



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE UN RECUBRIMIENTO PRIMARIO VINIL-EPOXICO Y
ACABADO VINILICO DE ALTOS SOLIDOS EN UNA TUBERIA
PARA TRANSPORTE DE AGUA POTABLE UTILIZANDO EL
METODO DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

YOLANDA GONZALEZ ABRAHAM



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

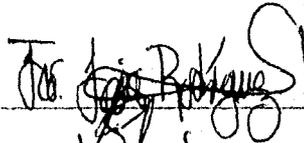
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente Prof. SALOMA TERRAZAS MIGUEL
Vocal Prof. FARRERA GAMBOA LUIS F.
Secretario Prof. RODRIGUEZ GOMEZ FRANCISCO JAVIER
1er. Suplente Prof. RODRIGUEZ RIVERA CARLOS
2do. Suplente Prof. GONZALEZ SANCHEZ JORGE ANTONIO

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

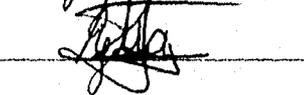
Asesor del tema Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



Supervisor técnico Dr. Joan Genescà Llongueras



Sustentante Yolanda González Abraham



A Dios, por colocarme en este lugar y darme la oportunidad de compartir este tiempo con toda esta gente, con sus dificultades y momentos de felicidad; porque me ha rodeado de personas increíbles que han influido en mi crecimiento, tanto personal como profesional.

A mis padres, Heliodoro y Yolanda, por todo su *Amor y Dedicación*
por estar SIEMPRE ahí, en los buenos y malos ratos;
por darme todo y lo mejor que tengo: *la integridad del espíritu*;
por dejarme ser lo que soy, con mis defectos y virtudes.

A mis hermanos, por ser mis mejores amigos
a Myriam, por su risa incomparablemente contagiosa;
a Yaznún, por su forma de ver la vida;
a Soraya, por dejarme crecer con ella en todos los aspectos;
a Heliodoro, por poner mis pies sobre la tierra;
a Rosilú, por demostrarme que la inocencia es un arma muy poderosa,
a Luis Eduardo, por su siempre ayuda incondicional.

A Liz, por llegar en el momento justo. Creo que Dios esta dejando caer a los angelitos del cielo.....¿ó serán diablillos?

A los Doctores Joan Genescà y Francisco Javier Rodríguez, por todo el apoyo recibido en la realización de este trabajo, por "inyectar" esa energía y entusiasmo a todo lo que realizan; y por dejarme ser parte de su equipo: el Equipo de Corrosión.

Al Ingeniero Carlos Rodríguez, por su apoyo incondicional.

Al Laboratorio de Corrosión, por todos los amigos que ahí hice.

A todos, TODOS mis maestros, por las herramientas y materiales recibidos en la construcción de mi vida profesional.

A mis amigos, por ser un ingrediente importante en el sabor de esta vida.

A Silvia y Roberto, amigos que sé que desde donde están comparten este momento conmigo.

A aquellas personas que han sido una parte muy importante en mi vida, por todo lo que de ellos he recibido y aprendido.

A la Facultad de Química, por todo el tiempo que pase en ella, tiempo durante el cual aprendí más que Química, aprendí el valor de la verdadera amistad y el compañerismo.

A la UNAM, por darme la oportunidad de sentir el orgullo de ser Universitaria.

A MÉXICO, por ser un país que en la nobleza de su gente, tiene su mayor fortaleza.

INDICE

	Página
Resumen	1
Introducción	2
Capítulo I	
Fundamentos teóricos	4
1.1 Corrosión	4
1.1.1 Naturaleza de la corrosión	4
1.1.2 Tipos de corrosión	5
1.2 Fundamentos de corrosión	5
1.2.1 Principios electroquímicos	5
1.2.2 Fuerza electromotriz	6
1.2.3 Ionización	6
1.3 Celda de corrosión	7
1.3.1 El ánodo	7
1.3.2 El cátodo	9
1.3.3 El electrolito	9
1.3.4 El circuito externo	9
1.3.5 El oxígeno como factor	10
1.4 Bases electroquímicas de la corrosión	10
1.5 Concepto químico de la celda de corrosión	11
1.6 Concepto eléctrico del flujo de corriente de corrosión	11
1.7 Polarización	12
1.8 Oxidación y reducción	12
1.9 Técnicas de monitoreo de corrosión	13
1.9.1 Algunas técnicas tradicionales	13
1.9.2 Desarrollo de nuevas técnicas	14
1.10 Impedancia Electroquímica	14
1.10.1 Concepto	14
1.10.2 Respuesta en frecuencia	15
1.10.3 Parámetros del sistema	16
1.10.4 Concepto de Circuito Equivalente	16
1.11 Recubrimientos	19
1.11.1 Antecedentes	19
1.11.2 Fundamentos	19
1.11.3 Sistema de recubrimientos	21
A Preparación de superficie	22
B Primario	22
C Intermedio	23
D Acabado	23
1.11.4 Métodos de aplicación de recubrimientos	23
1.11.5 Clasificación de recubrimientos	24
A Por su composición	24
B Por su resina	24
C Por su proceso de secado	25

		Página
Capítulo II	Objetivos	26
	2.1 Objetivo general	26
	2.2 Objetivos particulares	26
Capítulo III	Parte experimental	27
	3.1 Equipo y material	27
	3.2 Técnica experimental	30
Capítulo IV	Resultados	32
	4.1 Descripción de resultados	32
Capítulo V	Análisis de resultados	45
	5.1 Primera parte experimental	45
	5.2 Segunda parte experimental	52
Capítulo VI	Conclusiones	67
Bibliografía		69
Apéndice		71

RESUMEN

En la actualidad, el transporte de agua potable se realiza a través de tuberías, que generalmente son de acero al carbón. Para alargar el tiempo de vida de estas tuberías, se protegen contra la corrosión del medio que las rodea por medio de recubrimientos que cumplen las características específicas para este fin.

El grupo de Corrosión de la Facultad de Química de la UNAM, basado en experiencias de campo, ha propuesto un proyecto para transporte de agua potable a través de tuberías de acero donde se pretende utilizar un recubrimiento vinil-epóxico modificado con acabado vinílico de altos sólidos.

A nivel laboratorio se evaluó este recubrimiento utilizando la técnica de Impedancia Electroquímica, que consiste en medir la respuesta del sistema metal/interfase medio ambiente con una perturbación eléctrica sinusoidal sobre un intervalo de frecuencias, típicamente entre 0.05Hz-10KHz. Estas medidas se realizaron en tres fases: la primera fase consiste en medir durante 7 días seguidos, 1 semana; la segunda fase se realizaron mediciones cada tercer día, durante 2 semanas; y la fase final consistió en medir 1 vez a la semana por 2 semanas.

Estas medidas se realizaron en 2 tipos de probetas: una de ellas se encuentra intacta, mientras que la otra tuvo una fisura de 1 cm de longitud. Esta fisura debe llegar al metal, dejándolo expuesto.

Además, en otra parte del estudio se utilizó protección catódica con el Magnesio como ánodo de sacrificio. Las probetas se encuentran en las mismas condiciones que en la primera parte del experimento, una intacta y otra con fisura.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el proceso de corrosión se ha acentuado más con el desarrollo tecnológico, ya que la contaminación provocada por las condiciones de operación (presión, temperatura, humedad, pH) de ciertos procesos hacen que ésta se acelere, es decir, se han creado ambientes más corrosivos por la contaminación y la tecnología.

Este problema es de gran importancia debido a que el costo de mantenimiento es elevado: algunos países desarrollados invierten hasta el 3% de su economía. En México, a la corrosión todavía no se le ha dado la importancia que tiene y, por consiguiente, no se ha desarrollado una tecnología que vaya de acuerdo a la economía del país. Como consecuencia de este desconocimiento, los materiales ó equipo que sufren de este proceso algunas veces tienen que ser reemplazados completamente, lo que provoca una mayor inversión y muchas pérdidas, ya que si se le aplicara el mantenimiento adecuado, se tendría que invertir sólo lo necesario.

Algunos de los materiales que se utilizan para "retardar" este proceso son los *recubrimientos*, de los cuales existe una gran variedad debido a que cada uno cumple ciertas especificaciones. Esto es que existen diferentes condiciones climáticas: cálida, húmeda, seca ó combinaciones de las mismas; lo que ocasiona que la velocidad de corrosión en cada uno de ellos sea diferente. Incluso se pueden hacer combinaciones de recubrimientos para lograr un mejor efecto en el material que se va a proteger, considerando que deben ser compatibles entre sí.

La elección de un recubrimiento debe considerar factores como: características del material a proteger, la función que va a desempeñar y las características ambientales del lugar donde se va a colocar este material, entre otros. Además, se debe conocer cual es la mejor preparación de superficie para este material, la materia prima a utilizar, el espesor específico del recubrimiento, su adhesión y el tiempo de vida útil del recubrimiento para su mantenimiento posterior.

En el caso de las tuberías de conducción, además de todo lo anterior, también es importante considerar, entre otras cosas, los aspectos de tiempo de vida del recubrimiento ó alguna falla de la tubería, ya que el mantenimiento de la misma es complicado, es decir, no se puede extraer la tubería por lo difícil que resulta, en ocasiones se transportan sustancias a varios kilómetros de distancia; lo que significaría pérdida de tiempo y dinero.

Una de las técnicas que se utilizan para el mantenimiento de tuberías es la de protección catódica, la cual tiene como principio proteger al metal: 1) sacrificando a otro metal, ó 2)

imprimiendo la cantidad de corriente necesaria. En el caso de protección catódica con ánodos de sacrificio, el metal sacrificado se va desgastando haciendo que se proteja el lugar donde se encuentra la falla.

De ahí la importancia del estudio de los recubrimientos, debido a que no todos los sistemas se comportan igual. Para este estudio existen diferentes técnicas, las cuales determinar características específicas del sistema a estudiar, es decir, cada técnica calcula algunas de las propiedades del sistema.

La técnica utilizada para la realización de esta tesis fue la de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Los resultados obtenidos con esta técnica se presentan en 3 diagramas principalmente: diagrama de Nyquist (Impedancia parte real contra Impedancia parte imaginaria), diagrama de Bode (logaritmo de la frecuencia contra logaritmo del módulo de la Impedancia) y diagrama del ángulo de fase (logaritmo de la frecuencia contra ángulo de fase).

Para el cálculo de la Capacitancia se utilizó el método de Altas Frecuencias, ya que para un recubrimiento intacto el semicírculo esperado en el diagrama de Nyquist no está bien definido por las condiciones del sistema, lo que no ocurre en los diagramas de recubrimientos con fisura; éstos sí muestran un semicírculo e incluso una línea recta. Los valores de capacitancia obtenidos para recubrimientos intactos fueron del orden de nanoFaradios y decenas de nanoFaradios, es decir, de $1\text{E}-9$ y $10\text{E}-9$ F; en cambio, los valores de la doble capa para recubrimientos que presentan algún tipo de daño en la película, fueron del orden de micro Faradios, es decir, $1\text{E}-4$ y $1\text{E}-5$ F. Estos resultados coinciden con los reportados en la literatura [(2), (3)].

También se hizo el cálculo de capacitancias para superficies intactas con protección catódica y superficies con fisura y protección catódica; observándose que para las primeras los valores de capacitancia se mantienen en el mismo intervalo, pero con los valores para recubrimientos con fisura y protección catódica no se obtuvo el mismo resultado: los primeros días nos indican la presencia de la doble capa y a medida que transcurre el experimento éstos valores fueron disminuyendo de $1\text{E}-5$ F hasta $1\text{E}-8$ F, lo que nos indica que la protección catódica utilizada ha cumplido su función.

Esto significa que el recubrimiento vinil-epóxico modificado con acabado de altos sólidos se desempeña de la forma adecuada cuando se encuentra intacto; mientras que cuando se tiene una fisura, la protección del metal es ineficiente. Aunque esto último cambia cuando se utiliza protección catódica, ya que se alcanzan casi por completo los valores de capacitancia esperados.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 CORROSIÓN

La corrosión es el deterioro que ocurre cuando un metal reacciona con el medio ambiente que lo rodea. Los compuestos químicos formados (productos de corrosión) son óxidos o sales, los cuales determinan si se requiere o no protección [(4), (5)].

También se define como la alteración destructiva de un metal debido a un proceso electroquímico, ya que la destrucción química va acompañada de circulación de electricidad en presencia de un conductor electrolítico.

1.1.1 NATURALEZA DE LA CORROSIÓN

En el estudio de la corrosión debe considerarse cuales reacciones entre el metal y su medio ambiente son termodinámicamente posibles y cuales otros factores pueden afectar la velocidad de reacción (velocidad de corrosión).

La composición, el estado físico y la condición de la superficie del material metálico; así como los componentes químicos de los alrededores (sus fases y concentraciones) determinan la naturaleza de las reacciones de corrosión. Otras variables importantes que afectan este proceso son: fluctuaciones de temperatura, movimiento o circulación del medio en contacto con la superficie del metal, la naturaleza de los productos corrosivos y su posición con respecto a la superficie del metal.

Existen 2 clases generales de reacciones de corrosión: aquellas en las que existe una combinación directa de los metales con los elementos no metálicos; y aquellas que primeramente se disuelven en ambientes acuosos y después se combinan con compuestos no metálicos en el ambiente para formar productos corrosivos [(4), (5)].

1.1.2 TIPOS DE CORROSIÓN

La corrosión comienza en la superficie del metal:

- a) *Oxidación*: es la conversión de porciones superficiales de metal a óxido en contacto con el oxígeno del aire.
- b) *Corrosión uniforme*: puede ser seca ó húmeda, electroquímica ó química. Se da un ataque homogéneo sobre la superficie metálica.
- c) *Corrosión galvánica*: ocurre cuando 2 metales diferentes que están en contacto (ó están conectados por un conductor eléctrico), se exponen a una solución electrolítica.
- d) *Picadura*: es la formación de agujeros de diferentes formas y tamaños en la superficie del metal, sin que la superficie restante haya sido atacada.
- e) *Ataque de choque*: tipo de picadura que frecuentemente corta la capa superficial del metal por la parte inferior.
- f) *Ataque intergranular o intercrystalino*: es cuando el ataque se extiende hacia adentro, siguiendo por el límite o borde de grano, dejando en el interior granos intactos.
- g) *Formación de hendiduras*: es cuando se producen hendiduras seguidas de bandas granulares, ó quizá (en escalas mas largas) seguidas de líneas de agua en un plato metálico inmerso.
- h) *Capa de corrosión*: es cuando en los metales laminados o extruidos, la corrosión se extiende a lo largo de planos paralelos a la superficie [(5), (6)].

1.2 FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN

1.2.1 PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS

Todo el hierro que se ha encontrado está combinado con otros elementos como el oxígeno o azufre. Para convertir hierro oxidado a metal hierro es necesario forzar un largo incremento de energía al sistema. Esta energía se almacena en el hierro metálico.

Siguiendo las leyes de conservación de la energía, el hierro pasará a su estado oxidado en un determinado tiempo. Ocurre lo mismo para cada metal, pero el grado de energía que utiliza cada uno es diferente. Conforme el metal absorbe mas energía, es más fácil que este se corra [(12), (19)].

1.2.2 FUERZA ELECTROMOTRIZ

Aquel metal que requiere el mayor incremento de energía, es aquel con la mayor fuerza electromotriz. También tiene la tendencia de disolverse y formar iones. Algunas veces, la fuerza electromotriz se refiere al potencial de solución.

El hidrógeno se utiliza como referencia en el potencial de óxido-reducción, y se clasifica en las series electromotrices como cero. Conforme un metal está más alejado del valor del hidrógeno hacia arriba, el metal se considera más activo. Si el valor del metal es más bajo, entonces se dice que es inerte. Esto significa que los metales con valores arriba del hidrógeno son los más factibles a corroerse, mientras que los que se encuentran por debajo del valor del hidrógeno se ionizan o forman sales.

Existen tablas de series electromotrices que muestran cuales metales pueden desplazar a otros metales en solución y sufrir corrosión en el proceso. Esto, químicamente se conoce como reacción de doble desplazamiento. Mucha de la corrosión de los metales es un proceso electroquímico, el cual requiere de la presencia de varios elementos:

- 1) Un ánodo
- 2) Un cátodo
- 3) Un electrolito
- 4) Un contacto externo o un circuito entre el ánodo y el cátodo.

Estos 4 elementos constituyen la CELDA ó BATERIA DE CORROSIÓN. La corrosión sólo se presenta cuando existen estos 4 elementos. El oxígeno es el quinto elemento que generalmente se requiere para este proceso [(12), (19)].

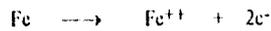
1.2.3 IONIZACIÓN

Toda la materia está hecha de átomos. Cada átomo está hecho de un núcleo, el cual contiene un número de partículas positivas (protones) rodeadas de partículas con carga negativa (electrones). Este átomo es neutral por tener un balance entre sus cargas.

Si se remueven cargas negativas del átomo, se dice que está cargado positivamente. Si a un átomo neutro se le agregan cargas negativas, se dice que está cargado negativamente.

Los iones se pueden definir como átomos de los cuales son tomados o cedidos uno o más electrones para formar el anillo externo. A los iones cargados positivamente se conocen como cationes y los cargados negativamente aniones. Los iones positivos son atraídos por los cátodos, mientras que los iones negativos son atraídos por el ánodo.

La "ionización" es el estado para comenzar a ser ionizado. La ionización de un metal puede ser expresada en una ecuación química.



donde Fe = hierro metálico

Fe⁺⁺ = indica un ión hierro cargado positivamente

"e⁻" = indica carga negativa

Los iones en solución forman un electrolito y la conductividad eléctrica de la solución depende de la concentración y movilidad de los iones en solución. La movilidad del ión depende de su tamaño y de la interacción ión-solvente.

La corriente eléctrica transportada por el electrolito resulta del movimiento de iones cargados de manera opuesta en la solución. El incremento de la corriente transportada está en proporción a la concentración de los iones en solución [(12), (19)].

1.3 CELDA DE CORROSIÓN

1.3.1 EL ÁNODO

El ánodo es el área donde el metal va a la solución y donde la pérdida del metal se lleva a cabo. La primera reacción en la zona anódica ocurre cuando el hierro metálico va a la solución como ión ferroso con 2 electrones negativos liberados. En esta zona (zona I), los iones hierro reaccionan con los iones hidroxilo para formar hidróxido ferroso. Este hidróxido es un precipitado transitorio, el cual se forma en la interfase del metal corroído (ver Fig. 1.1).

La reacción que se lleva a cabo en la zona II para formar Fe₃O₄ es una de las reacciones más complicadas. Los iones hierro reaccionan con oxígeno y agua para formar Fe₃O₄ con iones hidrógeno liberados.

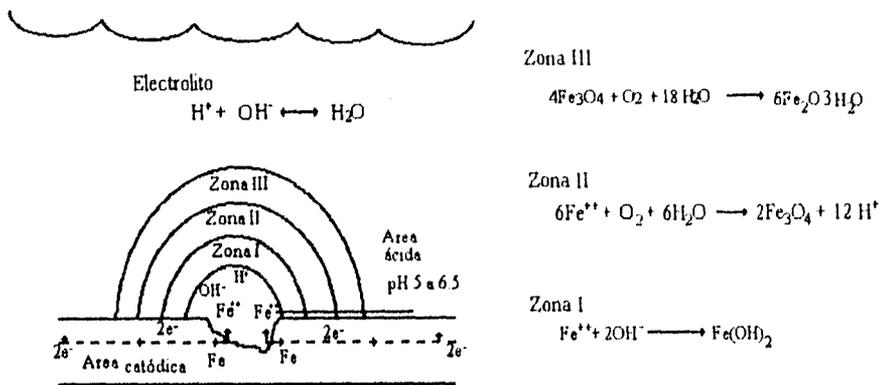


Fig. 1.1. Reacciones Anódicas.

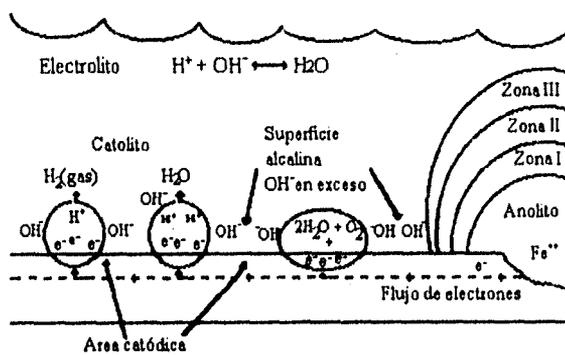


Fig. 1.2. Reacciones Catódicas.

La zona III es la más externa; sobre el ánodo se lleva a cabo la reacción más directa: el Fe_3O_4 reacciona con oxígeno para formar óxido férrico (Fe_2O_3) (12)

1.3.2 EL CÁTODO

Las reacciones del cátodo son menos complicadas que las reacciones en el ánodo, además de ser extremadamente importantes en controlar la velocidad de corrosión. La reacción anódica no puede ocurrir a velocidades elevadas sin que los electrones formen parte de la reacción catódica (ver Fig. 1.2).

En el cátodo se lleva a cabo la neutralización de los electrones. La primera reacción de neutralización es aquella donde reaccionan los iones hidrógeno con los electrones para formar hidrógeno gaseoso.

La segunda reacción es aquella entre el hidrógeno atómico con oxígeno para formar agua. En la tercera reacción, el oxígeno reacciona con agua y electrones para formar iones hidroxilo. Es una reacción importante desde el punto de vista del recubrimiento, ya que los iones hidroxilo son fuertemente alcalinos (12).

1.3.3 EL ELECTROLITO

El electrolito es la solución que rodea o cubre el metal. Una solución con baja conductividad o alta resistencia produce una baja reacción de corrosión, mientras que una solución con una alta conductividad o baja resistencia provoca una corrosión mayor [(12), (19)].

1.3.4 EL CIRCUITO EXTERNO

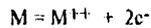
El metal actúa como circuito externo, cuando el ánodo y el cátodo están sobre la superficie. Si existen 2 piezas de metal, deben estar en contacto o deben tener conexión externa para que el proceso de corrosión tenga lugar [(12), (19)].

1.3.5 OXÍGENO COMO FACTOR

El oxígeno se utiliza para remover el ión hidrógeno del cátodo y para permitir electrones adicionales para ser neutralizados. Cuando el hidrógeno se acumule en la superficie como película de hidrógeno, los electrones no pueden ser neutralizados y se dice que la celda de corrosión se polariza (12).

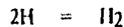
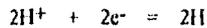
1.4 BASES ELECTROQUÍMICAS DE LA CORROSIÓN

La disolución de un metal en un ambiente líquido ocurre en sitios específicos (ánodos) y puede representarse, para un metal divalente, por una reacción de oxidación:



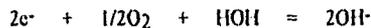
la cual representa la formación del ión M^{++} en solución desde el átomo M dejando dos electrones, e^{-} , en el metal (reacción anódica). Se lleva a cabo a $\text{pH} < 4$.

Para mantener la neutralidad eléctrica en el metal, debe existir una reacción catódica simultánea en la cual los electrones son consumidos. En soluciones ácidas, la reacción catódica es:



la cual muestra la combinación de iones hidrógeno en solución, H^{+} , con electrones del metal para formar átomos de hidrógeno, H , y además, la combinación de 2 átomos de hidrógeno para formar hidrógeno molecular.

En soluciones cercanas a la neutralidad, comúnmente encontradas en ambientes naturales (atmósferas, suelos, aguas marinas), la reacción catódica forma lo siguiente:



la cual ilustra la combinación de oxígeno disuelto en el electrolito con el agua y con electrones del metal para formar iones hidroxilo en el electrolito.

Una celda de corrosión consiste en estar en contacto un ánodo y un cátodo a través de un electrolito común. La fuerza conductora de la reacción de corrosión está determinada por una diferencia de potencial (fem) entre el cátodo y el ánodo.

El potencial de la celda de reacción media es aquella que existe entre el electrodo en el cual la reacción ocurre y el electrodo de referencia estándar para el cual el potencial es, arbitrariamente,

ccro.

Este electrodo de referencia generalmente es el electrodo de hidrógeno estándar. El potencial de la celda de reacción media, relativo al de referencia, está dado por la ecuación de Nernst.

Para la reacción anódica, el potencial se expresa:

$$E_A = E_A^0 + (0.059/n) \log (M^{++})$$

donde "n" es el número de electrones transferidos durante la reacción.

El potencial reversible de una reacción catódica se representa por:

$$E_C = E_C^0 + (0.059/2) \log ((pO_2)^{1/2}/(OH^-)^2)$$

el término logarítmico siempre contiene las especies oxidantes en el numerador y las especies reducidas en el denominador. Las concentraciones o presiones efectivas están reunidas en la fuerza correspondiente para los coeficientes respectivos de la ecuación de reacción [(4), (19), (23)].

La reacción de la celda completa, incluyendo parte anódica y catódica, es:



1.5 CONCEPTO QUÍMICO DE CELDA DE CORROSIÓN

En el concepto químico de la celda de corrosión, el hierro va a la solución en el ánodo, reacciona rápidamente con iones hidroxilo negativos, y precipita. Los electrones se mueven a través del metal o a través del circuito exterior hacia el cátodo. En este punto, los electrones son neutralizados por los iones positivos. En la extracción del hidrógeno o en la reducción del oxígeno, los iones hidroxilo están concentrados en el cátodo [(4), (23)].

1.6 CONCEPTO ELÉCTRICO DEL FLUJO DE CORRIENTE DE CORROSIÓN

El flujo de la corriente eléctrica empieza en el ánodo, pasa por la solución y llega hasta el cátodo. El ánodo frecuentemente se describe como el área de la superficie del metal donde la corriente deja al metal y entra a la solución. El cátodo es el área de la superficie del metal donde fluye la corriente de la solución y después regresa por el circuito externo hacia el ánodo. La corriente eléctrica fluye del polo positivo (cátodo) a través del circuito externo hacia el polo negativo (ánodo); y del ánodo o polo negativo dentro y a través de la solución al polo positivo, el cátodo, para completar el

circuito (4).

1.7 POLARIZACIÓN

La polarización es la desviación en el valor del potencial de equilibrio por el paso de una corriente entre las medias celdas del ánodo y el cátodo. El potencial del electrodo mide la tendencia de un electrodo (combinación electrolito-metal) para ganar o perder electrones. La combinación de las dos medias celdas, representa la celda de corrosión. La diferencia de potencial de las medias celdas representa la fuerza conductora para la corrosión.

La polarización es un proceso que estorba o inhibe el proceso normal de corrosión en el electrodo. Esta puede tomar la forma de movimiento lento de iones en el electrolito, combinación lenta de átomos para formar moléculas de gas, o una solvatación lenta de iones por el electrolito.

POLARIZACIÓN POR ACTIVACIÓN: se refiere a un proceso electroquímico que está controlado por una secuencia de reacciones en la interfase metal-electrolito. Este tipo de polarización es el factor controlante durante la corrosión y contiene una concentración elevada de las especies activas (ejem: ácidos concentrados).

POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN: se refiere a las reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión en el electrolito. Este tipo de polarización generalmente predomina cuando la concentración de las especies reducidas es pequeña (ejem: ácidos diluidos, solución de sales).

1.8 OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

La **OXIDACIÓN** es el movimiento de cualquier metal de su forma metálica a su forma iónica. La **REDUCCIÓN** es cuando se agregan electrones a los iones, es decir, es cuando un metal en su forma oxidada cambia a la forma metálica [(12), (19), (23)].

1.9 TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE CORROSIÓN

El monitoreo de la corrosión es un método para determinar el potencial de corrosión del medio ambiente en un sistema. Para hacer esto se han utilizado ampliamente y de manera muy efectiva las técnicas tradicionales de monitoreo. Sin embargo, a medida que se tiene un mayor conocimiento de la corrosión y sus mecanismos, se necesita tener técnicas más avanzadas.

1.9.1 ALGUNAS TÉCNICAS TRADICIONALES

A continuación se mencionan algunas de las técnicas tradicionales que se utilizan en estudios de corrosión específicos, dependiendo de las condiciones del sistema que se necesite medir [(1), (11)].

a) *Técnica de pérdida de peso*: la muestra a estudiar, después de pesarse cuidadosamente, se expone a un medio ambiente seleccionado para un periodo de tiempo específico. Después de remover este material, se limpia y se vuelve a pesar. Se calcula la pérdida de peso y, utilizando la fórmula estándar NACE, se determina la pérdida de peso anual en MPY (Mils Per Year).

b) *Técnica de resistencia de polarización lineal (LPR)*: se aplica una pequeña perturbación a través de los electrodos y se determina la densidad de corriente, la cual puede dar la velocidad de corrosión. Esta técnica se utiliza con mayor frecuencia en sistemas húmedos y resultan datos de tiempo real, si se utiliza la instrumentación adecuada en conjunción con las muestras. No es efectiva para películas superficiales, películas de baja conductividad y películas delgadas.

c) *Técnica de resistencia eléctrica (RE)*: estos sondeos exponen un elemento al medio ambiente y cuando éste se corroe, el metal cambia para dar una lectura diferente de resistencia. La sensibilidad es proporcional a la masa del metal y el tiempo de vida de estas pruebas puede ser menor en ambientes altamente corrosivos.

d) *Técnica galvánica*: los sondeos galvánicos utilizan electrodos metálicos, los cuales son introducidos al medio ambiente; se mide el flujo de corriente entre los 2 electrodos. Se pueden utilizar electrodos idénticos y relacionar la magnitud de la corriente a la corrosividad del sistema. También se utiliza para detectar oxígeno en un sistema. Sin embargo, este método generalmente no se utiliza para la determinación de velocidad de corrosión.

1.9.2 DESARROLLO DE NUEVAS TÉCNICAS

Con la disponibilidad de la instrumentación moderna basada en las computadoras, es más fácil detectar las perturbaciones que existen en los sistemas. Se pueden identificar pequeños incrementos de corrosión por medio de señales. En la actualidad, los sensores que realizan estos sondeos están hechos con material específico para un diseño específico. Algunos sensores presentan formas circulares que se colocan dentro o fuera del contorno de la tubería [(1), (11)].

a) *Ruido electroquímico (ECN y EPN)*: el ruido electroquímico es la fluctuación espontánea al azar del potencial y la corriente que ocurre cuando la corrosión se lleva a cabo, ó se da la disolución del metal. Se puede medir la magnitud y la frecuencia de la corriente y el ruido del potencial. El análisis de estas señales de ruido provee datos en el momento real en que están sucediendo en la morfología de la corrosión. Los datos pueden ser obtenidos por el uso de cualquier instrumentación, analógica o digital. La instrumentación analógica mide el valor RMS de la señal del ruido sobre una banda a bajas frecuencias y provee un registro continuo del tiempo real de los eventos de corrosión.

b) *Impedancia electroquímica*: el seguimiento de la corrosión utilizando la Impedancia Electroquímica (IE) es esencialmente un desarrollo de la "resistencia de polarización lineal" (RPL) y mide la respuesta del metal/interfase-medio ambiente a una perturbación eléctrica sinusoidal que se encuentra en el rango de frecuencias típico, 0.05Hz-10Hz. A altas frecuencias, se mide la resistencia de la solución. A bajas frecuencias, se mide la resistencia de polarización. Los conceptos de esta técnica se profundizarán a continuación.

1.10 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

1.10.1 CONCEPTO

A esta técnica también se le conoce como *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*, ya que se efectúa un barrido de frecuencias, el cual sigue una trayectoria de altas a bajas frecuencias, debido a que: 1) en frecuencias altas existe un cambio de polaridad tan rápido que los procesos lentos no alcanzan a ocurrir; y 2) en frecuencias bajas se permite que ocurran los procesos lentos (adsorción, entre otros) antes de que la polaridad cambie [(9), (10)]. Es una técnica de bajo campo (campo de perturbación = 20 mV).

Equivale en corriente alterna a la resistencia definida en los circuitos de corriente continua. Las interfaces electroquímicas pueden ser examinadas como combinaciones de los elementos de circuitos eléctricos pasivos (resistencia, capacitancia e inductancia). Se dice que la reacción electroquímica se lleva a cabo en la "interfase" (interfase sólido-líquido), y a esto se le denomina la "doble capa" [(9), (10)].

En general, esta técnica es una función que relaciona matemáticamente al voltaje y a la corriente alterna de un circuito eléctrico, es decir, mide la respuesta de corriente de un electrodo al que se le aplica una diferencia de potencial sinusoidal de amplitud pequeña (5 a 10 mV).

Cuando el voltaje alterno se aplica a este circuito eléctrico, el resultado de la corriente se puede determinar por medio de la Ley de Ohm. La corriente resultante se atrasa o se adelanta con respecto al voltaje aplicado. Para relacionar matemáticamente el voltaje y la corriente en un circuito eléctrico energizado es necesario obtener una respuesta de frecuencia, para lo cual se requiere de la función de Impedancia de circuito, que es una forma generalizada del concepto de resistencia utilizado en circuitos de corriente continua.

$$\text{Ley de Ohm: } R = V / I$$

donde R es la resistencia, V es el voltaje e I es la intensidad de corriente del circuito. Así, la Impedancia se verá como:

$$\text{Impedancia: } /z/ = V_0 / I_0$$

donde /z/ es un vector de Impedancia en coordenadas polares que no varía con el tiempo y el ángulo de fase para cada instante, V_0 es el fasor de voltaje e I_0 es el fasor de corriente; $/z/ = f(V_0, I_0, \omega)$. Por lo que se representa de la siguiente forma:

$$z(\omega) = z' + jz''$$

donde z' (parte real) es la resistencia equivalente del circuito y z'' (parte imaginaria) es la diferencia entre la reactancia inductiva y la reactancia capacitiva ($x_L - x_C$), ó reactancia equivalente del circuito [(10), (18)].

1.10.2 RESPUESTA EN FRECUENCIA

Al utilizar corriente alterna en un circuito eléctrico a un intervalo de frecuencias establecido, se obtiene una variación en la Impedancia correspondiente a estas frecuencias (respuesta de frecuencias). Las representaciones más usuales de la respuesta de frecuencias de un sistema físico

lineal son:

1) **Diagrama de Nyquist** es el lugar geométrico de la sucesión de puntos recorrida por el extremo de los valores resultantes al dar valores crecientes a la frecuencia (ω) desde cero a infinito (Fig. 1.3). Estos valores representan la magnitud y dirección de la Impedancia, es decir, grafica la parte real contra la parte imaginaria, dando comúnmente un semicírculo. En ciertas ocasiones se necesita un rango de frecuencias bastante amplio para obtener una curva aceptable, de lo contrario se obtienen segmentos de la misma.

2) **Diagrama de Bode**: representa el logaritmo de la frecuencia contra el logaritmo del módulo de la Impedancia ($\log f$ vs $\log |z|$), obteniéndose curvas en forma de mesetas (presencia de resistencias), ó pendientes negativas (presencia de capacitores), ó bien, pendientes positivas (presencia de inductores) (Fig. 1.4). Generalmente estos diagramas tienen forma de "s" invertida cuando el circuito en estudio no contiene inductancias.

3) **Diagrama de fase**: es la variación del ángulo de fase con respecto al logaritmo de la frecuencia (0 vs $\log f$), obteniéndose una curva con máximos (presencia de inductancias) y mínimos (presencia de capacitores) (Fig. 1.5).

1.10.3 PARÁMETROS DEL SISTEMA

1) El diagrama de Nyquist correspondiente al circuito eléctrico de Randles (Fig. 1.6) será un semicírculo cuyo diámetro es igual a R_t en ohms.

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

2) En el diagrama de Bode, la meseta que se presenta a altas frecuencias corresponde a R_{Ω} , mientras que a bajas frecuencias es $R_{\Omega} + R_t$. La C_{dl} se obtiene por extrapolación de la sección no horizontal de la curva hasta $\omega = 1$, en donde se lee el valor del recíproco de C_{dl} en faradios (8).

1.10.4 CONCEPTO DE CIRCUITO EQUIVALENTE

El circuito equivalente propuesto por Randles (Fig. 1.6) se puede utilizar para muchos sistemas electroquímicos: la resistencia, R_f , representa la resistencia de la película y algunos productos de corrosión de la misma; la combinación paralela del resistor, R_t , y el capacitor, C_{dl} , representan la

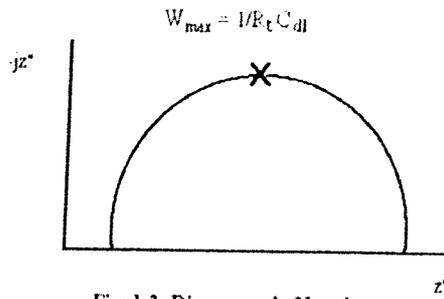


Fig. 1.3. Diagrama de Nyquist.

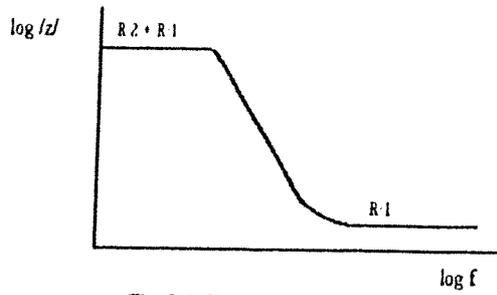


Fig. 1.4. Diagrama de Bode.

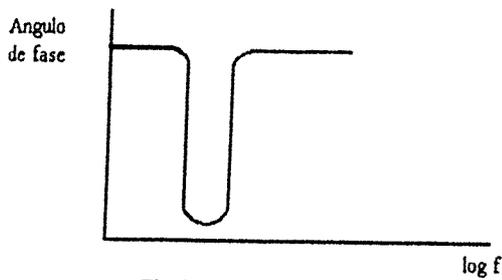


Fig. 1.5. Diagrama del ángulo de fase.

interfase corroída. C_d es la capacidad de la doble capa electroquímica resultado de la adsorción de iones y moléculas del agua, y R_t es la resistencia a la transferencia de carga. Esto último determina la velocidad de reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de carga a través de la superficie.

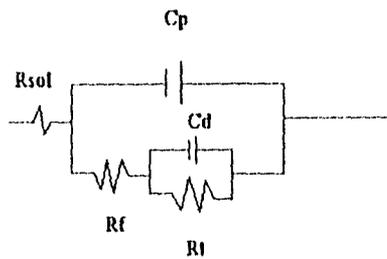


Fig. 1.6. Modelo del circuito eléctrico utilizado.

1.11 RECUBRIMIENTOS

1.11.1 ANTECEDENTES

En la antigüedad, los primeros en utilizar pinturas en cerámica fueron los griegos; los fenicios las utilizaron para teñir telas y los egipcios fueron los primeros en utilizarlos como recubrimientos anticorrosivos. En realidad la función primordial de las pinturas era la del arte. Las antiguas culturas utilizaban ciertas plantas para fabricar sus pinturas.

En la actualidad, su desarrollo va a la par del desarrollo de la industria automotriz, debido a la necesidad de obtener recubrimientos resistentes a los diferentes ambientes que existen. Por lo mismo, la industria de los recubrimientos ha diferenciado 3 clases, dependiendo de la función que van a realizar:

- 1) *Pinturas*: su función es simplemente estética. Espesor: 50 micrómetros,
- 2) *Recubrimientos*: función - protección anticorrosiva. Espesor: de 50 a 1000 micrómetros, y
- 3) *Revestimientos*: función - protección anticorrosiva en ambientes muy agresivos. Espesor: mayor de 1000 micrómetros.

1.11.2 FUNDAMENTOS

El fenómeno de corrosión es un proceso electroquímico que involucra la interacción de un metal con su medio ambiente. Este fenómeno puede retardarse o prevenirse por medio de una película impermeable a los factores corrosivos de un determinado medio ambiente. Existe una gran variedad de recubrimientos debido a que cada uno de ellos tiene una función en específico. El diseño del efecto anticorrosivo del recubrimiento es una tarea compleja que requiere un extenso conocimiento de los principios de corrosión y conocimientos científicos de química de la formación de recubrimientos.

Un recubrimiento no es una estructura de soporte; es parte de todo un sistema que incluye la estructura básica que soporta al mismo. Muchos recubrimientos contienen de 15 a 20 ingredientes, los cuales cumplen con su función y ayudan a que el recubrimiento sea más eficiente. Todos los recubrimientos están compuestos principalmente por (ver Tabla 1):

- 1) **Vehículo (fase continua)**: solución compuesta de resina y solventes.
- 2) **Pigmento (fase discontinua)**: material sólido, finamente pulverizado, generalmente de origen

RECUBRIMIENTOS	Vehículo (fase continua)	<p><i>Solvente:</i> medio por el cual el recubrimiento es aplicado</p> <p><i>Resina:</i> provee las bases de una película continua. Varía su composición química de acuerdo a su uso.</p> <p><i>Aditivo:</i> menor número de componentes, amplio en variedad y efecto (catálisis, secadores)</p> <p><i>Inhibidores:</i> en pequeñas cantidades reducen la pérdida del metal en lo referente al ataque corrosivo.</p>
	Pigmento (fase discontinua)	<p><i>Coloridos:</i> proveen color para dar aspecto opaco y para cubrir la superficie principal. Protege a la resina de los rayos ultravioleta del sol.</p> <p><i>Agentes inertes:</i> mejoran la densidad y la resistencia a la corrosión del recubrimiento, así como el incremento del espesor.</p>

Tabla 1.1. Composición de los recubrimientos.

inorgánico.

1.11.3 SISTEMA DE RECUBRIMIENTOS

Este sistema debe cumplir con ciertas condiciones que son necesarias para obtener el mejor funcionamiento posible. Está compuesto por 4 partes: *preparación de superficie, primario, intermedio y acabado*, las cuales se describirán más adelante. Antes de iniciar el trabajo de preparación de superficie se debe examinar si en la superficie del metal existe cualquiera de los contaminantes o imperfecciones siguientes; que podrían afectar el funcionamiento del recubrimiento:

- a) *Aceite y grasa*: evitan una buena adherencia del recubrimiento y deben ser totalmente removidos.
- b) *Salas*: incrementan la penetración de la humedad a través del recubrimiento y aceleran la velocidad de corrosión.
- c) *Polvo y suciedad*: evitan la aplicación de una película suave y uniforme, debilitando así la adhesión del recubrimiento con el sustrato.
- d) *Óxido*: normalmente no puede ser penetrado por la mayoría de los recubrimientos, dando como resultado películas desiguales con metal expuesto, ocasionando que la corrosión se lleve a cabo.
- e) *Escamas de óxido*: no pueden ser penetradas por la mayoría de los recubrimientos y eventualmente se desprenderán del sustrato llevándose al recubrimiento consigo.
- f) *Recubrimientos envejecidos*: pueden levantarse de la superficie cuando se aplica un nuevo recubrimiento sobre ellos, provocando despellejamiento o delaminaciones.
- g) *Imperfecciones de la superficie*: tales como salpicaduras de soldadura, bordes agudos, aletas, astillas de metal, laminaciones, picaduras, porosidades y cavidades. Estas son áreas difíciles para obtener un espesor de película seca de recubrimiento adecuado y deberán ser eliminados.

Dependiendo del tipo de contaminante o imperfección se realiza una limpieza de superficie; puede hacerse con detergentes, álcalis y/o solventes. Lo anterior es con el fin de no introducir más la grasa o el aceite en la superficie al iniciar cualquier tipo de preparación.

Si hay presencia de hojuelas de herrumbre, se puede sugerir eliminarlas con martillo y cincel, martillo de despotillar o con otras herramientas de impacto. Si es permitido, se puede utilizar un rotomartillo.

A. PREPARACIÓN DE SUPERFICIE: Puede realizarse por varios métodos

1.- Preparación manual: consiste en la eliminación de óxido y recubrimientos flojos. Esto puede hacerse con cepillo de alambre, rasqueta, espátula, lija o fibra metálica

2.- Preparación motorizada: tiene el mismo principio que el anterior, pero se utilizan esmeriles, taladros, lijadoras o el cepillo rotatorio.

3.- Agua a presión: se prepara el agua a utilizar con algún inhibidor de corrosión previamente aprobado. La presión utilizada está entre 27,500 y 68,500 kPa (280 y 698 kg/cm²). Distancia recomendada: 15 a 25 cm de la superficie y un ángulo de proyección entre 45 y 75 grados con respecto a la misma.

4.- Preparación química: se prepara una solución ácida con algún inhibidor de corrosión. Esta solución debe permanecer el tiempo suficiente que permita la remoción de contaminantes sin deterioro del material.

5.- Abrasivos a presión: en la salida de la boquilla debe tenerse una presión de 669 kPa (6.8 kg/cm²), y ésta debe mantenerse a unos 25 cm de la superficie. Ángulo de proyección: entre 30° y 45° con respecto a la superficie. Este tipo de preparación tiene 4 grados:

5a) Ráfaga: rugosidad específica. Elimina el 10% de contaminantes.

5b) Comercial: rugosidad específica. Elimina el 67% de contaminantes.

5c) Metal casi blanco: rugosidad específica. Elimina el 95% de contaminantes.

5d) Metal blanco: rugosidad específica. Elimina el 100% de contaminantes.

Esta "rugosidad específica" se refiere a los estándares de comparación visual existentes en las normas SSPC (Steel Structures Painting Council), NACE-TM-01-70 (National Association of Corrosion Engineers), SIS-05-5900 (Swedish Standards Institute), ó cualquier otro que haya sido aprobado.

Todos los métodos de preparación de superficie dejan cierto grado de rugosidad, la cual sirve para que el recubrimiento tenga una mejor adherencia al metal. A esta rugosidad se le conoce como *perfil de anclaje*.

B. PRIMARIO: Capa o capas adheridas directamente al metal. En su fórmula contiene pigmentos inhibidores. Tiene las siguientes características:

1.- Inhibidor de corrosión

2.- Adhesión con el metal

3.- Resistencia química y a la corrosión

4.- Buena distensión (flexibilidad)

5.- Adherencia con la siguiente capa

6.- Gran poder de humectación.

El primario generalmente tiene color gris, óxido, ó verde con una terminación mate, esto es con el fin de que el intermedio ó el acabado se puedan adherir fácilmente.

C. INTERMEDIO: Capa o capas adheridas al primario. También se conoce como ENLACE. Tiene las siguientes características:

- 1.- Adherencia entre el primario y el acabado (aparenta ser pegamento)
- 2.- Sirve para dar espesor al sistema de recubrimientos
- 3.- Dar mayor resistencia química.

D. ACABADO: Capa o capas expuestas directamente con el medio que rodea al metal. En su fórmula contiene pigmentos coloridos ó cargas. Tiene las siguientes características:

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1.- Dar estética | 5.- Resistencia a la abrasión |
| 2.- Sellar el primario | 6.- Antiderrapante |
| 3.- Adherencia con el primario o intermedio | 7.- Impermeable. |
| 4.- Resistencia al ambiente | |

1.11.4 MÉTODOS DE APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Existen varios métodos de aplicación de recubrimientos. Estos se deben aplicar en las condiciones ambientales adecuadas y en metales con preparación de superficie previa. Los métodos de aplicación pueden complementarse uno con otro para lograr capas de recubrimiento con un espesor lo más cercano a la uniformidad, ya que es muy difícil obtener el mismo espesor en toda la superficie. Entre los métodos que podemos mencionar se encuentran:

Para aplicación en campo:

- | | |
|-----------------------------------|-------------|
| a) Brocha | d) Rodillo |
| b) Esponja/cepillo | e) Espátula |
| c) Aspersión: con aire ó sin aire | f) Flama. |

Para aplicación en líneas de producción:

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| a) Cama o lecho fluidizado | c) Electrorrecubrimiento |
| b) Electrostática | d) Inmersión. |

1.11.5 CLASIFICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Esta clasificación varía de acuerdo a la función que va a realizar el ó los diferentes recubrimientos que se utilicen en la(s) superficie(s) a tratar.

A. POR SU COMPOSICIÓN

- 1) **Orgánicos:** * Naturales (se encuentran en forma natural) y
 - * Sintéticos (reacción química necesaria)
- 2) **Inorgánicos:** * Ricos en zinc: se utilizan en ambientes marinos, tienen una densidad alta (generalmente 7 g/cm^3) lo que provoca una agitación constante durante su aplicación,
 - * Cerámicos,
 - * Vidriados, y
 - * De conversión (fosfatizado, cromatizado)
- 3) **Metálicos:** * Sacrificio: zinc, cadmio, aluminio (en relación al acero)
 - * Protección: cobre, cromo, estaño, níquel, plata, oro (relación al acero).

B. POR SU RESINA

Sólo se considera la parte correspondiente a recubrimientos orgánicos, debido a que este estudio está enfocado a los mismos.

- | | | | |
|----------------|----------------|----------------------|----------------|
| 1) Naturales: | * Aceite | * Alquitrán de Hulla | * Asfálticos |
| 2) Sintéticos: | * Vinílicos | * Epóxicos | * Alquidáticos |
| | * Poliuretanos | * Fenólicos | * Hule clorado |
| | * Acrílico | * Aminas | * Amidas |
| | * Policéster | * Polietileno | * Silicón |

Según la función que va a desempeñar el recubrimiento en el sistema, pueden hacerse combinaciones entre ellas, es decir, natural-natural, natural-sintético, ó sintético-sintético.

C. POR SU PROCESO DE SECADO

Al igual que el anterior sólo se considera la parte de recubrimientos orgánicos

- 1) **Esmaltes:** Evaporación del solvente y oxidación del vehículo. Recubrimientos: alquidáticos, fenólicos, vinil alquidáticos, epoxi-ésteres.
- 2) **Lacas:** Evaporación del solvente. Recubrimientos: acrílicos, vinílicos, hule clorado, asfalto, alquitrán de hulla, nitrocelulosa.
- 3) **Catalizados:** Evaporación del solvente y reacción química. Recubrimientos: poliuretanos, epóxicos, poliéster, inorgánicos de zinc.
- 4) **Horneo:** Evaporación del solvente y polimerización por acción del calor. Recubrimientos: silicon, fenólicos puros, epoxi-fenólicos.
- 5) **Tipo emulsión:** Los de base agua: evaporación del agua. Recubrimientos: Acetato de vinilo, vinil acrílicos, acrílicos, epóxicos.
- 6) **100% Sólidos:** Reacción química. Recubrimientos: alquitrán de hulla, asfaltos, poliéster, plastisoles, furánicos, vinílico en polvo, epóxico poliamida, epóxico en polvo.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar algunas de las características físicas y químicas de un recubrimiento vinil-epóxico modificado con acabado vinílico de altos sólidos, utilizando la técnica de Impedancia Electroquímica

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Aprender a interpretar los resultados obtenidos con la técnica de Impedancia Electroquímica.
- Observar y evaluar el desenvolvimiento de la interfase metal/medio ambiente de las superficies intactas y fisuradas, con y sin protección catódica, de las celdas de trabajo propuestas.
- Evaluar el comportamiento de la capacitancia, resistencia de la solución, resistencia a la transferencia de carga y resistencia de la película, obtenidas a partir de la técnica de Impedancia y durante un tiempo determinado.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

La empresa "Pinturas El Nervion" facilitó las probetas utilizadas durante la realización de este experimento.

3.1 EQUIPO Y MATERIAL

- Placas de acero al carbón con una preparación de superficie "a chorro de arena" ("sandblasting") y una aplicación de rocío por "aspersión sin aire".
- Electrolito: agua de la llave de Ciudad Universitaria.
- Electrodo de referencia: calomelanos saturado.
- Electrodo auxiliar ó contraelectrodo: grafito.
- Celda de trabajo: tubos de metacrilato.
- Analizador de Respuesta en frecuencia (FRA), de la compañía CAPCIS MARCH, el cual dispone de un software.
- Analizador de Respuesta en frecuencia AUTO AC, de la compañía ACM Instruments, el cual dispone de un software.

A continuación se describirán los recubrimientos que se utilizaron en la realización experimental de esta tesis. Estos recubrimientos tienen las especificaciones del fabricante:

Primario Vinil-Epóxico modificado

Descripción: RP-7 es un primario vinil-epóxico de un solo componente con inhibidores de corrosión.

Usos: Se utiliza para proteger superficies de acero al carbón expuestas a atmósferas corrosivas diversas, como costas, plataformas, embarcaciones, ambientes húmedos con o sin salinidad.

Características: RP-7 posee una excepcional adherencia y una excelente capacidad para evitar la corrosión bajo película, resistente sin sufrir ningún tipo de alteraciones, exposiciones a ambientes húmedos diversos, gases derivados de azufre e inmersión en agua.

Especificaciones técnicas:

Tiempo de secado: - Al tacto: menos de 30 min.

- Duro: menos de 4 horas.

Densidad: 1.14 g/cm³.

Viscosidad Brookfield L.V. mayor de 600 cps

Sólidos en peso: 37 +/- 1%

Finura Hegman: mayor a 3H.

Poder cubriente: mayor a 16 m²/litro

Rendimiento: 5 m² por litro a 1 milésima de pulgada (mils) de espesor seco.

Espesor seco recomendado: 1.5 mils

Acabados recomendados: acabados vinílicos base solvente, acabados vinil-acrílicos, acabado antivegetativo.

Propiedades Físicas:

Resistencia a la intemperie: muy buena.

Resistencia a la abrasión: buena.

Flexibilidad y adherencia: excelente.

Resistencia a la temperatura: hasta 70 C.

Resistencia Química:

- Ácidos: buena.

- Alcalis: buena.

- Agua: muy buena.

- Disolventes: no se recomienda.

Aplicación:

Método: aspersión, rodillo, brocha e inmersión (en lugares bien ventilados).

Sustrato: acero al carbón.

Adelgazador: Solvente S-900 o una mezcla de metil isobutil cetona- xilol al 60% y 40% respectivamente.

Preparación de superficie: De preferencia deberá limpiarse con chorro de abrasivos a presión grado comercial. En caso de que este método no pueda llevarse a cabo, realizar una limpieza mecánica exhaustiva. En todos los casos deberá evitarse la presencia de óxido, grasa o cualquier contaminante.

Almacenaje: Un año en envases herméticos cerrados y almacenados en lugares adecuados.

Acabado Vinílico de altos sólidos

Descripción: RA-22 es un recubrimiento formulado con resinas vinílicas base solvente, pigmentos y disolventes.

Usos: RA-22 puede utilizarse para la protección de superficies metálicas como tanques, estructuras, embarcaciones, equipos, etc., expuestas a ambientes altamente corrosivos, alta humedad y agentes químicos diversos. Puede aplicarse también sobre concreto, aleaciones y plásticos.

Características: forma una película tersa, satinada y flexible, con excelente resistencia a la corrosión. Posee una notable resistencia a la intemperie y resiste exposición directa a una gran variedad de ácidos minerales y sustancias químicas. Es adecuado para estar en contacto directo con el agua potable.

Especificaciones técnicas:

Tiempo de secado: - Al tacto: menos de 30 min. - Duro: menos de 4 horas.
- Para inmersión: mayor de 48 horas.

Densidad: mayor de 1.04 g/cm³.

Viscosidad Brookfield LV: 900-3000 cps.

Finura Hegman: mayor de 5H.

Sólidos en peso: mayor a 44%.

Rendimiento: 3 m² por litro a 3 mils de espesor seco.

Espesor seco recomendado: 2-3 mils.

Primarios recomendados: primario vinil-epóxico modificado.

Propiedades Físicas:

Resistencia a la intemperie: excelente.

Resistencia a la abrasión: buena.

Flexibilidad y adherencia: excelentes.

Resistencia a la temperatura: hasta 85 C.

Resistencia Química:

- Ácidos minerales: muy buena.

- Ácidos orgánicos: regular.

- Disolventes: no se recomienda.

- Agua: excelente.

Aplicación:

Método: aspersión, rodillo, brocha e inmersión.

Solvente: Solvente S-900 a una mezcla de xilol-metil isobutilcetona en relación de 40-60% respectivamente.

Sustrato: madera, aluminio, acero al carbón, fibra de vidrio. No se recomienda para aplicarse directamente sobre lámina galvanizada o recubrimientos ricos en zinc metálico.

Preparación de la superficie:

Ésta deberá estar perfectamente seca, libre de polvo, óxido o cualquier otro contaminante. Si va aplicarse sobre otra capa de pintura, deberá desprenderse la pintura en mal estado y lijar la pintura que haya permanecido adherida a la superficie. Si va a aplicarse sobre primario, la capa de éste deberá estar perfectamente seca.

Almacenaje: Un año en envases herméticamente cerrados y almacenados en lugares adecuados.

3.2 TÉCNICA EXPERIMENTAL

Utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se pretende evaluar las condiciones y cualidades del sistema de recubrimientos (primario vinil-epóxico modificado con acabado vinílico de altos sólidos) en placas de acero al carbón para observar el comportamiento de la interfase metal/recubrimiento orgánico. Esta interfase, metal/recubrimiento orgánico, se encuentra en contacto con un electrolito (agua de la llave).

La realización del experimento se efectuó en dos partes:

1) La probeta utilizada tiene 2 tubos de metacrilato sellados con silicón (celdas de trabajo). Esto es con el fin de medir las mismas condiciones en un espesor único. El espesor total de esta probeta es de 9.2 mils: 4.4 mils de recubrimiento primario y 4.8 mils de recubrimiento acabado. Esta probeta se denominó "probeta 1".

La superficie de una de las celdas se encuentra intacta, mientras que en la otra superficie se efectuó una fisura de 1 cm. Esta fisura llega hasta el sustrato (acero).

Condiciones experimentales:

Barrido de frecuencia: 10 KHz a 100 mHz.

No. de mediciones de Impedancia: 30.

Amplitud de señal: 0.08 VRMS.

Resistencia externa de referencia: 10,000 ohms.

Área: 1 cm²

Electrodo de referencia: calomelano saturado.

Electrodo auxiliar o contraelectrodo: grafito.

Electrodo de trabajo: sustrato.

Electrolito: Agua de la llave de Ciudad Universitaria.

El equipo utilizado fué el Analizador de Respuesta en frecuencia (FRA), de la compañía CAPCIS MARCH con su software respectivo.

2) Se utilizaron 2 probetas más con 2 tubos de metacrilato sellados con silicón cada una de ellas, las cuales se denominaron como "probeta 2" y "probeta 3", respectivamente. La "probeta 2" tiene un espesor total de 10.37 mils: 5 mils de primario y 5.4 mils de acabado, mientras que la "probeta 3" tiene un espesor total de 9.8 mils: 5 mils de primario y 5.8 mils de acabado.

En la probeta 2 ambas celdas de trabajo tienen su superficie expuesta intacta. En la probeta 3, una de las celdas de trabajo tiene su superficie expuesta intacta; mientras que la otra tiene una fisura de 1 cm, la cual llega hasta el sustrato.

Además, en esta última probeta se hizo la prueba de delaminación, utilizando como ánodo de sacrificio al Magnesio (Mg). Esto último se realizó para ambas celdas.

Condiciones experimentales:

Barrido de frecuencia: 10 KHz a 100 mHz.

No. de mediciones de Impedancia: 30.

Amplitud de señal: 50 mV.

Resistencia externa de referencia: está dada por el aparato.

Área: 1 cm²

Electrodo de referencia: calomelanos saturado.

Electrodo de trabajo: sustrato.

Electrodo auxiliar o contraelectrodo: grafito.

Electrolito: Agua de la llave de Ciudad Universitaria.

El equipo que se utilizó para esta parte experimental fué el ACM Instruments con su software respectivo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1 DESCRIPCIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo a las condiciones experimentales descritas en el capítulo 3 (parte experimental) se obtuvieron los siguientes resultados:

Primera parte experimental: En esta parte se tiene a la probeta 1 con una celda intacta y otra con fisura. Se presentan las gráficas obtenidas para ambas celdas durante el periodo de tiempo estipulado.

a) *Celda Intacta:* en general, el diagrama de Nyquist presenta un comportamiento parecido durante los primeros 9 días del experimento, es decir, se observa una línea recta no muy bien definida. A partir del día 11, se observa la tendencia de lo que podría ser un semicírculo (figs. 4.1 y 4.2).

b) *Celda con fisura:* en esta celda, en el diagrama de Nyquist se observa claramente los primeros 7 días un semicírculo, pero a partir del día ocho se puede llegar a observar más de un semicírculo (figs. 4.3 y 4.4).

Segunda parte experimental: En esta parte se tienen 2 probetas, la probeta 2 y la probeta 3. En la probeta 2 existen 2 celdas intactas, mientras que la probeta 3 tiene 2 celdas: una intacta y la otra con fisura, pero además tienen protección catódica.

a) *Probeta 2, celdas intactas:* en general, estas celdas tienen un comportamiento parecido durante todo el experimento, es decir, las gráficas del diagrama de Nyquist tienen la tendencia de una línea recta a bajas frecuencias (figs. 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8).

b) *Probeta 3, celda intacta con protección catódica:* las gráficas del diagrama de Nyquist tienen el mismo comportamiento que el observado en las celdas intactas anteriores, o sea, tienen una tendencia de línea recta a bajas frecuencias (figs. 4.9 y 4.10).

c) *Probeta 3, celda con fisura y con protección catódica:* es la misma tendencia durante el periodo experimental en el diagrama de Nyquist, se define muy bien el semicírculo (figs. 4.11 y 4.12).

Fig. 4.1. Gráfica de Probeta1, celda intacta. Día 2.

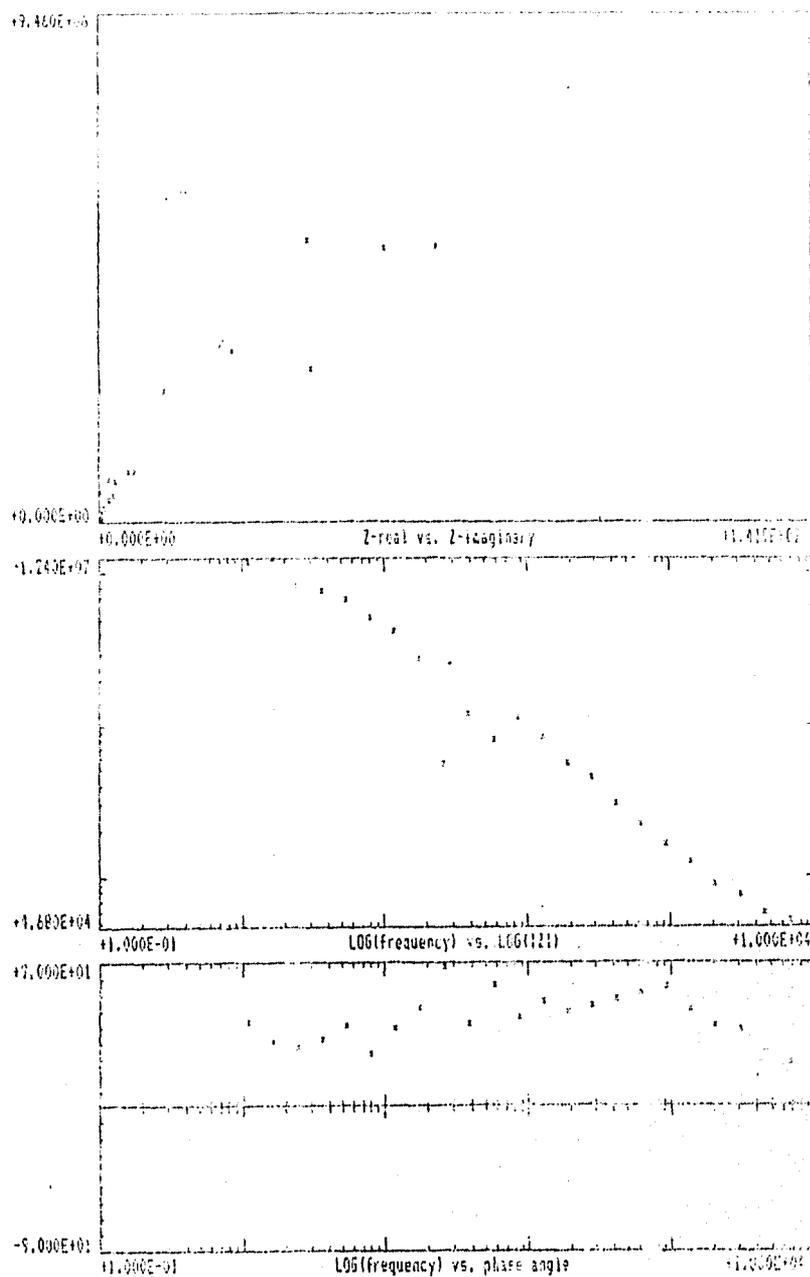


Fig. 4.2. Gráfica de Probeta1, celda intacta. Día 33.

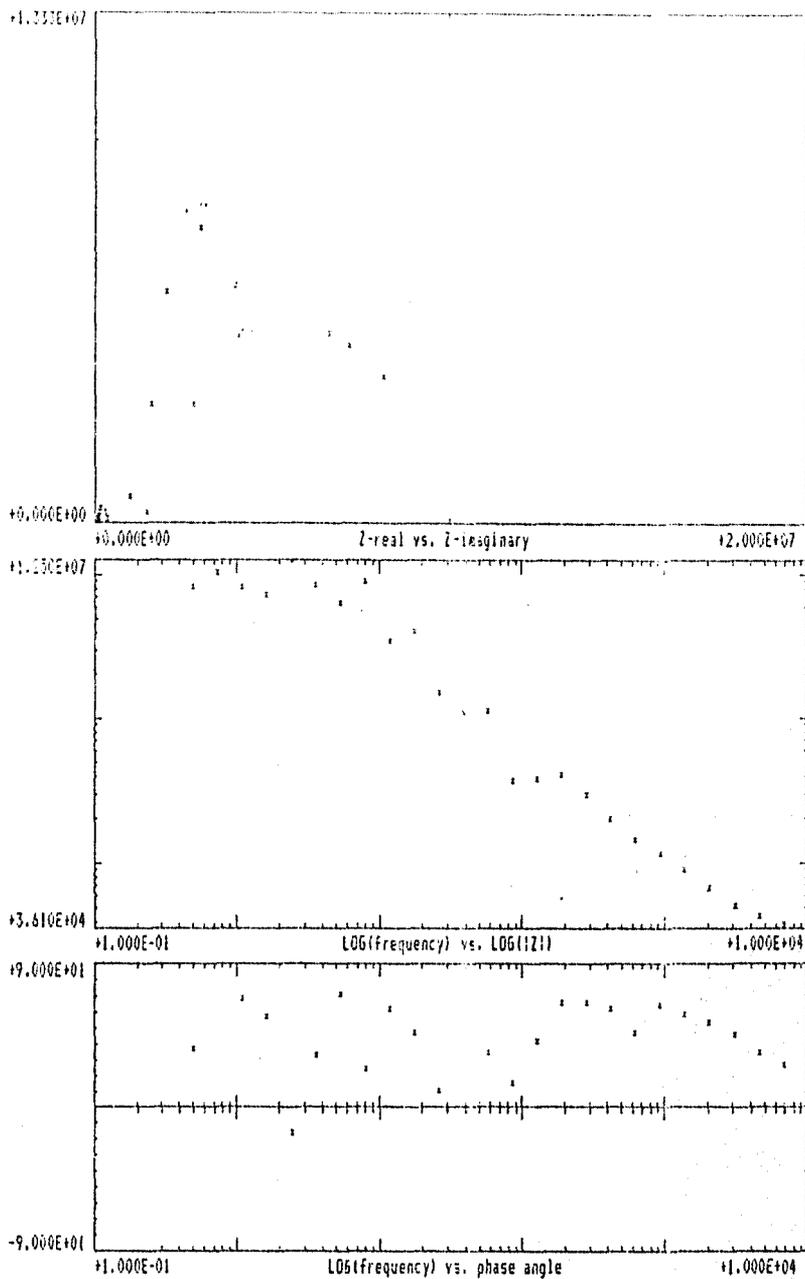


Fig. 4.3. Gráfica de Probeta1, celda con fisura. Día 2.

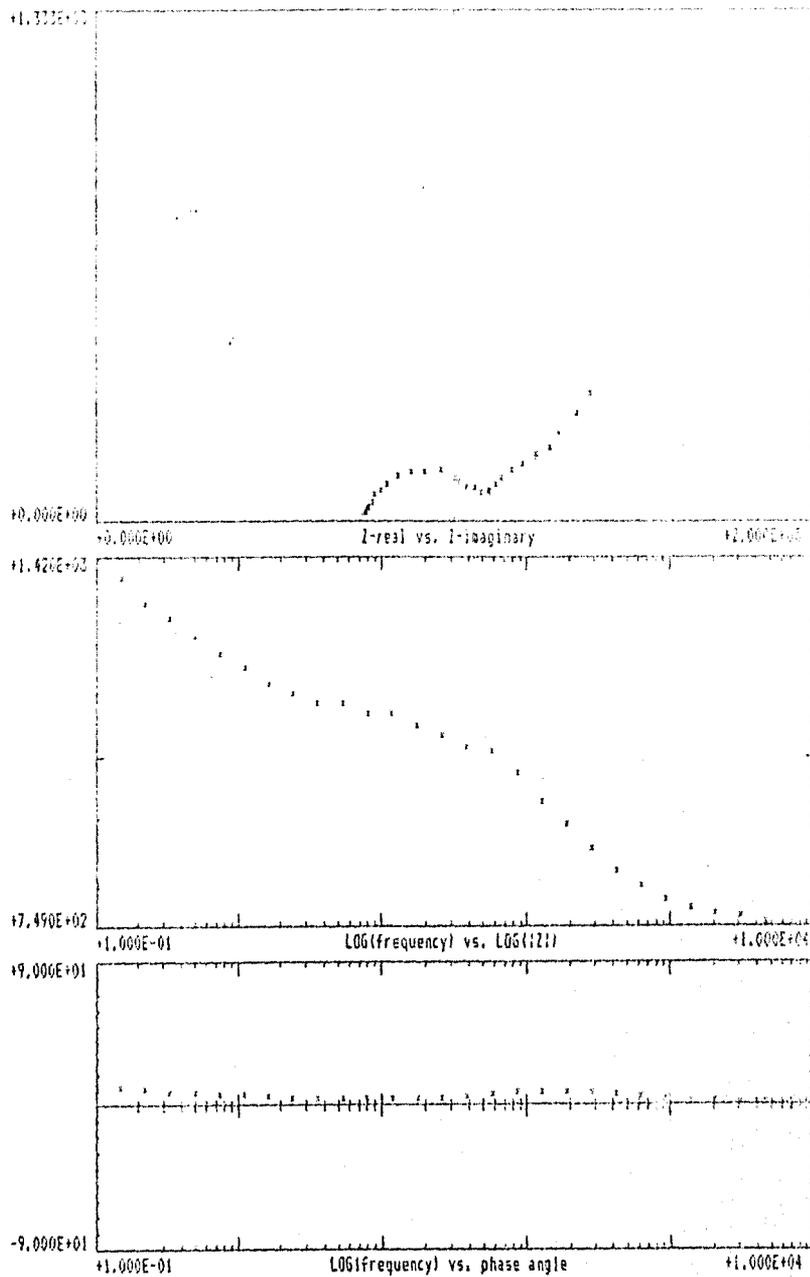


Fig. 4.4. Gráfica de Probeta1, celda con fisura. Día 20.

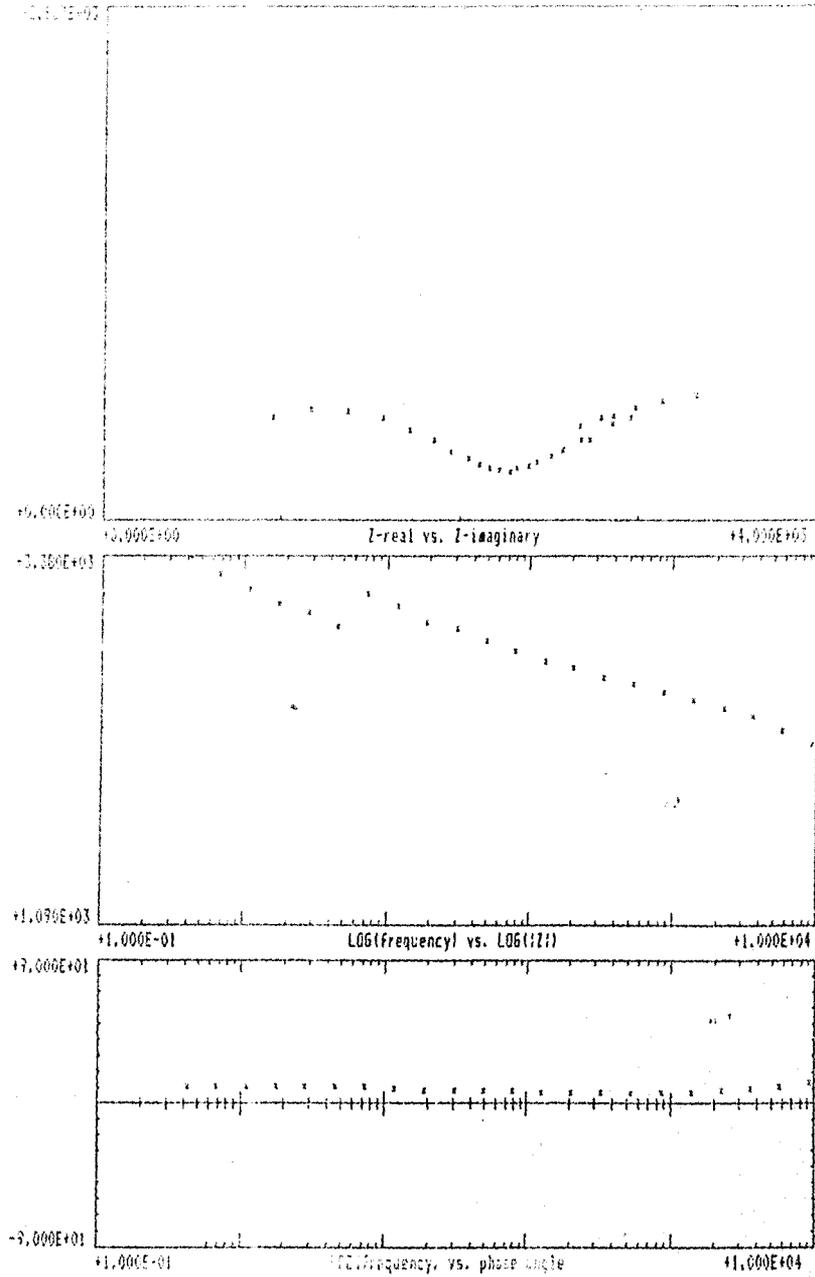


Diagrama de Nyquist

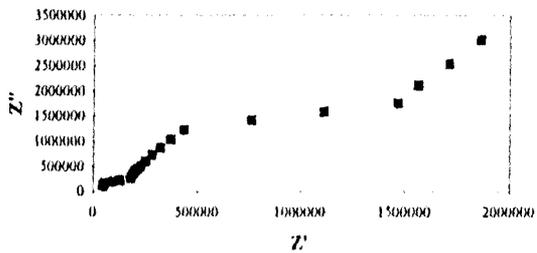


Diagrama de Bode

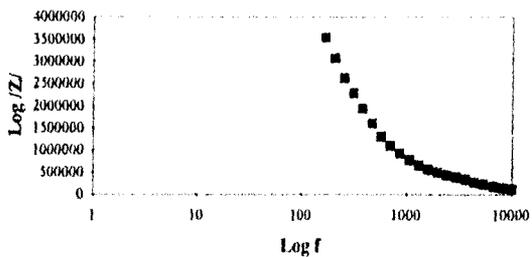


Diagrama de Ángulo de Fase

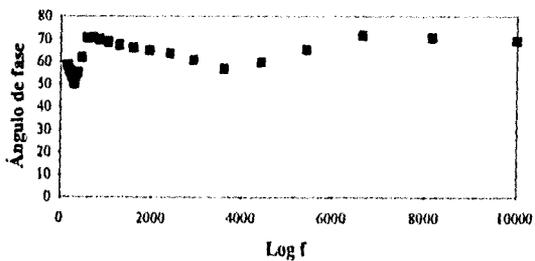


Fig. 4.5. Probeta 2, celda 1- intacta. Día 2.

Diagrama de Nyquist

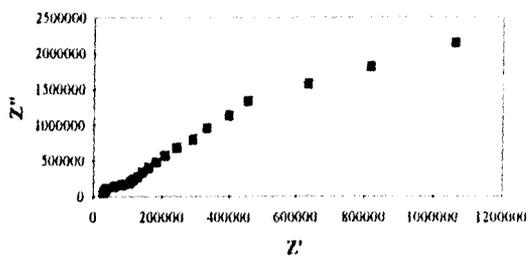


Diagrama de Bode

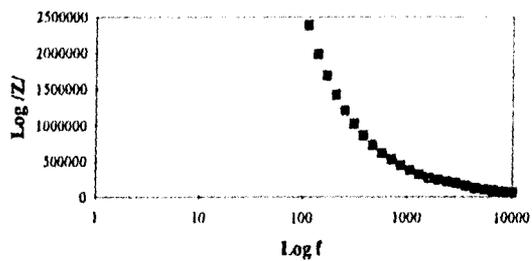


Diagrama de Ángulo de Fase

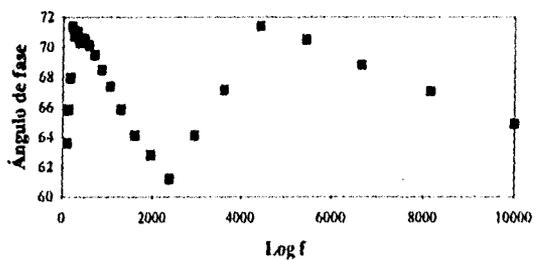


Fig. 4.6. Probeta 2, celda 1- intacta. Día 33

Diagrama de Nyquist

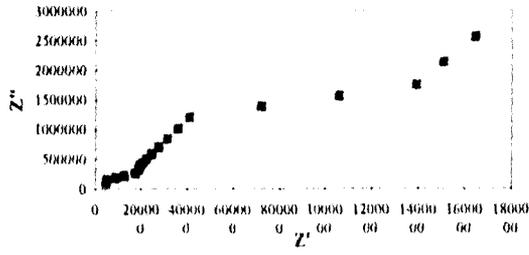


Diagrama de Bode

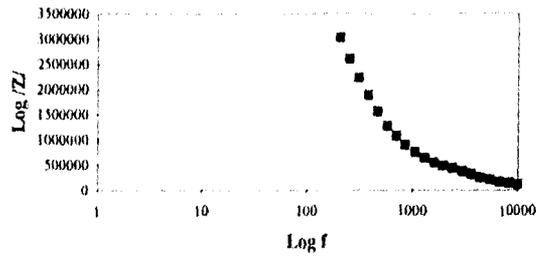


Diagrama de Ángulo de Fase

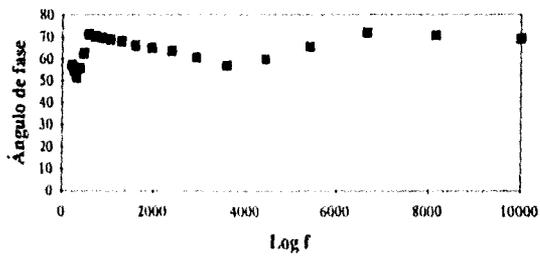


Fig. 4.7. Probeta 2, celda 2 - intacta. Día 2

Diagrama de Nyquist

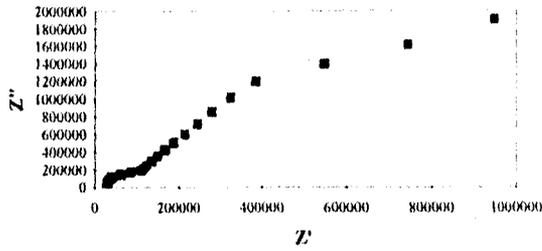


Diagrama de Bode

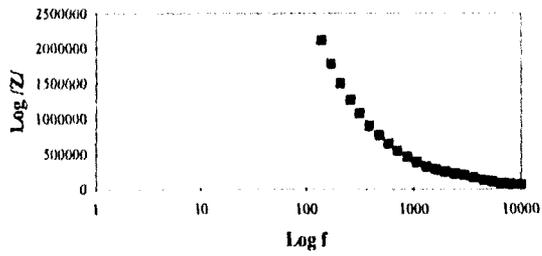


Diagrama de Ángulo de Fase

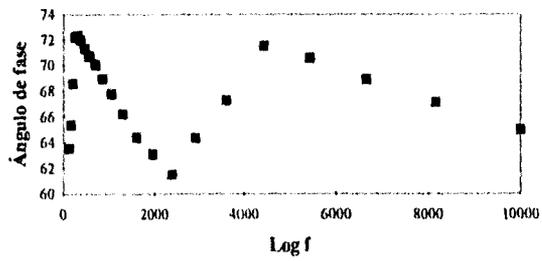


Fig. 4.8. Probeta 2, celda 2 - intacta. Día 33

Diagrama de Nyquist

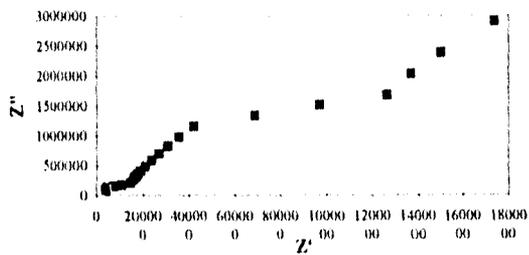


Diagrama de Bode

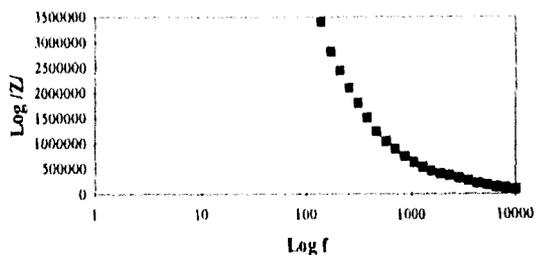


Diagrama de Ángulo de Fase

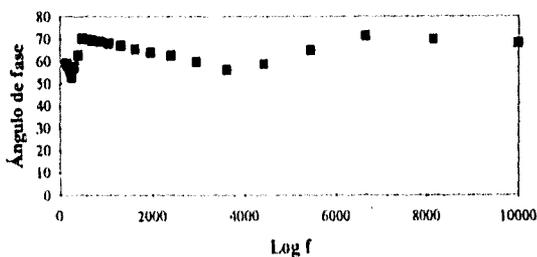


Fig. 4.9. Probeta 3, celda intacta con protección catódica. Día 2

Diagrama de Nyquist

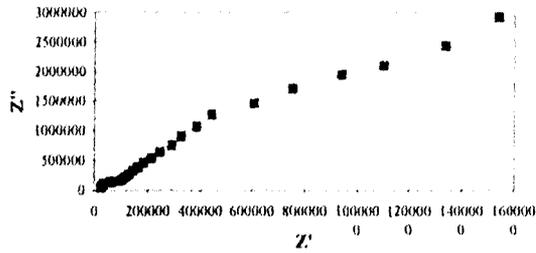


Diagrama de Bode

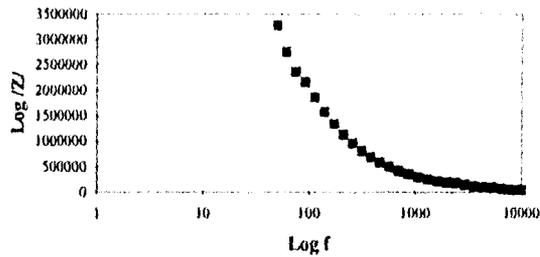


Diagrama de Ángulo de Fase

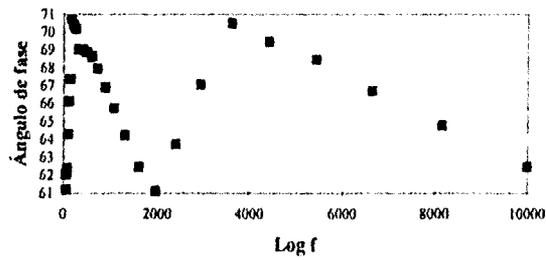


Fig. 4.10. Probeta 3, celda intacta con protección catódica. Día 33

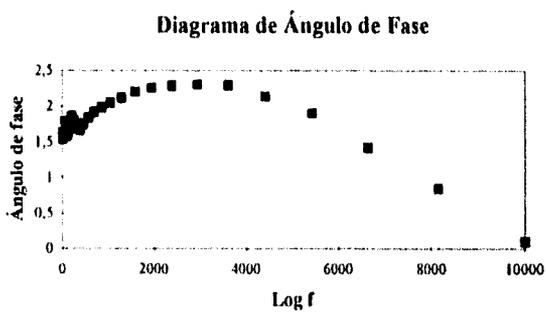
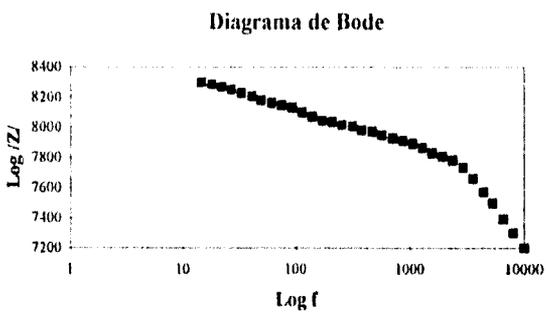
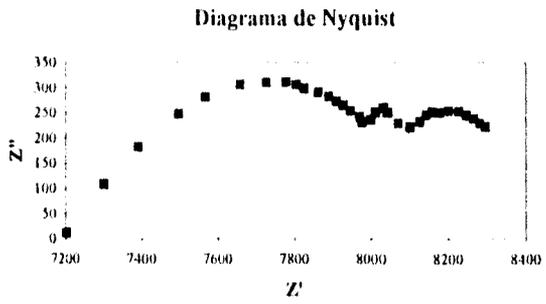


Fig. 4.11. Probeta 3, celda con fisura y con protección catódica. Día 2

Diagrama de Nyquist

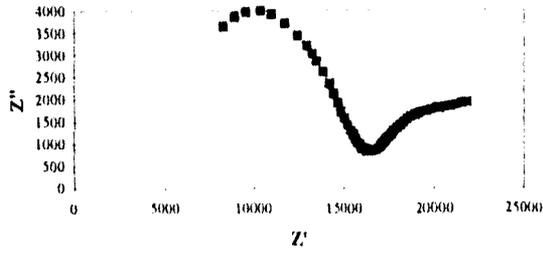


Diagrama de Bode

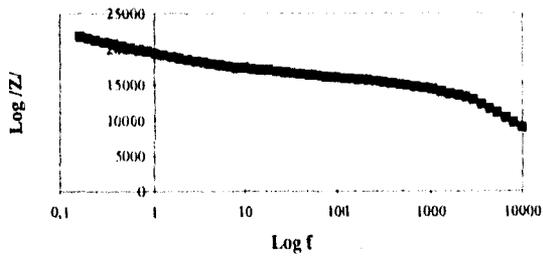


Diagrama de Ángulo de Fase

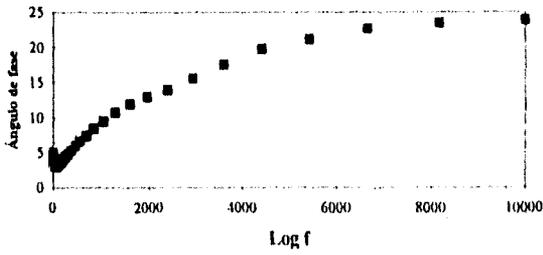


Fig. 4.12. Probeta 3, celda con fisura y con protección catódica. Día 33

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE RESULTADOS

El análisis de resultados se desarrolló en dos partes: la primera parte fue realizada con el Analizador de Respuesta en frecuencia de la compañía CAPCIS MARCHI, y la segunda parte, que se realizó con el Analizador de Respuesta en frecuencias de la compañía ACM Instruments.

5.1 PRIMERA PARTE EXPERIMENTAL

Se tiene la "probeta 1" con 2 celdas de trabajo: una de las cuales tiene la superficie intacta y la otra tiene una fisura de 1 cm.

Celda intacta: Observando la gráfica de tiempo (t) vs Capacitancia (C) (fig. 5.1), se toma como evidencia el valor que adopta la Capacitancia de la película durante todo el experimento. Los primeros valores muestran un incremento dentro del mismo rango, y hasta el séptimo día, se observan valores entre 1.3 y 1.4 nF.

Para el cálculo de la Capacitancia, se utiliza el valor máximo de la frecuencia, pero como se observa en las figuras, este valor no está muy bien definido. Por lo que se consideró un valor de altas frecuencias de acuerdo a la referencia de Feliu y Galván (3), y a la de Simões et al (2). En estas referencias se observa que el valor de la Capacitancia se puede evaluar a pesar de no estar bien definido, es decir, sólo se utilizan valores de altas frecuencias, como se muestra en el ejemplo:

$$C = 1/2 \pi z'' = 1/2(3.1416)(4.58 \text{ E}3)(3.34 \text{ E}4) = 1.04\text{E}-9$$

donde C = Capacitancia (F), f = frecuencia (Hz) y z'' = parte imaginaria de la impedancia (ohms).

En la literatura se han reportado valores de capacitancias de recubrimientos intactos del orden de 1E-9 F, tal como los valores obtenidos en este experimento.

Para entender el significado de un valor tan pequeño de capacitancia, se puede acudir a la expresión siguiente:

$$C = \epsilon \epsilon^0 A/l \dots\dots\dots \text{Ecuación 1}$$

donde C = Capacitancia, ϵ = constante dieléctrica, ϵ^0 = permitividad al vacío, A = área expuesta, y l = espesor de la película (11).

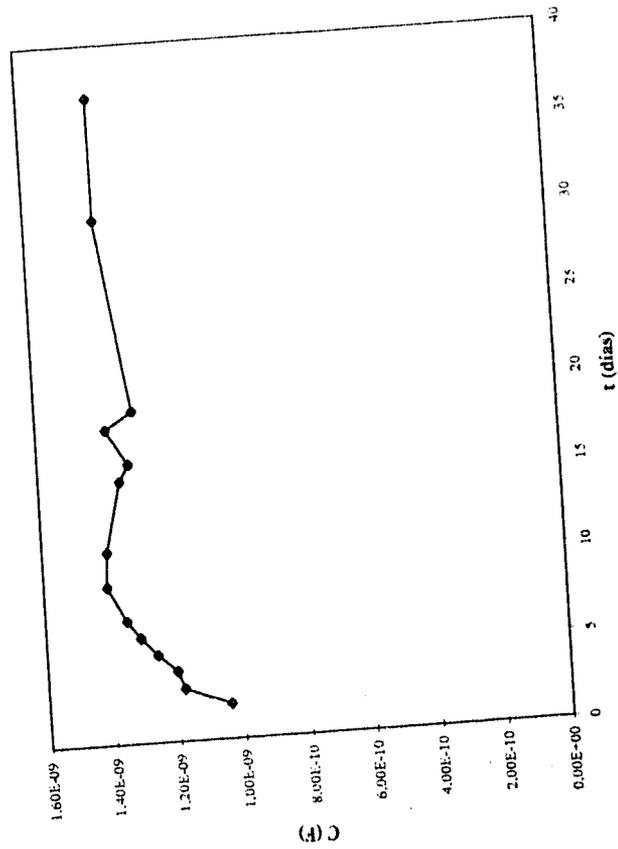


Fig. 5.1. Probeta 1, celda intacta. Gráfica de tiempo vs Capacitancia.

O también, se puede utilizar la expresión siguiente

$$C = dQ/dV \dots\dots\dots \text{Ecuación 2}$$

donde C = Capacitancia, dQ = variación de carga y dV = variación de potencial.

Si se analiza la ecuación 1, se aprecia que los valores del área expuesta (A), el espesor de la película (l) y el de permitividad al vacío (ϵ^0), son constantes, de modo que sólo las variaciones en la constante dieléctrica (ϵ) son las que provocan una variación en el valor de la capacitancia.

Analizando la ecuación 2, se aprecia que la variación del potencial (dV) siempre es constante, es decir, la perturbación a la celda de trabajo siempre es constante.

Mediante las ecuaciones 1 ó 2 se puede explicar el aumento de la capacitancia en los primeros 6 días, así como el aumento de la constante dieléctrica en ese mismo periodo. Para una perturbación constante de potencial, la cantidad de carga que el recubrimiento permite pasar a través de sí, también aumenta.

A partir del séptimo día, se alcanza el estado estacionario, donde la pintura ha retenido electrolito pero todavía mantiene sus propiedades.

Tal como se esperaba en este análisis, la constante dieléctrica (obtenida a partir de la ecuación 1) presenta una tendencia a aumentar en los primeros 6 días y después tiende a estabilizarse en un valor de 48, como se muestra en la gráfica de tiempo vs constante dieléctrica (ver fig. 5.2).

Durante todo el proceso, se realizó evaluación visual a esta celda de trabajo de acuerdo a las Normas ASTM D610 (Corrosión) (16) y D714 (Ampollamiento) (15), y no se encontró daño macroscópico.

Área expuesta
 Diámetro: 3.1 cm
 Radio: 1.55 cm
 $A = \pi r^2 = \pi(1.55 \text{ cm})^2$
 $A = 7.54767 \text{ cm}^2$

Espesor de la Película
 $d = 9.2 \text{ mils}$
 $= 0.0233368 \text{ cm}$

Permitividad al vacío
 $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F/cm}$

Fórmula
 $C = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d}$

$$\epsilon = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A}$$

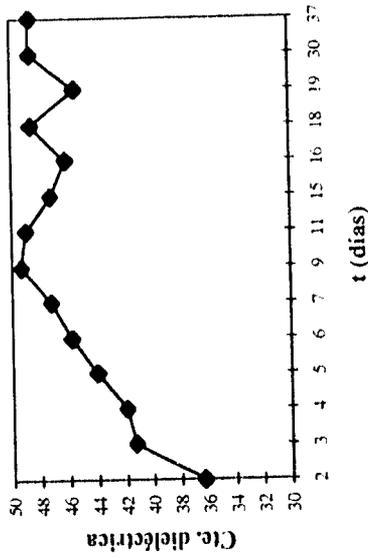


Figura 5.2. Probeta 1, celda intacta. Gráfica de tiempo vs Constante dieléctrica.

Celda con fisura: Lo primero que llama la atención en la gráfica de t vs C (fig. 5.3) en un intervalo de 20 días, es la magnitud de los valores de capacitancia que se encuentran entre $1E-4$ y $1E-5$ F. Cabe recordar que en la celda intacta este valor es de nF ó decenas de nF; en tanto que en este caso los valores obtenidos muestran una tendencia a aumentar encontrándose del orden de decenas de micro Faradios.

En la literatura se reporta que la doble capa electroquímica de metales desnudos puede oscilar entre decenas y centenas de micro Faradios, lo cual coincide con los valores obtenidos y mostrados en la gráfica.

Si estos valores son efectivamente resultado de la doble capa electroquímica, quiere decir que el recubrimiento no ofrece ninguna protección cuando tiene una fisura. Esta es una de las razones de esta fisura, ya que el recubrimiento intacto funciona muy bien pero al hacerle un pequeño daño al mismo, se observa un comportamiento diferente.

El aumento en la capacitancia indica la pérdida de la capacidad protectora. Sin embargo, basándose en la evaluación visual se piensa en la formación de un óxido sobre la fisura, las características de este óxido no son de protección.

A partir de los diagramas mostrados en el capítulo de Resultados, es posible obtener los valores de la Resistencia a la transferencia de carga (R_t) expresadas en ohms cm^2 que se presentan en la gráfica de t vs R_t (fig. 5.4).

Se ha considerado la resistencia obtenida como la correspondiente a la resistencia a la transferencia de carga con base en el hecho de que los valores de capacitancia, mencionados anteriormente, corresponden a la doble capa electroquímica.

Es interesante observar que los valores se mantienen constantes en el intervalo de $1E2$ Ohms, si bien es cierto que existe una ligera tendencia a aumentar en los primeros 5 días, aunque esta tendencia se ve reflejada a partir del día 11, que ya existe un aumento más notorio.

El valor constante podría interpretarse como una velocidad de corrosión constante, pues se sabe que R_t es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Sin embargo, el brusco aumento podría llevar a pensar que la velocidad de corrosión disminuye drásticamente debido a la formación de un óxido protector.

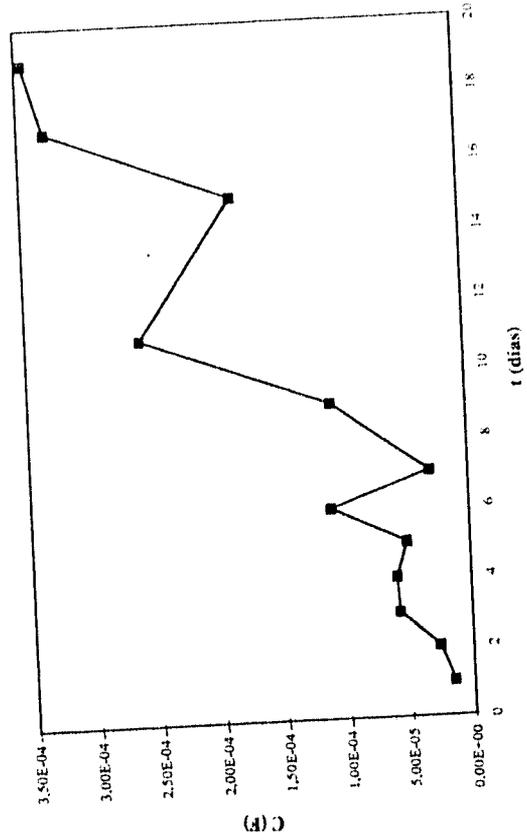


Fig. 5.3. Probeta 1, celda con fisura. Gráfica de tiempo vs Capacitancia

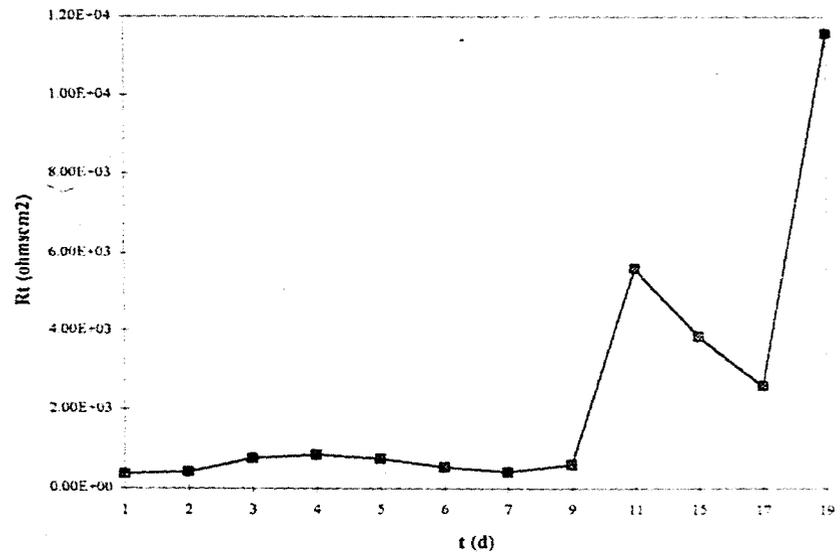


Fig. 5.4. Probeta 1, celda con fisura. Gráfica de tiempo vs Resistencia a la transferencia de carga

Para contrastar esta hipótesis, es necesario ir a los valores de capacitancia en la gráfica de t vs C de la celda con fisura, donde al parecer el óxido que se forma es de mala calidad

Debido a que ambos valores aumentan, capacitancia y resistencia a la transferencia de carga, se puede pensar que a partir del día 11 en la gráfica de t vs R_t ya no se trata de los valores de R_t , sino de la resistencia del óxido

En resumen, parece tratarse de un recubrimiento que funciona muy bien mientras se encuentra intacto, pero cuando se encuentra fisurado pierde su capacidad protectora completamente.

5.2 SEGUNDA PARTE EXPERIMENTAL

Se tienen 2 probetas con 2 celdas de trabajo cada una de ellas. La "probeta 2" tiene ambas superficies de las celdas intactas; mientras que la "probeta 3" tiene una celda con superficie intacta y la otra con una fisura de 1 cm. Además, que esta última probeta tiene protección catódica en ambas celdas.

"Probeta 2", celdas intactas: El comportamiento de estas 2 celdas es similar al comportamiento de la celda intacta analizada en la primera parte, es decir, los valores de la capacitancia siguen siendo de nF ó decenas de nF. Estos valores se calcularon de manera similar al ejemplo descrito en la primera parte experimental (figs. 5.5 y 5.6).

Se observa que la Resistencia de la solución (R_{sol}) se encuentra entre el rango de $1E4$ y $1E5$ ohms. Quizás esto se deba a que no existe disolución de ningún tipo (figs. 5.7 y 5.8).

El promedio de la Resistencia de la película (R_f) es de $1.073E7$ Ohms para la celda 1, y de $6.322E6$ Ohms para la celda 2; estos valores son del orden de mega ohms ó decenas de mega ohms. Esto es que la resistencia de la película para superficies intactas, por lo regular, se va a encontrar en este rango de valores (figs. 5.9 y 5.10).

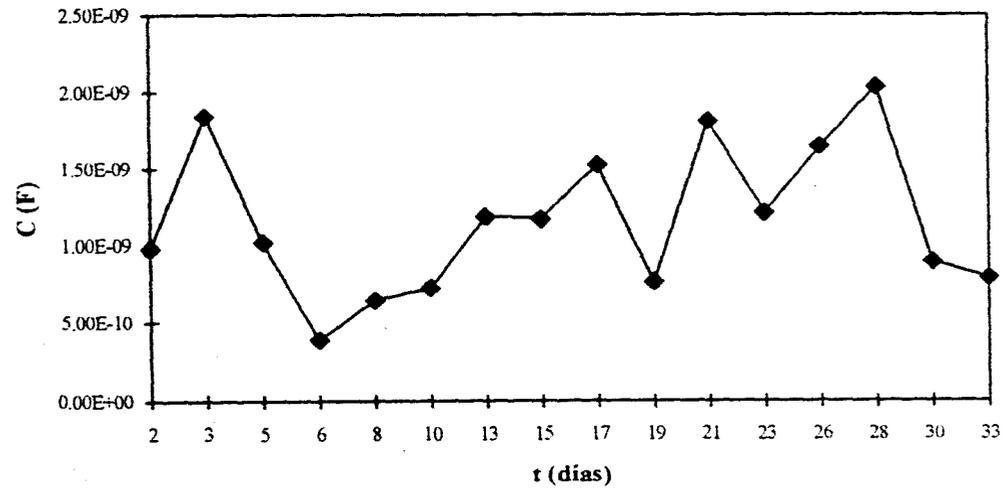


Fig. 5.5. Probeta 2, celda 1, Intacta. Gráfica de tiempo vs Capacitancia.

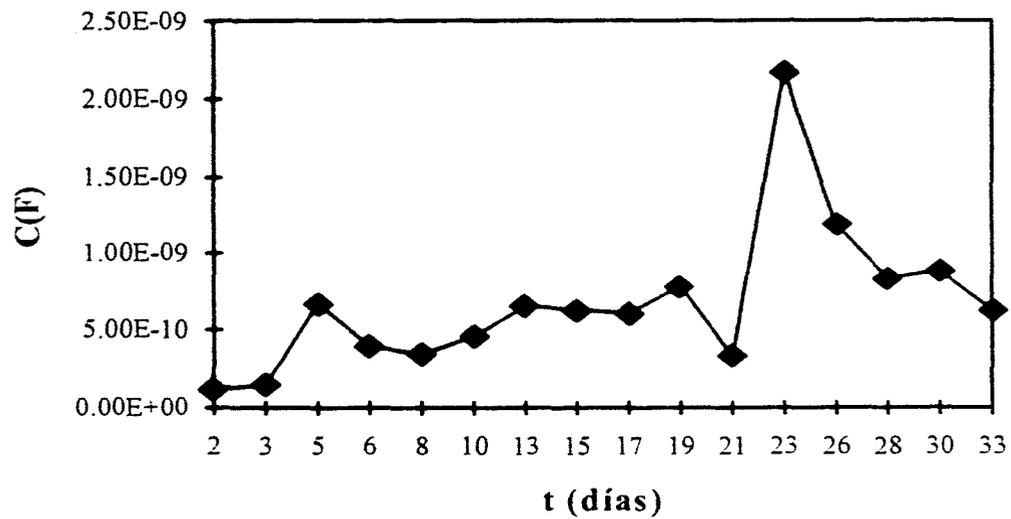


Fig. 5.6. Probeta 2, celda 2, Intacta. Gráfica de tiempo vs Capacitancia.

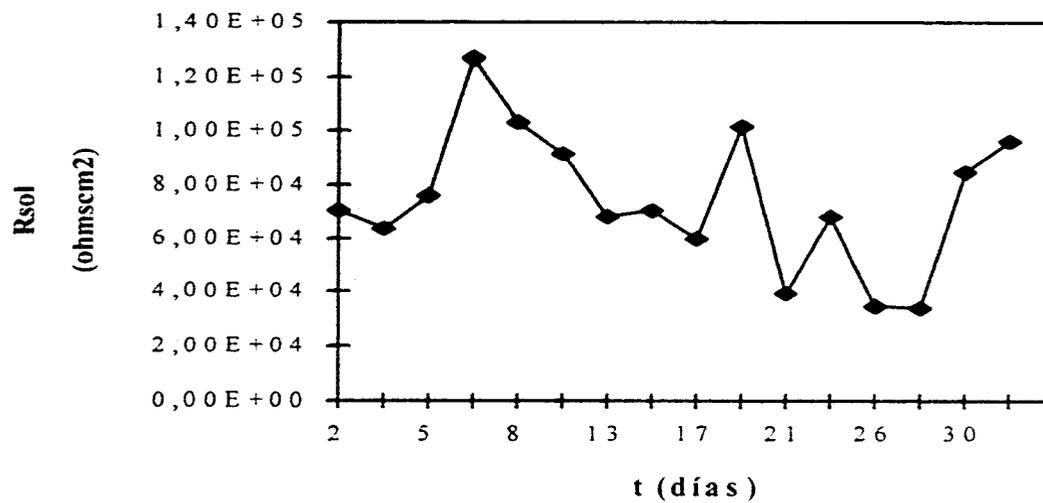


Fig. 5.7. Probeta 2, celda 1, Intacta. Gráfica de tiempo vs Resistencia de la solución.

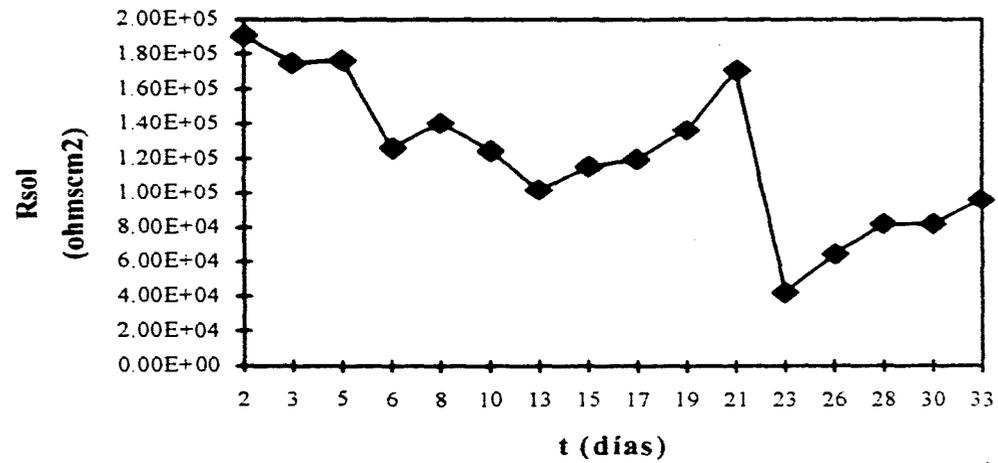


Fig. 5.8. Probeta 2, celda 2, Intacta. Gráfica de tiempo vs Resistencia de la solución.

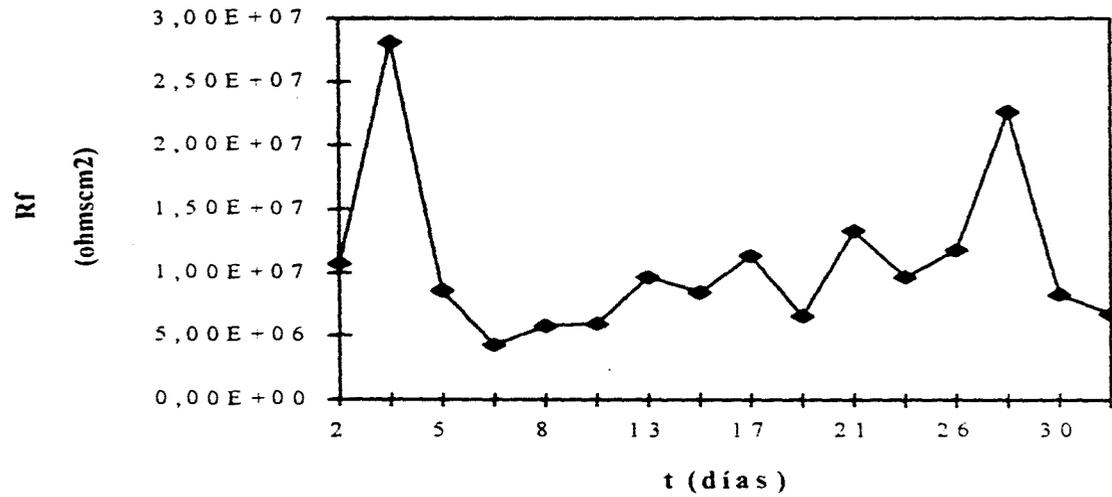


Fig. 5.9. Probeta 2, celda 1, Intacta. Gráfica de tiempo vs Resistencia de la película.

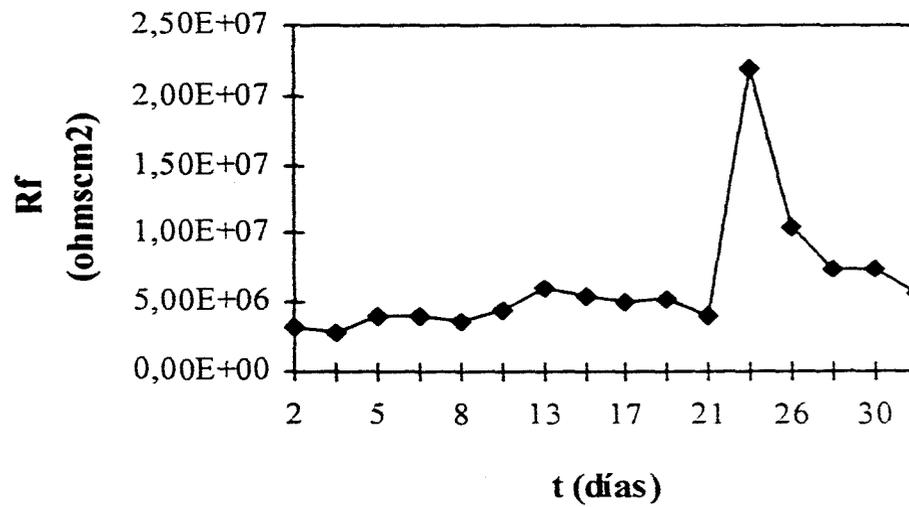


Fig. 5.10. Probeta 2, celda 2, Intacta. Gráfica de tiempo vs Resistencia de la película.

En general, el comportamiento de estas superficies es igual al de la superficie intacta de la primera parte del experimento. Por lo que se puede concluir que la capacidad protectora del recubrimiento permanece constante durante todo el periodo de prueba, como lo indican los valores de capacitancia, los cuales se encuentran en el rango de nF ó decenas de nF, como se mencionó anteriormente.

"Probeta 3", celda intacta con protección catódica: De acuerdo a la gráfica de t vs R_{sol} (fig. 5.11), se observa que el orden de los valores de la Resistencia de la solución ($1E4$ Ohms) coinciden con los obtenidos en la "probeta 2".

La gráfica de t vs R_f (fig. 5.12) muestra que los valores de resistencia se encuentran en el orden de $1E6$ y $1E7$ Ohms, lo cual también coincide con lo reportado en la literatura y con lo obtenido experimentalmente.

Al observar la gráfica de t vs C (fig. 5.13), ésta tiene el mismo rango reportado en la literatura para recubrimientos intactos, es decir, tiene un orden de $1E-9$ ó $1E-10$ F. Lo que lleva a concluir que mantiene sus características protectoras.

El Magnesio, que se utilizó como ánodo de sacrificio en la protección catódica, se mantuvo intacto. Esto hace pensar que el Mg no se consumió debido a que el desempeño del recubrimiento era el correcto.

"Probeta 3", celda con fisura y protección catódica: En la gráfica de t vs R_{sol} (fig. 5.14) se observa que los valores de R_{sol} son del orden de $1E3$ ohms, cuando generalmente se encuentran en el orden de $1E4$ ohms. Esto se debe a la protección catódica aplicada a la cual está expuesto el metal, ya que existe disolución del Mg en el electrolito.

Considerando la gráfica de t vs R_t (fig. 5.15), se puede concluir que los primeros resultados son de baja magnitud ($1E2$ Ohms) debido a que el metal está expuesto al medio que lo rodea y la velocidad de corrosión es mayor. Esto cambia en el transcurso del experimento, es decir, R_t aumenta y la velocidad de corrosión disminuye debido a la protección aplicada.

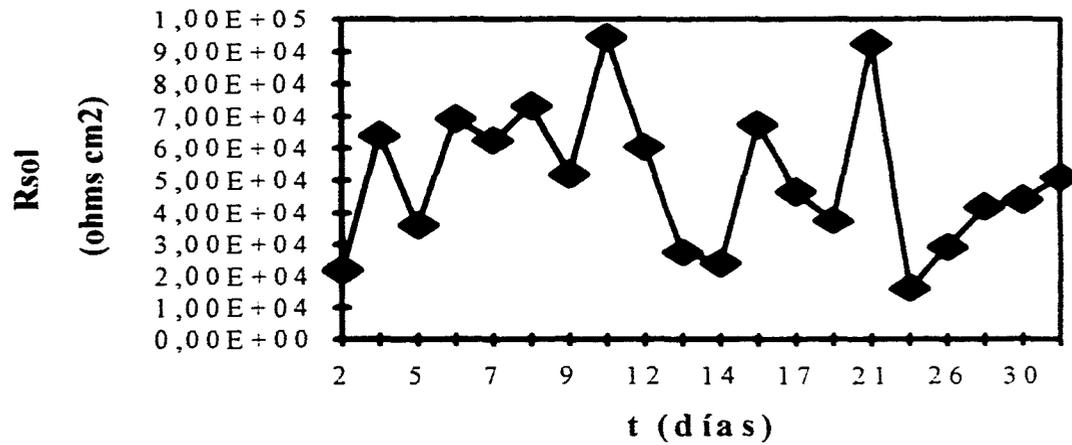


Fig. 5.11. Probeta 3, celda intacta con protección catódica. Gráfica de tiempo vs Resistencia de la solución.

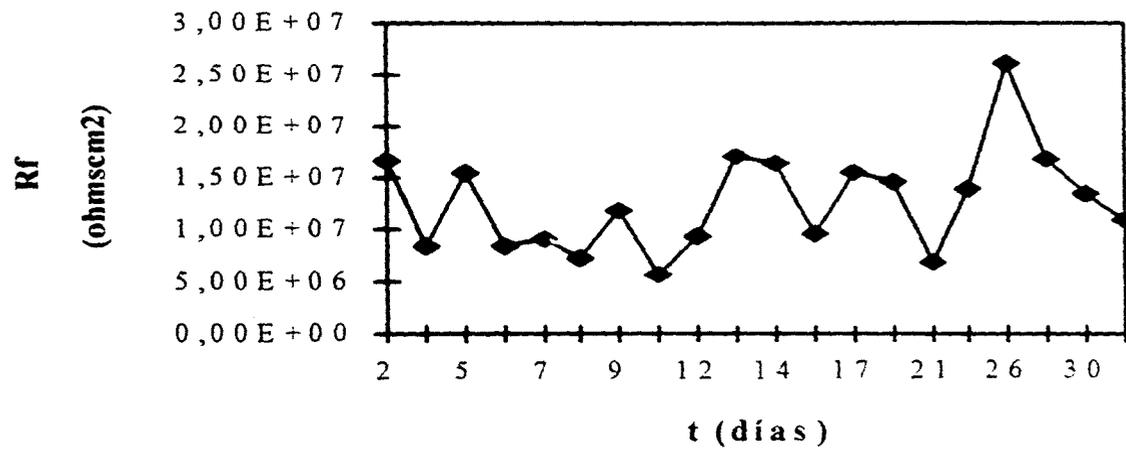


Fig. 5.12. Probeta 3, celda intacta con protección catódica. Gráfica de tiempo vs Resistencia de la película.

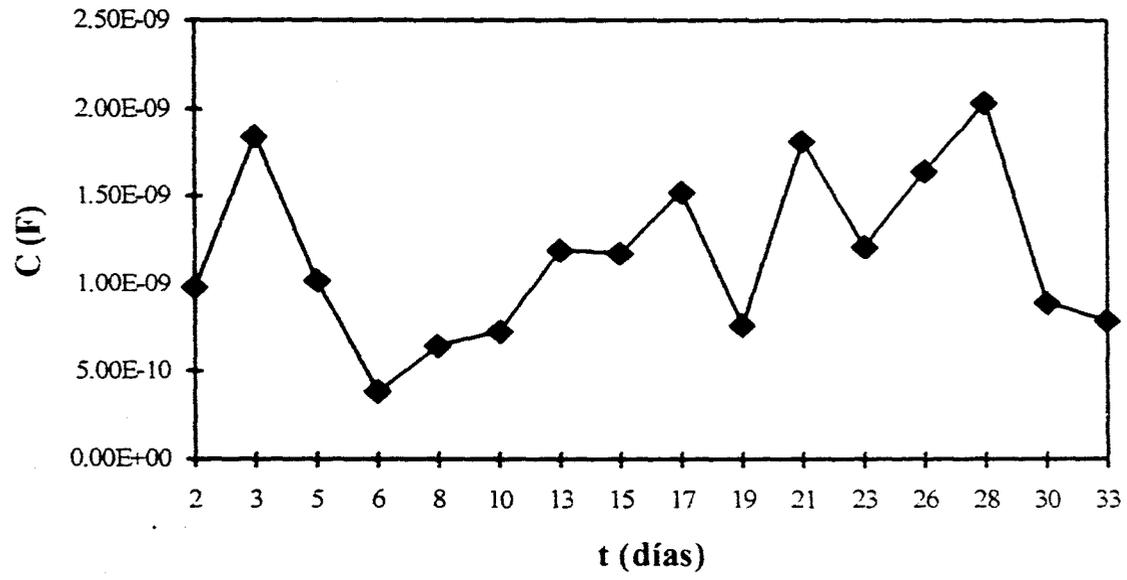


Fig. 5.13. Probeta 3, celda intacta con protección catódica. Gráfica de tiempo vs Capacitancia.

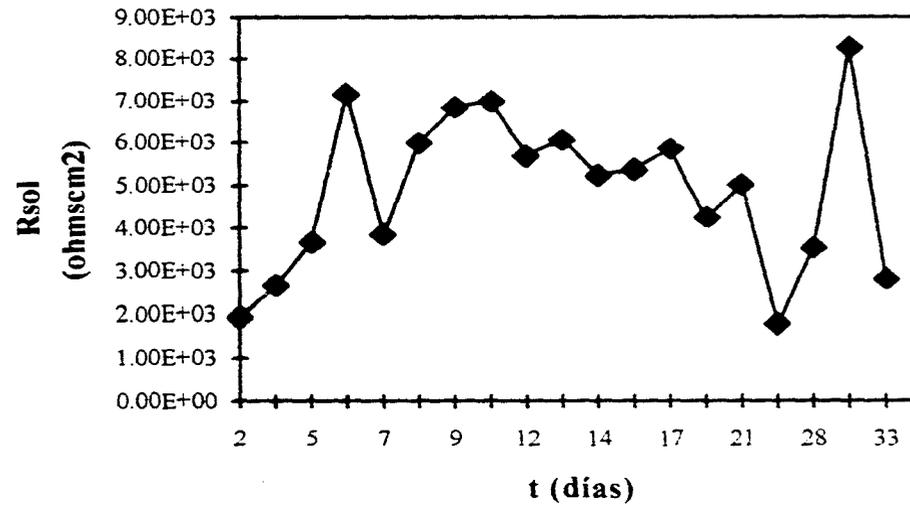


Fig. 5.14. Probeta 3, celda con fisura y con protección catódica. Gráfica de tiempo vs Resistencia de la solución.

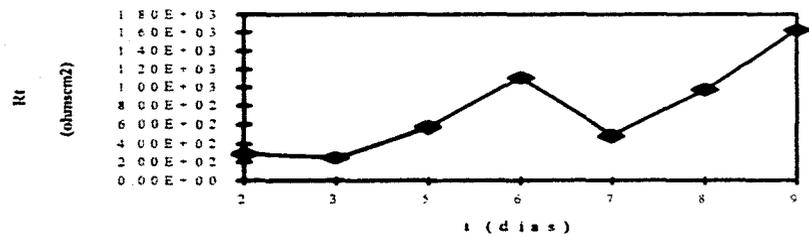
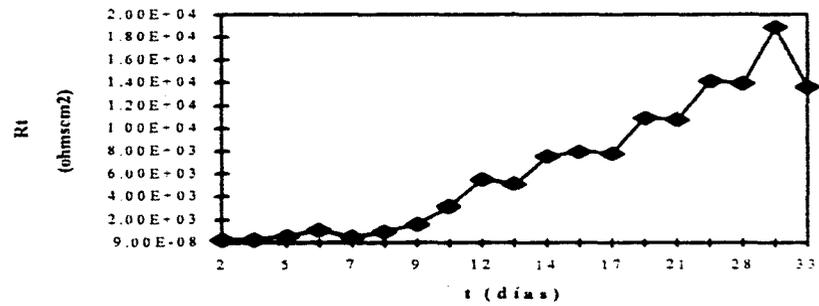


Fig. 5.15. Probeta 3, celda con fisura y con protección catódica. Gráfica de tiempo vs Resistencia a la transferencia de carga.

En la gráfica de t vs C' (fig. 5.16), los valores de capacitancia obtenidos en los primeros días de prueba tienen una magnitud de $1E-5$ F, lo que indica la existencia de doble capa. A medida que transcurren los días, la capacitancia va disminuyendo, hasta llegar a un orden de $1E-8$ F. Con esto se puede concluir que el Mg (precipitados) ha realizado su papel de ánodo de sacrificio, protegiendo al metal expuesto.

Al comparar los ánodos de sacrificio de las celdas 1 y 2, se observa una clara diferencia entre los dos; ya que el de la celda con fisura se encuentra desgastado, mientras que el de la celda intacta no sufrió cambio visible.

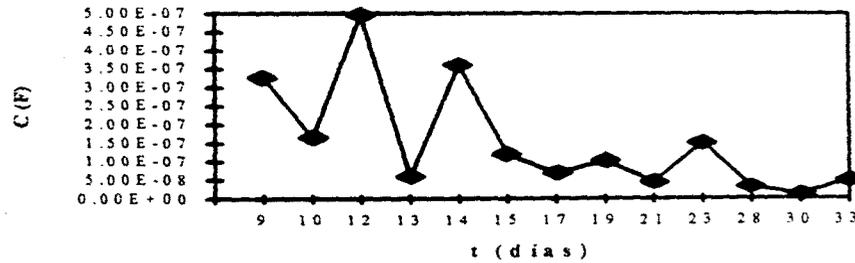
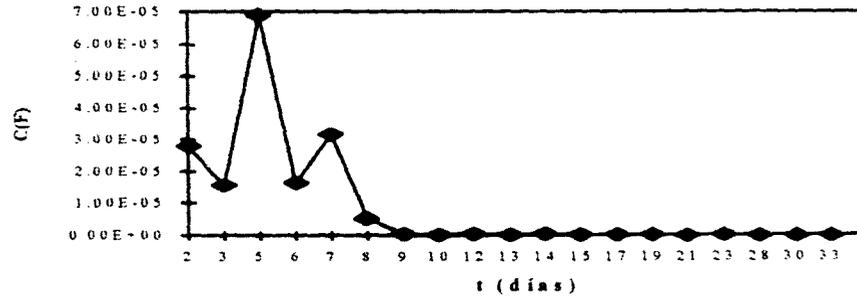


Fig. 5.16. Probeta 3, celda con fisura y con protección catódica. Gráfica de tiempo vs Capacitancia.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

6.1 CONCLUSIONES

Con base en los resultados experimentales obtenidos utilizando la técnica de Impedancia Electroquímica se concluye lo siguiente:

1. Mediante los diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase se interpretaron los comportamientos de los dos tipos de probetas que prevalecieron: intacta y con fisura. Se necesita la obtención de estos 3 diagramas para poder entender el desarrollo de los cambios que sufre el recubrimiento a lo largo del experimento.

2. Los valores de la capacitancia de las celdas de trabajo intactas coincidieron en estar en el orden de nanoFaradios ó decenas de nanoFaradios, es decir, en el rango de $1E-9$ F. Estos valores indican que el recubrimiento se encuentra en buen estado y la degradación del mismo todavía no se lleva a cabo.

3. Los valores de capacitancia de la celda de trabajo con fisura obtenidos en la primera parte del experimento, se encuentran en el orden de $1E-4$ y $1E-5$ F, lo cual indica la presencia de la doble capa electroquímica. Esto quiere decir que el recubrimiento no ofrece ninguna protección cuando tiene fisura.

4. Los valores de la capacitancia para la celda de trabajo intacta y con protección catódica obtenidos en la segunda parte del experimento, coinciden con los de las celdas intactas mencionadas en la parte superior. De esto se puede concluir que la protección catódica no ha cumplido su función como tal, ya que por las características del mismo recubrimiento esto no es necesario.

5. Los valores de la capacitancia de la celda de trabajo con fisura y con protección catódica, tienen un comportamiento distinto a la de la primera parte. En los primeros días se comporta como doble capa, es decir, existen valores de $1E-5$ F; y a medida que transcurren los días este valor va disminuyendo hasta llegar a valores de $1E-8$ F, valores semejantes a los de un recubrimiento. Se puede pensar que la protección catódica utilizada casi protegió por completo la fisura existente.

6. Los valores de la resistencia de la solución (R_{sol}) coincidieron para las celdas intactas; estos

valores son del orden de $1E4$ y $1E5$ ohms. Quizás esto se deba a que el electrolito utilizado fue agua, es decir, no existió disolución de ningún tipo.

7. Los valores de la resistencia de la película (R_f) coincidieron para las celdas intactas: se encuentran en un rango de mega ohms ó decenas de mega ohms, es decir, valores de $1E6$ y $1E7$ ohms. Esto puede indicar que en recubrimientos intactos, la película se encuentra en buenas condiciones de protección.

8. Los valores de resistencia de la solución (R_{sol}) para la celda con fisura y con protección catódica son del orden de $1E3$ ohms. Esto puede llevar a pensar que se debe a que existen precipitados de Mg en el fondo de la celda.

9. En los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_t) obtenidos en la celda con fisura y con protección catódica se observan cambios a medida que transcurre el experimento: en un principio son del orden de $1E2$ ohms debido a que el metal está expuesto al medio que lo rodea y la velocidad de corrosión es mayor; después R_t aumenta hasta valores de $1E4$ ohms. Esto se debe a la protección catódica aplicada.

10. En general, el recubrimiento analizado tuvo los resultados que se esperaban de él, es un buen recubrimiento para los fines que se pretende, es decir, se pueden recubrir tuberías para transporte de agua potable con la opción de poder utilizar protección catódica en caso de ser necesaria.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Brown G. K., Rothwell N., "Corrosion surveillance for continuous pipeline integrity monitoring". Corrosion, Prevention & Control. Vol. 40, No. 1, 19-23, Feb. 1993.
- 2) Castela A. S., Simões A. M. P., Ferreira M. G. S., John V., "Dielectric Properties of PVDF Coatings determined by EIS". 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Tenerife España, 227-228, 22 al 27 Oct. 1995.
- 3) Feliu S., Galván J. C., Morcillo M., "The Charge Transfer Reaction in Nyquist Diagrams of Painted Steel". Corrosion Science. Vol. 30, No. 10, 989-998, 1990.
- 4) Fontana, "Corrosion Engineering". Ed. Mc Graw-Hill. EUA, 1974.
- 5) Genescá J., Ávila J., "Más allá de la Herrumbre". Fondo de Cultura Económica. 1ª reimpresión. México, D.F. 1995.
- 6) Gomez Viveros P., "Comportamiento del $Zn_3(PO_4)_2$ como sustituto del $PbCrO_4$ como inhibidor de la corrosión en pinturas". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1992.
- 7) Gorostiza Esteva E. M., "Aplicación del Método de Tafel al Estudio de la corrosión metálica en agua potable". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1994.
- 8) Guzmán Castro Y., "Estudio por Impedancia Faradaica del Proceso de deterioro de sistemas de pinturas para instalaciones de distribución de agua potable". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1995.
- 9) Hladky K., Callow L. M., Dawson J. L., "Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction". British Corrosion Journal. Vol. 15, No. 1, 1980.
- 10) Kendig M., Scully J., "Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals". Corrosion Science. Vol. 46, No. 1, 22-29, Jan. 1990.
- 11) Mansfeld F., "Don't be afraid of Electrochemical Techniques - but use them with care". Corrosion Science. Vol. 44, No. 12, 856-868, Dec. 1988.
- 12) Munger C. G., "Corrosion prevention by protective coatings". NACE. Houston, Texas. 1984.
- 13) Muñoz Aviña A. L., "Estudio del comportamiento frente a la corrosión del zinc en agua potable". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1995.
- 14) Muzquiz Díaz A., "Evaluación de la corrosión promovida por nitratos en la intercara metal-pintura por Métodos Electroquímicos". Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 1995.
- 15) Norma ASTM D 714-87. "Standard method of evaluating degree of blistering of paints". 1987.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 16) Norma ASTM D610-85 (Reapproved 1989) "*Standard method of evaluating degree of rusting on painted*". 1989
- 17) Orazem M. E., Esteban J. M., Moghissi O. C., "*Practical Applications of the Kramers-Kronig Relations*". Corrosion Science. Vol. 47, No. 4, 248-259, Apr. 1991.
- 18) Orozco Gamboa G., "*Caracterización de la interfase entre el mineral galena y soluciones de etil-xanato de potasio por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*". Tesis de Maestría, Facultad de Química-UNAM, 1994.
- 19) Scully. "*The Fundamentals of Corrosion*". Pergamon Press. 3ª Edición. Gran Bretaña, 1990.
- 20) Shih H., Mansfeld F., Technical Note. "*Should the Kramers-Kronig Transforms Be Used for the Validation of Experimental Impedance Data?*". Corrosion Science. Vol. 45, No. 4, 325-328, Apr. 1989.
- 21) Skerry B. S., Eden D. A., "*Electrochemical Testing to Assess Corrosion Protective Coatings*". Progress in Organic Coatings. Vol. 15, 269-285, 1987.
- 22) Tsai C. H., Mansfeld F., "*Determination of Coating Deterioration with EIS: Part II. Development of a Method for Field Testing of Protective Coatings*". Corrosion Science. Vol. 49, No. 9, 726-737, Sep. 1993.
- 23) West J. M., "*Corrosión y Oxidación*". Fundamentos. Editorial Limusa, 1979.
- 24) Woolf L., "*Coating standards for pipeline protection*". Corrosion, Prevention & Control. Vol. 40, No. 3, 56-61, Jun. 1993.

APÉNDICE

Tabla de datos experimentales

Tiempo, t (días)	Frecuencia, f (Hz)	Impedancia, z (ohms)	Capacitancia, C (F)	Constante Dieléctrica
2	4.58 E3	3.34 E4	1.04 E-9	36.383
3	4.58 E3	2.95 E4	1.18 E-9	41.281
4	4.58 E3	2.90 E4	1.20 E-9	41.980
5	4.58 E3	2.76 E4	1.26 E-9	44.079
6	4.58 E3	2.66 E4	1.31 E-9	45.829
7	4.58 E3	2.57 E4	1.35 E-9	47.228
9	4.58 E3	2.47 E4	1.41 E-9	49.327
11	4.58 E3	2.49 E4	1.40 E-9	48.977
15	4.58 E3	4.00 E4	1.35 E-9	47.228
16	4.58 E3	2.62 E4	1.32 E-9	46.178
18	4.58 E3	2.51 E4	1.39 E-9	48.627
19	4.58 E3	2.67 E4	1.30 E-9	45.479
30	4.58 E3	2.50 E4	1.39 E-9	48.627
37	4.58 E3	2.51 E4	1.39 E-9	48.627

Tabla 1. Datos experimentales obtenidos para la Probeta 1, celda Intacta.

Tiempo, t (días)	Frecuencia, f (Hz)	Capacitancia, C (F)	Resistencia a la transferencia de carga, Rt (ohmscm ²)
1	4.58 E3	1.62 E-5	3.7880 E2
2	4.58 E3	2.71 E-5	4.2710 E2
3	4.58 E3	5.75 E-5	7.7414 E2
4	4.58 E3	5.90 E-5	8.4769 E2
5	4.58 E3	5.02 E-5	7.4505 E2
6	4.58 E3	1.11 E-4	5.3704 E2
7	4.58 E3	3.05 E-5	4.0904 E2
9	4.58 E3	1.08 E-4	5.7485 E2
11	4.58 E3	2.58 E-4	5.5828 E3
15	4.58 E3	1.82 E-4	3.8280 E3
17	4.58 E3	3.29 E-4	2.5876 E3
19	4.58 E3	3.45 E-4	1.1568 E4

Tabla 2. Datos experimentales obtenidos para la Probeta 1, celda con fisura.

Tiempo (días), t	Resistencia de la solución (ohms cm ²), R _{sol}	Resistencia de la película (ohms cm ²), R _f	Capacitancia (F), C
2	7.053 E4	1.073 E7	9.809 E-10
3	6.367 E4	2.822 E7	1.846 E-9
5	7.600 E4	8.593 E6	1.023 E-9
6	1.270 E5	4.227 E6	3.852 E-10
8	1.030 E5	5.821 E6	6.470 E-10
10	9.183 E4	5.950 E6	7.281 E-10
13	6.850 E4	9.584 E6	1.191 E-9
15	7.063 E4	8.367 E6	1.176 E-9
17	5.972 E4	1.130 E7	1.526 E-9
19	1.018 E5	6.526 E6	7.655 E-10
21	3.940 E4	1.329 E7	1.813 E-9
23	6.825 E4	9.625 E6	1.213 E-9
26	3.438 E4	1.177 E7	1.645 E-9
28	3.350 E4	2.264 E7	2.057 E-9
30	8.489 E4	8.291 E6	8.934 E-10
33	9.611 E4	6.804 E6	7.884 E-10

Tabla 3. Datos experimentales obtenidos para la Probeta 2, celda 1 Intacta.

Tiempo (días), t	Resistencia de la solución (ohms cm ²), R _{sol}	Resistencia de la película (ohms cm ²), R _f	Capacitancia (F), C
2	1.912 E5	3.229 E6	1.214 E-10
3	1.748 E5	2.829 E6	1.487 E-10
5	1.765 E5	4.106 E6	6.683 E-10
6	1.259 E5	4.045 E6	3.966 E-10
8	1.403 E5	3.665 E6	3.426 E-10
10	1.249 E5	4.439 E6	4.593 E-10
13	1.019 E5	6.010 E6	6.515 E-10
15	1.154 E5	5.401 E6	6.253 E-10
17	1.200 E5	5.073 E6	6.030 E-10
19	1.365 E5	5.229 E6	7.815 E-10
21	1.708 E5	4.130 E6	3.303 E-10
23	4.244 E4	2.191 E7	2.169 E-9
26	6.450 E4	1.051 E7	1.184 E-9
28	8.224 E4	7.507 E6	8.302 E-10
30	8.192 E4	7.445 E6	8.825 E-10
33	9.693 E4	5.626 E6	6.236 E-10

Tabla 4. Datos experimentales obtenidos para la Probeta 2, celda 2 Intacta.

Tiempo (días), t	Resistencia de la solución (ohms cm ²), R _{sol}	Resistencia de la película (ohms cm ²), R _f	Capacitancia (F), C
2	2.178 E4	1.655 E7	1.740 E-9
3	6.423 E4	8.461 E6	1.355 E-9
5	3.623 E4	1.544 E7	2.438 E-9
6	6.952 E4	8.436 E6	1.451 E-9
7	6.251 E4	8.988 E6	1.663 E-9
8	7.335 E4	7.183 E6	1.355 E-9
9	5.199 E4	1.174 E7	2.055 E-9
10	9.444 E4	5.628 E6	9.237 E-10
12	6.062 E4	9.283 E6	1.675 E-9
13	2.745 E4	1.695 E7	2.970 E-9
14	2.398 E4	1.634 E7	2.960 E-9
15	6.767 E4	9.618 E6	1.688 E-9
17	4.658 E4	1.543 E7	2.380 E-9
19	3.768 E4	1.449 E7	2.856 E-9
21	9.252 E4	6.849 E6	1.124 E-9
23	1.615 E4	1.388 E7	3.155 E-9
26	2.924 E4	2.625 E7	2.776 E-9
28	4.181 E4	1.682 E7	2.176 E-9
30	4.408 E4	1.332 E7	2.174 E-9
33	5.080 E4	1.081 E7	1.951 E-9

Tabla 5. Datos experimentales obtenidos para la Probeta 3, celda Intacta con protección catódica.

Tiempo (días), t	Resistencia de la solución (ohms cm ²), R _{sol}	Resistencia a la transferencia de carga (ohms cm ²), R _t	Capacitancia (F), C
2	1.936 E3	2.949 E2	2.804 E-5
3	2.649 E3	2.503 E2	1.556 E-5
5	3.679 E3	5.688 E2	6.912 E-5
6	7.194 E3	1.109 E3	1.640 E-6
7	3.849 E3	4.830 E2	3.180 E-5
8	6.002 E3	9.716 E2	5.432 E-6
9	6.874 E3	1.625 E3	3.281 E-7
10	7.007 E3	3.145 E3	1.656 E-7
12	5.705 E3	5.561 E3	4.964 E-7
13	6.086 E3	5.126 E3	6.135 E-8
14	5.236 E3	7.544 E3	3.613 E-7
15	5.388 E3	7.946 E3	1.211 E-7
17	5.848 E3	7.829 E3	7.021 E-8
19	4.249 E3	1.094 E4	1.028 E-7
21	5.029 E3	1.076 E4	4.741 E-8
23	1.746 E3	1.418 E4	1.526 E-7
28	3.547 E3	1.389 E4	3.405 E-8
30	8.293 E3	4.894 E4	1.289 E-8
33	2.804 E3	1.361 E4	5.182 E-8

Tabla 6. Datos experimentales obtenidos para la Probeta 3, celda con fisura y protección catódica.