de pintura.

Epóxico.

Condiciones de aplicación	Normal	Mínimo	Máximo
Temperatura ambiente (°C)	18-29	10	43
HR %	30-60	10	85
Temperatura superficie (°C)	18-29	10	43
Temperatura recubrimiento (°C)	18-29	10	32

La aplicación se realizó por aspersión convencional, el tiempo de secado fue de diez días, no obstante este tiempo de secado puede variar con la temperatura.

Alquidálico.

Condiciones de aplicación	Normal
Temperatura ambiente (°C)	15 a 30
Temperatura de superficie (°C)	15 a 30
Temperatura de recubrimiento	15 a 30

La aplicación se realizó por aspersión convencional, el tiempo de secado fue de 8 días, no obstante este tiempo de secado puede variar con la temperatura.

4.6 Material utilizado, dimensiones y electrolitos empleados.

A cada una de las láminas (3) de metal recubiertas (de 15 cm. de largo por 10 cm. de ancho), se les unió un tubo de metacrilato - utilizando silicon, con la finalidad de:

- a) Delimitar un área de exposición.
- b) Contener al electrólito como medio agresivo.

El diámetro de los tubos es de 4.1 cm que por consiguiente - proveen de un área de exposición de aproximadamente 13.202 cm².

Los electrolitos empleados fueron soluciones de NaCl, KCl y MgCl₂ al 3% en peso de cloruros con la finalidad de mantener fija la composición del anión (Cl⁻) y así poder estudiar el comportamiento de los cationes (Na⁺, K⁺, Mg²⁺) en el fenómeno de delaminación catódica.

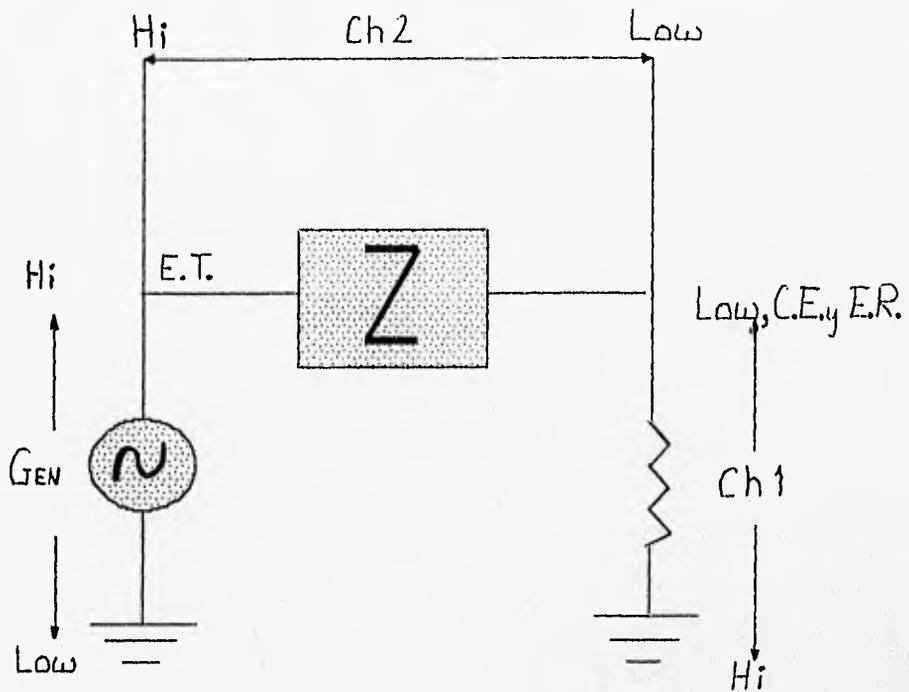
4.7 Equipo de medición de Impedancia Electroquímica.

4.7.1 Analizador de respuesta en frecuencia.

Las corridas experimentales fueron realizadas con la ayuda de un analizador de respuesta en frecuencia de la marca CAPCIS Voltech modelo CV 2001, programado con las siguientes condiciones:

- 1) Intervalo de frecuencias desde 10 kHz como máximo y 100 mHz como mínimo.
- 2) La amplitud de la señal empleada fue de 0.08 (VRMS).
- 3) Barrido logarítmico.
- 4) Puntos analizados 30.
- 5) Resistencia de referencia en todos los sistemas estudiados 1000 Ω .

Los resultados obtenidos se registran en una computadora con "software" especializado, mediante una interfase que comunica al analizador con la computadora. En la figura 2 se muestra el esquema de conexiones utilizado.



C.E.: Contra electrodo.

E.R.: Electrodo de referencia.

E.T.: Electrodo de trabajo.

Ch1: Canal 1 (mide la corriente debida a la perturbación)

Ch2: Canal 2 (determina la diferencia de potencial)

Gen. Ch3: Generador (genera la señal)

Fig. 2 Conexiones del aparato de Impedancia Electroquímica.

4.7.2 "Software" empleado.

El "software" empleado es el denominado SHEILA (Short Electrochemical Impedance Logging and Analysis, CAPCIS/UMIST), el cual registro los datos de impedancia en un computador portátil; posteriormente, para obtener una mejor calidad en la visualización de los diagramas obtenidos (Nyquist y Bode), se exportaron a un programa de hoja de cálculo denominado EXCEL (ver anexo I de esta tesis).

4.7.3 Equipo de medición de conductividad.

Para medir la conductividad de cada uno de los electrolitos empleados se utilizó un conductímetro/Resistímetro tipo CDRV62, marca TACUSSEL.ELECTRONIQUE.

4.8 Montaje del sistema en estudio.

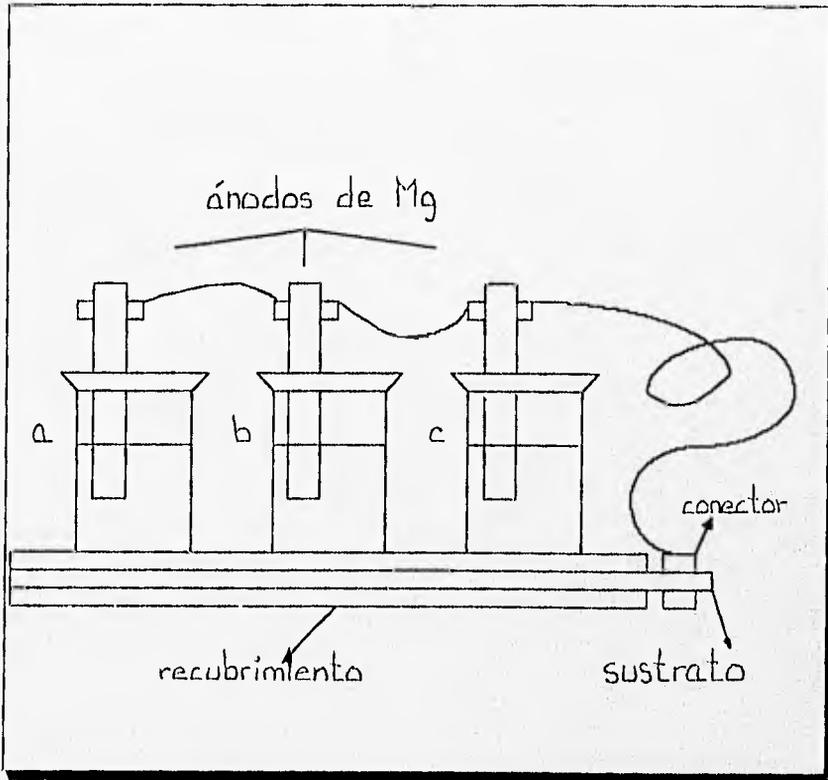
Se montaron tres sistemas con el siguiente procedimiento:

a) En cada placa se colocaron tres tubos de metacrilato, agregándose a cada uno de ellos respectivamente una disolución de cloruros diferente.

b) Se dañó la placa con recubrimiento epóxico con una incisión de aproximadamente 1 cm. de largo utilizando una navaja, también se dañó una de las placas con recubrimiento alquidálico utilizando para esto la punta de un alfiler, cuidando siempre en ambos casos que el sustrato quedara expuesto al medio agresivo. La placa con recubrimiento alquidálico restante quedó intacta.

c) Para cada placa como se muestra en la figura 3, se colocaron ánodos de Magnesio en cada celda conectándolos en serie por medio de calmanes y alambres de cobre y cerrando el circuito con el electrodo de trabajo por medio de una incisión en una de las esquinas de la placa, procurando que el sustrato quede limpio de recubrimiento en esta esquina para asegurar un buen contacto eléctrico.

Fig. 3 Montaje del equipo:



- a) Electrolito de NaCl al 3% de Cl⁻.
- b) Electrolito de KCl al 3% de Cl⁻.
- c) Electrolito de MgCl₂ al 3% de Cl⁻.

Placa 1: Recubrimiento alquidálico dañado.
Placa 2: Recubrimiento alquidálico No dañado.
Placa 3: Recubrimiento epóxico dañado.

4.9 Condiciones estudiadas.

Se estudiaron tres sistemas: (1) placa con recubrimiento epóxico dañada, (2) placa con recubrimiento alquidálico No dañada, (3) placa con recubrimiento alquidálico dañada.

Epóxico (carboline 191)

Sistema	Epóxico curado con aminas.
Color primario	Rojizo .
Color acabado	Azul .
Método de aplicación	Sugerido .
Preparación de superficie	Sugerido .
% sólidos por volumen	63 +/- 2 .
Número de capas	Un primario, dos de acabado .
Tiempo de curado	10 días a 24 °C .
Espesor	355µm +/-25.8 ó 14 mils +/-1.02. .
Resistencia de referencia	1000 Ω .
Electrodo de trabajo	Placa acero al carbón 1010. .
Electrodo de Referencia	ESC .
Contraelectrodo	Acero inoxidable .

Alquidálco.

Sistema	Alquidálco	.
Color acabado	Grls claro	.
Método de aplicación	Sugerido	.
Preparación de superficie	Sugerido	.
% sólidos por volumen	40%	.
Número de capas	Un primario y un acabado	.
Espesor placa intacta	1.65mils +/- 0.1258	.
Espesor placa dañada	1.11mils +/- 0.1950	.
Resistencia de referencia	1000 Ω	.
Electrodo de trabajo	Placa acero al carbón 1010.	.
Electrodo de Referencia	ESC	.
Contraelectrodo	Acero Inoxidable	.

* El contraelectrodo de acero inoxidable está diseñado de tal forma que asegura una distribución uniforme de las líneas de corriente en el sistema, ya que abarca toda el área transversal del interior del tubo de metacrilato que contiene al electrolito.

4.10 Preparación de electrolitos.

Se prepararon tres electrolitos (250 ml de cada uno) al 3% en peso de cloruros a partir de NaCl (PM= 58.45 g/mol), KCl (PM= 74.45 g/mol), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PM= 203.2 g/mol) respectivamente.

La masa de Cl^- que representa el 3% en peso en 250 ml es:

$$250 \text{ ml H}_2\text{O} \times (1 \text{ g/ml}) \times (3\% \text{wt Cl}^- / 100\% \text{wt H}_2\text{O}) = 7.5 \text{ g Cl}^-$$

Esta masa la obtenemos de las sales ya mencionadas de la manera siguiente:

$$7.5 \text{ g Cl}^- \times (1 \text{ mol Cl}^- / 35.45 \text{ g Cl}^-) \times (1 \text{ mol NaCl} / 1 \text{ mol Cl}^-) \times (58.45 \text{ g NaCl} / 1 \text{ mol NaCl}) = 12.366 \text{ g NaCl.}$$

$$7.5 \text{ g Cl}^- \times (1 \text{ mol Cl}^- / 35.45 \text{ g Cl}^-) \times (1 \text{ mol KCl} / 1 \text{ mol Cl}^-) \times (74.45 \text{ g KCl} / 1 \text{ mol KCl}) = 15.751 \text{ g KCl.}$$

$$7.5 \text{ g Cl}^- \times (1 \text{ mol Cl}^- / 35.45 \text{ g Cl}^-) \times (1 \text{ mol MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 2 \text{ mol Cl}^-) \times (203.2 \text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 1 \text{ mol MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 21.495 \text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Se pesan las cantidades obtenidas de cada sal y se afora a 250 ml con agua destilada.

CAPITULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Para obtener cada uno de los resultados se procedió de la manera siguiente:

5.1 pH.

Después de agregar los electrolitos respectivos en cada uno de los tubos de metacrilato para los diferentes sistemas en estudio, se procedió a medir el pH para el día cero, posteriormente se midió para cada día hasta cuando la placa se delaminó considerablemente lo cual ocurrió para el sistema con recubrimiento alquidálico en cuatro días; para el caso del sistema con recubrimiento epóxico se reportan los resultados para veintidós días debido a que el recubrimiento presentó una excelente resistencia a ser delaminado durante este periodo de tiempo.

Tabla 5.1.1 Resultados de pH, recubrimiento alquidálico dañado.

DIA	Solución NaCl al 3% de Cl ⁻ (pH)	Solución KCl al 3% de Cl ⁻ (pH)	Solución MgCl ₂ al 3% de Cl ⁻ (pH)
0	5	5	5
1	12	11	6
2	13	14	12
3	13	13	12
4	-	-	12

Tabla 5.1.2 Resultados de pH, recubrimiento alquidático no dañado.

DIA	Solución NaCl al 3% de Cl ⁻ (pH)	Solución KCl 3% de Cl ⁻ (pH)	al Solución MgCl ₂ al 3% de Cl ⁻ (pH)
0	5	5	5
1	5	6	6
2	13	14	12
3	13	12	12
4	14	12	12

Tabla 5.1.3 Resultados de pH, recubrimiento epóxico dañado.

DIA	Solución NaCl al 3% de Cl ⁻ (pH)	Solución KCl al 3% de Cl ⁻ (pH)	Solución MgCl ₂ al 3% de Cl ⁻ (pH)
0	5	5	5
1	12	11	12
2	12	12	12
3	12	12	12
4	12	12	12
5	13	13	13
15	14	12	12
21	14	13	9

5.2 Potencial a circuito abierto:

También se midieron potenciales a circuito abierto para todos los sistemas, dejando un periodo de tiempo de media hora a partir de que se desconecta el circuito de protección catódica para que se establezca dicho potencial.

Tabla 5.2.1 Resultados de potencial, recubrimiento alquidático dañado, datos reportados en Volts vs ESC.

DIA	Solución NaCl al 3% de Cl ⁻	Solución KCl al 3% de Cl ⁻	Solución MgCl ₂ al 3% de Cl ⁻
1	-0.448	-0.492	-0.438
2	-0.986	-0.956	-0.060
3	-	-	-0.600
4	-	-	-0.743

Tabla 5.2.2 Resultados de potencial, recubrimiento Alquidático no dañado, datos reportados en Volts vs ESC.

DIA	Solución NaCl al 3% de Cl ⁻	Solución KCl al 3% de Cl ⁻	Solución MgCl ₂ al 3% de Cl ⁻
1	-	-	-
2	-0.898	-0.997	-0.070
3	-1.009	-0.985	-0.043
4	-0.934	-0.756	-0.024

Tabla 5.2.3 Resultados de potencial, recubrimiento epóxico dañado, datos reportados en Volts vs ESC.

DIA	Solución NaCl al 3% de Cl ⁻	Solución KCl al 3% de Cl ⁻	Solución MgCl ₂ al 3% de Cl ⁻
0	-0.692	-0.708	-0.684
1	-1.078	-1.096	-1.000
2	-0.945	-0.982	-0.890
3	-0.917	-0.982	-0.840
4	-1.092	-1.117	-1.080
5	-1.082	-1.119	-1.073
15	-0.520	-1.108	-1.090
21	-0.340	-1.100	-1.080

5.3 Resistencia de la película.

Para obtener los valores de resistencia, se leyó directamente de los diagramas de Nyquist respectivos, el diámetro aproximado del semicírculo formado sobre el eje real de impedancia, como lo muestra Skerry en la referencia 9, algunos diagramas de Impedancia - característicos de los sistemas bajo estudio se presentan en el anexo I de esta tesis.

Tabla 5.3.1 Resultados de resistencia, recubrimiento alquidático dañado, datos reportados en $\Omega \text{ cm}^2$

DIA	Solución NaCl al 3% de Cl^-	Solución KCl al 3% de Cl^-	Solución MgCl_2 al 3% de Cl^-
1	1.22×10^2	1.26×10^2	1.55×10^2
2	1.32×10^2	1.30×10^2	1.90×10^2
3	1.70×10^2	-	1.55×10^2
4	-	-	2.30×10^2

Tabla 5.3.2 Resultados de resistencia, recubrimiento alquidático no dañado, datos reportados en $\Omega \text{ cm}^2$

DIA	Solución NaCl al 3% de Cl^-	Solución KCl al 3% de Cl^-	Solución MgCl_2 al 3% de Cl^-
1	2.30×10^4	3.35×10^4	-
2	1.32×10^2	1.25×10^2	-
3	1.51×10^2	1.53×10^2	-
4	1.67×10^2	1.54×10^2	4.30×10^5

Tabla 5.3.3 Resultados de resistencia, recubrimiento epóxico dañado, datos reportados en $\Omega \text{ cm}^2$.

DIA	Solución NaCl al 3% de Cl ⁻	Solución KCl al 3% de Cl ⁻	Solución MgCl ₂ al 3% de Cl ⁻
0	1.38×10^2	1.22×10^2	1.35×10^2
1	1.48×10^2	1.29×10^2	2.00×10^2
2	1.11×10^2	1.00×10^2	0.90×10^2
3	1.11×10^2	1.00×10^2	2.05×10^2
4	1.11×10^2	1.37×10^2	6.90×10^2
5	0.91×10^2	1.32×10^2	8.08×10^2
15	1.52×10^2	2.03×10^2	7.90×10^2
21	7.90×10^1	8.30×10^1	3.62×10^2

CAPITULO 6

ANALISIS DE RESULTADOS

Para facilitar el entendimiento del fenómeno de delaminación catódica se analizan por separado cada una de las variables medidas así como también se emplean dos métodos de análisis, R_1 y R_2 y área de - poro aparente.

6.1 pH

Se observa que para la placa con recubrimiento alquidálico dañado figura 4, el pH se eleva considerablemente en un sólo día para los electrólitos con cationes alcalinos como el Na^+ y el K^+ y para el - electrólito con el catión Mg^{++} el pH se eleva de manera importante hasta el segundo día de exposición, pero manteniéndose éste por debajo del pH obtenido en las celdas con cationes alcalinos.

Por otra parte para la placa con recubrimiento alquidálico no dañado figura 5 el pH para las tres condiciones estudiadas se eleva considerablemente hasta el segundo día, donde la celda con el catión Na^+ alcanza el máximo valor de pH, 14, en cuatro días de estudio; mientras que para las celdas con los cationes K^+ y Mg^{++} su máximo valor de pH fue de 12, en el mismo intervalo de tiempo respectivamente.

Con respecto a la placa con recubrimiento epóxico dañado figura 6 para los tres casos estudiados el pH aumentó de manera importante transcurrido el primer día de exposición, la celda con el catión Na^+ se mantiene en un pH de 12 hasta el cuarto día y a partir del día quince alcanza su máximo valor de 14, para mantenerse así hasta los veintidós días de exposición; la tendencia para las celdas que contienen respectivamente a los cationes K^+ y Mg^{++} es similar al caso anterior, solo que, el máximo valor de pH para la celda con K^+ es de 13 a los veintidós días y para la celda con Mg^{++} se mantiene un pH elevado de 12, hasta el día quince, bajando este valor hasta 9 en el día veintidós.

Los resultados anteriores comprueban que la reacción de reducción de oxígeno ec.(1), tiene lugar cuando el sustrato se encuentra expuesto al medio agresivo, como ocurre en las placas con recubrimientos dañados previamente. Para la placa con recubrimiento alquidálico sin dañar, se necesitó que transcurriera más tiempo para que el pH se elevara, es decir, el sustrato quedó expuesto en este caso hasta que la acción química del medio agresivo degradó al recubrimiento, coincidiendo con el mecanismo sugerido por Leidheiser(6).

Es importante recordar que los recubrimientos alquídicos no resisten inmersiones continuas ni medios alcalinos.

Por otra parte, el sistema bajo estudio se encuentra sometido a protección catódica mediante ánodos de sacrificio, un efecto colateral de hacer esto, es que el flujo de electrones del ánodo a la placa, favorece la reacción de reducción del Oxígeno en la superficie del cátodo (sustrato), provocando que el pH aumente.

Variación de pH (Alquidámica, dañada)

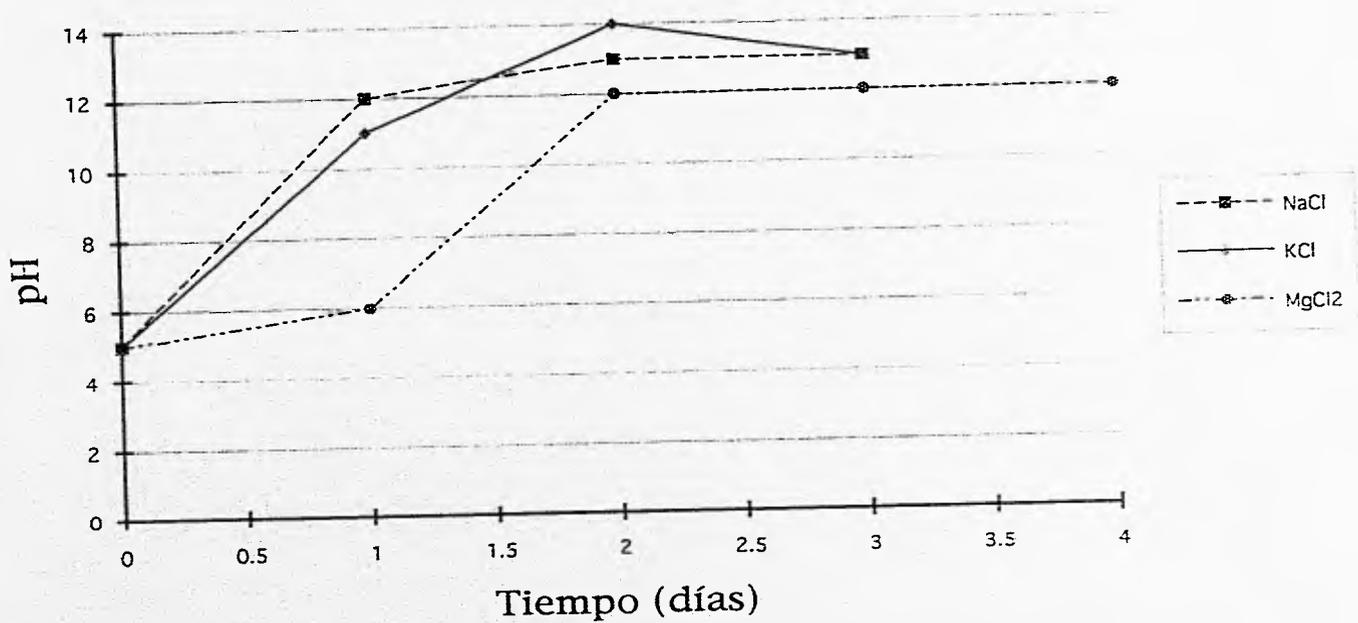


Fig. 4

Variación de pH (Alquidálica no dañada)

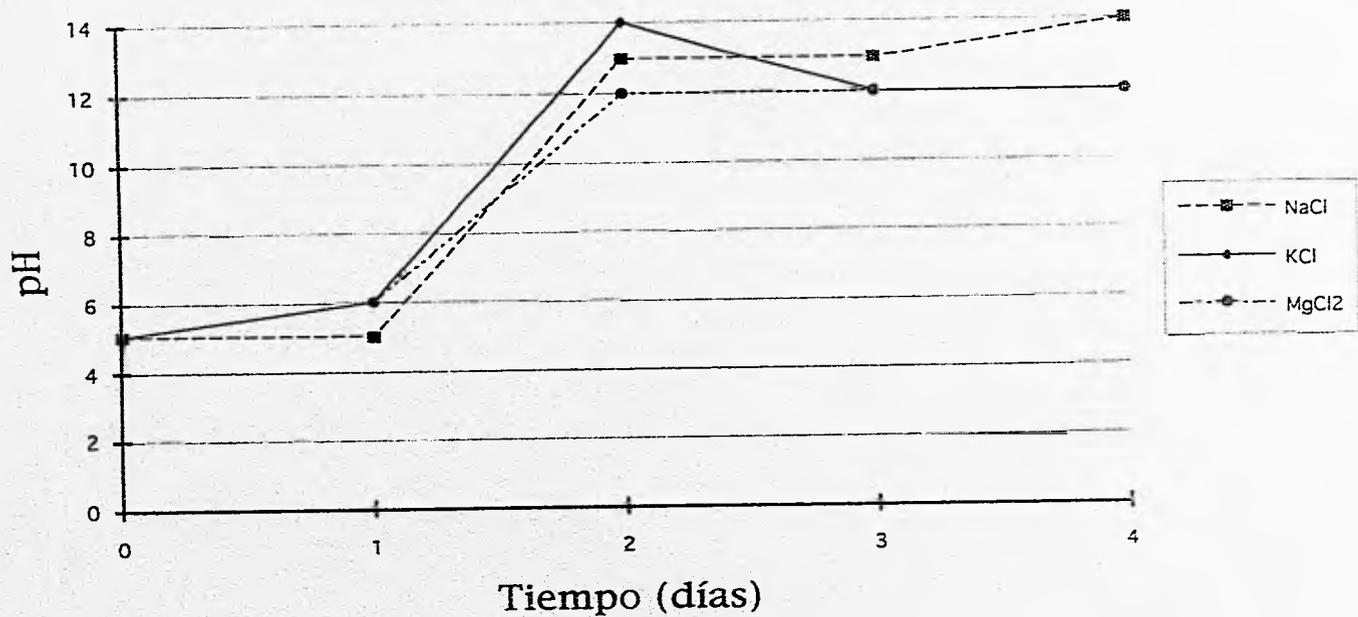


Fig 5

Variación del pH (Epóxica dañada)

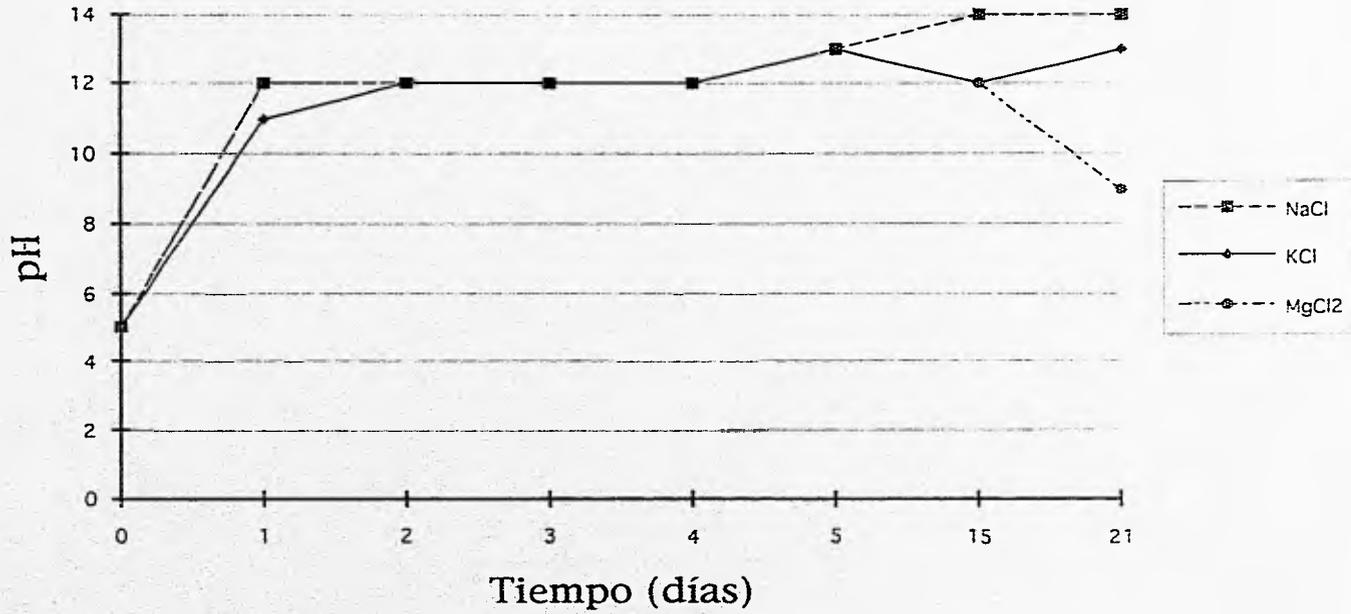


Fig. 6

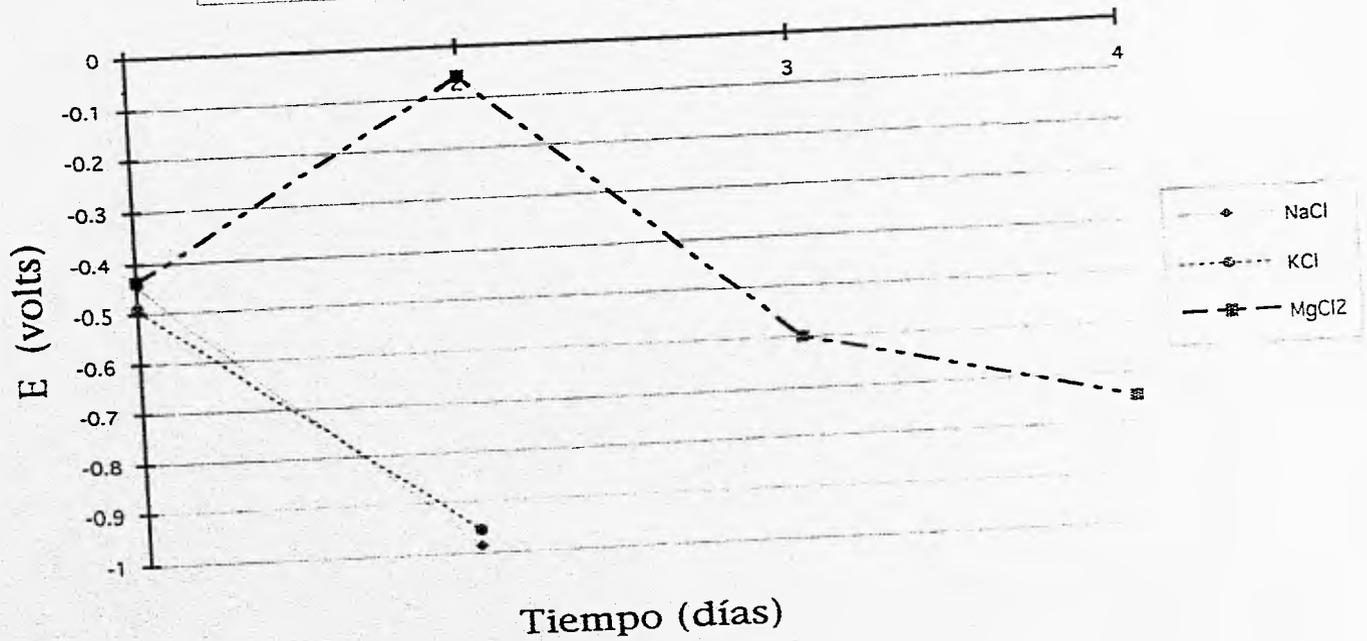
6.2 Potencial a circuito abierto.

Para la placa con recubrimiento alquidático dañado figura 7 podemos observar que para las celdas con los cationes Na^+ y K^+ el potencial se vuelve más negativo conforme transcurre el tiempo de exposición, mientras que para la celda con el catión Mg^{++} en el segundo día el potencial se vuelve más positivo, para después tener una tendencia a ser más negativo hasta el último día de exposición.

Por otra parte la placa con recubrimiento alquidático sin dañar figura 8 se ve claramente que para la celda con el catión Mg^{++} el potencial permanece más o menos constante a valores muy cercanos a cero (vs ESC), para las celdas con el catión Na^+ el potencial presenta altibajos alrededor de 900 a 1000 mV (vs ESC) en tres días de exposición, mientras que en la celda con el catión K^+ el potencial presenta una tendencia a ser más positivo.

Con respecto a la placa con recubrimiento epóxico dañado figura 9 para las celdas con cationes K^+ y Mg^{++} los primeros tres días los valores de potencial tienen altibajos y a partir del cuarto día el potencial se mantiene más o menos estable. Por otra parte en la celda que contiene al catión Na^+ ocurre lo mismo que en los casos anteriores en los tres primeros días, alcanzando sus valores más negativos los días cuatro y cinco, a partir del día quince los valores se hacen más positivos o más nobles.

Variación de potencial (Alquidámica dañada)



50

Fig. 7

Variación del potencial (Alquidámica no dañada)

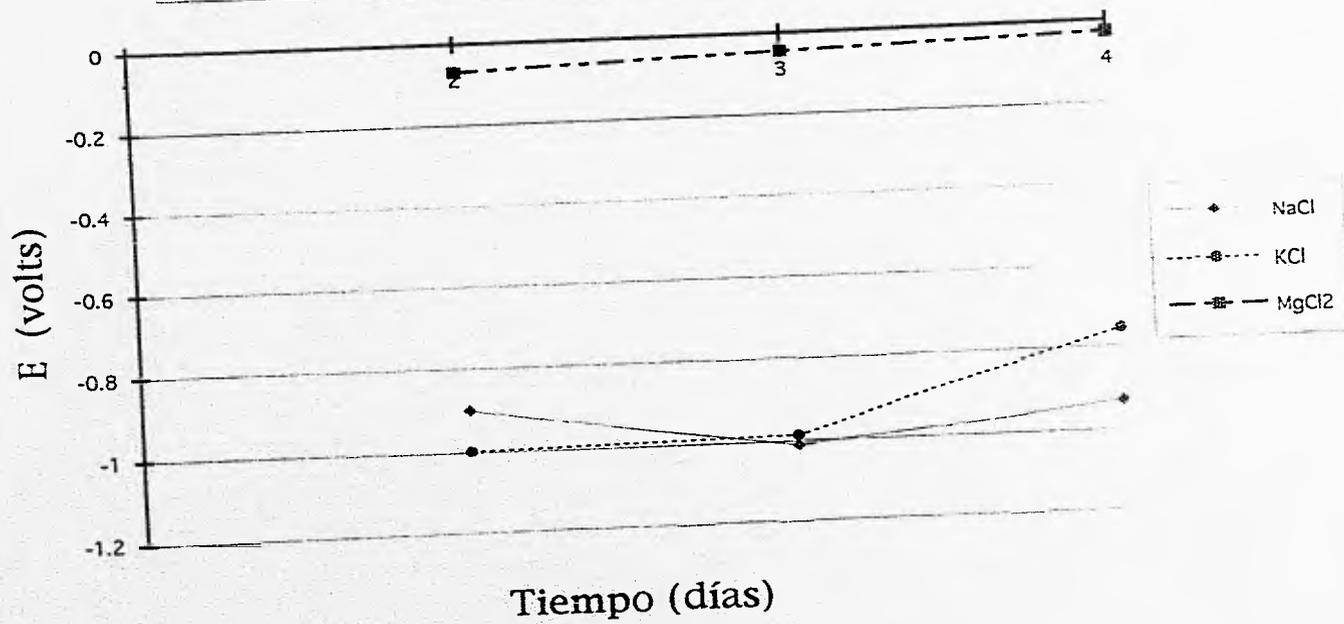


Fig.8

Variación del potencial (Epóxica dañada)

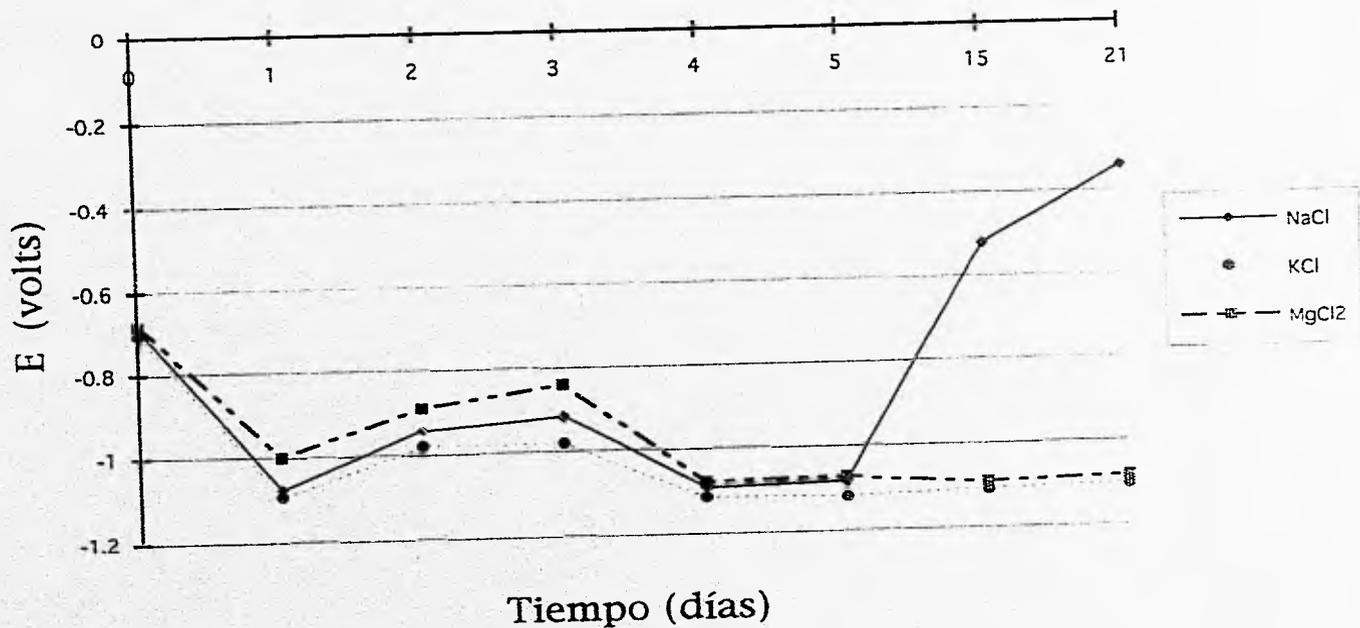


Fig. 9

Antes que nada se debe de recordar que la protección catódica es principalmente termodinámica, ya que se establece una condición en la que el estado estable es el metálico y no el iónico como se muestra en la figura 10 donde los potenciales de protección caen por debajo del potencial de equilibrio (E_{eq}) y los potenciales a circuito abierto a pH's básicos se encuentran muy cerca de las zonas de predominancia tanto del Fe_3O_4 como del $HFeO_2$.

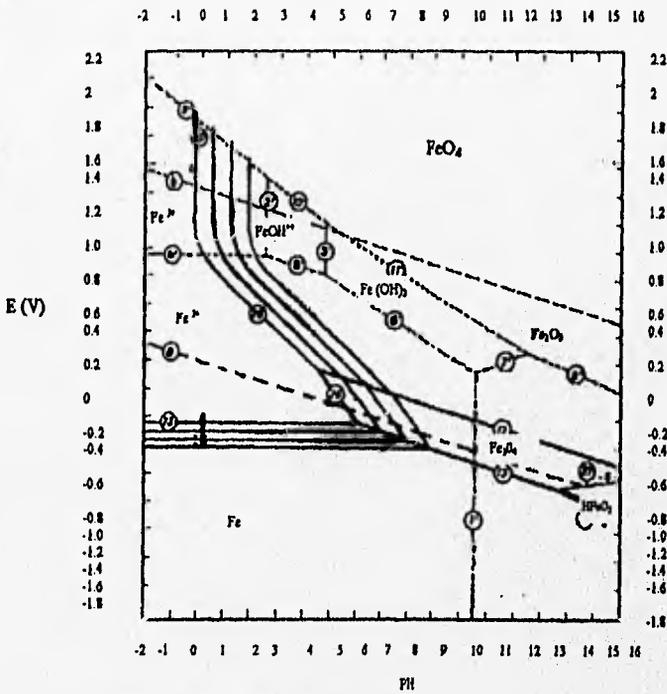


Fig. 10 Diagrama de estabilidad termodinámica para Fe en agua pura a 25°C, considerando óxidos.(14)

Aquí cabe mencionar que las mediciones de potencial a circuito abierto se hicieron cada media hora en promedio antes de comenzar las mediciones de Impedancia.

Otro aspecto importante que hay que señalar es que los ánodos utilizados en las celdas que contenían los cationes Na^+ y K^+ para cada uno de los tres sistemas en estudio, se consumieron casi por completo a partir del segundo día de exposición, esto demuestra que al transcurrir los días el recubrimiento se degrada, dejando al descubierto al sustrato por lo que el área a proteger también se incrementó demandando mayor acción del ánodo de sacrificio, debido a que los hidróxidos de sodio y potasio son bases más fuertes que el hidróxido de magnesio.

6.3 Area de poro aparente.

A continuación se presenta un ejemplo de cómo se determinó el área de poro aparente en las celdas utilizadas de acuerdo con el artículo presentado por Skerry and Eden⁽⁹⁾:

R A: Resistencia equivalente.

L: espesor de la película

A: área expuesta.

K: Conductividad experimental.

R_p: resistencia de la película.

A.P.A.: área de poro aparente.

ecuaciones utilizadas:

$$R A = L/K \dots \dots \dots (4)$$

$$\text{Area de poro aparente} = (R A / R_p) \times A \dots \dots \dots (5)$$

Ejemplo: Placa con recubrimiento alquidálico dañado, 1^{er}. día.

$$R A = 0.00283464 \text{ cm} / 44.4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} = 6.38 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$$

$$\text{Area poro aparente} = (6.38 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2 / 1.22 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2) \times 13.202 \text{ cm}^2$$

$\text{Area de poro aparente} = 6.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$
--

Tabla 6.3.1 Area de poro aparente; recubrimiento alquidálico dañado.

Solución al 3% de Cl ⁻	K ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	R A (Ωcm^2)
NaCl	44.40	6.38×10^{-5}
KCl	55.35	5.12×10^{-5}
MgCl ₂	36.00	7.87×10^{-5}

	NaCl al 3% Cl ⁻	KCl al 3% Cl ⁻	MgCl ₂ al 3% Cl ⁻
Día	A.P.A. (μm^2)	A.P.A. (μm^2)	A.P.A. (μm^2)
1	690	530	670
2	630	510	540
3	490	-	670
4	-	-	450

Especificaciones: L: X = 1.116 mlésimas de plg. = 0.00283464 cm.
 $\sigma = 0.19507$: desviación estándar en mils.

Tabla 6.3.2 Area de poro aparente, recubrimiento alquidálico no dañado.

Solución al 3% de Cl ⁻	K ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	R A (Ωcm^2)
NaCl	44.40	9.43×10^{-5}
KCl	55.35	7.57×10^{-5}
MgCl ₂	36.00	11.64×10^{-5}

	NaCl al 3% Cl ⁻	KCl al 3% Cl ⁻	MgCl ₂ al 3% Cl ⁻
Día	A.P.A. (μm^2)	A.P.A. (μm^2)	A.P.A. (μm^2)
1	5.41	2.98	-
2	940	790	-
3	820	650	-
4	745	640	0.357

Especificaciones: l: X = 1.65 milésimas de plg. = 0.004191 cm : media
 $\sigma = 0.12583$: desviación estándar en mills.

Tabla 6.3.3 Area de poro aparente; recubrimiento epóxico dañado.

Solución al 3% de Cl ⁻	K ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	R A (Ωcm^2)
NaCl	44.40	8.009×10^{-4}
KCl	55.35	6.424×10^{-4}
MgCl ₂	36.00	9.877×10^{-4}

	NaCl al 3% Cl ⁻	KCl al 3% Cl ⁻	MgCl ₂ al 3% Cl ⁻
Día	A.P.A. (μm^2)	A.P.A. (μm^2)	A.P.A. (μm^2)
0	7660	6950	9650
1	7140	6570	6510
2	9520	8480	14480
3	9520	8480	6360
4	9520	6190	1880
5	11610	6420	1610
15	6950	4170	1650
21	13384	10218	3597

Especificaciones: l: X = 14 milésimas de plg. = 0.03556 cm. : media
 $\sigma = 1.02$: desviación estándar en mills.

6.3.1 Análisis de resultados de área de poro aparente, recubrimiento alquidálico dañado.

En la tabla 6.3.1 se observa que el área de poro aparente en la placa con recubrimiento alquidálico dañado para los tres casos estudiados muestra tendencia a disminuir, ya que los valores de resistencia obtenidos en la tabla 5.3.1 (pág. 51) aumentan con el paso del tiempo, una explicación lógica a dicha tendencia es que en realidad no se está determinando realmente la resistencia de la película (R_p) para las celdas con Na^+ y K^+ las cuales se delaminaron rápidamente, sino que se determinó la resistencia a la transferencia de carga (R_t).

6.3.2 Análisis de resultados de área de poro aparente, recubrimiento alquidálico no dañado.

Lo dicho en el punto anterior se puede aseverar debido a que en la tabla 5.3.2 (pág.51) que corresponde a la placa con recubrimiento alquidálico no dañado, se observan en el primer día de análisis para las celdas con los cationes alcalinos Na^+ y K^+ que las resistencias de la película se encuentran del orden de $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ y a partir del segundo día de exposición disminuyen hasta el orden de $10^2 \Omega \text{ cm}^2$ provocando así, como se ve en la tabla 6.3.2 (pág 66) que del día 1 al día 2 el área de poro aparente aumenta de manera considerable, esto debido a que el recubrimiento se encontraba intacto y se midió la resistencia de la película, pero después del día 2 el área de poro aparente disminuye gradualmente, debido a que la probeta se delaminó rápidamente y a partir de éste día se estaba midiendo la resistencia a la transferencia de carga la cual aumentaba al paso del tiempo probablemente por los precipitados que se estaban formando depositándose sobre la superficie, dejando de ser útil esta técnica.

Por otra parte en las tablas 5.3.2 (pág.51) y 6.3.2 (pág.66) que corresponden a la placa con recubrimiento alquidálico intacto, solo se reporta un dato al día cuatro para la celda que contenía el catión Mg^{++} , debido a que los diagramas de impedancia obtenidos no eran -

lo suficientemente claros en los primeros días, ya que no se llegan a formar los semicírculos característicos, pero cabe señalar que la resistencia de la película se encontraba del orden de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ en el último día de estudio, lo que trajo consigo que el área de poro aparente para este caso fuese mínima.

Se puede ver que en la placa con recubrimiento alquidálico no dañado, la degradación del recubrimiento expuesto a los electrolitos que contenían a los cationes Na^+ y K^+ los cuales forman bases fuertes es más severa que cuando se expone al electrolito que contiene el catión Mg^{++} el cual forma una base de fuerza media.

6.3.3 Análisis de resultados de área de poro aparente, recubrimiento Epóxico dañado.

Para el caso de la placa con recubrimiento epóxico dañado se observa en la figura 11 que para la celda con el catión K^+ el área de poro aparente inicial en el día cero es de $6950 \mu\text{m}^2$ y en el día 3 aumenta hasta $8480 \mu\text{m}^2$, del día 3 al día 15 el área de poro aparente disminuye debido probablemente a que existió un taponamiento de los poros con precipitados que se formaron en este tiempo; para después aumentar hasta $10218 \mu\text{m}^2$ en el último día. Por otra parte para la celda con el catión Na^+ el área de poro inicial para el día cero es de $7660 \mu\text{m}^2$ y la tendencia es a aumentar hasta que en el día 5 alcanza un área de $11610 \mu\text{m}^2$ y en el día 15 disminuye hasta un área de $6950 \mu\text{m}^2$ probablemente por la misma razón que para la celda con el catión K^+ , por último en el día 21 se alcanza un área máxima de $13384 \mu\text{m}^2$. En resumen se observa que los cationes como Na^+ y K^+ los cuales forman bases fuertes degradan el recubrimiento paulatinamente.

Con respecto a la celda que contiene el catión Mg^{++} inicia con un área de poro aparente de $9650 \mu m^2$ aumentando al segundo día hasta un valor de $14480 \mu m^2$ después la tendencia con el paso del tiempo es a disminuir para alcanzar un valor mínimo de $1610 \mu m^2$ en el día 5 y mantenerse más o menos constante hasta el día 15 y finalizar en el día 21 con un área de poro aparente de $3597 \mu m^2$. Este comportamiento se puede atribuir a que el catión Mg^{++} forma bases de regular fuerza las cuales no tienen una gran influencia sobre la degradación del recubrimiento, es por ello que al transcurrir el tiempo el daño provocado sobre el recubrimiento se esté taponando de alguna forma aumentando así la resistencia, la cual no es la resistencia de la película sino la resistencia a la transferencia de carga, por lo que disminuye el área de poro aparente.

Es importante recalcar que la conductividad del electrolito respectiva para todos los casos estudiados se consideró constante durante todo el tiempo de experimentación, esto debido a que no se contaba diariamente con el equipo de medición de conductividades, pero esta variable debe de considerarse en futuros estudios.

Area de poro aparente (Epóxica dañada)

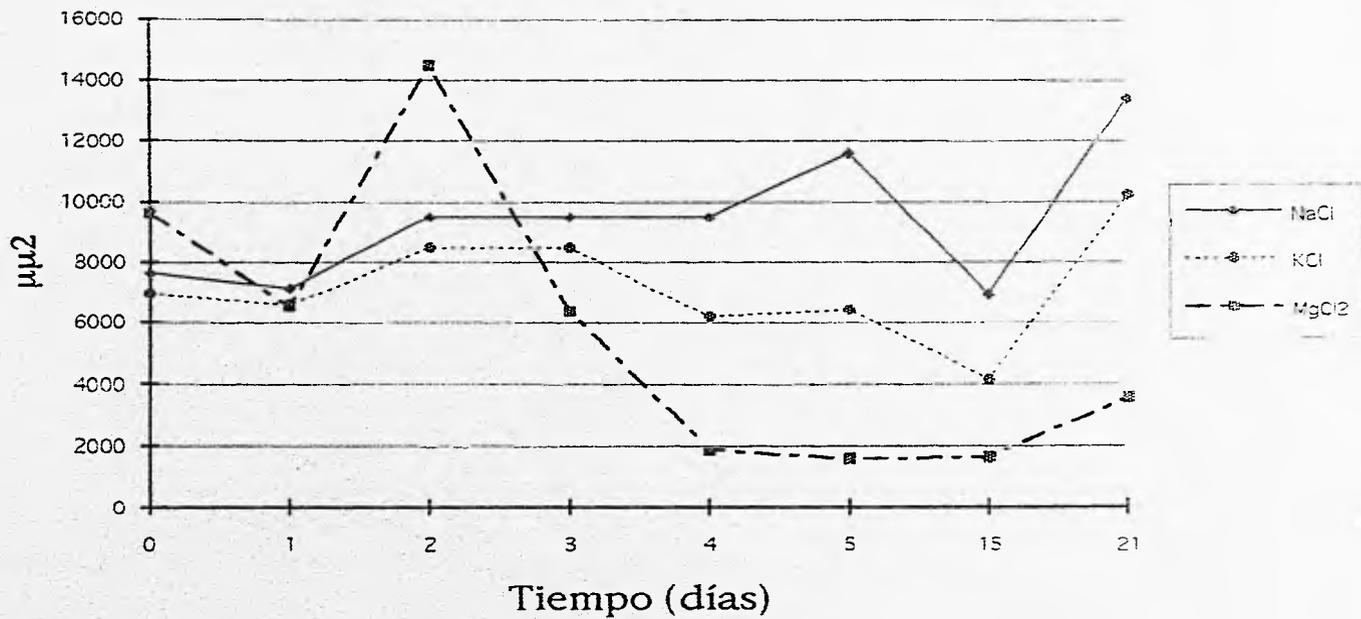


Fig. 11

6.4 Relación de impedancia a alta y a media frecuencia R_1 y R_2 .

También se determinó R_1 y R_2 propuesto por Mansfeld⁽¹¹⁾, el cual esta basado en la medición de la impedancia a tres valores de frecuencias, dos en la región de altas y una en la región de medias frecuencias sobre el diagrama de Bode respectivo, y se calcula el logaritmo de la relación entre ellas, es decir, si estas frecuencias se localizan en la región capacitiva, donde la pendiente de la curva $\log/Z/$ vs. $\log/f/$ tiene un valor de -1, entonces la relación de los datos de impedancia en las dos regiones será la misma a la relación de los datos de frecuencia. Con el aumento en el daño del recubrimiento la nueva variable R_f disminuirá debido al decremento de R_p .

El valor de estas nuevas variables R_1 y R_2 se calculan por medio de las siguientes expresiones:

$$R_1 = \log (Z_{100}/Z_{10000}) \dots \dots \dots (6)$$

$$R_2 = \log (Z_1/Z_{100}) \dots \dots \dots (7)$$

Con Z_1 siendo la impedancia para la frecuencia f_1 y $0 < R_f < 2$, como se muestra en la figura 12 de la página siguiente.

Para un recubrimiento perfecto en el cual la impedancia muestra un comportamiento capacitivo en todo el intervalo de la frecuencia se tiene que $R_1 = R_2 = 2$. Si una contribución de R_p aparece en el intervalo de frecuencia en el cual R_1 y R_2 son determinados, R_1 y/o R_2 disminuirán con el decremento de R_p .

R_1 ⁽¹¹⁾, al ser determinado a las frecuencias más altas es independiente del espesor del recubrimiento y fue mucho más sensible al daño para valores de la relación de delaminación D (Area delaminada/Area total) entre 0.1% y 10%. R_2 dependió ligeramente del espesor del recubrimiento debido a que se determina a bajas frecuencias y fue mucho más útil para valores de $D < 0.1\%$, de donde es de mayor utilidad en las etapas iniciales de la degradación del recubrimiento.

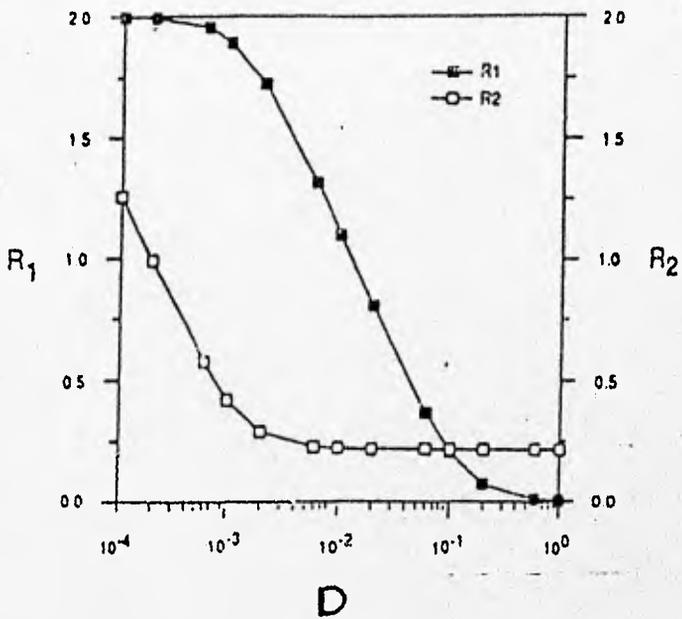


figura 12 Gráfica teórica de R_1 y R_2 vs. radio de delaminación D ⁽¹¹⁾

De los diagramas de Bode respectivos (algunos diagramas representativos se muestran en el anexo I) se leyeron directamente los valores de la impedancia a las diferentes frecuencias y con ayuda de las expresiones (6) y (7) de esta sección se determinaron los valores de R_1 y R_2 , la relación de delaminación se evaluó leyendo directamente el valor de D con su correspondiente valor de R_1 y R_2 de la figura 12, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 6.4.1. Resultados de R_1 y R_2 , recubrimiento alquidático dañado, frecuencia reportada en Hz e impedancia reportada en Ωcm^2

Para Na:

Día	Z_1	Z_{100}	Z_{10000}	R_1	R_2
				$\log Z_{100}/Z_{10000}$	$\log Z_1/Z_{100}$
1	1.96×10^2	1.76×10^2	5.46×10^1	0.5083	0.0467
2	4.00×10^1	1.50×10^0	9.83×10^{-1}	0.1835	1.4259
3	6.93×10^2	6.27×10^2	4.71×10^2	0.1243	0.0433

Para K:

Día	Z_1	Z_{100}	Z_{10000}	R_1	R_2
				$\log Z_{100}/Z_{10000}$	$\log Z_1/Z_{100}$
1	2.00×10^2	1.76×10^2	5.23×10^1	0.5270	0.0555
2	1.38×10^1	1.52×10^0	8.92×10^{-1}	0.2314	0.9580

Para Mg:

Día	Z_1	Z_{100}	Z_{10000}	R_1	R_2
				$\log Z_{100}/Z_{10000}$	$\log Z_1/Z_{100}$
1	2.33×10^2	1.96×10^2	5.64×10^1	0.5409	0.0750
2	3.31×10^2	2.66×10^2	1.38×10^2	0.2850	0.0949
3	5.31×10^2	4.82×10^2	3.40×10^2	0.1515	0.0420
4	6.00×10^2	4.84×10^2	4.00×10^2	0.0827	0.0933

Alquidálica dañada, solución de MgCl₂ al 3% Cl-

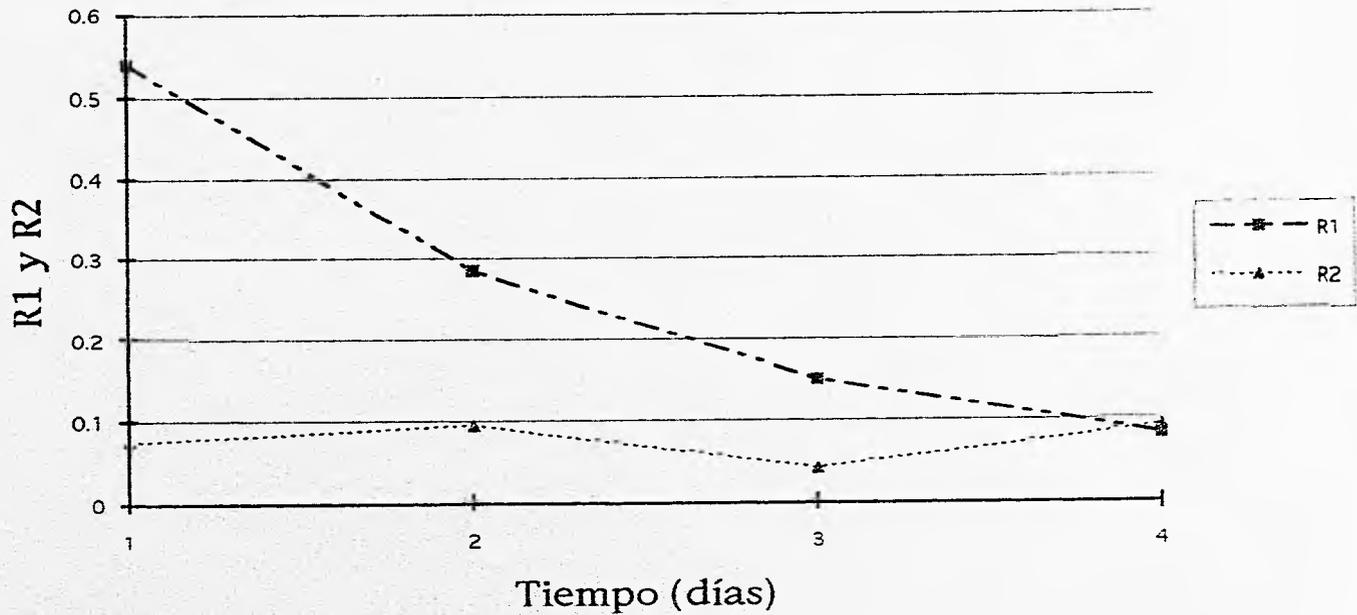


Fig. 13

6.4.1 Análisis de resultados de R_1 y R_2 , recubrimiento alquidállico dañado.

En la tabla 6.4.1 se observa que, para las celdas que contenían a los electrolitos con cationes alcalinos K^+ y Na^+ sólo se pudieron analizar 2 y 3 días respectivamente, registrando en ambos casos para el primer día una R_1 de 0.5 lo cual corresponde a un 4% de delaminación, después del día 1 en ambas celdas el valor de R_1 disminuye drásticamente quedando fuera del alcance de la sensibilidad de ésta técnica; visualmente se aprecia que el recubrimiento se delaminó por completo a partir del día 2 en ambos casos hasta el grado de desprender los tubos de metacrilato.

Con respecto a la celda que contenía al electrolito con el catión Mg^{++} se puede ver en la figura 13 que en el primer día tenemos una R_1 de 0.54 y un porcentaje de delaminación de 3.7% aproximadamente, bajando drásticamente y de manera casi lineal para obtener al tercer día una R_1 de 0.15 con aproximadamente un 10% de delaminación al cuarto día la técnica ya no nos es útil debido a que pierde sensibilidad.

R_2 no tuvo ningún significado físico ya que sólo es sensible en el caso de daños en una primera etapa y la delaminación se presentó en todos los casos demasiado rápido.

Tabla 6.4.2 Resultados de R_1 y R_2 , recubrimiento alquidático no dañado. frecuencia reportada en Hz e impedancia reportada en Ωcm^2

Para Na:

				R1	R2
Día	Z1	Z100	Z10000	$\log Z_{100}/Z_{10000}$	$\log Z_1/Z_{100}$
1	6.50×10^4	7.60×10^4	3.43×10^3	1.3455	-0.0679
2	4.00×10^1	1.88×10^0	1.17×10^0	0.2059	1.3279
3	4.66×10^1	1.58×10^0	8.65×10^{-1}	0.2616	1.4697
4	5.50×10^1	1.70×10^0	9.12×10^{-1}	0.2704	1.5000

Para K:

				R1	R2
Día	Z1	Z100	Z10000	$\log Z_{100}/Z_{10000}$	$\log Z_1/Z_{100}$
1	4.00×10^4	2.66×10^4	3.28×10^3	0.9090	0.1771
2	3.57×10^1	1.58×10^0	9.57×10^{-1}	0.2177	1.3540
3	5.00×10^1	1.70×10^0	7.88×10^{-1}	0.3339	1.4685
4	7.00×10^1	2.44×10^0	9.00×10^{-1}	0.4331	1.4577

Para Mg:

				R1	R2
Día	Z1	Z100	Z10000	$\log Z_{100}/Z_{10000}$	$\log Z_1/Z_{100}$
1	6.00×10^5	2.00×10^5	3.31×10^3	1.7812	0.4771
2	8.00×10^5	2.00×10^5	3.14×10^3	1.8041	0.6020
3	1.00×10^6	2.00×10^5	3.09×10^3	1.8110	0.6989
4	6.00×10^5	1.83×10^5	3.09×10^3	1.7724	0.5257

Alquidálica No dañada, solución NaCl al 3% Cl-

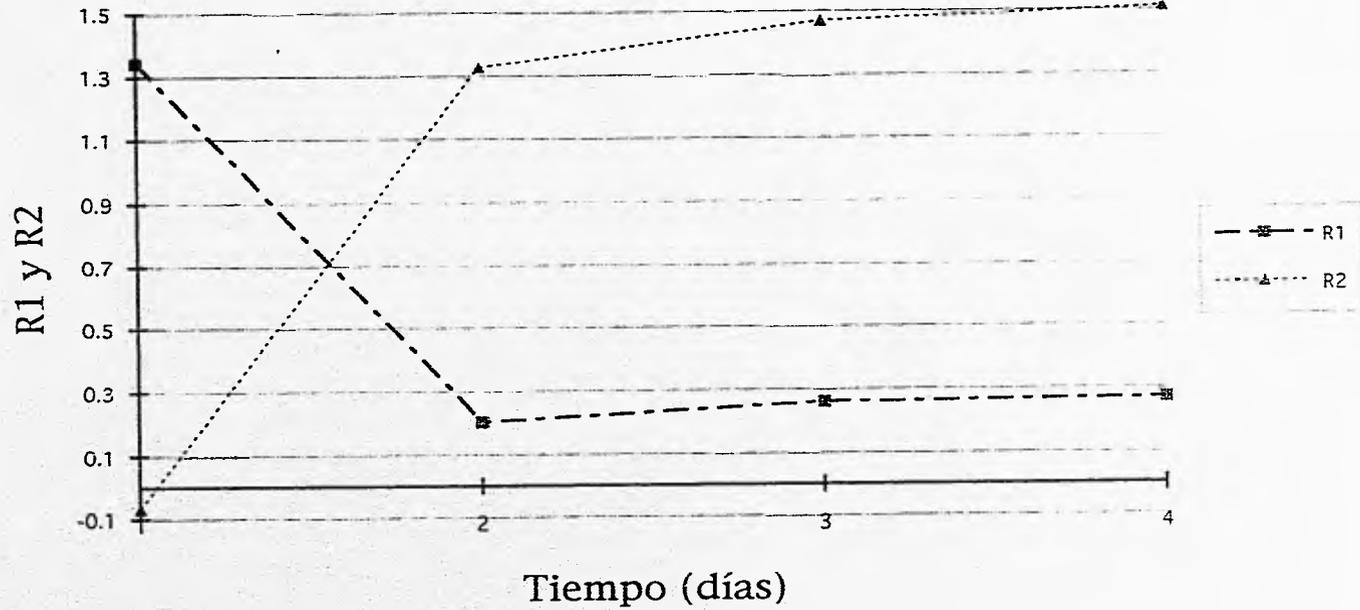


Fig. 14

Alquidámica No dañada, solución de KCl al 3% Cl-

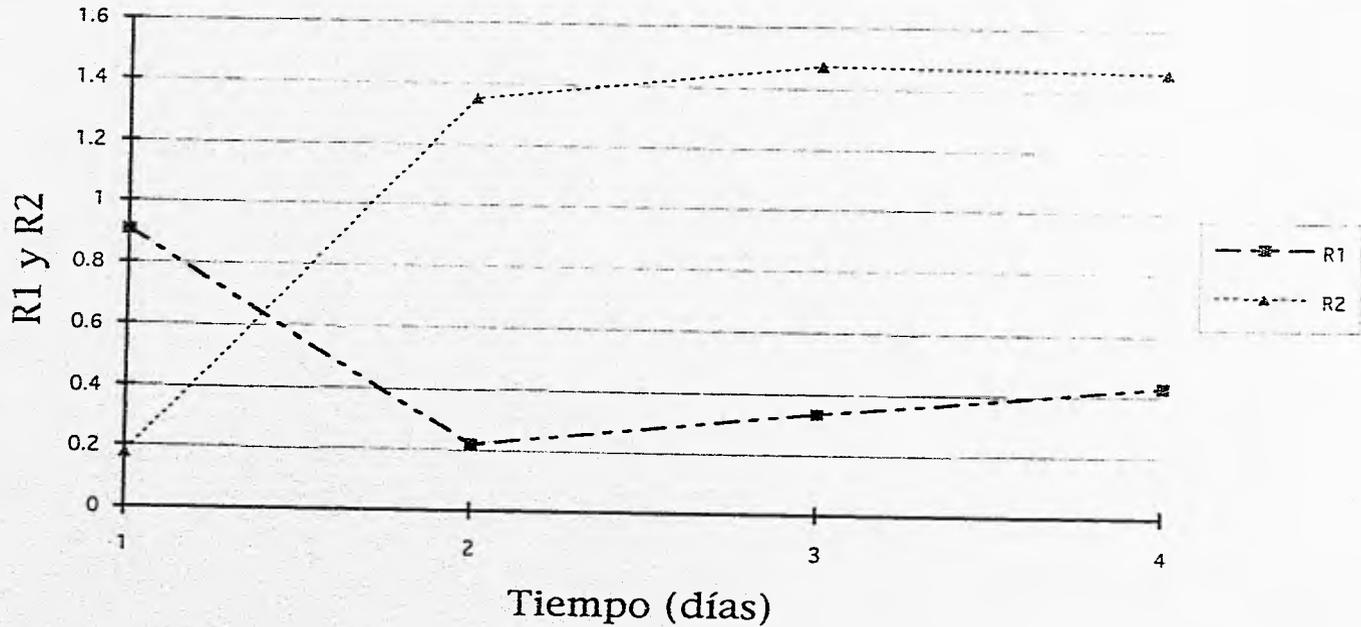
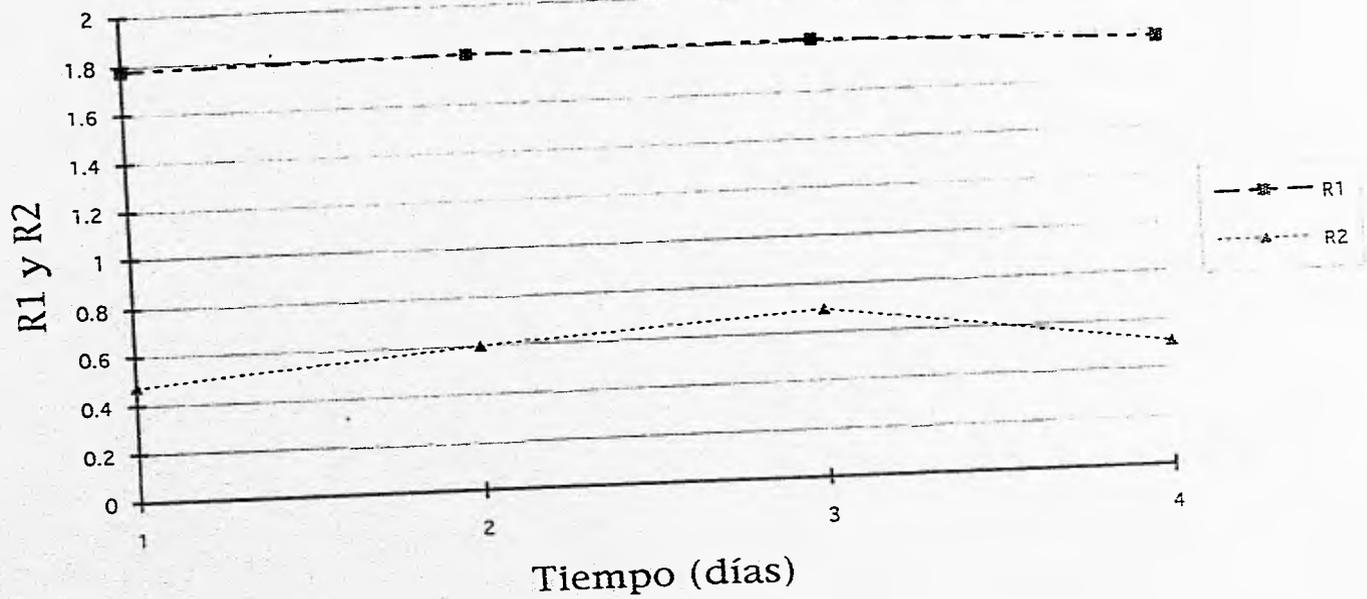


Fig.15

Alquidámica No dañada, solución de MgCl2 al 3% Cl-



08

Fig. 16

6.4.2 Analisis de resultados de R_1 y R_2 , recubrimiento alquidálico no dañado.

Con respecto a la celda con el catión Na^+ , en la figura 14 se ve que el día 1 tuvo una R_1 de 1.34 con un porcentaje de delaminación de aproximadamente 0.6%, al segundo día se obtuvo una R_1 de 0.2 con 10% de delaminación manteniéndose más o menos por el mismo valor hasta el último día; también se observaron precipitados. Para la celda con el catión K^+ , en la figura 15 se tiene en el día 1 una R_1 de 0.9 con 2% de delaminación aproximadamente, posteriormente al día 2 se obtiene una R_1 de 0.2 y un 10% de delaminación; se observan precipitados los cuales pueden ser la causa de que a partir del día 3 y hasta el día 4 se incrementa la R_1 sin aportar ninguna información útil de la degradación del recubrimiento.

Nuevamente R_2 para estos dos casos, no proporciona ninguna información debido a que la degradación del recubrimiento fue muy rápida.

En la figura 16 podemos ver que R_1 permanece constante al paso del tiempo a un valor promedio de 1.8 lo cual le corresponde un 0.2% de delaminación aproximadamente, a diferencia de todos los casos anteriores aquí R_2 si es de gran ayuda ya que también permanece constante al paso del tiempo y se obtiene una mayor sensibilidad, el valor promedio de R_2 es 0.6 al cual corresponde un 0.07% de delaminación aproximadamente, en esta probeta el ánodo de sacrificio casi no se consumió, lo que nos indica que el recubrimiento en 4 días de experimentación con el catión Mg^{++} permaneció prácticamente intacto.

Tabla 6.4.3 Resultados de R_1 y R_2 , recubrimiento epóxico dañado, frecuencia reportada en Hz e impedancia reportada en Ωcm^2

Para Na:

Día	Z_1	Z_{100}	Z_{10000}	R_1	R_2
				$\log Z_{100}/Z_{10000}$	$\log Z_1/Z_{100}$
0	2.13×10^2	1.62×10^2	5.77×10^1	0.4488	0.1189
1	2.90×10^2	2.00×10^2	1.00×10^2	0.3010	0.1622
2	2.17×10^2	1.55×10^2	7.25×10^1	0.3302	0.1470
3	2.20×10^2	1.74×10^2	8.11×10^1	0.3317	0.1016
4	1.98×10^2	1.43×10^2	7.28×10^1	0.2941	0.1410
5	1.96×10^2	1.20×10^2	7.53×10^1	0.2023	0.2144
15	2.26×10^2	1.05×10^2	5.77×10^1	0.2628	0.3311
21	6.00×10^1	1.37×10^1	1.04×10^1	0.1225	0.6385

Para K:

Día	Z_1	Z_{100}	Z_{10000}	R_1	R_2
				$\log Z_{100}/Z_{10000}$	$\log Z_1/Z_{100}$
0	1.83×10^2	1.18×10^2	3.33×10^1	0.5498	0.1909
1	2.50×10^2	1.33×10^2	5.42×10^1	0.3908	0.2731
2	1.88×10^2	9.28×10^1	4.12×10^1	0.3528	0.3082
3	1.84×10^2	1.00×10^2	4.37×10^1	0.3595	0.2657
4	1.88×10^2	7.22×10^1	3.81×10^1	0.2776	0.4174
5	1.88×10^2	5.66×10^1	3.99×10^1	0.1518	0.5231
15	2.56×10^2	5.00×10^1	4.04×10^1	0.0925	0.7092
21	4.16×10^1	9.00×10^0	8.46×10^0	0.0268	0.6648

Para Mg:

				R ₁	R ₂
Día	Z ₁	Z ₁₀₀	Z ₁₀₀₀₀	log Z ₁₀₀ /Z ₁₀₀₀₀	log Z ₁ /Z ₁₀₀
0	2.29x10 ²	1.66x10 ²	7.16x10 ¹	0.3651	0.1397
1	5.80x10 ²	5.06x10 ²	3.46x10 ²	0.1650	0.0592
2	6.24x10 ²	5.82x10 ²	5.16x10 ²	0.0522	0.0302
3	9.24x10 ²	8.55x10 ²	7.02x10 ²	0.0856	0.0337
4	9.87x10 ²	6.50x10 ²	5.93x10 ²	0.0398	0.1814
5	1.26x10 ³	7.27x10 ²	6.82x10 ²	0.0277	0.2388
15	1.11x10 ³	8.72x10 ²	7.97x10 ²	0.0390	0.1048
21	4.00x10 ²	2.20x10 ²	1.57x10 ²	0.1465	0.2596

Epóxica dañada, solución NaCl al 3% Cl-

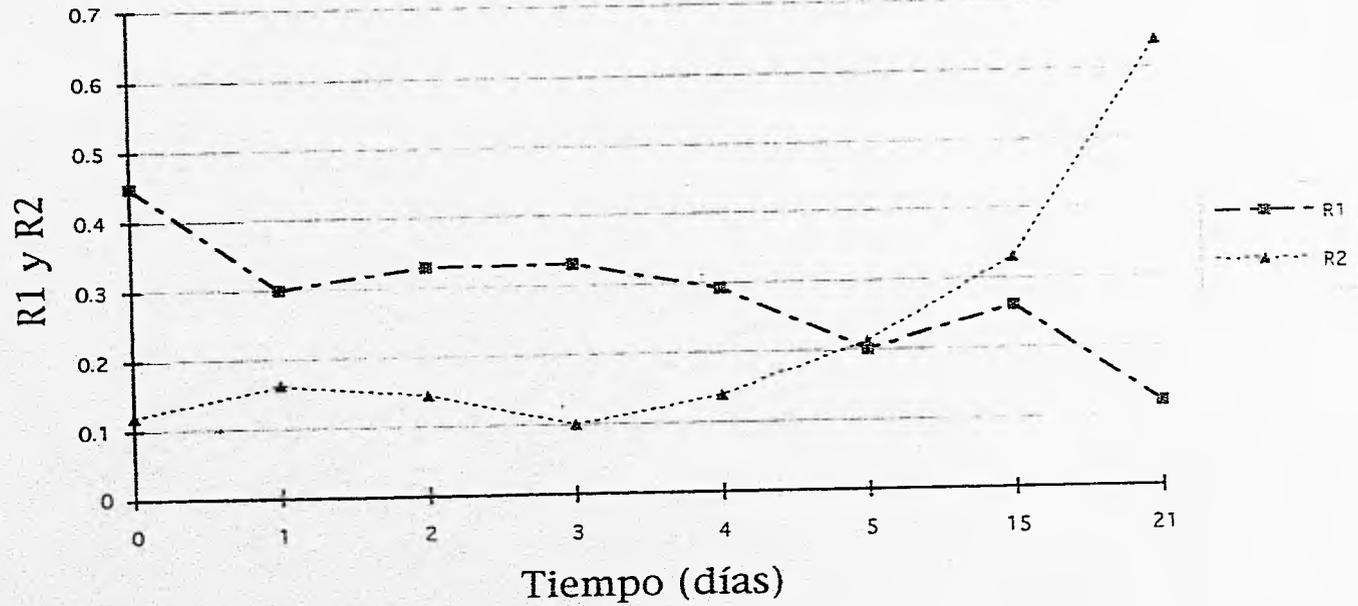


Fig. 17

Epóxico dañado, solución de KCl al 3% Cl-

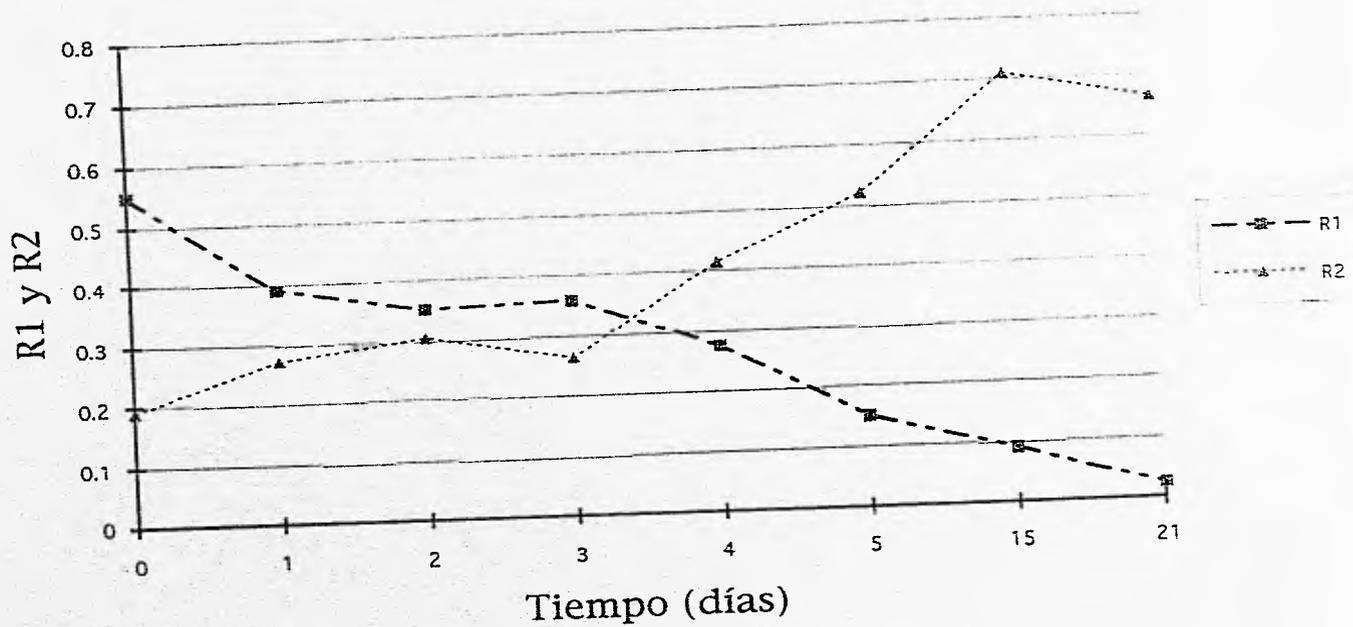


Fig. 18

Epóxica dañada, solución de MgCl₂ al 3% Cl⁻

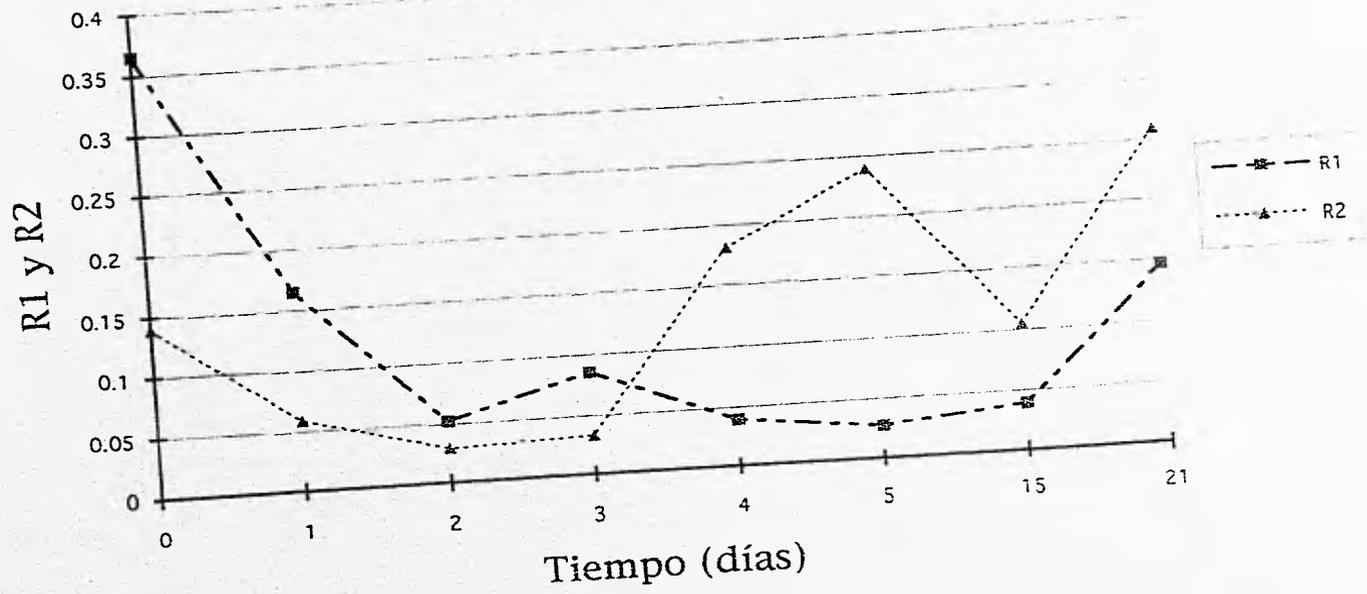


Fig. 19

6.4.3 Analisis de resultados de R_1 y R_2 , recubrimiento epóxico dañado.

En la tabla 6.4.3 observamos que para todos los casos en el día 0, R_1 se encuentra en promedio en 0.5 y disminuye gradualmente al paso del tiempo, el bajo valor de R_1 en los primeros días de experimentación se puede atribuir a que el daño provocado en la placa fue demasiado grande aproximadamente de 1 cm de largo con una navaja de filo grueso (ver sección 4.8), no obstante podemos rescatar información valiosa como se analiza a continuación.

En la figura 17 para la celda que contiene al catión Na^+ en el día 0 se tiene una R_1 de 0.44 con un 5% de delaminación aproximadamente, en el día 1, R_1 baja a 0.3 con 8% de delaminación aproximadamente manteniéndose en ese rango hasta el día 4, en el día 5 R_1 baja a 0.2 con 10% de delaminación, después del día 5 y hasta el día 21, R_1 baja considerablemente hasta 0.12 lo cual está fuera de la sensibilidad de esta técnica.

En la figura 18 para la celda que contiene al catión K^+ en el día 0 se tiene una R_1 de 0.54 con un 4% de delaminación aproximadamente, en el día 2 R_1 baja a 0.39 con 6% de delaminación aproximadamente y se mantiene más o menos así hasta el día 3, ya que en el día 4 baja R_1 a 0.27 con un 8% de delaminación aproximadamente, después R_1 baja drásticamente perdiendo sensibilidad esta técnica.

En la figura 19 para la celda que contiene al catión Mg^{++} en el día 0 se tiene una R_1 de 0.36 equivalente a 6.5% de delaminación aproximadamente y a partir del día 1, R_1 baja drásticamente sin aportar información útil.

Nuevamente R_2 no proporciona ninguna información valiosa.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES.

- 1) La técnica de Impedancia Electroquímica mostró ser una herramienta de gran ayuda en el seguimiento del fenómeno de delaminación catódica, debido a que el análisis se realiza en corto tiempo, permitiendo así poder evaluar la calidad de los recubrimientos sometidos a un sistema de protección catódica.
- 2) Durante el tiempo de experimentación el sistema con recubrimiento epóxico dañado mostró una buena resistencia a ser delaminado, mientras que los sistemas con recubrimientos alquidáticos, tanto el dañado como el intacto, se delaminaron rápidamente, es decir, la razón de delaminación dependió entre otras cosas del tipo de recubrimiento orgánico utilizado.
- 3) Debido al punto anterior, el método de análisis área aparente de poro, fue de utilidad únicamente para el sistema con recubrimiento epóxico dañado, ya que en esta técnica la variable de mayor peso es el decremento gradual en la resistencia de la película, la cual se puede determinar con mayor facilidad cuando la degradación del recubrimiento no es tan severa, lo que no fue el caso para el recubrimiento alquidático utilizado en el presente trabajo.

4) El método de la relación de impedancias a dos frecuencias R_1 y R_2 , ofreció ser una mejor opción de análisis sobre todo en los primeros días de experimentación para todos los sistemas bajo estudio.

5) Los sistemas sometidos a electrolitos que contenían respectivamente a los cationes alcalinos K^+ y Na^+ , los cuales son formadores de bases fuertes, tuvieron una mayor influencia en el fenómeno de delaminación catódica, mientras que los sistemas sometidos a electrolitos que contenían al catión Mg^{++} , el cual forma bases de mediana fuerza, presentaron una baja razón de delaminación.

6) Con base en los resultados obtenidos en el presente trabajo, se proponen en el capítulo 8 las recomendaciones pertinentes para la mejor comprensión del fenómeno de delaminación catódica.

CAPITULO 8

RECOMENDACIONES.

Para tener un estudio más completo del fenómeno de delaminación catódica en recubrimientos de tipo orgánico es prudente realizar:

- 1) Pruebas de permeabilidad en recubrimientos sin daño intencional.
- 2) Pruebas de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.
- 3) Variación en las dimensiones del daño provocado intencionalmente sobre el recubrimiento.
- 4) Variación del potencial de protección catódica mediante una fuente externa.
- 5) Comparación entre el uso de ánodos de magnesio, ánodos de zinc y/o corriente impresa en el sistema de protección catódica, realizando la evaluación correspondiente del sistema sometido a delaminación catódica.
- 6) Evaluación y comparación entre recubrimientos con la misma formulación pero con diferente preparación de superficie.

7) Variación de la temperatura del medio agresivo.

8) Evaluación de sistemas sin protección catódica

9) Comparación entre los resultados obtenidos por métodos convencionales normalizados y los resultados obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica en el fenómeno de delaminación catódica, que determine y justifique en los aspectos técnicos y económicos la viabilidad del uso de ésta última.

A N E X O I.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).⁽⁸⁾

El disponer de métodos rápidos y confiables para la evaluación de la calidad de recubrimientos anticorrosivos es de gran importancia, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas.

El corto tiempo de análisis y la facilidad de tener un seguimiento continuo del fenómeno en estudio, son las principales ventajas de esta técnica. Por otra parte, la principal desventaja radica en la perturbación que se induce al sistema, la cual puede conducir a cambios inevitables al mismo.

Concepto de Impedancia.

Intercaras electroquímicas semejantes a las superficies de un electrodo corroído, pueden verse de manera análoga a una combinación de elementos de circuitos eléctricos pasivos, resistencias, capacitancias e inductancias.

Para relacionar matemáticamente el voltaje y la corriente en un circuito eléctrico energizado por una corriente alterna, se requiere de-

una función especial, la que generalmente se emplea recibe el nombre de Impedancia del circuito; es una forma generalizada del concepto de resistencia usado en circuitos de corriente continua.

Haciendo una analogía con la ley de Ohm:

$$V = R I$$

Si la resistencia, R, se reemplaza por la apropiada expresión de reactancia, X, del elemento pasivo en cuestión tenemos que:

$$V_{\text{plco}} = I_{\text{plco}} X$$

La reactancia de un capacitor o un inductor puede ser expresado de varias formas, siendo de gran utilidad el uso del número complejo, - $j = \sqrt{-1}$.

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

Donde:

ω = frecuencia angular ($\omega=2\pi f$).

C = capacitancia.

f = frecuencia.

L = inductancia.

R = resistencia.

La anterior notación hace posible la representación de la impedancia de una combinación de reactancias, como un vector en el plano real-imaginario en la forma de un diagrama de Argand como se puede ver en la figura A1. La impedancia se define por la magnitud, $|Z|$, y el ángulo, θ , que hace su vector con el eje real positivo o alternadamente por las magnitudes específicas de su eje real, Z' , y de su eje imaginario, Z'' .

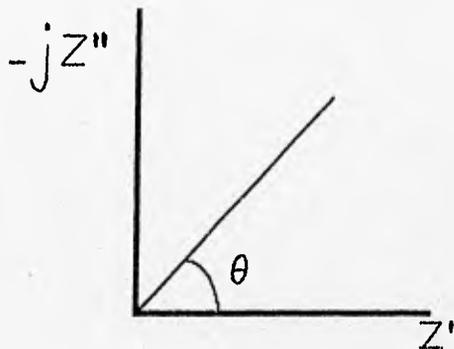


Figura A1 Representación del vector de impedancia en el plano complejo (diagrama de Argand).

Cada par de valores, $|Z|$ y θ , determinan el vector de impedancia en coordenadas polares. En el plano complejo se representa mediante el número complejo $Z = Z' + jZ''$ (coordenadas cartesianas), teniendo en cuenta que:

$Z' = |Z| \cos \theta$ (componente real) y

$Z'' = |Z| \sin \theta$ (componente imaginaria).

$\theta = \tan^{-1} Z''/Z'$.

Cuando se usa el concepto de impedancia en el análisis de un circuito eléctrico energizado por una corriente alterna, las componentes horizontal y vertical de Z se llaman resistencia, R , y reactancia, X , respectivamente. El número complejo se transforma a $Z = R + jX$. La resistencia es aquí un concepto idéntico al utilizado en corriente continua. La corriente que pasa por un resistor siempre está en fase con el voltaje aplicado y la corriente resultante. El elemento que da lugar a una reactancia negativa en un circuito es el capacitor, pero en algunos casos se tiene una reactancia positiva, que corresponde a un inductor.

Para el análisis, los resultados de impedancia pueden presentarse en varias formas para su mejor interpretación entre ellas están:

Diagrama de Nyquist.

Desde que las expresiones de reactancia mencionadas anteriormente contienen la frecuencia angular, ω , el vector de impedancia representado por la magnitud y el ángulo de fase varía conforme, ω , cambia. Un útil recurso para representar esta variación con la frecuencia es el diagrama de Nyquist, el cual es una extensión del diagrama de Argand usando la frecuencia como una variable.

El diagrama consiste en un conjunto de puntos, cada uno representando la magnitud y dirección del vector de la impedancia en función de una frecuencia en particular. Como ejemplo de la respuesta, en combinaciones en serie y paralelo de un resistor y capacitor son mostrados junto con sus diagramas de Nyquist respectivos en la figura A2.

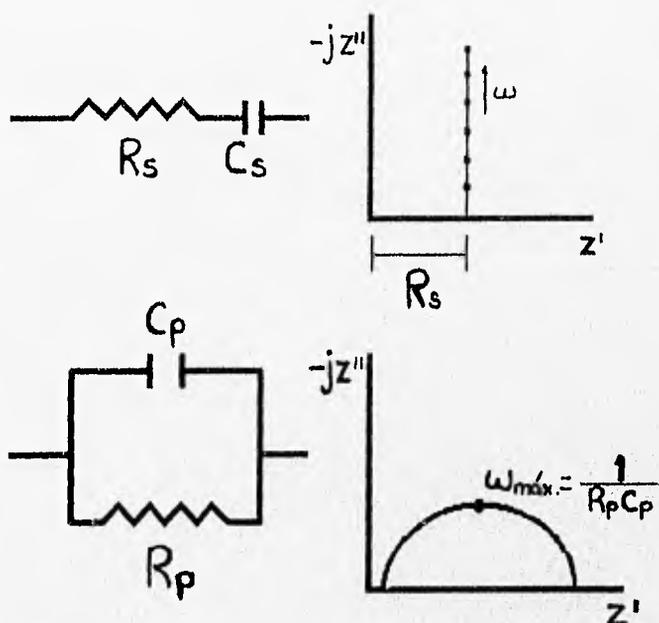


Figura A2 Representación de la impedancia con un diagrama de Nyquist, (a) Combinación de un resistor/capacitor en serie y su respuesta en el plano complejo, (b) Combinación de un resistor/capacitor en paralelo y su respuesta en el plano complejo.

Diagrama de bode.

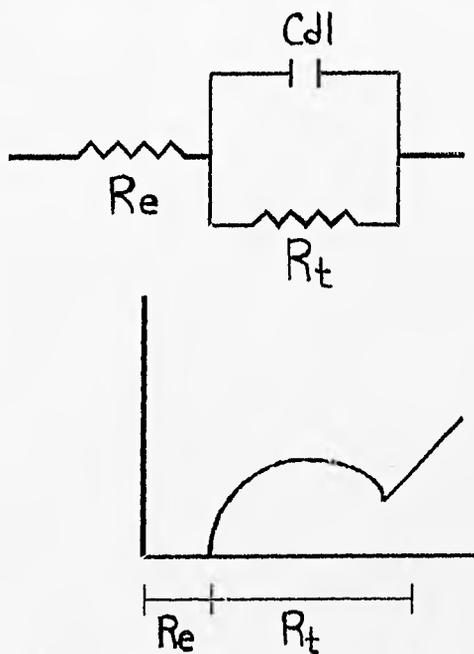
El diagrama de Bode que se construye con los mismos datos con los cuales se construyó el diagrama de Nyquist, permite ver el módulo de la impedancia, $|Z|$, y el ángulo de fase, θ , en función de la frecuencia. Tiene la ventaja sobre el diagrama de Nyquist de que la frecuencia aparece de manera explícita y ello permite ver como varía la impedancia en función de aquella.

Diagrama de Randles.

Para apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica es conveniente utilizar un circuito equivalente hipotético, el circuito equivalente propuesto por Randles y su diagrama de Nyquist respectivo, figura A3, ha sido creado para tener una amplia aplicación para muchos sistemas electroquímicos.

La resistencia, R_s , representa a la solución y a la película del producto de corrosión; la combinación del resistor en paralelo, R_t , y capacitor, C_{dl} , representa la intercara corroída. C_{dl} , es el doble lecho electroquímico de capacidad resultante de adsorción de iones y moléculas de agua y R_t es la resistencia de carga transferida.

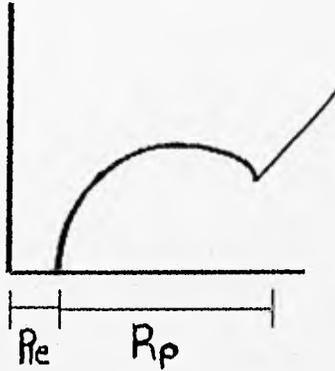
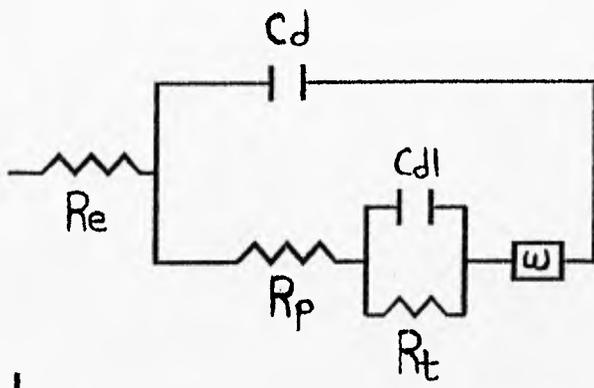
Es importante hacer notar que para cada sistema corresponderá un circuito equivalente diferente y que sus componentes tendrán diferente significado.



R_e : Resistencia del electrolito.

Cdl : Capacitancia de la doble capa.

R_t : Resistencia a la transferencia de carga.



R_e : Resistencia del electrolito.
 R_p : Resistencia de la película (Recubrimiento).
 C_d : Capacitancia debida al recubrimiento.

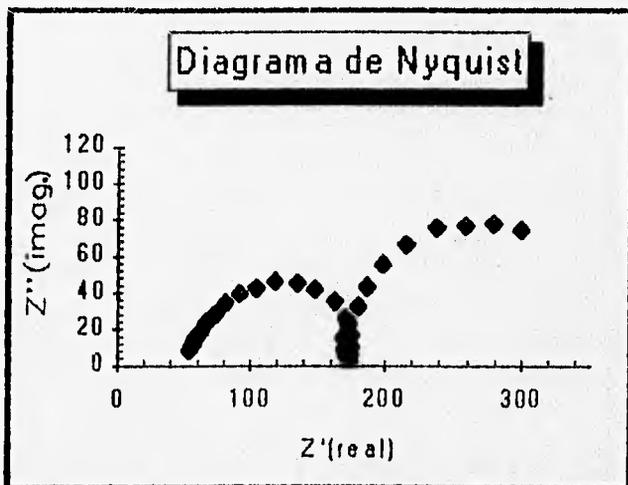
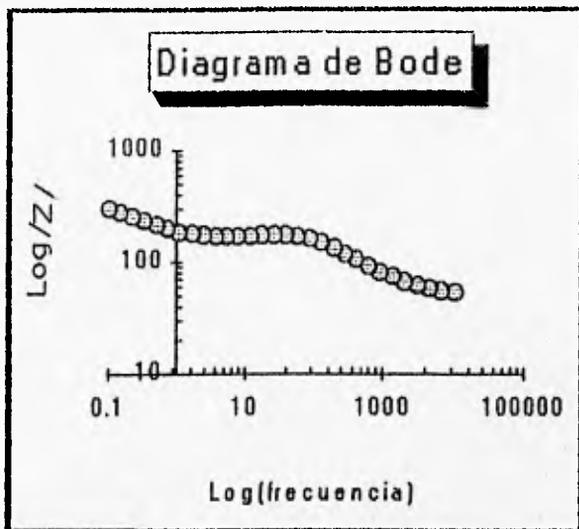
C_{dl} : Capacitancia de la doble capa.
 R_t : Resistencia a la transferencia de carga.
 w : Warburg

Figura A3. a) Circuito equivalente de una superficie metálica sin recubrimiento y su diagrama de impedancia correspondiente, b) Circuito equivalente de una superficie metálica pintada y su diagrama de impedancia correspondiente.

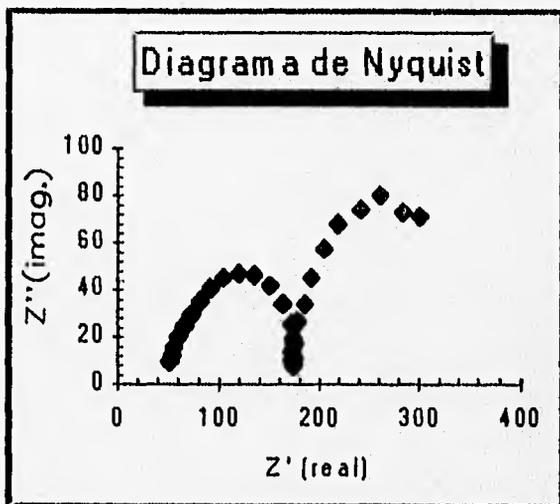
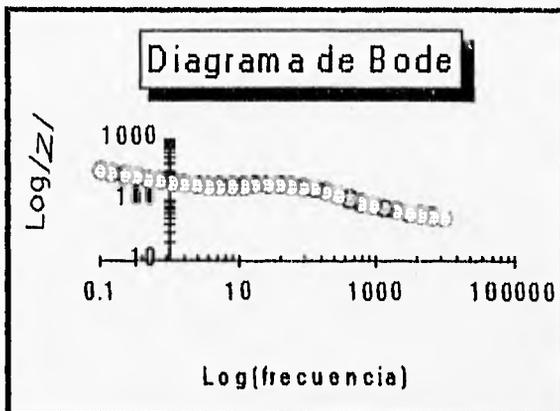
En las páginas siguientes de la figura A4 a la figura A12 se muestran los diagramas de impedancia (Nyquist y de Bode respectivamente) representativos de cada uno de los sistemas analizados en esta tesis.

Es importante hacer notar que para los diagramas correspondientes a las placas con recubrimiento alquidálco dañado (A4, A5 y A6) y alquidálco no dañado (A7, A8 y A9) se presenta el día uno ya que para el segundo día el recubrimiento se delaminó por completo, excepto para las celdas que contenían al catión Mg^{2+} , dando como consecuencia que los diagramas de impedancia obtenidos posteriormente, dieran únicamente información del cambio de la resistencia a la transferencia de carga R_t y no del cambio de la resistencia de la película R_p debida a la degradación del recubrimiento.

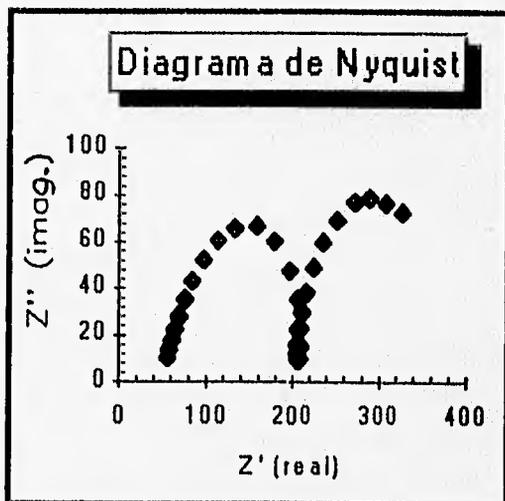
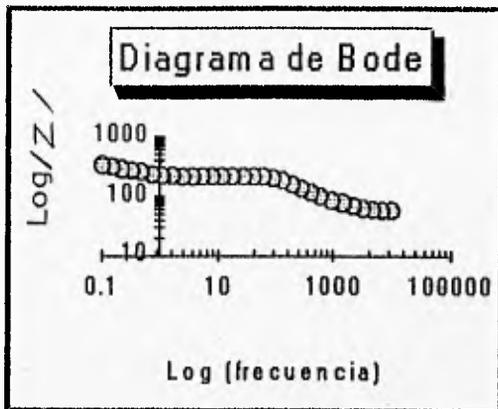
A.4 Placa con recubrimiento alquidático dañado inmerso en un electrolito de NaCl al 3% de Cl⁻ (día uno)



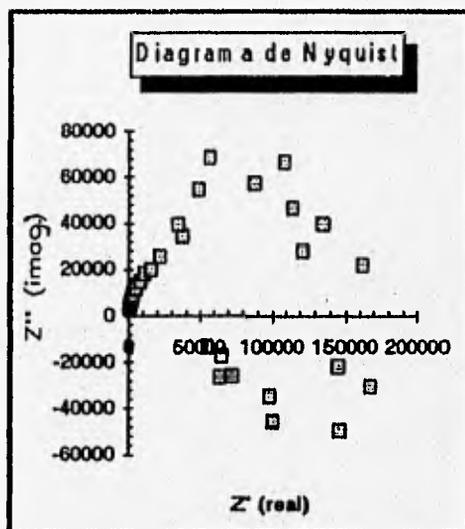
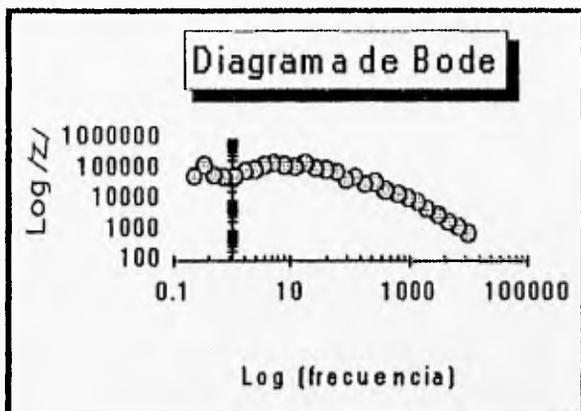
A.5 Placa con recubrimiento alquidático dañado inmerso en un electrolito de KCl al 3% de Cl⁻ (día uno)



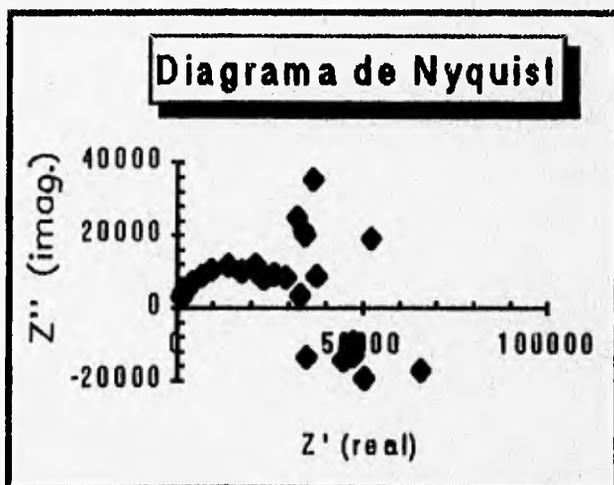
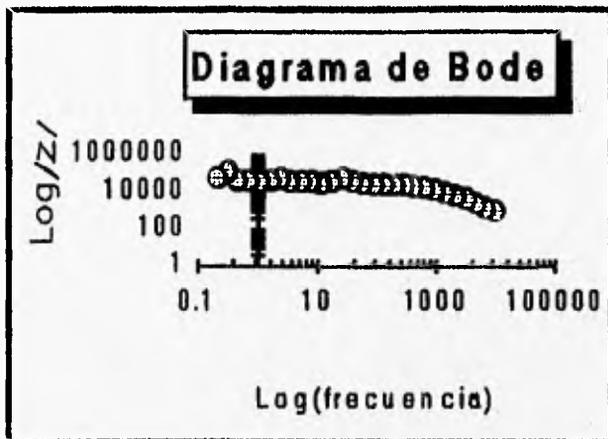
A.6 Placa con recubrimiento alquidático dañada inmersa en un electrolito de $MgCl_2$ al 3% de Cl^- (día uno).



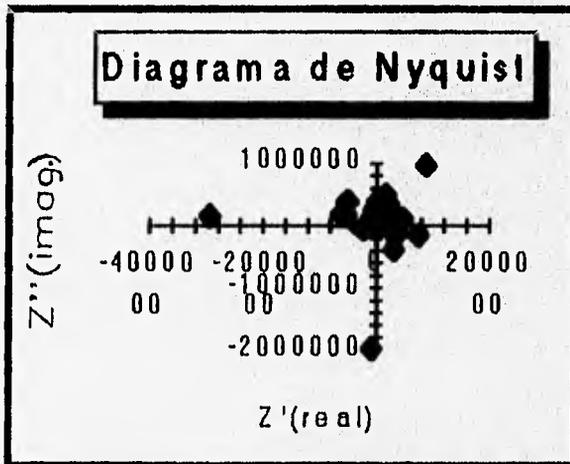
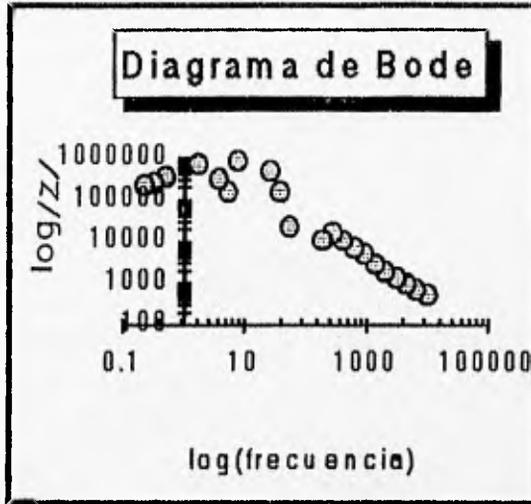
A.7 Placa con recubrimiento alquidalico NO dañado inmersa en un electrolito de NaCl al 3% de Cl (día uno).



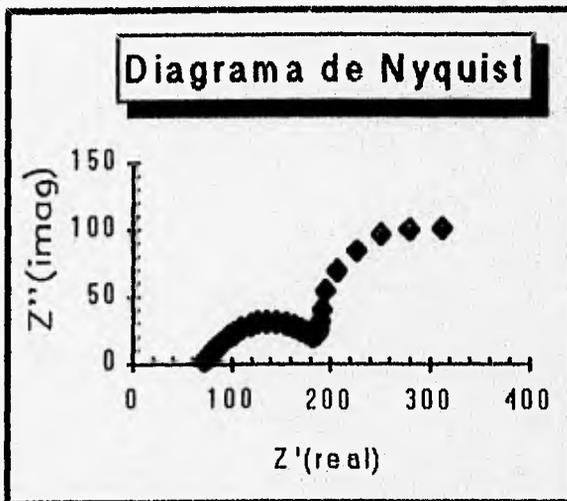
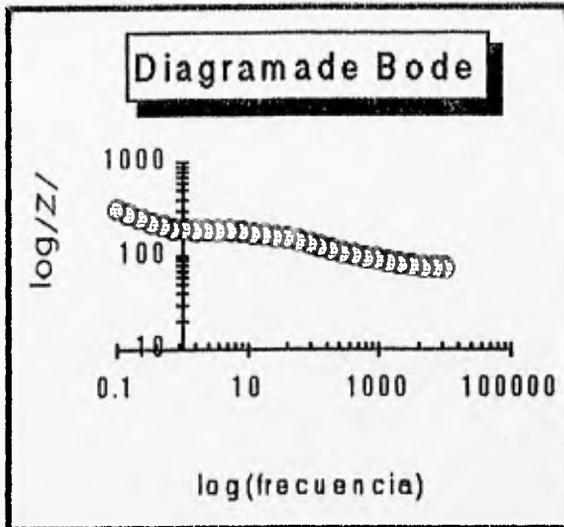
A.8 Placa con recubrimiento alquidático NO dañado inmersa en un electrolito de KCl al 3% de Cl (día uno)



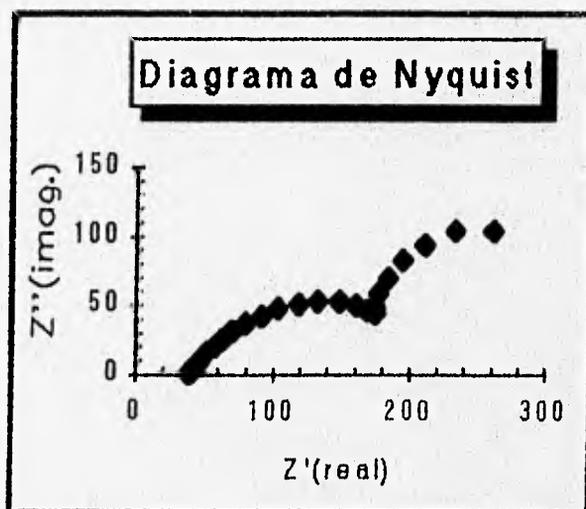
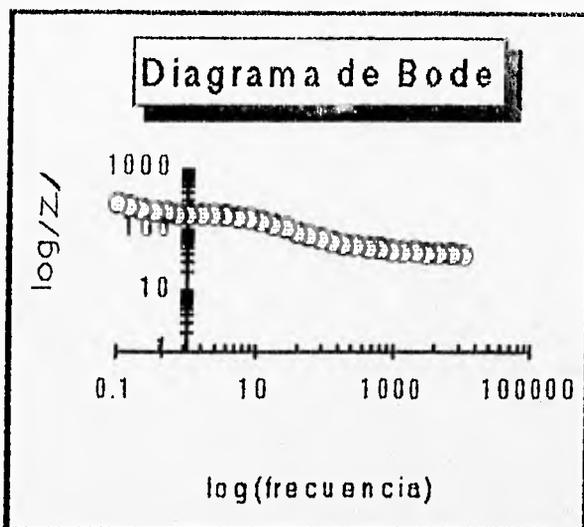
A.9 Placa con recubrimiento alquidático NO dañado inmersa en un electrolito de $MgCl_2$ al 3% de Cl^- (día uno)



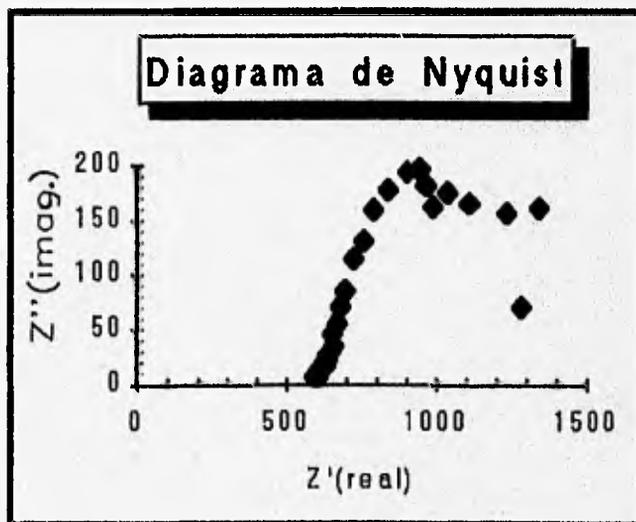
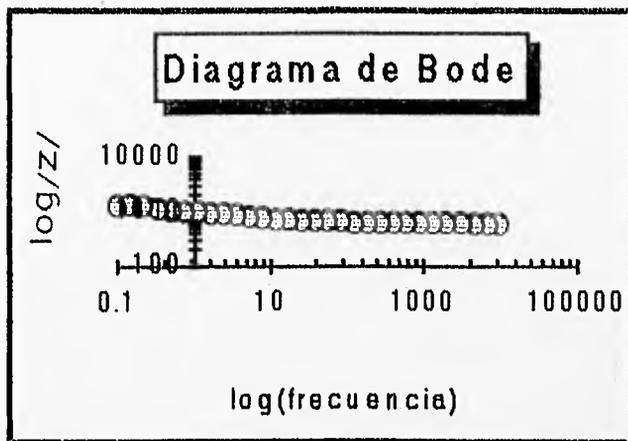
A.10 Placa con recubrimiento epóxico dañado inmersa en un electrolito de NaCl al 3% de Cl⁻ (día cinco)



A.11 Placa con recubrimiento epóxico dañado inmersa en un electrolito de KCl al 3% de Cl⁻ (día cinco)



A.12 Placa con recubrimiento epóxico dañado inmersa en un electrolito de $MgCl_2$ al 3% de Cl^- (día cinco)



BIBLIOGRAFIA.

- 1) Leal Mendoza Vianey Ignacia.
Tesis: "Evaluación de la capacidad protectora de recubrimientos de pintura en acero estructural por un método electroquímico".
Facultad de Química, U.N.A.M., 1990.
PP.38-41, 44-49.
- 2) Pérez Millán Alberto.
Trabajo escrito: "Recubrimientos: Barrera física para controlar la corrosión".
Facultad de Química, U.N.A.M., 1989.
PP. 44-53.
- 3) Rodríguez Gómez Francisco Javier.
"Mecanismos de protección de los recubrimientos anti-corrosivos".
Coordinación de posgrado, División de Ciencias Básicas, Facultad de Química, U.N.A.M., en prensa.
- 4) West John M.
"Corrosión y Oxidación, Fundamentos".
Primera Edición, México 1986, Editorial Limusa.
- 5) Rodríguez Gómez Francisco Javier.
"Recubrimientos anticorrosivos y su relación con la contaminación atmosférica".
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, U.N.A.M., 1994.

6) Henry Leidheiser, Jr.

"Electrochemical Methods for Appraising Corrosion Protective - Coatings".

Journal of Coatings Technology, Vol. 63, No. 802, November 1991.
pp. 21-31

7) Florian Mansfeld.

Corrosion mechanisms. Ed. Dekker, 1987. pp. 186-190

8) K. Hladky, L.M. Callow and J.L. Dawson.

"Corrosion rates from Impedance measurements: An Introduction".

Br. Corros. J., 1980, Vol. 15, No. 1, pp. 20-25.

9) B.S. Skerry and D.A. Eden.

"Electrochemical testing to assess corrosion protective coatings".

Progress in Organic Coatings, 15, 1987. pp.269-285

10) F. Deflorian, L. Fedrizzi and P.L. Bonora.

"Determination of the reactive area of organic coated metals: Physical meaning and limits of the break-point method".

11) C.H. Tsal and F. Mansfeld.

"Determination of coating deterioration with EIS: Part II. Development of a method for field testing of protective coatings".

Corrosion, Vol.49, No. 9, September 1993. pp. 726-737

12) M. Kending and J. Scully.

"Basic aspects of Electrochemical Impedance application for the life prediction of organic coatings on metals".

Corrosion, Vol.46, No. 1, January 1990. pp. 22-29.

- 13) F. Mansfeld.
"Don't be afraid of Electrochemical techniques but use them with care".
Corrosion, Vol.44, No.12, December 1988. pp 856-868.
- 14) Pourbaix Marcel.
"Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions".
Pergamon, Press, Oxford, 1966. pp.644.
- 15) Ritter, J.J. and Kruger, J., "Corrosion control by organic coatings".
in Leidheiser, H. Jr. (Ed.), Natl. Assoc. Corrosion Engrs., Houston, TX.
1981.
- 16) Leidheiser, H. Jr.
"Corrosion of painted metals".
Corrosion; Vol. 38, No. 7; July 1982.
- 17) González, O.D., Josephic, P.H., Oriani, R.A.
"The under cutting of organic lacquer on steel".
Journal of the Electrochemical Society; Vol. 121; 1974.
- 18) J.S. Hammond, J.W. Holubka and R.A. Dickie.
Journal of Coating Technology, 51(655): 45(1979).
- 19) E.L. Koehler.
Corrosion, 40: 5(1984).
- 20) Evans, U.R., Taylor C.A.J.
"Metal-pigmented paints for the protection steel"
Transactions of the Institute of Metal Finishing, 39, 1962.
- 21) Evans, U.R., Taylor C.A.J.
"Further results with new metal-pigmented paints"
Transactions of the Institute of Metal Finishing, 43, 1965.

22) Fellu, S., Barajas, R., Bastidas, J.M. Morcillo.
Journal of Coating Technology, 61, 1989.

23) Arcos Carmona Antonio.

Tesis: "Evaluación electroquímica de recubrimientos anticorrosivos epóxicos y fenólicos en sistemas de distribución de agua potable".
Facultad de Química, U.N.A.M. 1995