

00580



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EFECTO DE LA TEMPERATURA EN ENSAYOS
ACELERADOS DE RECUBRIMIENTOS
ANTICORROSIVOS”.**

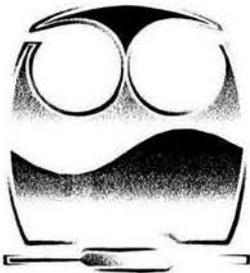
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
EN EL ÁREA DE MATERIALES**

P R E S E N T A :

EDGAR ONOFRE BUSTAMANTE



MÉXICO, D. F.

AGOSTO 2005

m. 346649



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Edgar Onofre

Bustamante

FECHA: 05/VII/05

FIRMA: [Firma]

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno **EDGAR ONOFRE BUSTAMANTE** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Campo de Conocimiento Ingeniería Química Área Materiales Campo Disciplinario Corrosión (Clave 4039), con la tesis "**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN ENSAYOS ACELERADOS DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS**", ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Juan Mendoza Flores (IMP)
Vocal:	Dr. Luis Salvador Hernández Hernández (UASLP)
Secretario:	Dr. Juan Genescá Llongueras (FQ)
Primer Suplente:	M. en C. Carlos Rosendo Arganis Juárez (ININ)
Segundo Suplente:	Dr. Gerardo Zavala Olivares (IMP)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 15 de octubre de 2004.

El Coordinador

DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

Este trabajo se realizó dentro del proyecto:

“ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LA INTERCARA METAL-PINTURA”

Proyecto: DGAPA PAPIIT IN-104701

Se agradece a DGAPA la beca recibida, así como la ayuda económica para el desarrollo del proyecto.

DEDICATORIAS.

Quiero dedicar este trabajo de tesis a las personas más importantes de mi vida.

A Dios por permitirme terminar mi maestría.

A mi esposa LIZBETH PÉREZ FERNÁNDEZ por que gracias a su valioso apoyo incondicional y por supuesto a su ayuda he culminado una meta más en mi vida. Flaquita sabes perfectamente que tú eres mi inspiración y que todo lo que hago en la vida es por los dos y para los dos, espero que pronto se inviertan los papeles y estés tú escribiendo lo que yo ahora; te amo con todo mi corazón y mi alma, gracias por estar a mi lado todo el tiempo en las buenas y en las malas, recuerda que el futuro es nuestro.

A mis padres MARIA ELENA BUSTAMANTE MORENO Y JOSE LUIS ONOFRE AVILA.

Como una muestra de cariño y agradecimiento, por todo el amor y el apoyo brindado ya que gracias a ustedes he podido terminar uno más de mis proyectos, con mucho esfuerzo, agradeciendo de antemano el ejemplo de honestidad y la orientación que siempre me han otorgado, espero que Dios me permita tenerlos mucho tiempo más para que sigan cosechando conmigo más triunfos y sorteando los tiempos difíciles, los amo con todo mi corazón.

A mis hermanos JOSÉ LUIS, MARGARITA, ELIZABETH, LETICIA Y ERIKA, ya que gracias a ustedes he contado no solo con su apoyo incondicional sino con su cariño que alimenta mis ganas de seguir adelante, tratando de continuar con mis estudios, gracias.

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

Por que después de haber terminado con una etapa de mi vida, me permitió continuar con mis estudios y seguir conociendo y aprendiendo del maravilloso mundo de la corrosión, así como trabajar con un sistema tan complejo como son los recubrimientos, es también un placer seguir aprendiendo de usted sus conocimientos académicos que han despertado mi interés por la docencia.

Al Dr. Juan Genescá Llongueras.

Por todo su apoyo en mis estudios de posgrado y por haber despertado mi interés por la Electroquímica y la Corrosión, permitiéndome trabajar a su lado y aprender del mejor.

Al IQM Carlos Rodríguez Rivera.

Por todo el apoyo recibido así como las facilidades en el laboratorio para poder culminar mi maestría y por supuesto por el conocimiento brindado y los consejos tan valiosos, gracias Carlitos.

A mis compañeros Ventura y Alfonso.

Por que gracias a su apoyo y ayuda no he permitido que la adversidad me venza.

Y por supuesto a la UNAM por ser mi casa de estudios y fortaleza durante mi formación, por que es un orgullo para mi ser Puma de corazón.

ÍNDICE.

Resumen	i
---------------	---

CAPÍTULO I

1.1. Objetivos	iv
----------------------	----

CAPÍTULO II

2. Antecedentes

2.1. Corrosión (Generalidades)	1
2.2. Alternativas para evitar la corrosión	3
2.2.1. Inhibidores	3
2.2.2. Protección catódica	4
2.2.3. Factores que crean las condiciones favorables para que se presente corrosión	7
2.3. Recubrimientos anticorrosivos	9
2.3.1. Tipos de recubrimientos	10
2.3.2. Recubrimientos orgánicos	11
2.3.3. Recubrimientos inorgánicos	14
2.3.4. Recubrimientos metálicos	14
2.4. Protección contra la corrosión por medio de recubrimientos alquidáticos	15
2.5. Naturaleza de los recubrimientos orgánicos (pinturas)	20
2.6. Química del recubrimiento	23
2.6.1. Mecanismo de secado	24
2.6.2. Secantes	25
2.7. Elementos para un buen trabajo de pintura	27
2.7.1. Métodos de preparación de superficies	29
2.7.1.1. Nace-1.SSPC-SP 5-63	29
2.7.1.2. Nace-2.5.SSPC-SP 10-63	30
2.7.1.3. Nace-3.SSPC-SP 6-63	30
2.7.1.4. Nace-4.SSPC-SP 7-63	30
2.7.1.5. SSPC-SP-8-63	31
2.7.1.6. SSPC-SP-1-63	31
2.7.1.7. SSPC-SP-2-63	31
2.7.1.8. SSPC-SP-3-63	32

2.7.1.9. SSPC-SP-4-63	32
2.7.2. Adhesión	33
2.7.3. Ampollamiento	34
2.8. Técnicas electroquímicas para evaluar el desempeño de recubrimientos orgánicos	36
2.8.1. Resistencia a la polarización lineal (Rp)	37
2.8.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	42

CAPÍTULO III

3.1. Desarrollo experimental	54
3.1.1. Material	54
3.1.2. Preparación de las placas	56
3.2. Placas una vez que se les aplicó el recubrimiento	59
3.2.1. Para el caso específico del medio húmedo	59
3.2.2. Para el caso específico del medio seco	59

CAPÍTULO IV

4.1. Espectros de impedancia a 25°C en húmedo	63
4.2. Análisis de resultados	65
4.2.1. Experimentos a 25°C	65
4.2.2. En húmedo	65
4.3. Espectros de impedancia a 25°C en seco	69
4.3.1. Experimentos a 25°C	71
4.3.2. En seco	71
4.4. Espectros de impedancia a 50°C en húmedo	75
4.4.1. Experimentos a 50°C	75
4.4.2. En húmedo	75
4.5. Espectros de impedancia a 75°C en seco	77
4.5.1. Experimentos a 75°C	78
4.5.2. En seco	78
4.6. Espectros de impedancia a 75°C en húmedo	81

4.6.1. Experimentos a 75°C	82
4.6.2. En húmedo	82
4.7. Espectros de impedancia a 120°C en seco	85
4.7.1. Experimentos a 120°C	86
4.7.2. En seco	86
4.8. Comentarios generales	87

CAPÍTULO V

5.1. Conclusiones	92
-------------------------	----

CAPÍTULO VI

Bibliografía	94
--------------------	----

“EFECTO DE LA TEMPERATURA EN ENSAYOS ACELERADOS DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS”.

RESUMEN

En la actualidad los materiales metálicos tienen un papel muy importante en nuestra civilización, por lo que es necesario protegerlos para evitar la pérdida de sus propiedades debido a las reacciones de corrosión. La corrosión es un fenómeno de degradación que sufren los materiales metálicos, la cual puede presentarse en mayor o menor medida dependiendo del medio que los rodea.

Para contrarrestar los efectos de la corrosión se han empleado desde hace mucho tiempo los recubrimientos, los cuales han sido una excelente alternativa, sin embargo, para determinar si un recubrimiento o pintura puede o no proteger contra la corrosión es necesario determinar ciertas propiedades tales como adherencia y permeabilidad, además de evaluar su desempeño electroquímico mediante ensayos acelerados, los cuales a su vez están soportados por técnicas electroquímicas. Sin embargo, cuando un recubrimiento cuenta con excelentes propiedades anticorrosivas, la evaluación de su desempeño electroquímico se ve controlada por la alta resistividad del recubrimiento que provoca que dicha evaluación sea muy larga en función del tiempo, por lo tanto, es necesario acelerar más el proceso de difusión del electrolito a través de los poros del recubrimiento, lo cual se puede conseguir

aumentando la temperatura de evaluación, el problema es qué tanto afecta este parámetro el desempeño de los recubrimientos^(1, 6, 7).

De acuerdo a lo anterior en el presente trabajo se determinó el efecto de la temperatura en ensayos acelerados de recubrimientos anticorrosivos, evaluando la susceptibilidad a la corrosión de un acero al carbón (AISI 1018) utilizando un recubrimiento alquidálico comercial (esmalte 100) a diferentes temperaturas.

Para determinar el efecto de la temperatura se utilizaron dos sistemas: en inmersión (medio húmedo) en agua destilada a diferentes temperaturas (25, 50 y 75°C) y en seco (25, 75 y 120°C), utilizando el electrolito (sulfato de sodio 0.5% en peso) solo cuando se realizaban las pruebas electroquímicas y efectuando los tratamientos térmicos (en seco) en una mufla con controlador de temperatura, en ambos casos se utilizó como electrolito una solución de sulfato de sodio 0.5% en peso, la técnica de evaluación que se aplicó fue Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). De los resultados obtenidos mediante ésta técnica, se determino que el mejor arreglo experimental que permite evaluar las propiedades protectoras de un recubrimiento disminuyendo el tiempo de evaluación sin modificar el mecanismo de corrosión que se presenta a temperatura ambiente, es en inmersión continua en agua destilada a 75°C (medio húmedo). También se determinó el tiempo mínimo de contacto electrolito-sustrato (humectación) el cual es de una hora.

De manera conjunta se evalúa el deterioro físico que sufre el recubrimiento en función de la temperatura y medio (húmedo o seco) mediante una inspección visual, registrando dicho daño con fotografías. De los resultados obtenidos en esta parte, se determinó que el efecto de la temperatura para el caso del sistema en seco incurre en una pérdida de las propiedades físicas del recubrimiento como son color, brillo y adherencia, mientras que para el sistema en inmersión en agua destilada, parece no tener el mismo efecto, en este sentido no existe una pérdida de color o brillo considerable, pero sí una pérdida de adherencia.

CAPÍTULO I

OBJETIVOS

1.1. OBJETIVOS

- Determinar el efecto de la temperatura en ensayos acelerados para un recubrimiento alquidálico comercial base óxido de hierro (esmalte 100).
- Determinar la susceptibilidad a la corrosión de un recubrimiento alquidálico sometido a ciclos de calentamiento en inmersión (medio húmedo) en agua destilada y en medio seco a diferentes temperaturas en un electrolito (Na_2SO_4) 0.5% wt. utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (E.I.S).
- Determinar el efecto de la temperatura sobre las propiedades físico-químicas (pérdida de color, brillo, adherencia, etc.) de un recubrimiento alquidálico comercial base óxido de hierro.

CAPÍTULO II
FUNDAMENTO TEÓRICO

2. ANTECEDENTES

2.1 CORROSIÓN (GENERALIDADES)

La corrosión se define como el proceso de desgaste provocado por la acción de sustancias químicas, pero el término de corrosión se aplica a la destrucción o degradación de un metal por interacción con el medio ambiente que lo rodea. Dependiendo del tipo de ambiente en el que se encuentre expuesto el metal, se obtendrán diferentes grados y tipos de corrosión. Los tipos de ambientes o atmósferas corrosivas se pueden clasificar dentro de cuatro grupos básicos⁽²⁶⁾:

- ❖ **ATMÓSFERAS INDUSTRIALES** - se caracterizan por la presencia de contaminantes basada en compuestos de azufre. El resultado de estos contaminantes en la atmósfera producen una alta corrosividad en las superficies expuestas.
- ❖ **ATMÓSFERAS MARINAS** - en estos ambientes existen finas partículas de sal que son acarreadas por el viento hasta las superficies expuestas. La cantidad de sal como contaminación disminuye rápidamente con la distancia. Estas atmósferas también incluyen las superficies que se salpican o sumergen en el mar, el ión agresivo principal es el Cl^- , y es considerado como uno de los elementos más agresivos para el acero al carbón.
- ❖ **ATMÓSFERAS RURALES** - éstas no contienen contaminantes químicos, pero sí polvos orgánicos e inorgánicos. Sus principales constituyentes corrosivos son la humedad y elementos gaseosos como el oxígeno y dióxido de carbono.

-
- ❖ ESPACIOS NO EXPUESTOS A LA INTEMPERIE - se puede tener un severo grado de corrosión aún en estos espacios, cuando por ejemplo no existe la ventilación adecuada de tal manera que permite la condensación debida a la alta concentración de humedad, lo cual beneficia la corrosión.

De hecho, la acción destructiva de la corrosión ocurre en mayor escala causada por la atmósfera. De aquí la importancia de la protección de los metales a través de pinturas u otros medios para controlar la corrosión^(16, 23).

La protección mediante pinturas es de gran importancia ya que puede proteger al metal, formando una barrera física que impide el contacto entre el sustrato y el medio, retrasando la corrosión, a un bajo costo de aplicación en comparación con las pérdidas de equipo, estructuras, etc., debidas a la corrosión^(13, 34).

La atmósfera puede causar corrosión de diferentes tipos dependiendo de las condiciones del ambiente, del material expuesto o del tipo de protección^(5, 17, 33):

- En la corrosión uniforme, “la superficie metálica se convierte en producto de corrosión disminuyendo el espesor del metal en forma uniforme.

En la corrosión por picaduras o “pitting”, el metal no se corroe uniformemente, sino que se pueden apreciar puntos en los que se favorece la corrosión, provocando picaduras. En el fondo de la perforación se tendrá un ánodo que formará una pequeña celda de corrosión con la superficie alrededor actuando como cátodo. Algunos metales desarrollan una capa protectora de óxido muy delgada y adherente en sus superficies, pueden o no ser susceptibles a esta forma de corrosión.

2.2 ALTERNATIVAS PARA EVITAR LA CORROSIÓN.

En general los métodos que se han desarrollado para contrarrestar la corrosión como son los recubrimientos, inhibidores y protección catódica ya sea por ánodos galvánicos o por corriente impresa, tratan de evitar las condiciones que puedan provocar o acelerar el proceso de corrosión de la siguiente manera^(26, 37):

- Modificando el medio que los rodea (inhibidores).
- Eliminando todas las zonas anódicas de la estructura que queremos proteger (protección catódica).
- Evitando algunos factores que creen las condiciones favorables para que se presente la corrosión.
- Formando una barrera física entre el sustrato y el medio que lo rodea (recubrimientos).

2.2.1 INHIBIDORES

Los inhibidores son sustancias químicas que al agregarse en pequeñas cantidades al sistema de estudio, retardan el proceso de corrosión. Los inhibidores pueden ser catalogados de muchas formas, sin embargo, de manera general éstos son clasificados de la siguiente manera^(8, 35).

- ❖ Por su mecanismo de acción.
 - Inhibidores anódicos.

-
- Inhibidores catódicos.
 - Inhibidores mixtos.
 - ❖ Por su naturaleza química
 - Orgánicos.
 - Inorgánicos.
 - ❖ Por su cobertura
 - Baja cobertura (se adsorben sólo sobre sitios anódicos).
 - Alta cobertura (se adsorben tanto en sitios anódicos como catódicos).

Para que una sustancia pueda funcionar como inhibidor, no solo debe retardar los efectos de la corrosión, sino que también debe cumplir con ciertas características como:

- No alterar el sistema.
- Económico y de fácil acceso.
- Fácil manejo y aplicación
- No tóxico.

2.2.2 PROTECCIÓN CATÓDICA

Dentro de los métodos más efectivos para contrarrestar los efectos de la corrosión se encuentra la protección catódica, la cual toma sus bases a partir de la definición de corrosión electroquímica, de la cual se sabe que para que se presente deben existir cuatro elementos indispensables (ánodo, cátodo, electrolito y contacto eléctrico entre ánodo y cátodo, además de un ΔE), por lo tanto cuando uno de estos elementos no existe o se vuelve

inoperante, la corrosión se detendrá, por lo que éste es el objetivo de los sistemas de protección contra la corrosión. Al método que elimina todas las zonas anódicas de la superficie metálica que queremos proteger volviéndola toda catódica se le conoce como protección catódica⁽¹⁹⁾.

La protección catódica puede aplicarse de dos formas⁽¹⁹⁾:

- Por ánodos galvánicos.
- Por corriente impresa.

La primera consiste en conectar eléctricamente la superficie que se quiere proteger a un metal más activo o más electronegativo en la serie electromotriz, permitiendo así que la estructura que se quiere proteger funcione como cátodo soportando entonces la reacción catódica o de reducción, mientras que el elemento más activo se sacrifica convirtiéndose en ánodo y soportando la reacción de oxidación. Como el metal más comúnmente utilizado en la práctica por su bajo precio y alta resistencia mecánica es el acero, los metales que se pueden conectar a él y que deben tener un potencial más negativo quedan limitados al uso de Zinc (Zn), Aluminio (Al), Magnesio (Mg) y sus aleaciones.

La protección catódica por corriente impresa consiste en conectar eléctricamente la superficie que se quiere proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua pura o rectificada y al polo positivo un electrodo auxiliar el cual puede ser o no consumible, dependiendo del material con que se fabrique. Si es consumible, puede estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, etc. y si es no consumible puede estar constituido por titanio, platino, etc.

Los dos métodos son muy eficaces, pero su aplicabilidad depende de muchos factores como: el medio que rodea a la estructura que se quiera proteger (tipo de suelo, agua de mar o dulce etc.), los iones agresivos presentes (Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, $\text{CO}_3^{=}$, etc.), la disponibilidad o accesibilidad a la estructura que se quiere proteger, etc. Sin embargo, independientemente del método que se utilice, es necesario saber si una estructura está protegida o no contra la corrosión.

Dentro de la técnica de protección catódica se han desarrollado varios criterios que permiten determinar si una estructura está protegida o no contra la corrosión; los criterios en la actualidad difieren entre sí dependiendo del tipo de estructura a proteger y de las condiciones o medio agresivo que lo rodea.

Sin embargo, la Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE) ha especificado los siguientes criterios que permiten determinar cuando una estructura (acero) está protegida catódicamente contra la corrosión⁽¹⁹⁾.

Criterio termodinámico.- Desplazar el E_{corr} de la estructura hasta un potencial = -850mV vs electrodo de Cu/CuSO₄, si se sospecha que existe corrosión microbiológica el E_{corr} de la estructura debe desplazarse hasta un potencial = -950mV vs electrodo de Cu/CuSO₄. Este criterio es el más utilizado para estructuras enterradas y se puede visualizar mejor mediante un diagrama de estabilidad termodinámica (Diagrama de Pourbaix).

Criterio de los 300mV.- Desplazar el E_{corr} de la estructura al menos 300mV en sentido negativo causado por la aplicación de la corriente de protección catódica, es decir a circuito cerrado (corriente en “ON”).

Criterio de los 100mV.- Desplazar el E_{corr} de la estructura al menos 100mV en sentido negativo determinado cuando se interrumpe la corriente de protección catódica, es decir a circuito abierto (corriente en “OFF”).

Criterio de Tafel.- Aplicar un voltaje más negativo que el E_{corr} y que se establece en donde comienza el comportamiento de Tafel de la curva $E - \log|i|$. Este criterio es el adoptado por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) para estructuras enterradas como las bases de las torres de transmisión.

Es importante aclarar que la protección catódica es un método muy eficiente, pero que en la mayoría de los casos prácticos no se aplica solo, sino de manera conjunta con algún otro método de protección como por ejemplo los recubrimientos.

2.2.3 FACTORES QUE CREAN LAS CONDICIONES FAVORABLES PARA QUE SE PRESENTE CORROSIÓN

❖ Para evitar el factor que crea las condiciones favorables de la corrosión^(5, 37):

1. Se puede hacer una selección adecuada de materiales.
2. Modificar el medio corrosivo cuando sea posible, por ejemplo con inhibidores o modificando el pH.
3. Tener un diseño adecuado, evitando el sobre diseño por razones económicas.
4. Evitar altas concentraciones de humedad u oxígeno en las superficies metálicas, para eliminar microceldas de concentración.

5. Dar un mantenimiento adecuado, por ejemplo limpieza constante, evitando tener líquidos estancados para eliminar la presencia de microorganismos y así evitar la corrosión microbiológica.

6. Disminuir esfuerzos aplicados.

7 Evitar vibraciones, fricciones o tensiones para no causar corrosión de tipo erosión - cavitación o corrosión fatiga.

❖ También es posible evitar estos factores desde la fabricación de las aleaciones:

1. Dando tratamientos térmicos adecuados para relevar esfuerzos.

2. Disminuyendo la concentración de carbono en las aleaciones para evitar celdas internas de corrosión, secuestrando el carbono existente en los aceros con elementos aleantes, por ejemplo, titanio o niobio.

Los medios de protección se pueden utilizar aisladamente y dar buenos resultados, pero en muchas ocasiones para brindar una mejor protección, se utilizan en forma combinada. Los recubrimientos son un método que puede estar limitado entre las alternativas para evitar la corrosión, ya que al existir el tipo de corrosión electroquímica o húmeda, este método no sería suficiente, porque el recubrimiento tiende a degradarse en función del tiempo y perder sus propiedades anticorrosivas, por lo que sería necesaria la utilización de otros medios de protección, como protección catódica.

En general se utilizarán estas u otras medidas de protección anticorrosiva dependiendo de las necesidades de protección, del equipo o material a proteger, de las alternativas o modelos disponibles de protección y de la disponibilidad tecnológica con que se cuente.

Sin embargo, el uso de recubrimientos ha formado parte de los métodos de protección desde hace mucho tiempo y la tecnología ha permitido desarrollar recubrimientos que han mejorado en mucho la protección anticorrosiva que éstos proveen a un sustrato metálico, por lo que a continuación se presentan los antecedentes generales más importantes de los recubrimientos⁽¹⁷⁾.

2.3 RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS

Las pinturas son llamadas comúnmente "recubrimiento de superficie"^(5, 8, 36).

La pintura puede definirse como un recubrimiento aplicado en una superficie o a un sustrato para decorarlo, protegerlo contra la corrosión o cumplir con alguna otra función específica. En el caso de los recubrimientos que protegen al sustrato contra la corrosión, éstos también son conocidos como recubrimientos anticorrosivos.

El fundamento de los recubrimientos anticorrosivos estriba en aislar un metal del medio agresivo interponiendo una barrera física entre ambos ⁽¹³⁾. El buen comportamiento de un recubrimiento depende en gran parte de su adherencia. Así mismo, cabe recordar que tan importante es el recubrimiento por sí mismo, como la limpieza y preparación de la superficie previa a la aplicación de éste⁽²⁰⁾.

2.3.1 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos se pueden agrupar de la siguiente manera^(16, 34).

RECUBRIMIENTOS	I. ORGÁNICOS	ALQUIDÁLICOS
		VINÍLICOS
		EPÓXICOS
	II. INORGÁNICOS	FENÓLICOS
		RESINAS DE SILICÓN
		CROMATOS
		FOSFATOS
	III. METÁLICOS	ÓXIDOS
		ANODIZADOS
		ELECTRODEPÓSITOS
		ROCIADO POR FLAMA
		ROCIADO POR PLASMA
	IV. METÁLICOS	ARCO ELÉCTRICO
INMERSIÓN EN METAL		
FUNDIDO		

2.3.2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.

Son aquellos que, en general, pueden aplicarse en forma líquida sobre una superficie y después secarse para dar como resultado una capa sólida continua. El secado involucra reacciones químicas o simplemente una evaporación del solvente. Algunos ejemplos son: pinturas, lacas, esmaltes y barnices. Dentro de los recubrimientos orgánicos se pueden encontrar los siguientes recubrimientos.

- **Recubrimientos alquidáticos.**

Los recubrimientos alquidáticos son fundamentalmente poliésteres de alcoholes polihidroxílicos y de ácidos policarboxílicos. Los ácidos, muchas veces en forma de anhídridos, pueden ser ftálico, adípico, azelaico, isoftálico, sebásico, maléico, etc.

Son recubrimientos económicos, con buena retención de brillo y resistencia a ambientes secos o húmedos sin salinidad o gases corrosivos; presentan buena adherencia. Toleran cierto grado de impurezas en la superficie por lo que con frecuencia es suficiente una limpieza manual. Secan por evaporación de solventes e interacción con el aire.

No se recomiendan para exposiciones superiores a 80° C. No son recomendables para una inmersión continua, su resistencia química es regular y especialmente mala en condiciones alcalinas ante las cuales se saponifican y destruyen. No resisten productos alcalinos de la corrosión por lo que una vez iniciada la corrosión en la interfase metal-pintura, disminuyen su adherencia^(5, 37).

- **Recubrimientos vinílicos.**

Las pinturas vinílicas utilizan resinas formadas a partir de monómeros que contienen dobles enlaces que polimerizan en moléculas de largas cadenas. Durante el secado no se necesita el oxígeno y secan por evaporación de solventes. Se forman películas tenaces y homogéneas. Tienen buena flexibilidad y resistencia a la abrasión, presentan excelente resistencia química a los ácidos orgánicos e inorgánicos en soluciones diluidas como HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, ácido cítrico; no son afectados por los derivados del petróleo tales como gasolina, diesel, petróleo crudo, ni por los álcalis y el alcohol.

Proporcionan una superficie con alta resistencia a la intemperie aún en condiciones húmedas y corrosivas. Entre sus limitaciones principales se tiene su baja resistencia a los éteres, cetonas, y a la inmersión en hidrocarburos clorados. Con el tiempo son afectados por la exposición al sol presentando un caleo superficial.

Son recubrimientos no tóxicos resistentes a la abrasión que pueden ser utilizados en la protección de superficies metálicas y resisten a la inmersión continua en agua dulce o salada. Secan por evaporación de disolventes, no se recomiendan para exposiciones superiores a 55° C⁽³⁷⁾.

- **Recubrimientos epóxicos.**

Los ligantes de estos recubrimientos se fabrican a partir del bisfenol A y de la epiclorhidrina en distintas proporciones, según las propiedades específicas del producto acabado. No polimerizan por sí solas, sino que necesitan catalizadores, tales como aminas, poliamidas, ácidos grasos y resinas fenólicas.

En términos generales el nivel de adherencia, dureza, flexibilidad y resistencia a los medios corrosivos no ha sido superado por ningún otro tipo de recubrimiento. Puede aplicarse sobre superficies de concreto, metálicas y galvanizadas. Presentan una excepcional resistencia a medios alcalinos y ácidos, soportan inmersiones continuas en la mayoría de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y en alcoholes^(5, 34).

Presentan un alto grado de impermeabilidad permaneciendo inalterables ante la exposición e inmersión en agua dulce, salada y vapor de agua. Estas características no las adquiere por sí solo, requiere de un agente de polimerización o catalizador. Sus principales limitaciones son la formación de un caleo superficial, así como su alto costo.

- **Recubrimientos fenólicos.**

Son recubrimientos duros, brillantes y muy adherentes; en términos generales su resistencia a los solventes, medios ácidos y alcalinos es moderada, por lo que no se recomiendan para inmersiones continuas.

- **Recubrimientos de silicón.**

La estabilidad térmica de la resina permite la utilización de este tipo de recubrimientos hasta 450° C.

2.3.3 RECUBRIMIENTOS INORGÁNICOS.

Son aquellos producidos por medio de tratamientos químicos y anódicos, los cuales incluyen cromatos, fosfatos, óxidos y recubrimientos anodizados. Los recubrimientos químicos pueden ser formados sobre superficies de hierro, acero, aluminio, magnesio, cadmio, zinc y otros metales y aleaciones⁽⁵⁾.

2.3.4 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.

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

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

Debido a que en el presente trabajo se utilizó un recubrimiento alquidálico se hará más énfasis en este tipo de recubrimientos, por lo que a continuación se presentan algunas características de ellos⁽³⁷⁾.

2.4 PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN POR MEDIO DE RECUBRIMIENTOS ALQUIDÁLICOS.

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

Son vehículos ideales en recubrimientos pigmentados porque tienen:

- a) Buenas propiedades humectantes y de dispersión^(5, 34).
- b) Buena estabilidad.
- c) Buena viscosidad para la dispersión.

Los vehículos alquidáticos se pueden usar con muchos tipos de pigmentos. Con ciertos pigmentos reactivos como el óxido de zinc y la pasta de aluminio se deben usar alquidales de muy bajo valor ácido.

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

Las pinturas hechas con resinas alquidáticas son pinturas de secado por oxidación y por evaporación de solventes, basadas en resinas alquidáticas modificadas con aceites. Como algunas de estas resinas contienen compuestos de ácido ftálico, son llamadas ocasionalmente "resinas ftálicas".

Para su fabricación ocasionalmente se usan aceite de linaza, de soya, de castor o girasol deshidratado, para modificar propiedades como: tiempo de secado, elasticidad, durabilidad,

o también la tendencia al amarillamiento. Las resinas modificadas con aceite de soya son mucho menos amarillas.

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

Las pinturas alquidáticas son baratas, de fácil aplicación y tienen buenas propiedades de nivelación. Los recubrimientos secos son decorativos y muestran buena durabilidad en exteriores.

Se utilizan particularmente en superficies que requieran apariencia decorativa. Debido a sus propiedades de fácil aplicación y buena reaplicación, las pinturas alquidáticas son muy populares como pinturas de mantenimiento y de uso doméstico.

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

Las pinturas alquidáticas se adelgazan con hidrocarburos alifáticos baratos como mineral o “white spirit”. Si se desea, los hidrocarburos aromáticos también se pueden usar, pero éstos son solventes fuertes para la mayoría de las resinas alquidáticas⁽⁵⁾.

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS	Temp. Ebullición	Punto de ignición
- Nafta alifática	80 – 110°C	20 – 27°C
(libre de aromáticos)	140 – 160°C	
- “Mineral Spirits”		

(con 15% de aromáticos)	160 – 200°C	39°C
- “White Spirits”		
(con 40% de aromáticos)	160 – 200°C	39°C

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

- Tolueno	111°C	6°C
- Xileno	144°C	27°C
- Naftas aromáticas		
Aromasol H	170 – 200°C	66°C
Solvesso 150	195 – 215°C	66°C

En general se pueden considerar como propiedades de las pinturas alquidáticas las siguientes:

Materia Prima	Resina alquidática
Mecanismo de Secado	Oxidación y evaporación de solventes
Solventes	Hidrocarburos alifáticos
Preparación mínima de superficie	Limpieza a mano
Tiempo de Secado a 20 °C	8 a 24 hrs.
Tiempo de curado total después de	2 semanas
Espesor de película seca	
Pintura Normal	25 a 40 micras

De alto espesor	50 a 70 micras
Esfuerzo mecánico	Bueno – Bastante bueno
Brillo y retención de color	Bueno – Muy bueno
Propiedades anticorrosivas	Buenas
Resistencia al agua	Moderada
Resistencia a ácidos	Pobre
Resistencia a álcalis	Pobre
Resistencia a solventes	Moderada
Reaplicación sobre viejas películas	Buena

Las pinturas alquidáticas se componen de los siguientes constituyentes^(8, 37):

- Resina o Aglutinante (“Ligante”)
- Pigmentos y extendedores.
- Solventes
- Aditivos

La resina o aglutinante es el componente de la pintura el cual, después de secado forma una película coherente y adherente al sustrato, las partículas de pigmento quedan más o menos distribuidas uniformemente en él. El tipo de aglutinante utilizado en la pintura determinará las propiedades como adhesión, elasticidad, brillo y resistencia química a la abrasión del agua, etc. Estas propiedades también dependerán de la composición del pigmento y extendedores y estos se elegirán dependiendo del propósito para el cual la pintura sea proyectada.

Dependiendo del uso que se le dará a la pintura, la resina alquidámica como aglutinante podrá ser puramente alquidal o puede ser modificada con otras resinas como por ejemplo urea - formaldehído o de felamina - formaldehído para mejorar las propiedades de ésta.

Los pigmentos son materiales pulverizados que se usan para impartir color y poder cubriente a las pinturas. Algunos pigmentos tienen una función protectora y también existen algunos que tienen funciones muy especiales como por ejemplo el óxido de cobre para pinturas antivegetativas. El aluminio “leafing” para uso en pinturas que reflejan la luz del sol para reducir el calentamiento en algunas superficies expuestas al sol.

Los pigmentos se combinan frecuentemente con extendedores o cargas, estos se usan algunas veces para abatir costos. Estas cargas se utilizan para mejorar la resistencia o para impartir consistencia estructural a los materiales, permitiendo la aplicación de capas gruesas o también se pueden usar para disminuir brillo.

Los líquidos que se utilizan para disolver la resina y reducir la viscosidad de la pintura hasta una consistencia apropiada para su aplicación son conocidos como solventes. Suele ocuparse una mezcla de solventes (“thinner”) y diluyentes, tomando en cuenta sus polaridades, velocidades de evaporación, compatibilidades, precio, toxicidad, etc.

Si la composición del “thinner” no es la adecuada, causará dificultades como un muy lento secado, defectos en aplicación ya sea por esparado, brocha, rodillo o cualquier otra. Para las pinturas alquidámicas es conveniente utilizar solventes de hidrocarburos alifáticos, aunque se tiene la tendencia de hacer recubrimientos con 100% de sólidos o con agua como adelgazador para evitar la contaminación atmosférica por solventes.

Los aditivos son sustancias que se adicionan en pequeñas cantidades a la pintura con el propósito de mejorar sus propiedades, por ejemplo los secantes, agentes antioxidantes o antinata, biocidas, niveladores, estabilizadores de dispersión, modificadores de flujo y viscosidad, absorbedores de luz ultravioleta (U. V.), etc.

2.5 NATURALEZA DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS (PINTURAS)⁽³⁰⁾.

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

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

En un sentido estricto, la palabra pintura se aplica solo a productos pigmentados, como pinturas para casas, para uso interior o exterior como las vinílicas; siendo otros recubrimientos designados por nombres específicos, por ejemplo: esmaltes, primarios, selladores, etc⁽³⁰⁾. En la industria de pinturas existe la tendencia a sustituir la palabra pintura por acabado o recubrimiento. Por lo tanto, una pintura es un recubrimiento protector fácil de aplicar que puede ser de diferentes tipos dependiendo del vehículo o formador de película orgánico o del método de aplicación de la pintura. Las pinturas pueden ser también

pinturas en polvo, pueden sólo contener aceite y el pigmento, puede ser sólo una pintura con solvente o pintura de agua.

Una pintura o recubrimiento puede estar formada por^(5, 38):

RECUBRIMIENTO O PINTURA	PIGMENTO	INHIBIDORES	PROTECCIÓN
			DECORACIÓN
		FUNCIONAL	EXTENSIVO ESPECIALES
	VEHÍCULO		RESINAS
		NO VOLÁTILES	ACEITES
			PLASTIFICANTES
	ADITIVOS	VOLÁTILES	SOLVENTE DILUYENTE
			DISPERSANTES
			HUMECTANTES EMULSIONANTES

En la protección por recubrimientos orgánicos se emplean una serie de aplicaciones que forman el esquema de pintura, el cual puede estar constituido como máximo por tres diferentes aplicaciones: primario, enlace y acabado. Estas aplicaciones deben estar

relacionadas unas con otras de modo que el sistema completo se comporte como un solo elemento.

Aplicación **primaria** es una capa de bajo espesor en contacto directo con la placa metálica- tiene dos responsabilidades dentro del recubrimiento protector: control de la corrosión y asegurar una buena adherencia entre la pintura intermedia y el sustrato que se desea proteger.

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

Aplicación **intermedia** sirve para unir la capa primaria y el acabado cuando no existiera compatibilidad química entre ellas, por lo que a veces se le llama también pintura de enlace. Esta pintura además puede proveer espesor e impermeabilidad al sistema total de pintura.

Aplicación **final o acabado** tiene como característica fundamental la de poseer una excelente resistencia al ambiente en contacto con ella.

2.6 QUÍMICA DEL RECUBRIMIENTO^(5, 8, 36).

Las pinturas alquidáticas funcionan por el mecanismo conocido como secado por oxidación y ocurre cuando la película formada empieza a "entrecruzarse" como un resultado de una reacción química con el oxígeno de la atmósfera.

Secado por oxidación.

Tal es la complejidad de la acción del oxígeno en el secado de aceites que el mecanismo no ha sido desarrollado completamente después de tres décadas de investigación. La trayectoria que se ha seguido se ha basado en la evidencia, pero no se ha probado completamente. Los factores son los siguientes:

1. Durante el secado se tiene una captación considerable de oxígeno. El aceite de linaza, conteniendo los secantes adecuados, puede captar cerca de un 12% en peso.
2. Los aceites que contienen los ácidos grasos con dobles ligaduras conjugadas, secan mucho más rápido que aquellas con insaturación no conjugada, por ejemplo el aceite de linaza (no conjugado) y sin secantes a 25°C requiere 120 hrs para secar, mientras que el aceite de Tung (conjugado) requiere de 48 a 72 hrs. Los aceites no conjugados pueden tener una sustancial proporción de ácidos grasos con dobles y triples ligaduras teniendo un buen secado a temperaturas de horneado.
3. Los rangos de secado son acelerados considerablemente con la adición de jabones metálicos (secantes), por ejemplo, el mismo aceite de linaza con secantes, tarda 2hr 45 min, y el aceite de Tung 1 hr 15 min.
4. En aceites no conjugados, el oxígeno que es tomado se acompaña de un incremento en el contenido de hidroperóxido. El entrecruzamiento y la descomposición del hidroperóxido ocurren a la vez y el contenido de peróxido decae rápidamente hasta que la película se forma. En aceites conjugados la formación del peróxido no es sustancial hasta después de que la película se ha formado.

5. Los productos de descomposición son formados durante el proceso de secado y continúan formándose a través de la vida de la película.

La química del secado cambia durante la formación de la película; el proceso de secado se ve afectado notablemente por la influencia de la luz UV.

2.6.1 MECANISMO DE SECADO^(5, 35).

El mecanismo de secado debe ser consistente con los factores mencionados anteriormente correspondientes al secado por oxidación. En particular, se requieren mecanismos diferentes para los aceites conjugados y los no conjugados.

Los aceites conjugados secan más rápido que los aceites no conjugados porque:

1. El ataque de oxígeno produce radicales libres directamente en los aceites conjugados, pero los hidroperóxidos son los productos primarios en los aceites no conjugados. Los radicales libres son liberados por la descomposición del hidroperóxido.

2. En el estado inicial de secado, los aceites conjugados producen radicales libres en dos situaciones en cualquier punto del ataque del oxígeno, mientras los aceites no conjugados producen sólo una.

Para ácidos grasos de ambos tipos hay un punto de ataque para cualquier doble ligadura en exceso. Si la distribución de dobles y triples insaturaciones es similar en ambos tipos de aceites, los aceites conjugados tienen mayor funcionalidad inicial.

3. Aunque los mecanismos conjugados contribuyen al secado de los no conjugados, esto sólo es en el último estado.

4. Los aceites conjugados contienen mayor proporción de ácidos con triple insaturación y por lo mismo tiene más posiciones susceptibles al ataque del oxígeno.

2.6.2 SECANTES^(8, 38).

Un secante es un jabón de un metal con una porción ácida que le da solubilidad en el medio de aceite.

Los ácidos sintéticos, como el octóico (o 2 - etil hexóico, $C_4H_9CH(C_2H_5)COOH$), son usados normalmente. Por el precio, los ácidos nafténicos (derivados de ciclopentano y ciclohexano) son usados en menor cantidad.

Los secantes primarios son realmente catalizadores y contienen metales de valencia variable, la menor valencia es la más estable, es capaz de oxidarse a una valencia mayor por el proceso de secado. El cobalto y manganeso son los principales secantes de este tipo.

El metal actúa en dos formas:

1. Cataliza la captación de oxígeno.
2. Cataliza la descomposición del peróxido a radicales libres.

Mientras el cobalto y manganeso tienen ambas funciones, el plomo sólo cataliza la captación de oxígeno. El plomo es un secante secundario, pertenece a un grupo de metales que auxilian en el secado de la parte inferior de la película de pintura, su mecanismo aún no se ha entendido. En el caso de pinturas de uso doméstico, se corre el riesgo de que sean consumidas por niños pequeños, por lo que tanto los pigmentos y los secantes de plomo se utilizan en niveles de 0.5 a 1% de la película seca.

Para reemplazarlo total o parcialmente se introdujeron otros secantes secundarios, como los de circonio, bario, zinc y calcio.

Los alquidales permiten grandes campos de variación. Los ácidos polibásicos y los alcoholes polihídricos solos, pueden variar las propiedades, incrementando el número de átomos de carbón entre los grupos carboxilo en el ácido (o los grupos hidroxilo en el alcohol) dando más flexibilidad a las resinas.

La extensión de las derivaciones es controlada por la funcionalidad ácido/alcohol. El grado de secado y retención de color variará con el aceite y longitud del aceite.

La velocidad de secado de la pintura se puede incrementar por modificación del alquidal con poliestireno, polivinil tolueno o polímero de metacrilato, se pueden introducir el vinil o el monómero acrílico en presencia de a) el alquidal completo, b) el monoglicérido o c) el aceite.

2.7 ELEMENTOS PARA UN BUEN TRABAJO DE PINTURA^(8, 15, 16.)

Existen cinco elementos para un buen trabajo de pintura:

- 1.-Correcta preparación de la superficie.
- 2.-Selección adecuada del sistema de pintura.
- 3.-Buena aplicación con la técnica adecuada y las herramientas correctas.
- 4.-Correcto secado o ciclo de curado.
- 5.-Protección contra el agua.

De las cinco características antes mencionada la más importante de ellas, sin menospreciar las restante, es la preparación de superficie por lo que en este sentido debe tenerse especial cuidado, ya que a pesar de que la preparación correcta de la superficie varía de acuerdo con el tipo de pintura que se vaya a aplicar, al menos cinco características de preparación de superficie son necesarias para la aplicación posterior de cualquier clase de pintur⁽³⁾.

Correcta preparación de la superficie.- La primera propiedad esencial de una pintura es su adherencia. Una buena aplicación demanda que la superficie se prepare adecuadamente para recibir y sostener la pintura.

Integridad de la superficie.- La superficie debe ser lo suficiente compacta y unida para resistir encogimiento de la película durante su secado; si ésta se suelta o se desmorona, ésta no puede resistir la fuerza de encogimiento de la pintura y el sistema completo de pintura pierde adherencia y se desprende.

Propiedades de la superficie.- La porosidad del sustrato debe ser lo suficientemente reducida para que el recubrimiento no sea absorbido por la superficie. Si la pintura es absorbida por la superficie, la continuidad de película se destruye y la facilidad de aplicación desaparece.

Protección del sustrato.- Algunos sustratos, en especial los plásticos, son atacados e irreparablemente dañados por los solventes de los recubrimientos; en tales casos, la composición de la primera etapa debe ser de tal forma que sus solventes no lo ataquen, esta primera capa a su vez no debe ser atacada por los solventes de las capas siguientes.

Limpieza de la superficie.- La superficie debe limpiarse de cualquier material extraño que prevenga que la pintura no quede fuera de la superficie y no la moje. Si la pintura no fluye, no tendrá continuidad de película y si no moja la superficie ésta carecerá de adherencia. Muchas veces es difícil o imposible obtener buena adherencia sin las rugosidades diminutas de la superficie, de las cuales se necesita que no sean demasiado pronunciadas para no afectar la textura de la superficie del sistema de pintura terminado. El anclaje mecánico debido al dentado del sustrato es especialmente necesario para sistemas de pinturas sujetas a vibración, impacto y doblado. Particularmente cuando la pintura es expuesta a medio ambiente exterior. Un buen ejemplo de tal sistema de pintura expuesto es el del automóvil. Sin embargo, queda claro que la preparación de superficie juega un papel importante dentro del desempeño de los recubrimientos, por tanto es necesario mencionar al menos algunos métodos de preparación de superficie.

2.7.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE SUPERFICIES.

Descripción breve de los principales métodos de preparación de superficies especificados por THE STEEL STRUCTURES PAINTING COUNCIL (SSPC) y la NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE)⁽²⁾.

2.7.1.1.- NACE-1. SSPC-SP 5-63

Limpieza con chorro de Abrasivo Grado “Metal Blanco”. De acuerdo con la NACE y el SSPC una superficie grado “metal blanco” es una superficie con un color gris-blanco, ligeramente rugosa (para proporcionar anclaje a los recubrimientos), libre de todo aceite,

grasa, suciedad, escama de laminación y cualquier material incrustado, lo que da a la superficie el más alto grado de limpieza. Este tipo de limpieza utiliza algún tipo de abrasivo a presión para limpiar la superficie. La pintura primaria debe ser aplicada antes de que el medio ambiente ataque a la superficie preparada.

2.7.1.2.- NACE-2. SSPC-SP 10-63

Limpieza con chorro de Abrasivo Grado “Cercano a Blanco”. Una superficie grado “Cercano al Blanco” es aquella libre de todo óxido, escama de laminación, pintura, aceite, grasa, productos de corrosión y materiales extraños. La superficie debe tener un color gris claro y deben eliminarse sombras de oxidación visibles en un 95%. Este método se usa para preparar superficies metálicas mediante abrasivos a presión, a través de los cuales es removido el tipo de óxido y escama de laminación presente en la superficie

2.7.1.3.- NACE-3. SSPC-SP 6-63

Limpieza con chorro de Abrasivo Grado Comercial. Procedimiento para preparar superficies metálicas, mediante abrasivos a presión, a través del cual es eliminado todo el óxido, escama de laminación, pintura, grasa, aceite y materiales extraños. Es permitido que pintura en buen estado e incrustaciones permanezcan adheridas aún después de la preparación de la superficie, siempre y cuando éstas no rebasen la tercera parte de cada superficie.

2.7.1.4.- NACE-4. SSPC-SP 7-63

Limpieza con chorro de Abrasivo Grado Ráfaga. Este tipo de limpieza utiliza algún abrasivo a presión para preparar superficies metálicas. Una superficie tratada con este método es definida por la NACE como una superficie libre de óxido, escoria y pintura, aunque éstos pueden estar presentes en una cantidad mínima.

2.7.1.5.- SSPC-SP 8-63

Limpieza Química. Método para limpieza de metales, de agentes como escamas, óxido, pintura y materiales extraños, mediante reacción química, electrólisis o por medio de ambos y posteriormente la reacción es neutralizada con alguna otra solución y secada con aire o vacío.

2.7.1.6.- SSPC-SP-1-63

Limpieza con solvente. Está basada en la utilización de productos tales como: Vapor de agua, soluciones alcalinas, emulsiones jabonosas, detergentes y solventes orgánicos. Mediante este método son removidos la mayoría de los contaminantes como: grasa, aceite, polvo y sales solubles en el agente limpiador. La solución limpiadora es aplicada suavemente o mediante equipo de presión, seguido de un lavado con agua natural y secado con equipo de vacío o simplemente utilizando aire seco.

2.7.1.7.- SSPC-SP-2-63

Limpieza Manual. Este método utiliza herramientas manuales, no eléctricas, para eliminar impurezas, tales como: residuos de soldaduras, oxidación, pintura envejecida y otras incrustantes que puedan ser removidas con el solo esfuerzo humano como por ejemplo:

- a) El descostrado con ayuda de marro, martillo y cincel para quitar costras de óxido.
- b) El lavado mediante uso de solventes o detergentes para eliminar aceites y grasas.
- c) El cepillado que consiste en frotar la superficie con cepillo de alambre de acero, hasta desaparecer los restos de óxido, pintura u otras materias extrañas.
- e) El lijado usado para obtener un anclaje adecuado.
- f) La eliminación de polvo donde la superficie se deber limpiar, con brocha de cerda o cepillo para eliminar las partículas de polvo.

2.7.1.8.- SSPC-SP-3-63

Limpieza Mecánica. La limpieza mecánica es para eliminar impurezas tales como: residuos de soldadura, oxidación, pintura envejecida y otros incrustantes utilizando herramientas eléctrica o neumática. A través de este método, generalmente no es posible desprender por completo todas las incrustaciones.

2.7.1.9.- SSPC-SP-4-63

Limpieza con flama. Este método consiste en pasar sobre las superficies metálicas altas temperaturas a alta velocidad. Generalmente se usa flama de acetileno. Una vez aplicada la flama a la superficie, esta debe limpiarse con cepillo de alambre para eliminar la escama floja y el óxido. La principal ventaja de este método de limpieza es que la pintura se aplica sobre una superficie seca y caliente, lo que da al primario más fluidez para aplicarse y secar más rápido.

Es importante señalar que prácticamente cada uno de los métodos antes mencionados tienen una influencia directa sobre la adherencia que pudieran o no proporcionar para la posterior aplicación de un recubrimiento por lo que parece ser una de las propiedades más importantes en el desempeño de los recubrimientos, ahora la pregunta sería ¿qué es la adherencia?

2.7.2 ADHESIÓN^(15, 16, 38).

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

Sin embargo, con el tiempo han ido apareciendo distintas teorías: adsorción por fuerzas de Vander Waals, interdifusión, fuerzas electrostáticas, enlaces covalentes, enlaces mecánicos, etc. Todas éstas tratando de explicar la adherencia desde su punto de vista. En el sistema

metal-pintura, la adhesión es la propiedad de un recubrimiento de mantenerse pegado o adherido a una superficie determinada y se puede clasificar como:

- Adhesión mecánica.- Depende exclusivamente de la rugosidad de la superficie y corresponderá a una mayor rugosidad una mejor adhesión.
- Adhesión polar.- Depende exclusivamente de la atracción de la resina por el sustrato. Cada partícula de resina actúa como un magneto débil con sus polos positivo y negativo, siendo la fuerza de atracción entre el ligante resinoso y los elementos de la superficie mecánica u otra la que determine el grado de adhesión polar.
- Adhesión química.- Se debe a una reacción química entre los elementos del recubrimiento y el sustrato metálico.

Uno de los defectos más importantes que muy a menudo se presentan durante el desempeño de los recubrimientos y que de manera indirecta es una medida de la adherencia o de la pérdida de adherencia de un recubrimiento es el ampollamiento, sin embargo, éste también puede ser una primera señal de una protección insuficiente por parte de los recubrimientos.

2.7.3 AMPOLLAMIENTO^(5, 8, 34).

Las ampollas son regiones locales donde el recubrimiento ha perdido adherencia sobre el sustrato metálico y en donde el agua puede acumularse dando lugar a la corrosión.

El ampollamiento se presenta principalmente en los recubrimientos cuando éstos se encuentran expuestos a ambientes húmedos y a contaminación entre capas, o cuando el

recubrimiento seca superficialmente con mayor rapidez a la especificada para cada tipo de material, se causa por entrapamiento de solventes, gases o líquidos en la película o bajo la misma, y que ejercen una presión mayor que la adhesión de la película en el área bajo el esfuerzo.

La aparición de ampollamiento en una placa metálica recubierta es la primera indicación de una protección insuficiente por parte de los recubrimientos orgánicos contra la corrosión⁽²⁴⁾.

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

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

El mecanismo a través del cual se lleva a cabo el ampollamiento de un acero recubierto es el siguiente: la degradación del acero recubierto comienza con la penetración de agua y oxígeno al recubrimiento causando la delaminación del sustrato⁽²³⁾. Para evaluar el grado de ampollamiento en las pinturas, se fotografía la placa metálica recubierta para observar el tamaño de las ampollas y la frecuencia con que aparecen. El tamaño se describe haciendo uso de una escala numérica y la frecuencia se describe en forma cuantitativa.

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

- a) Tamaño.- Distribución en términos de unidad de medida. Se han seleccionado cuatro referencias estándar para mostrar el tamaño de las ampollas en una escala numérica del 10 al 0, en la cual el número 10 representa la ausencia de ampollamiento, el número 8 muestra ampollas de tamaño muy pequeño pero visible al ojo humano, los números 6, 4 y 2 representan tamaños más grandes progresivamente.
- b) Frecuencia.- Da a conocer la aparición de ampollamiento por unidad de área, también se desarrolla en cuatro etapas: denso, D; medio denso, MD; regular, M y poca frecuencia de aparición, F.
- c) Distribución.
- d) Forma de ampollamiento.

Estas características del ampollamiento son señaladas según la norma ASTM D-714.

2.8. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EVALUAR EL DESEMPEÑO DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.

A pesar del extenso uso de los recubrimientos orgánicos, no existen métodos aceptables a través de los cuales se pueden determinar los cambios que sufre la capacidad protectora de las pinturas. Este problema obstaculiza en gran medida la investigación y desarrollo de nuevos productos comerciales para pintado⁽²³⁾.

Como la corrosión metálica es un fenómeno electroquímico es razonable sugerir que los métodos de este tipo sean recomendables para determinar la capacidad protectora de un recubrimiento. En la actualidad existen diferentes técnicas electroquímicas que pueden servir en mayor o menor medida para evaluar el desempeño electroquímico de los recubrimientos anticorrosivos, las cuales pueden estar clasificadas de la siguiente manera:

- a) Técnicas de alto campo (Curvas de polarización, Extrapolación de Tafel)^(16, 24, 33).
- b) Técnicas de bajo campo (Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (E.I.S).
- c) Ruido Electroquímico que no es de alto ni de bajo campo, solo mide las fluctuaciones del potencial y la corriente en función del tiempo sin aplicar estimulación alguna.

De las técnicas antes mencionadas las más utilizadas para la evaluación electroquímica del desempeño de los recubrimientos debido a sus bondades y características son las del grupo b), por lo que se hace énfasis en ellas^(2, 27).

2.8.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (R_p)⁽¹⁹⁾.

La Resistencia a la Polarización (R_p) o Polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años y pese a que con el paso del tiempo se han desarrollado otras técnicas que aportan información de tipo mecanístico e implican el uso de instrumentación cara, no han conseguido desplazar a esta técnica, siendo hoy en día una de las técnicas más importante en el ámbito de la Ingeniería de Corrosión.

La Rp encuentra su aplicación en 1957 cuando Stern y Geary escriben en un artículo publicado en Journal of Electrochemical Society el mismo año, que "...se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel... (lo cual) es una nueva aproximación (de bajo campo) experimental al estudio de la electroquímica de los metales corroyéndose..."⁽¹⁹⁾.

Tomando como base que en el potencial de corrosión, a causa de la electroneutralidad de la materia, los procesos de oxidación y reducción se compensan

$$i_a = |i_c| = i_{\text{corr}} \quad (1)$$

Pero externamente no se aprecia ninguna corriente porque, al ser de distinto signo, i_a e i_c se anulan y la i_{corr} no se puede medir directamente⁽²⁶⁾.

Cuando se rompe éste equilibrio por alteración del sistema con una perturbación, por ejemplo, imposición de un potencial distinto al de corrosión, se obtiene una intensidad externa global:

$$I_T = i_a - |i_c| \quad (2)$$

Ambas magnitudes i_T o intensidad neta que se mide y el potencial aplicado (sobrepotencial η) se encuentran relacionados entre sí por la ley cinética de Butler- Volmer⁽²⁶⁾.

$$i_T = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (3)$$

Para polarizaciones suficientemente grandes y dependiendo del signo de η anula una u otra exponencial y la ecuación general (3) se reduce a las ecuaciones:

$$i_T \approx i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) (\eta \gg 0) \text{ y } \eta \gg 0,1V \quad (4)$$

$$i_T \approx i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{-\beta\eta F}{RT} \eta\right) (\eta > 0 \text{ y } \eta > 0,1V) \quad (5)$$

Lo que permite una vez expresadas las ecuaciones (4) y (5) en forma logarítmica, calcular la velocidad de corrosión por el método de intersección, el cual se basa en la extrapolación de la zona lineal o de Tafel de un diagrama experimental E vs $\log |i|$.

El otro caso límite para polarizaciones muy pequeñas conduce al método de medida denominado “resistencia a la polarización”.

Así para el caso límite en que $\eta \rightarrow 0$ (en la práctica $\eta < 0.01V$) y teniendo en cuenta que, en el límite, para $x \rightarrow 0$, $e^x = 1 + x$ y $e^{-x} = 1 - x$, la expresión general (3) se transforma en:

La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se representa de la siguiente manera:

$$i_T = i_{\text{corr}} \left(\frac{\beta\eta F}{RT} + \frac{\alpha\eta F}{RT} \right) \eta \quad (6)$$

De donde, considerando los valores de las pendientes de Tafel, se escribe:

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.303 \left(\frac{1}{\beta\alpha} + \frac{1}{\beta c} \right)} * \frac{di}{d\eta} = \frac{\beta\alpha\beta c}{2.303(\beta\alpha + \beta c)} * \left(\frac{di}{d\eta} \right) \eta \rightarrow 0 \quad (7)$$

A través de la medida del cociente $\frac{d\eta}{di} = \frac{\Delta E}{\Delta I}$, pendiente de la curva de polarización para $E \rightarrow E_{\text{corr}}$ se llega a la determinación de i_{corr} . La pendiente de la curva de polarización tiene las dimensiones de una resistencia por lo que se conoce como resistencia a la polarización (Rp), dando nombre al método propuesto originalmente por Stern y Geary⁽²⁶⁾.

De éste modo, la expresión simplificada de la i_{corr} es:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (8)$$

$$B = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \right) \quad (9)$$

donde β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

La ecuación de Stern y Geary (ec. 1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia⁽²⁶⁾.

La constante B en la ecuación (8) sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y su valor es accesible por distintos procedimientos, ya sea por cálculo experimental de las pendientes de Tafel o empíricamente, por lo que es recomendable realizar una curva de Tafel para determinar los valores de las pendientes anódica y catódica, aunque en ocasiones basta con conocer la R_p en función del tiempo para conocer el comportamiento de la velocidad de corrosión, ya que al ser inversamente proporcionales, será sencillo determinar el comportamiento.

Por otra parte se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, para sistemas controlados por transferencia de carga, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así, se obtiene una $B = 26$ mV que puede emplearse con reserva, ya que

las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de B a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si emplearan las pendientes de Tafel reales⁽¹⁹⁾.

Las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary es válida y, en consecuencia, puede ser aplicada sin restricción, son muy simples y pueden resumirse de la siguiente manera: son todas las condiciones que limitan a la ecuación de Butler-Volmer y por éste motivo, se debe aplicar solamente cuando existe control activacional o por transferencia de carga.

Para realizar un estudio experimental de Resistencia a la Polarización, lo mejor es apoyarse en la norma ASTM G 59-91 "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements".

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la Polarización Lineal deben estar inmersos en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues R_p es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discernirlas. Por ejemplo un recubrimiento protector intacto puede tener resistencias muy altas y eso podría enmascarar los valores reales de R_p , debido a que durante la evaluación del recubrimiento, la R_p (resistencia total del sistema) en función del tiempo tiende a decrecer o disminuir y con ésta técnica no se puede discernir a cerca de cuál de las contribuciones disminuye, la resistencia del recubrimiento, la resistencia a la transferencia de carga o simplemente si se modifica la resistencia del electrolito, lo que si

se podría decir es que la protección anticorrosiva está disminuyendo y el sistema degradándose, sin embargo, no es la mejor técnica para evaluar pinturas.

Si se trabaja con sistemas altamente resistivos (recubrimientos), es más recomendable el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica que la R_p ⁽¹⁹⁾.

2.8.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)^(3, 19).

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (metal de interés) determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia”.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc.

Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD), (la cual es un caso específico de la corriente alterna cuando la frecuencia es igual a cero) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) esta dada por la ley de Ohm.

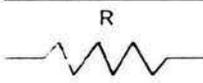
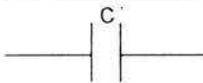
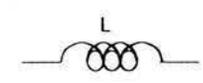
$$E = IR \quad (10)$$

En donde el E es en volts, I en amperes y R en ohms, en este caso, la resistencia, R, está compuesta por uno o más resistores. Cuando la frecuencia es diferente de cero, por ejemplo, al haber una corriente alterna, la ley Ohm se expresa como:

$$E = IZ \quad (11)$$

En donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de Ohms. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de corriente alterna (CA) depende de la frecuencia de la señal y bajo estas condiciones la resistencia Z es ocasionada por todos los elementos que puedan impedir el flujo de corriente como resistores, inductores y capacitores. El valor de la resistencia que oponen los capacitores e inductores depende de la frecuencia, mientras que el de un resistor no depende de ella, cabe mencionar que los dos primeros componentes no solo afectan la magnitud de la corriente alterna, sino que también modifican las propiedades que dependen del tiempo por ejemplo el ángulo de fase, θ . Este ángulo muestra el desplazamiento del máximo de la onda con respecto a la señal de entrada característico de cada componente.

Tabla 1. Ecuaciones de impedancia para elementos de circuitos eléctricos, así como el desplazamiento del ángulo de fase $j = \sqrt{-1}$ y $\omega = 2\pi f$ donde f es la frecuencia en Hz⁽³²⁾.

Componente	Ecuación	Angulo de fase
	$Z = R + 0j$	0°
	$Z = 0 - j/\omega C$	-90°
	$Z = 0 + j\omega L$	90°

Si en un circuito compuesto por sólo un resistor se aplica una onda senoidal o cosenoidal, la corriente resultante es también una onda senoidal o cosenoidal, de la misma frecuencia con diferente amplitud pero sin desfaseamiento figura 2.8.2.1. Si el circuito consistiera de capacitores e inductores, la corriente resultante no sólo diferiría en amplitud sino que estaría desplazada en tiempo, es decir fuera de fase. Esto se puede apreciar en la figura 2.8.2.2.

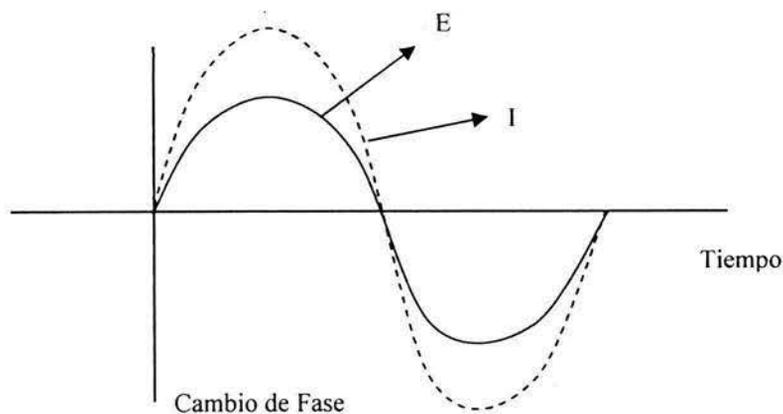


Figura 2.8.2.1. Señales de corriente y voltaje senoidales en CA⁽³¹⁾.

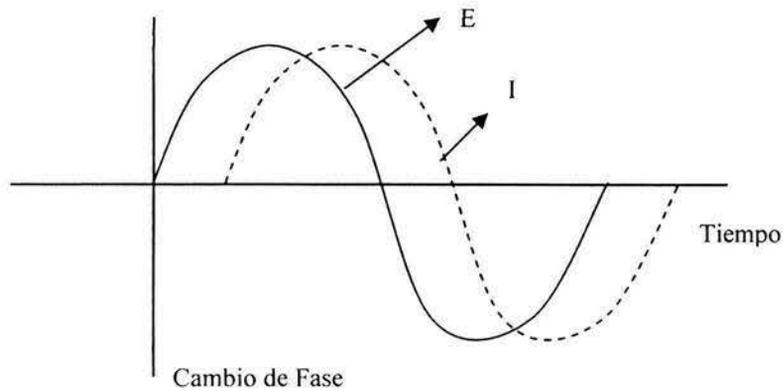


Figura 2.8.2.2. Señales de corriente y voltaje senoidales en CA⁽³¹⁾.

La utilización de senos y cosenos es complicada matemáticamente. Sin embargo, el análisis vectorial provee una manera conveniente para describir los circuitos. Las relaciones entre ese análisis vectorial y los números imaginarios proveen las bases para entender EIE. Un voltaje o una corriente senoidal pueden ilustrarse como un vector que rota como se muestra en la figura 2.8.2.3.

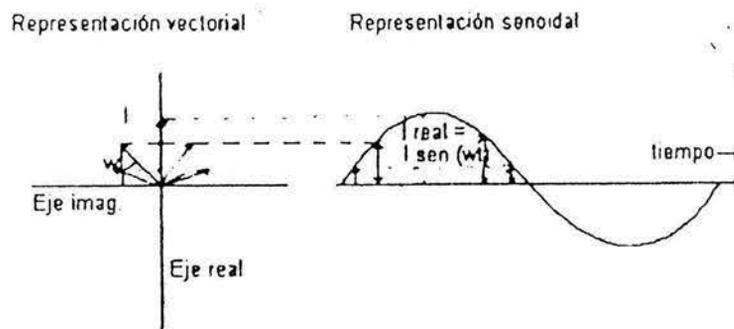


Figura 2.8.2.3. Relación entre una corriente CA y la representación de vector rotante⁽³¹⁾.

En esta figura, la corriente rota a una frecuencia angular constante $\omega = 2\pi f$, f (Hz) ó ω (radianes/s). La corriente AC puede entonces ilustrarse como un vector que rota a 60 Hz, por ejemplo. La componente Y define esta corriente, por lo tanto es ella la componente real del vector que rota. La componente X es una contribución que se define como la componente imaginaria del vector que rota. La descripción matemática de los dos componentes se escribe como:

$$\text{Corriente Real} = I_x = |I| \cos(\omega t) \quad (12)$$

$$\text{Corriente Imaginaria} = I_y = |I| \sin(\omega t) \quad (13)$$

$$|I|^2 = |I_x|^2 + |I_y|^2 \quad (14)$$

El potencial puede ser esquematizado de la misma manera que la corriente, con su propia amplitud y de la misma velocidad de rotación, ω . Como se aprecia en la figura 2.8.2.4. (a), cuando la corriente está en fase con el voltaje, ambos vectores coinciden y rotan juntos.

Esta es la respuesta característica de un circuito que solo contiene un resistor. Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase (figura 2.8.2.4. (b)), los vectores rotan juntos a la misma frecuencia, pero están desfasados por un ángulo llamado ángulo de fase $\theta^{(19)}$.

Esta respuesta es característica de un circuito que contiene capacitores e inductores en adición a los resistores.

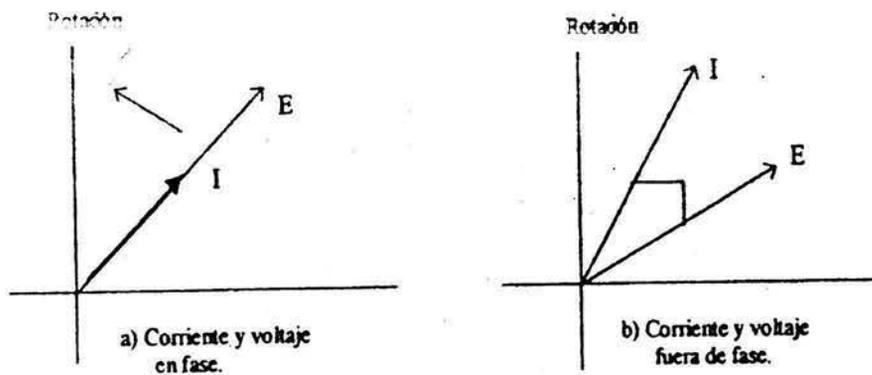


Figura 2.8.2.4. Rotación de los vectores en fase y fuera de fase⁽³¹⁾.

En la medición de impedancia en AC, un vector es visto usando a los otros como un sistema de coordenadas. De esta manera, el punto de referencia gira sin que la dependencia del tiempo ωt de las señales; sea vista. Así, los vectores de corriente y voltaje están referidos al mismo sistema de coordenadas. El vector voltaje se divide entre el vector de la corriente para dar el de impedancia que se muestra en la figura 2.8.2.5.

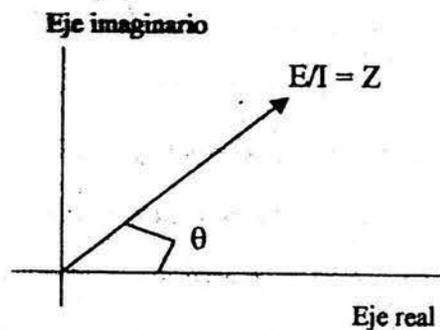


Figura 2.8.2.5. Vector impedancia⁽³¹⁾.

La convención matemática para separar la parte real de la imaginaria es multiplicar la parte imaginaria por $j = \sqrt{-1}$ y reportar los valores reales e imaginarios por separado. Las ecuaciones para impedancia son entonces:

$$E = E_{\text{real}} + E_{\text{imaginario}} = E' + jE'' \quad (15)$$

$$I = I_{\text{real}} + I_{\text{imaginario}} = I' + jI'' \quad (16)$$

$$Z = Z' + Z'' = (E' + jE'') / (I' + jI'') \quad (17)$$

$$\tan \phi = Z'' / Z' \quad (18)$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (19)$$

El objetivo de usar la técnica de impedancia es obtener Z , Z' y Z'' y usar circuitos simples para modelar la respuesta. Si la amplitud de la excitación es del orden de 10 mV o menos, se puede asumir que la respuesta involucra arreglos lineales de resistores, capacitores e inductores.

Para poder interpretar los datos y determinar los elementos de un circuito equivalente, se recurre a los diagramas de Nyquist y Bode.

Diagrama de Nyquist. Es una representación de Z' vs Z'' , la cual da información acerca de las contribuciones resistivas del sistema como son: R_s o resistencia del electrolito, y la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} , la cual es de gran utilidad para determinar la velocidad de corrosión o la R_p que esta definida como la suma de estas dos contribuciones resistivas ($R_s + R_{tc}$).

Los procesos sencillos de transferencia de carga dan una semicircunferencia sobre el eje de las abscisas o eje real, mientras que para procesos más complicados presentan dos o más circunferencias. En el límite de las frecuencias altas, la intersección de la curva con el eje Z' corresponde al valor de la resistencia del electrolito, R_s , y el centro del semicírculo es igual a $R_s + R_{tc}/2$, es decir, el diámetro de la circunferencia es igual a la resistencia de transferencia de carga R_{tc} ^(2, 3, 27). Luego, en el máximo de la semicircunferencia $1/\omega C_{dc} = R_{tc}$, permite calcular la capacitancia de la doble capa, figura 2.8.2.6.

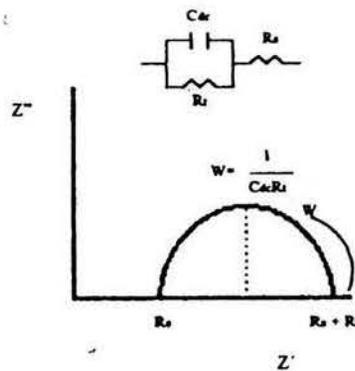


Figura 2.8.2.6. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga^(19, 31).

Cuando la reacción está controlada por transferencia de masa (difusión) aparece una impedancia de Warburg, Z_w , la cual se puede considerar como una resistencia dependiente de la frecuencia, cuya ecuación es:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} + \frac{\sigma}{j\omega^{1/2}} \quad (20)$$

donde σ es el coeficiente de Warburg, que se presenta a bajas frecuencias originándose una línea recta de pendiente = 1, figura 2.8.2.7.

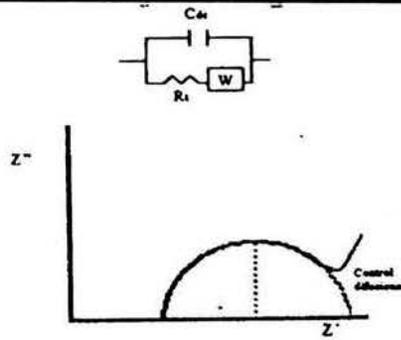


Figura 2.8.2.7. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga y por difusión^(19, 31).

La velocidad de una reacción electroquímica puede estar influenciada por la difusión de alguna sustancia hacia adentro o de un producto hacia fuera de la superficie del electrodo en estudio. Esta situación ocurre más a menudo cuando la superficie del electrodo está cubierta con productos de la reacción, componentes de la solución que se absorben o recubrimientos preparados. A la impedancia para la cual dominan los efectos de difusión se le llama impedancia de Warburg.

Si el proceso de corrosión lleva consigo la formación de la película superficial, el circuito equivalente es más complicado e incluye una pseudo capacitancia o pseudo inductancia, originada por la dependencia del recubrimiento con el potencial. Este “loop” inductivo es debido al posible efecto de la película sobre los efectos faradaicos, figura 2.8.2.7.

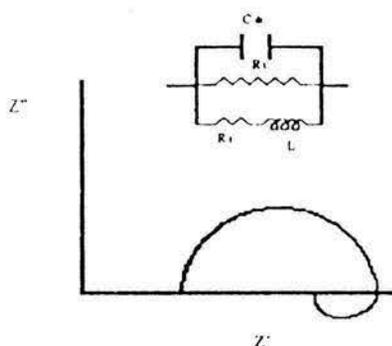


Figura 2.8.2.7. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga y por adsorción de especies^(19, 31).

Diagrama de Bode. Es la variación del módulo de la impedancia, Z , con respecto a la frecuencia, graficado en escala logarítmica. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas, mientras que los capacitores arrojan pendientes negativas. Estos diagramas también ofrecen información acerca de R_s y R_{tc} a altas y bajas frecuencias, Figura 2.8.2.8.

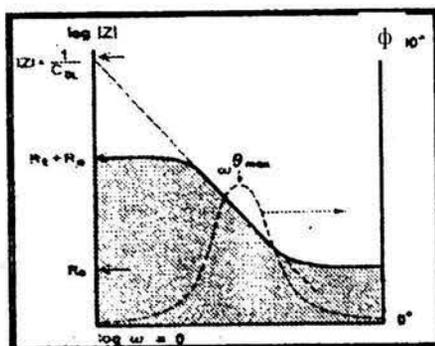


Figura 2.8.2.8. Diagrama de Bode para un sistema electroquímico sencillo⁽⁴⁾.

Circuito Equivalente. Es una herramienta que permite apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia y consiste de una combinación de elementos característicos de un circuito eléctrico que se comporta de una manera similar al proceso electroquímico estudiado. Uno de estos circuitos fue propuesto por Randles, y se ha encontrado que tiene aplicación en muchos sistemas electroquímicos y de corrosión, Figura 2.8.2.9⁽⁴⁾.

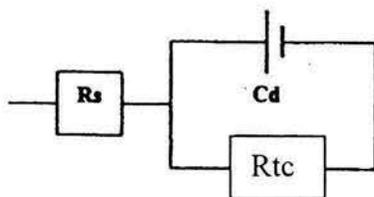


Figura 2.8.2.9. Circuito equivalente simple tipo Randles^(16, 33).

Donde R_s representa la resistencia del electrolito, la combinación en paralelo del resistor R_{tc} y el capacitor C_{dc} representan la corrosión en la intercara metal-electrolito, en donde C_{dc} es la capacitancia de la doble capa electroquímica y R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga. Esta última cantidad determina la velocidad de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones que atraviesan la superficie^(20, 22, 24).

Es importante resaltar que la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es una de las técnicas electroquímicas más completas debido a las características y bondades anteriormente mencionadas, así como la gran cantidad de información que proporciona además de ser la técnica más adecuada para el estudio de los recubrimientos, sin embargo, es también necesario aclarar que se trata de una de las técnicas más complejas en cuanto a

su interpretación y entendimiento, por lo tanto la información teórica que se presentó anteriormente es sólo una parte de los conocimientos generales que debe tenerse antes de realizar pruebas en el laboratorio.

CAPÍTULO III
DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó el siguiente material y equipo:

3.1.1 MATERIAL:

- ✓ Se partió de placas de acero al carbón (AISI 1018) calibre 20 (0.93 mm de espesor), que se adquirieron en FERRUM materiales y aceros S.A. de C.V., las placas de acero al carbón se cortaron en varias piezas de 15 x 10 x 0.093cm, mismas que se utilizaron para las evaluaciones electroquímicas.
- ✓ El recubrimiento que se utilizó es una pintura alquidálica comercial base óxido de hierro con nombre comercial esmalte 100 color rojo óxido que se adquirió en COMEX, el disolvente que se utilizó para preparar la pintura fue “Thinner” en una proporción de 10% en volumen total de la pintura, esto recomendado por los distribuidores.
- ✓ El electrolito de prueba para las evaluaciones electroquímicas fue sulfato de sodio 0.5% en peso.
- ✓ Dentro del diseño experimental se utilizó una celda electroquímica compuesta por una celda de vidrio, que se ajusta a las placas problema mediante unas pinzas de acero que permitían establecer el contacto con el electrolito, en la parte superior de la celda se colocó un tapón de hule horadado con un par de orificios tanto para el electrodo de referencia de calomelanos como para el contra-electrodo de grafito.

-
- ✓ Para aplicar la pintura se utilizó un rizador Sheen Micrometer Adjustable Film Applicator 1117 que te permite tener un mejor control del espesor de recubrimiento aplicado.
 - ✓ Para medir los espesores de película seca obtenidos se utilizó el equipo Elcometer Digital Coating 345.
 - ✓ Para realizar las pruebas en lo que se denominó medio seco (tratamientos a 75 y 120°C) se utilizó una mufla que permitía controlar la temperatura interior, aunque por seguridad la temperatura se monitoreó con un termómetro externo para asegurar que la temperatura fuera la deseada.
 - ✓ En el caso de los tratamientos en húmedo (50 y 75 °C), las placas se sumergieron en agua destilada dentro de un molde refractario que soportara las temperaturas a manejar, por lo que para controlar la temperatura se utilizó una parrilla de calentamiento y la temperatura se monitoreó con un termómetro.
 - ✓ En lo que concierne a los ensayos de Impedancia Electroquímica, éstos se realizaron mediante el equipo Gamry utilizando caja de Faraday para evitar interferencias que pudieran afectar los ensayos electroquímicos, posteriormente los datos se manipulaban utilizando el programa Z View 2.4 a, para obtener los espectros de impedancia.
 - ✓ Para poder corroborar los cambios físicos y el daño que presentan las placas una vez que han sido evaluadas en los distintos medios de exposición se utilizó una cámara fotográfica digital marca Canon.

3.1.2 PREPARACIÓN DE LAS PLACAS.

- Se partió de una lámina nueva de acero al carbón (AISI 1018), cuya composición se especificará más adelante (tabla 2), la cual se cortó en pequeñas placas de 10 x 15 x 0.093cm, dado que la lámina no se encontraba oxidada o con algún recubrimiento protector, no se tuvo que realizar un decapado químico o algún otro método de preparación, solo se procedió a limpiar mediante un lavado con agua y jabón para eliminar la grasa que se adhiere a la placa por el mismo proceso de fabricación, manejo y transportación del material, para eliminar los residuos de agua que pudieran quedar en la placa por el lavado previo que se le dio, se enjuagó con acetona y se dejó secar durante algunos minutos.
- Es necesario aclarar que no se realizó ningún tratamiento de conversión de superficie antes de aplicar el recubrimiento, debido a que como ya se había mencionado anteriormente la placa era nueva y contaba con una rugosidad homogénea y suficiente como para promover una buena adherencia del recubrimiento con el sustrato.
- La aplicación del recubrimiento se llevó a cabo mediante un rizador Sheen Micrometer Adjustable Film Applicator 1117, el cual permitió obtener espesores de película homogéneos.
- Se dio un tiempo de curado de 72 horas (de acuerdo con la hoja técnica) antes de realizar los tratamientos térmicos y las pruebas de E.I.E.

- Se midieron los espesores de película seca mediante un mapeo utilizando un equipo Elcometer Digital Coating (345), la forma en la cual se realizó el mapeo de espesores se presenta en la figura 3.1.2.1.
- Se aplicó el recubrimiento a 7 placas quedando un acabado como se muestra en la figura 3.2.1.

MUESTRA	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Nb %	Al %
ACERO AI SI 1018	0.15 ± 0.20	0.60 ± 0.90	0.240 ± 0.003	<0.040	0.005	0.0040 ± 0.001	0.0223± 0.001

Tabla 2. Composición química del acero AISI 1018 obtenida en el espectrómetro de chispa.

Del total de las placas pintadas se presentan a continuación sólo los espesores de película seca obtenidos para dos de las placas evaluadas una en medio seco y otra en medio húmedo (inmersión en H₂O destilada), debido a que para todas las placas pintadas se obtuvieron espesores de película seca muy homogéneos y no existía mucha diferencia entre ellas, sin embargo, es necesario aclarar que la desviación estándar que se obtuvo para las demás placas fue un poco mayor que las reportadas.

TABLA 3. ESPESORES DE PELICULA SECA.

Placa evaluada en seco (μm)	Placa evaluada en húmedo (μm)
21.5	25
25.8	28
27	26.5
24.3	22.4
24.7	27.2
29.3	24
26	26.2
29	19.8
25.8	26.5
25.4	25.5
26	24.3
25.7	26.9
Promedio 26.1	Promedio 25.2
Desv. Estándar = 2.046	Desv. Estándar = 2.305

✓ Tabla 3. Espesores de película seca obtenidos utilizando el equipo Elcometer Digital Coating 345.

✓

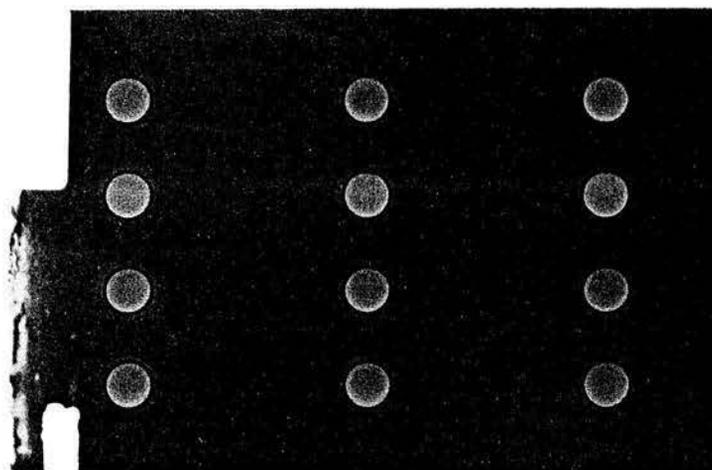


Figura 3.1.2.1 Puntos donde se realizó el mapeo de espesores de película seca reportados.

3.2 PLACAS UNA VEZ QUE SE APLICÓ EL RECUBRIMIENTO



Figura 3.2.1 Placa con recubrimiento comercial base óxido de hierro aplicado mediante un rizador Shee Micrometer Adjustable Film Applicator 1117, a) Placa lista para evaluar.

Dentro de este capítulo, se realizó un procedimiento experimental distinto dependiendo del medio en el que se trabajó, por tanto se hacen las siguientes especificaciones.

3.2.1 Para el caso específico del medio húmedo:

Se introducen las placas ya recubiertas en agua destilada previamente calentada a la temperatura deseada (50 y 75 °C), dejándose aproximadamente 24 horas garantizando así la homogeneidad de la temperatura en toda la placa.

Posteriormente se sacan las placas y se enfrían a temperatura ambiente, para después ponerlas en contacto con el electrolito (Na_2SO_4) durante 1 hora (tiempo que se determinó como óptimo y que se explicará en el análisis de resultados), para permitir que el electrolito humectara al recubrimiento y que se tenga contacto con el metal. Quedando un ciclo de experimentación como se muestra en la siguiente figura 3.3.1.

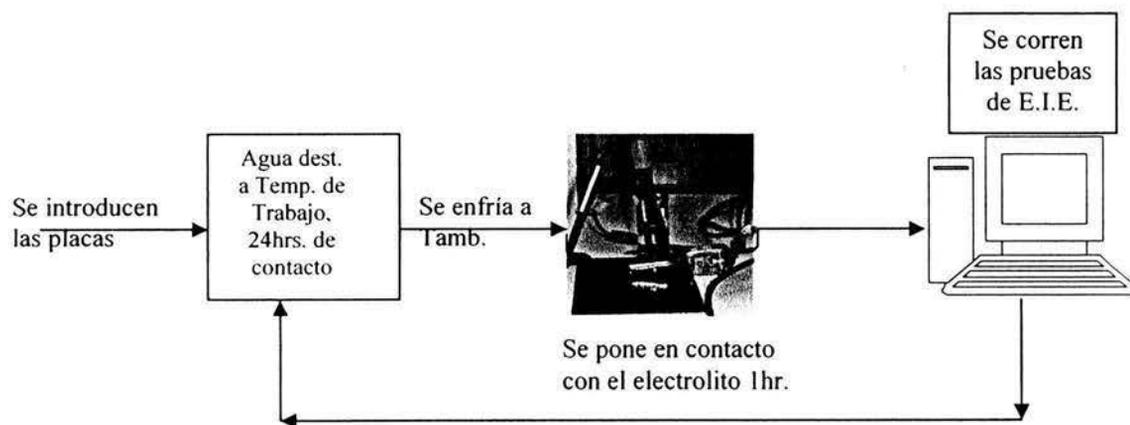


FIGURA 3.2.1.1 ESQUEMA DEL CICLO DE EXPERIMENTACIÓN EN MEDIO HÚMEDO.

Una vez realizadas estas operaciones se llevaban a cabo las pruebas de EIS, utilizando los parámetros que se muestran en la tabla 4.

3.2.2 Para el caso específico del medio seco:

Se introducen las placas en una mufla para calentarlas a la temperatura deseada (75 y 120 °C), dejándose aproximadamente 24 hrs.

Posteriormente se sacan las placas y se enfrían a temperatura ambiente, para después ponerlas en contacto con el electrolito (Na_2SO_4) durante 1 hora, para permitir que el electrolito humectara el recubrimiento y tener contacto con el metal, tal y como se muestra en la figura 3.4.1.

Una vez realizadas estas operaciones se llevaban a cabo las pruebas de E.I.S. utilizando los parámetros que se muestran en la tabla 4.

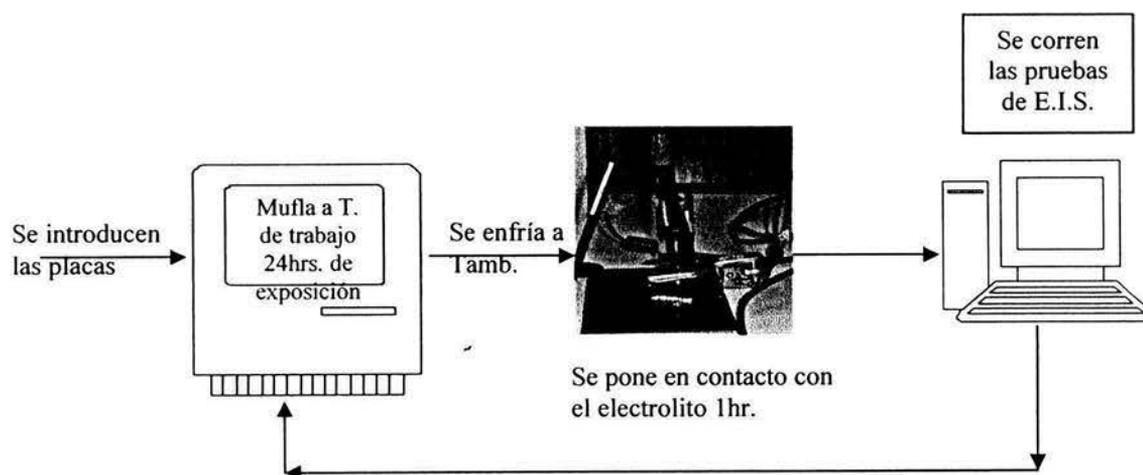


FIGURA 3.2.2.1 ESQUEMA DEL CICLO DE EXPERIMENTACIÓN EN SECO.

T °C	Medio	Elect (%wt)	Frec. (Hz)	Amplitud (mV)	Area (cm ²)
25	Seco/Hum	Na ₂ SO ₄ 0.5	10,000 - 0.01	10	8.5
50	Húmedo	Na ₂ SO ₄ 0.5	10,000 - 0.01	10	8.5
75	Seco/Hum	Na ₂ SO ₄ 0.5	10,000 - 0.01	10	8.5
120	Seco	Na ₂ SO ₄ 0.5	10,000 - 0.01	10	8.5

TABLA 4. PARAMETROS DE EXPERIMENTACIÓN PARA LAS PRUEBAS DE E.I.S.

4.1 ESPECTROS DE IMPEDANCIA A 25°C EN HÚMEDO.

Figura 4.1.1. Espectros de Impedancia a 25°C en húmedo al tiempo $t = 0$.

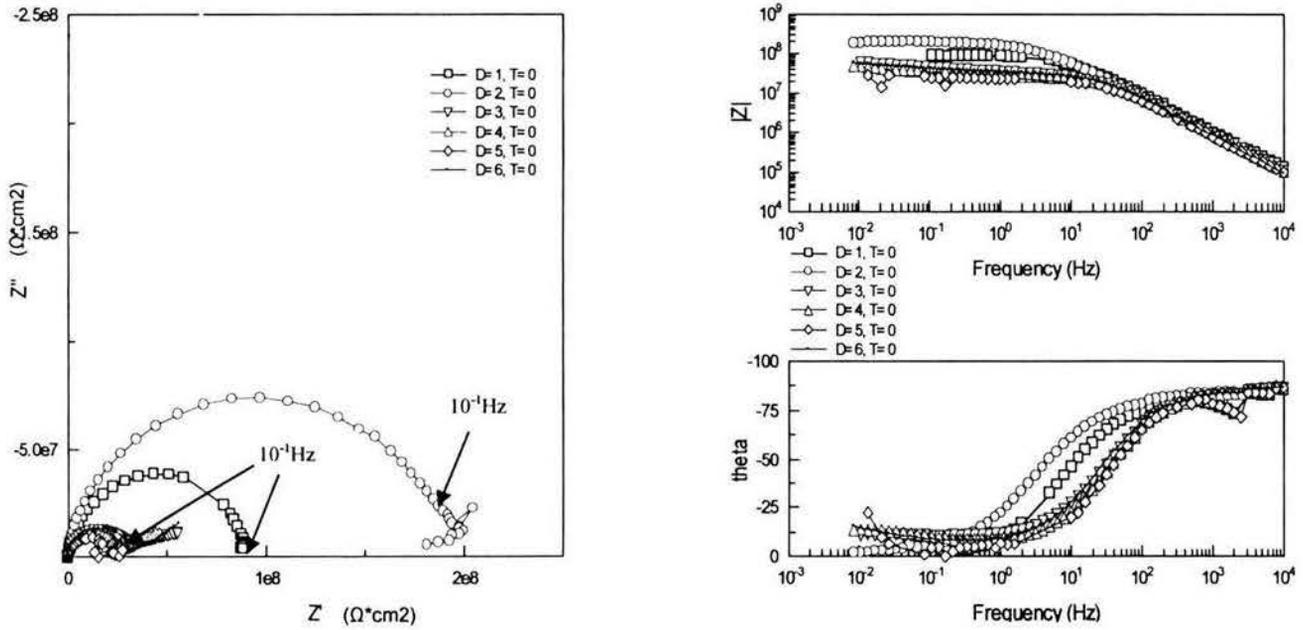


Figura 4.1.2. Espectros de Impedancia a 25°C en húmedo al tiempo $t = 30$ min.

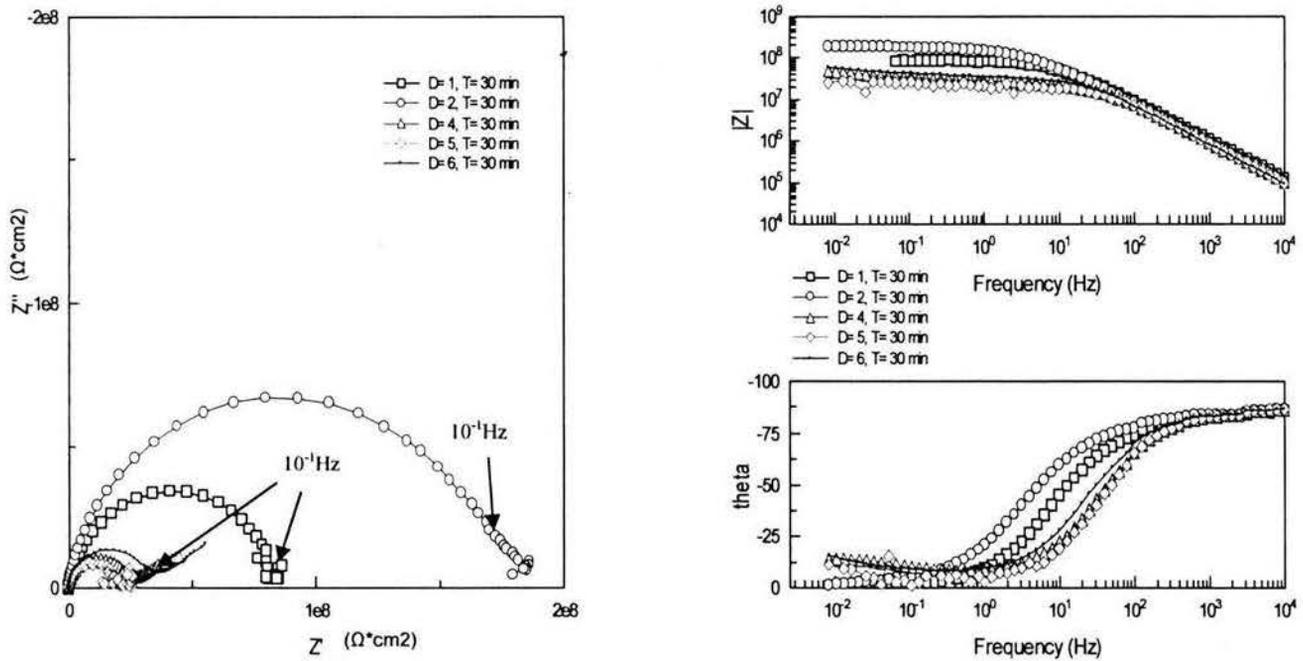


Figura 4.1.3. Espectros de Impedancia a 25°C en húmedo al tiempo t = 1h.

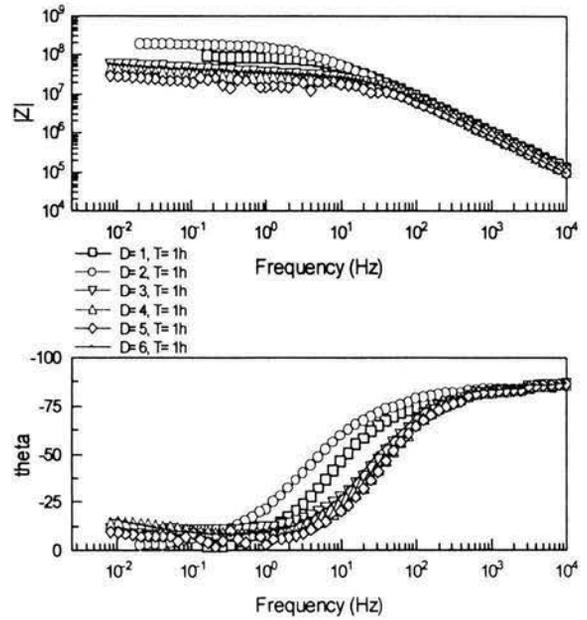
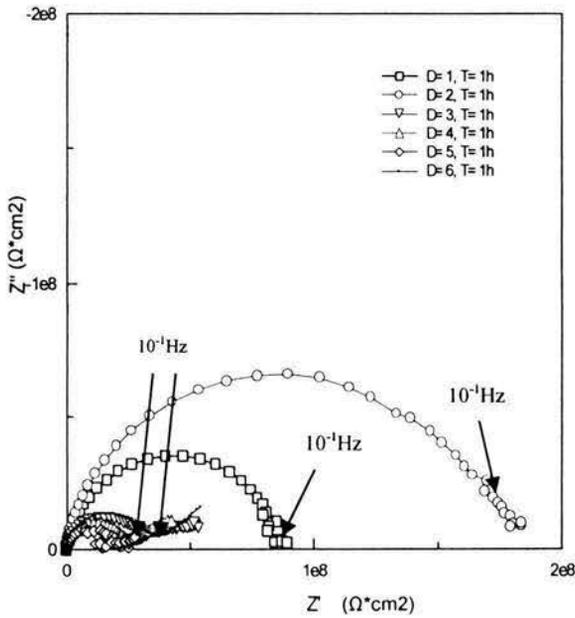
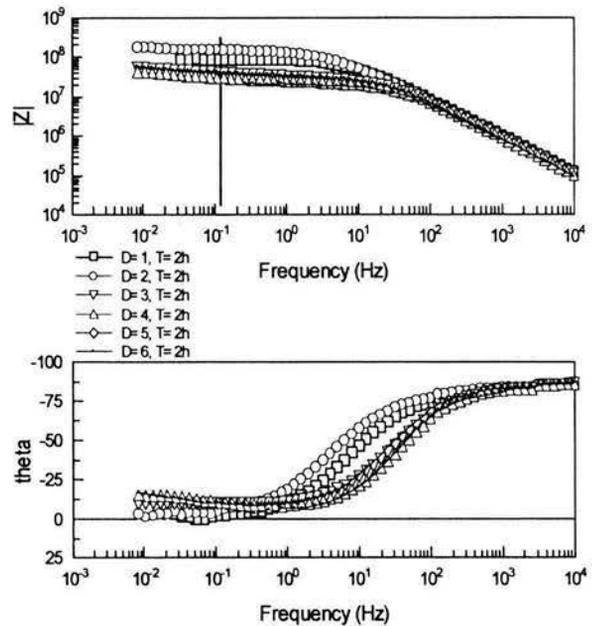
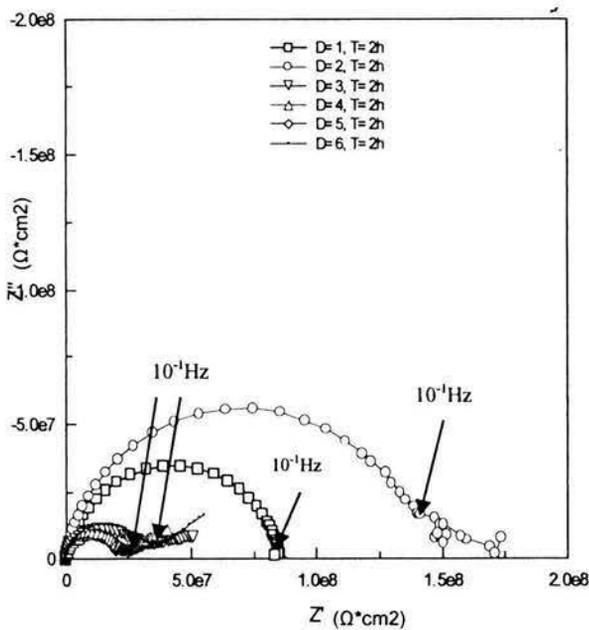


Figura 4.1.4. Espectros de Impedancia a 25°C en húmedo al tiempo t = 2h.





CAPÍTULO IV
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS



4.2. ANALISIS DE RESULTADOS

4.2.1 EXPERIMENTOS A 25°C

4.2.2. En húmedo

En esta parte del trabajo se inicia analizando los espectros de impedancia obtenidos a **25°C en húmedo** en donde se pueden observar las pruebas que se realizaron a diferentes tiempos de humectación, es decir, la variable en los primeros cuatro espectros de impedancia (figuras 4.1.1 - 4.1.4) es el tiempo de contacto electrolito-recubrimiento ($t =$ humectación); en este sentido se analizan estas gráficas a $t = 0, 0.5, 1$ y 2 hrs, cada una en función del tiempo de exposición de las probetas.

Prácticamente en todas los espectros de impedancia, se puede observar que existen pruebas solamente para 6 días, debido a que la degradación del recubrimiento bajo condiciones de contacto continuo con el electrolito (Na_2SO_4 al 0.5% wt) fue muy rápido. En los espectros de impedancia obtenidos es importante observar que se presenta una sola constante de tiempo (un solo semicírculo en el diagrama de Nyquist), al menos hasta el día 2, éste semicírculo corresponde a la resistencia del recubrimiento o mejor dicho a la resistencia de los poros del recubrimiento (R_{po}), posteriormente se aprecia lo que muy probablemente puede ser el inicio de una segunda constante de tiempo que se presenta a bajas frecuencias (10^{-1}Hz) y que se puede atribuir a la transferencia de carga del sistema electroquímico, el cual aparece a partir del día 3. En este sentido es importante observar que la R_{po} tiende a disminuir en función del tiempo pasando de un valor inicial de $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ aproximadamente.

La disminución de la resistencia del recubrimiento se debe a que éste pierde sus propiedades protectoras, permitiendo que el electrolito atraviese fácilmente el recubrimiento. Esto se puede explicar si se toma en cuenta que la resistencia del recubrimiento (R_{rec}) se relaciona con el área de los poros presentes en el recubrimiento, A_{poros} mediante la siguiente ecuación⁽³⁾.

$$R_{rec} = \rho_{elect} \frac{l}{A_{poros}} \quad (21)$$

donde ρ_{elect} es la resistividad del electrolito y l es el espesor del recubrimiento. Considerando que ambos parámetros permanecen constantes, al aumentar el A_{poros} del recubrimiento la resistencia del recubrimiento disminuye, por lo que la movilidad de las especies iónicas en el recubrimiento aumenta promoviendo la corrosión del sustrato. Para el módulo de impedancia el comportamiento es el mismo, es decir el módulo de impedancia tomado en 10^{-1} Hz (correspondiente al primer semicírculo en el diagrama de Nyquist) disminuye en función del tiempo, excepto al segundo día de exposición en el cual ocurre lo contrario, aquí se observa que el módulo de impedancia tiende a aumentar, lo cual pudiera ser debido a que en un principio el electrolito atraviesa por completo el recubrimiento provocando una oxidación en el sustrato misma que pudiera estar sellando los poros del recubrimiento y provocando en consecuencia que al segundo día de evaluación el valor del módulo de impedancia aumente⁽²¹⁾, aunque no de manera muy significativa.

La explicación en este caso es muy similar al anterior, si se considera nuevamente la ec. (21) se puede observar que la única forma para que la R_{rec} aumente, es que el A_{poros} disminuya, lo que puede suceder si existen productos de corrosión que sellen los poros del

recubrimiento obstruyendo así el paso de las especies iónicas hacia el sustrato, disminuyendo la velocidad de las reacciones de corrosión, lo que a su vez se ve reflejado en un aumento tanto de la R_{rec} como del módulo de impedancia⁽²¹⁾.

Ahora si se analiza el comportamiento en los diagrama de Bode, es posible ver que los valores de resistencia del recubrimiento se encuentran entre (1×10^8 y 1×10^7 Ohms*cm²) y la diferencia en realidad no es muy grande, lo que haría pensar que el recubrimiento sigue estando en buenas condiciones, sin embargo en la literatura se ha reportado que recubrimientos con un buen desempeño se encuentran asociados con valores de resistencia eléctrica mayores a 10^8 Ohms*cm² y para recubrimientos pobres o de mal desempeño se asocian con valores menores a 10^6 Ohms*cm^{2(6, 9)}, por lo tanto esto podría indicar que si bien el recubrimiento no ha fallado del todo, por lo menos empieza a mostrar una disminución en su resistencia, lo que finalmente lo llevaría a fallar. De hecho esta información puede ser reafirmada observando la fotografía correspondiente (figura 4.2.2.1) en donde no se alcanza a ver un daño significativo e incluso se pensaría que el recubrimiento se encuentra en buenas condiciones, lo cual no necesariamente será cierto, porque podría ser que ya exista un óxido debajo del recubrimiento y que falta poco tiempo para poder observar un daño más severo.



Figura 4.2.2.1. Apariencia física, placa evaluada a 25 °C en húmedo durante de 2 semanas.

Por otro lado si se analizan los diagramas de manera general se aprecia en la gráfica 4.1.3 y 4.1.4 que los espectros de impedancia son muy claros y se ven libres de perturbaciones, lo que no ocurre en las otras dos gráficas en donde se ve un poco de ruido o dispersión a bajas frecuencias (10^{-1} - 10^{-2} Hz), esto indica que tanto 1 como 2 horas de humectación (contacto electrolito-recubrimiento) son tiempos adecuados para correr las pruebas de Impedancia, esta información se corrobora con los diagramas obtenidos a 25°C en seco.

4.3 ESPECTROS DE IMPEDANCIA A 25°C EN SECO.

Figura 4.3.1. Espectros de Impedancia a 25°C en seco al tiempo $t = 0$.

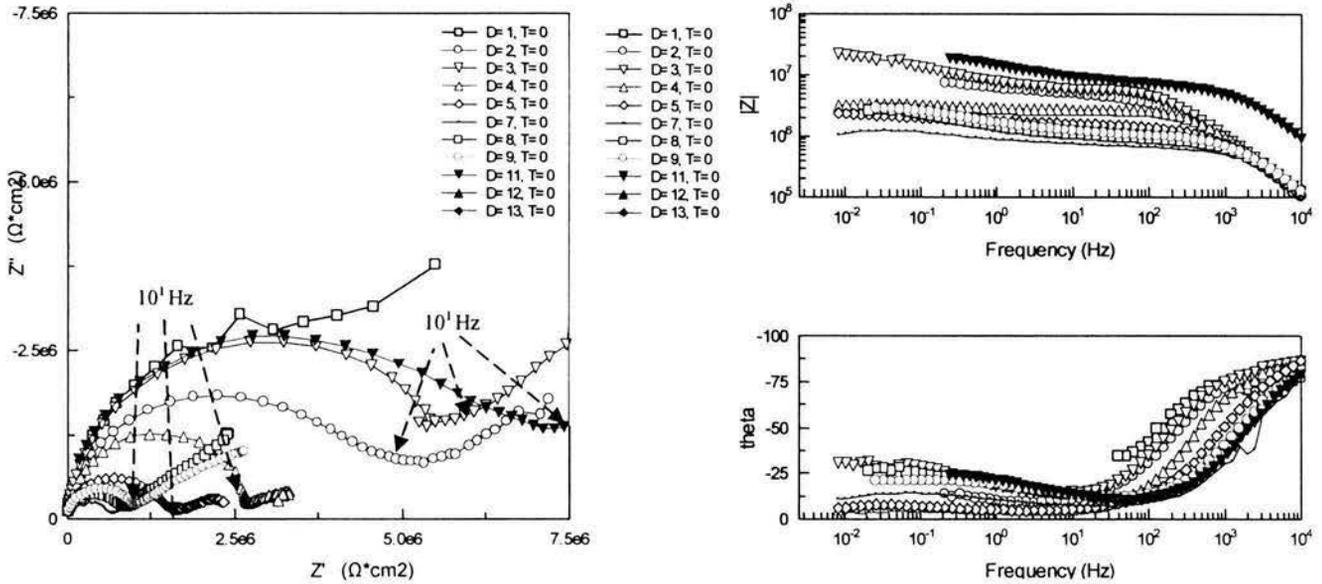


Figura 4.3.2. Espectros de Impedancia a 25°C en seco al tiempo $t = 30$ min.

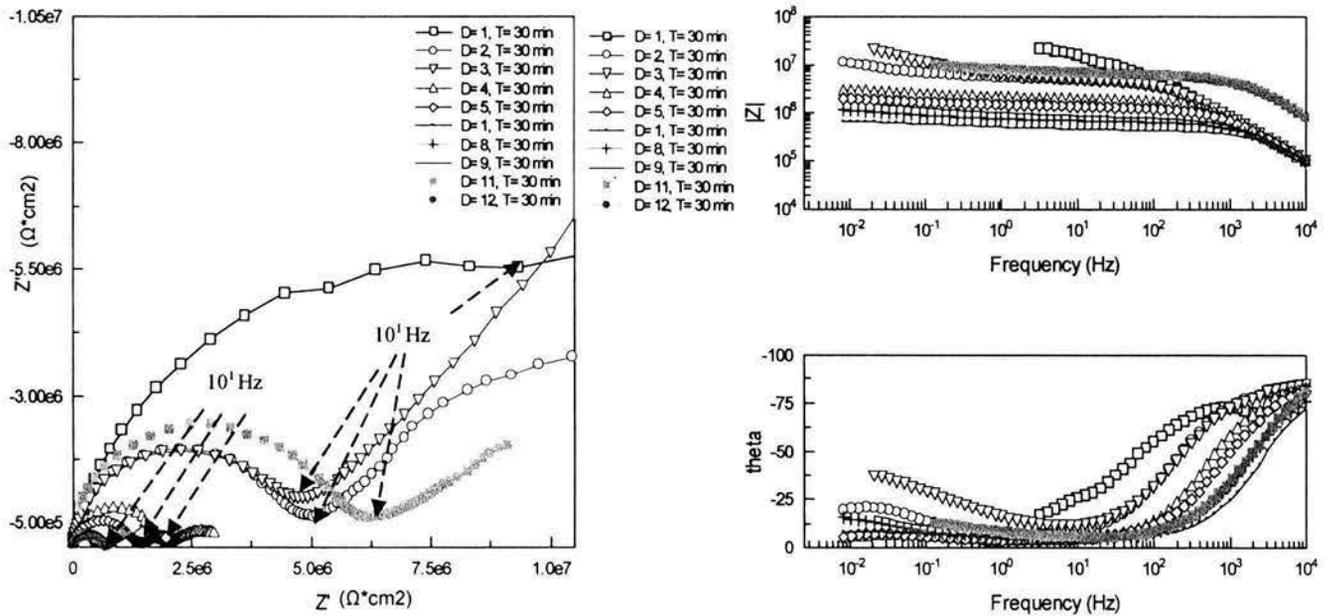


Figura 4.3.3. Espectros de Impedancia a 25°C en seco al tiempo t = 1h.

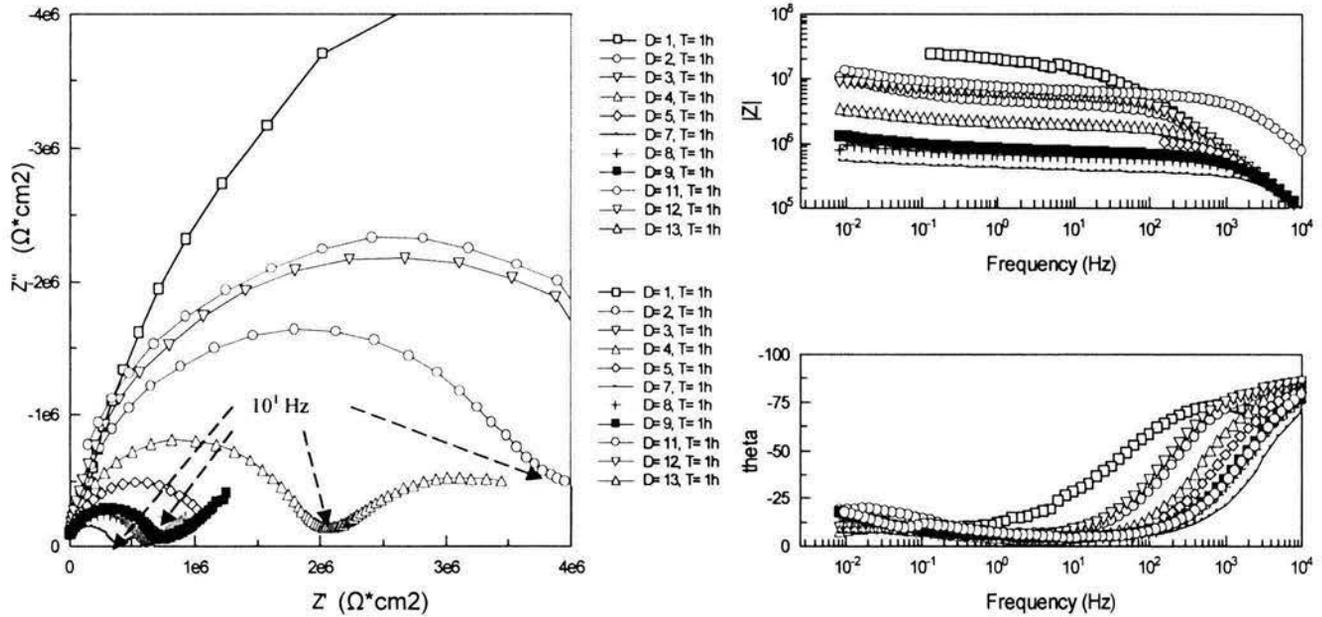
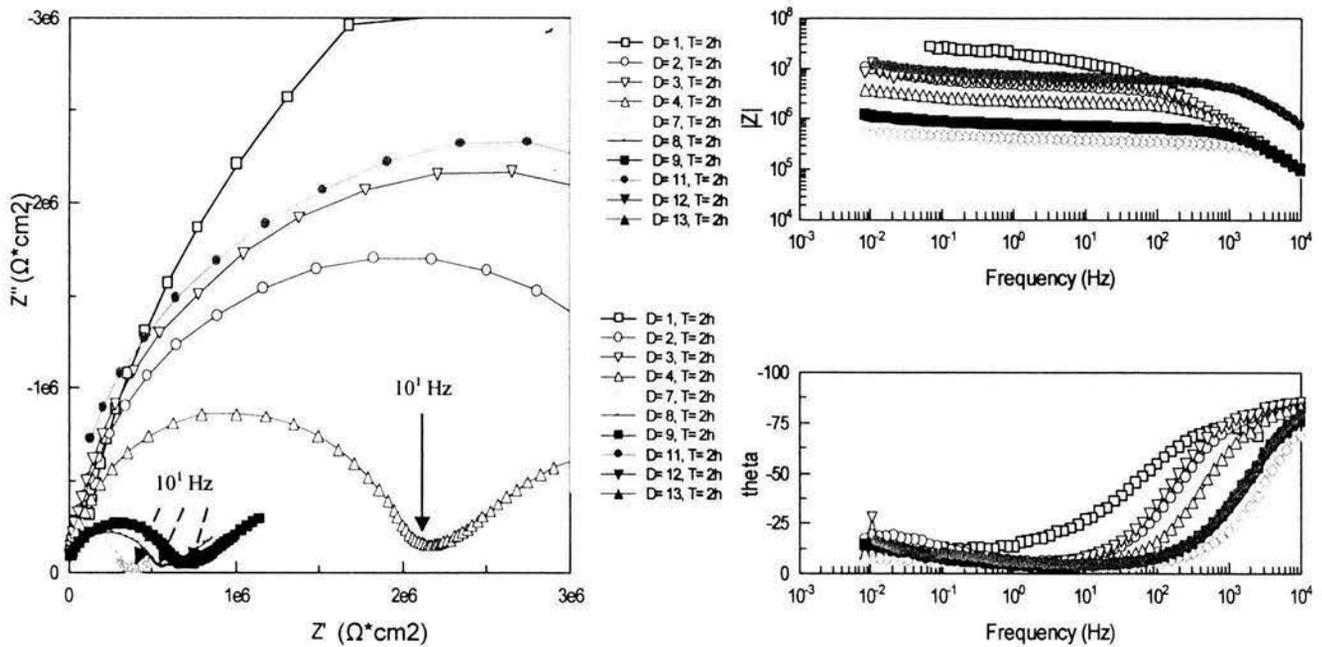


Figura 4.3.4. Espectros de Impedancia a 25°C en seco al tiempo t = 2h.



4.3.1 EXPERIMENTOS A 25°C

4.3.2. En seco

Para los resultados de Impedancia obtenidos a 25°C en seco (figuras 4.3.1 – 4.3.4), se puede observar que se corrieron pruebas durante al menos dos semanas, esto podría indicar que bajo estas condiciones el recubrimiento no falla fácilmente; hay que recordar que en este caso en específico no existe contacto continuo electrolito-recubrimiento, solo se pone en contacto durante las pruebas de impedancia (0, 0.5, 1 y 2hrs) y se retira el electrolito, para repetirse el procedimiento día con día.

De igual forma que en el caso anterior, si se analizan con cuidado los espectros de impedancia tanto el de Bode como el de Nyquist, se puede observar que en función del tiempo la R_{po} y el módulo de impedancia tiende a disminuir; es importante apreciar que en todos los casos tanto la R_{po} como el modulo de impedancia tomado en 10^1Hz (correspondiente al primer semicírculo en el diagrama de Nyquist) presenta un comportamiento cíclico (fig. 4.3.2.1), disminuyendo y aumentando conforme avanza el tiempo; este comportamiento podría explicarse de la siguiente manera:

En un principio cuando la R_{po} y el módulo de impedancia disminuyen indicando que el electrolito empieza a pasar a través de los poros del recubrimiento hasta llegar a la interfase metal-electrolito, en este sentido es importante observar que la R_{po} tiende a disminuir en función del tiempo pasando de un valor inicial de $3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en aproximadamente 7 días, no obstante este comportamiento no se mantiene por mucho tiempo ya que después de este día la R_{po} aumenta hasta $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al día 11.

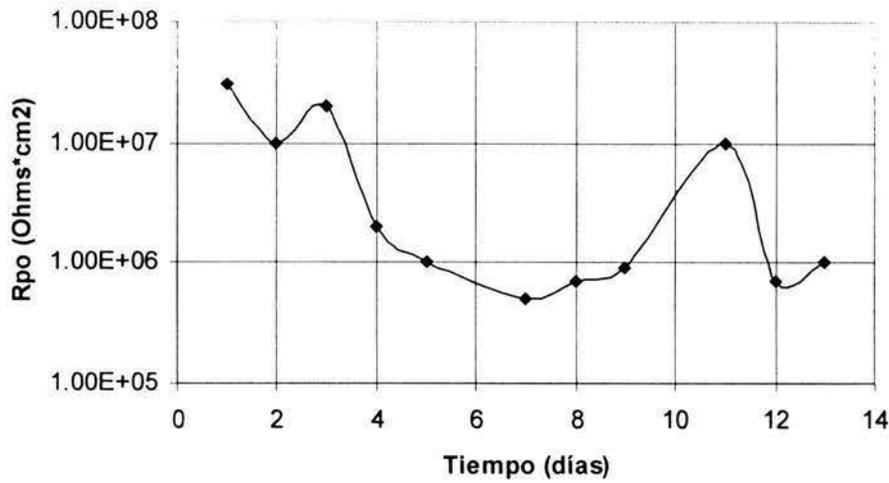


Fig. 4.3.2.1. Comportamiento de la resistencia de los poros del recubrimiento en función del tiempo de evaluación.

La disminución de la resistencia del recubrimiento se debe a que éste pierde sus propiedades protectoras, permitiendo que el electrolito atraviese fácilmente el recubrimiento. Esto se puede explicar de la misma forma que en el caso anterior en donde se dedujo (utilizando la ecuación 21) que al aumentar el A_{poros} del recubrimiento la resistencia del mismo disminuye, por lo que la movilidad de las especies iónicas en el recubrimiento aumenta promoviendo así la corrosión del sustrato. Para el caso en el que la R_{po} aumenta al tercer día, lo cual puede ser ocasionado porque al atravesar el electrolito el recubrimiento induce la oxidación del sustrato misma que pudiera estar sellando los poros del recubrimiento de manera natural⁽²¹⁾. Este comportamiento se mantiene en al menos dos ciclos.

Para poder explicar por qué podría disminuir nuevamente la R_{po} , se puede apoyar en el hecho de que todos los óxidos son porosos en mayor o menor medida dependiendo de su

naturaleza, por lo que el óxido que se forma en la interfase metal-pintura (presumiblemente hematina) también pudiera ser poroso y al saturarse de agua permite nuevamente el contacto metal-electrolito y el proceso de oxidación continua hasta que el óxido formado sea tan voluminoso que pueda provocar un desprendimiento del recubrimiento⁽²⁸⁾. Esto último puede corroborarse claramente si se observara el estado físico que presenta la placa después de ser evaluada y que queda plasmado en las fotografía correspondiente (figura 4.3.2.2), donde ya se presenta un pequeño desprendimiento del recubrimiento en la zona que ha sido evaluada y en cuya área se observar la formación de un óxido amarillento que pudo provocar la pérdida de adherencia del recubrimiento.

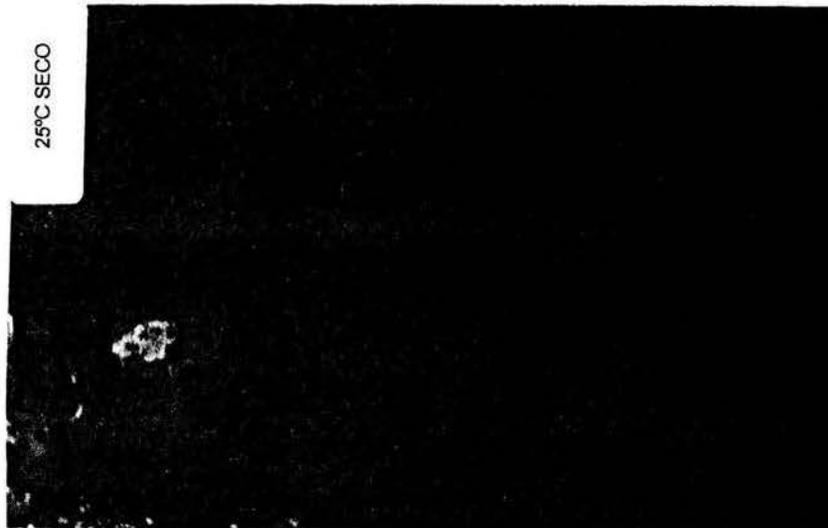


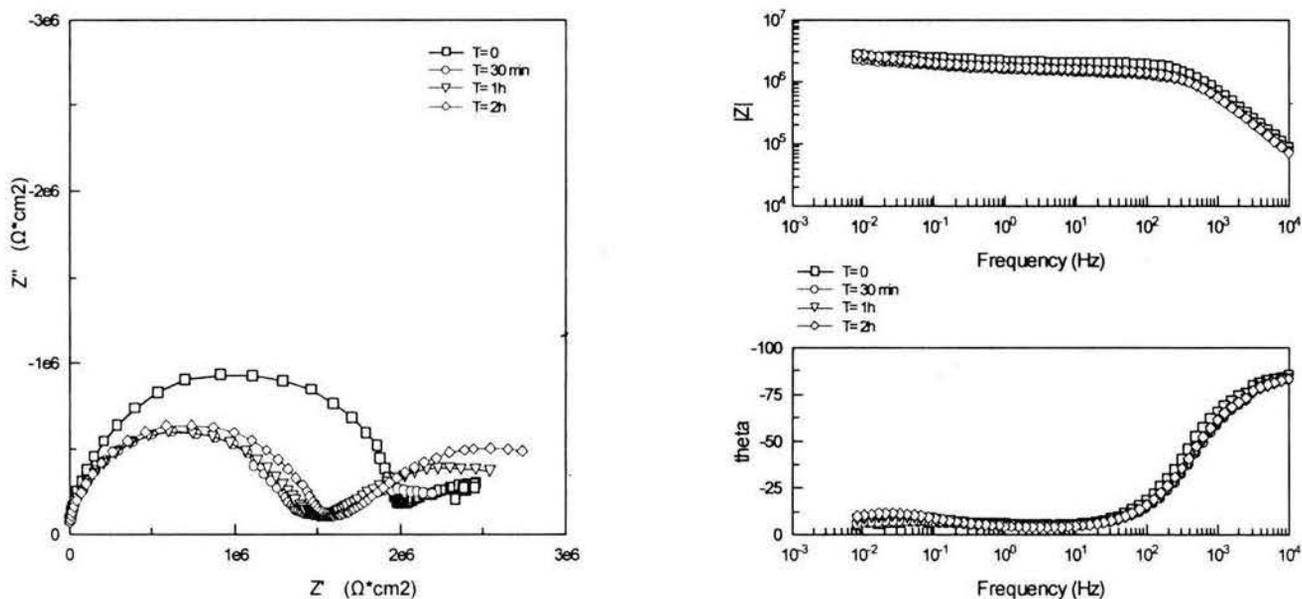
Figura 4.3.2.2. Apariencia física, placa evaluada a 25 °C en seco durante de 2 semanas.

Aquí también se puede observar que los espectros de impedancia que presentan un mejor comportamiento, que están más limpios, es decir, que presentan pocas perturbaciones a

bajas frecuencias (10^{-1} - 10^{-2} Hz) y permiten un mejor análisis son al menos a $t = 1\text{hr}$ (tiempo mínimo de humectación).

Para observar más claramente lo antes mencionado, se escogió al azar un día de evaluación en los espectros de impedancia (figura 4.3.2.3.), el cual corresponde con el día 4 y se observó su comportamiento en función del tiempo de humectación (contacto con el electrolito).

Figura 4.3.2.3. Espectros de Impedancia a 25°C en seco para el día 4 a $t = 0, 0.5, 1$ y 2h .

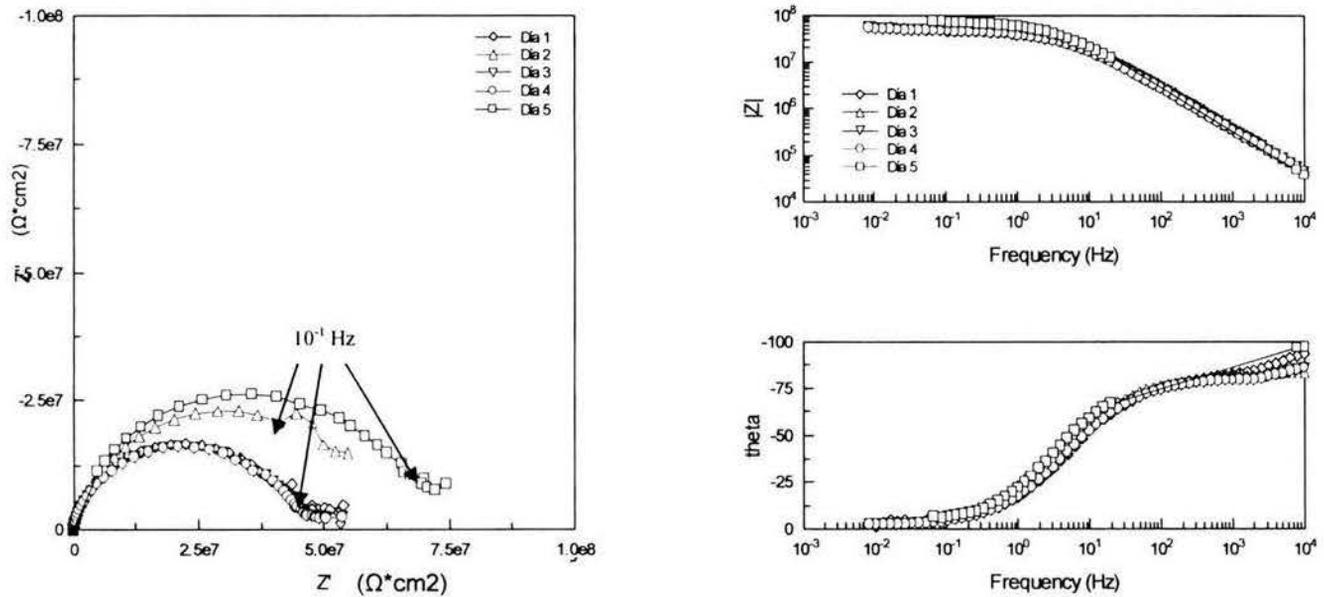


En este espectro de impedancia se puede apreciar más fácilmente que después de media hora de humectación, la respuesta en impedancia es prácticamente la misma, por tanto sería recomendable que se deje al menos 1 hora en contacto sustrato-electrolito (tiempo de humectación), por lo que a partir de este momento, solo se presentarán los espectros de impedancia obtenidos a un tiempo de humectación de 1 hora para cada uno de los

tratamientos realizados (temperatura) y para cada uno de los sistemas evaluados (seco y húmedo).

4.4 ESPECTROS DE IMPEDANCIA A 50°C EN HÚMEDO.

Figura 4.4.1. Espectros de Impedancia a 50°C en húmedo al tiempo $t = 1h$.



4.4.1. EXPERIMENTOS A 50°C

4.4.2. En húmedo

En el caso de los resultados obtenidos a 50°C en húmedo (figura 4.4.1) se puede observar que la evaluación duró solamente 5 días, en comparación con el experimento a 25°C en el cual se evaluó por 6 días. Esta ya es una primera modificación de la respuesta electroquímica, aunque pequeña, pero que indica un cambio. Si se observan los espectros de impedancia es posible apreciar una sola constante de tiempo que se puede atribuir al recubrimiento, a pesar de que la R_{po} disminuye, el cambio en función del tiempo es muy

pequeño; prácticamente los espectros no sufren cambios significativos y el módulo impedancia en 10^{-1} Hz de nueva cuenta se encuentra entre valores de (1×10^8 y 1×10^7 Ohms*cm²) lo que indicaría que la temperatura no tiene un efecto significativo, al menos en cuanto a su desempeño electroquímico, sin embargo, si se observa la foto correspondiente (figura 4.4.2.1) se puede ver que existe un daño físico muy claro en el cual se puede apreciar desprendimiento del recubrimiento (éste no se presenta a 25°C) y la formación de óxido amarillento, que estaría contradiciendo la respuesta de impedancia; este hecho puede deberse a la combinación temperatura-medio que muy probablemente provocan que el recubrimiento falle de un instante a otro y no se pueda captar mediante impedancia o que simplemente no dio tiempo y cuando se corrió la prueba el recubrimiento ya había cedido.



Figura 4.4.2.1. Apariencia física, placa evaluada a 50 °C en húmedo durante 2 semanas.

Otra explicación sería que en recubrimientos de alto desempeño, las respuestas electroquímicas se encuentran enmascaradas por este material (recubrimiento) y no dejan ver nada de lo que está ocurriendo debajo (incluida la delaminación)⁽²⁷⁾.

4.5 ESPECTROS DE IMPEDANCIA A 75°C EN SECO.

Figura 4.5.1. Espectros de Impedancia a 75°C en seco al tiempo $t = 1h$.

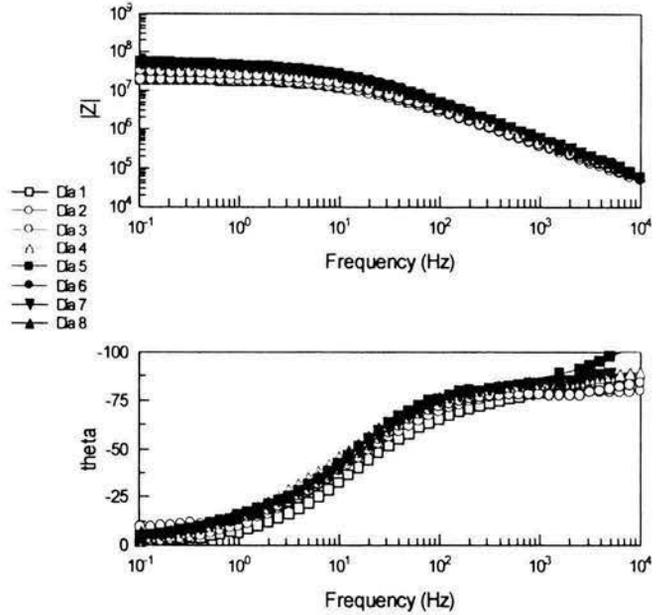
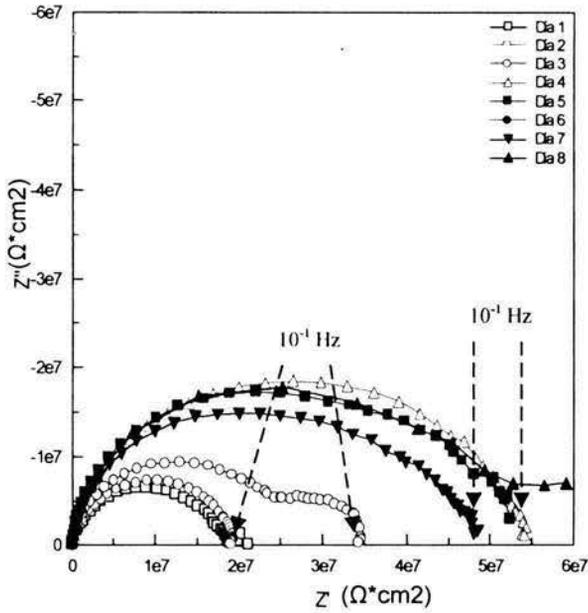
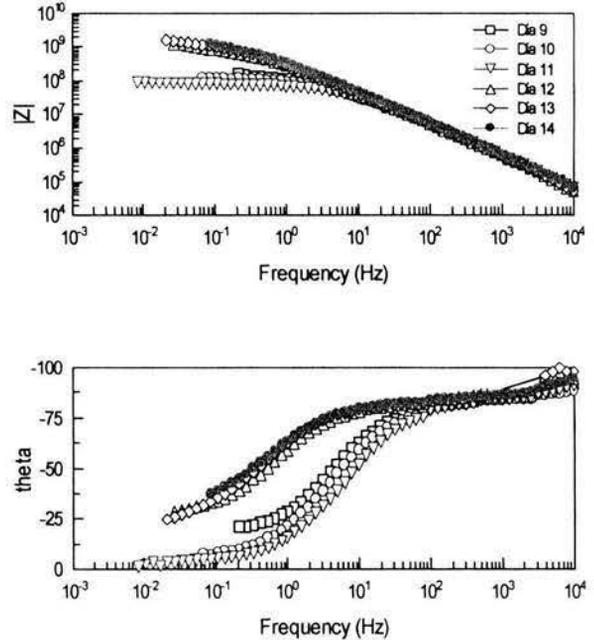
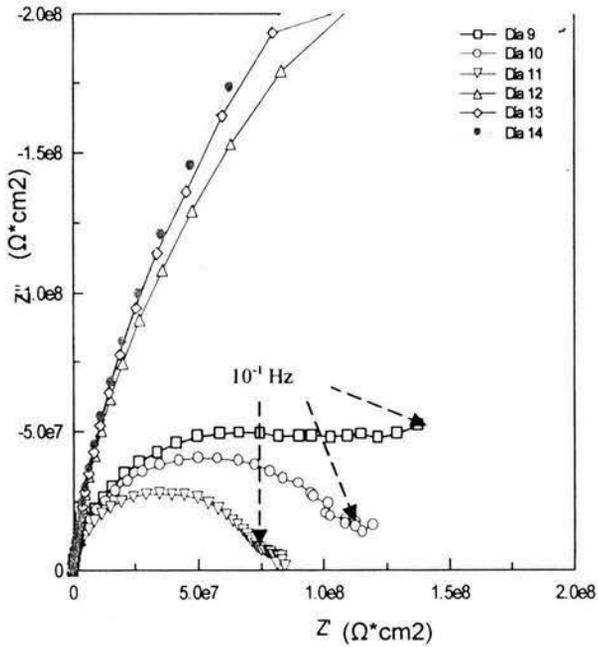


Figura 4.5.2. Espectros de Impedancia a 75°C en seco al tiempo $t = 1h$



4.5.1. EXPERIMENTOS A 75°C

4.5.2. En seco

Analizando los resultados de impedancia obtenidos para la placa evaluada a 75°C en seco (figura 4.5.1 y 4.5.2) se puede ver que el tiempo de evaluación es de 14 días que comparado con el tiempo de evaluación a 25°C en seco, éste permanece prácticamente igual, lo cual podría indicar que el efecto de la temperatura aún no es visible de manera clara, sin embargo, si se observan los espectros de impedancia se aprecia prácticamente el mismo problema que a 25°C, la diferencia es que en este caso el módulo de impedancia tomado en 10⁻¹Hz (correspondiente con el primer semicírculo en el diagrama de Nyquist) tiende a aumentar en un principio y posteriormente disminuye aunque muy poco, más bien parece que después de aumentar éste permanece constante, para posteriormente aumentar, esto puede explicarse mejor si se observa el comportamiento de la R_{po} figura 4.5.2.1.

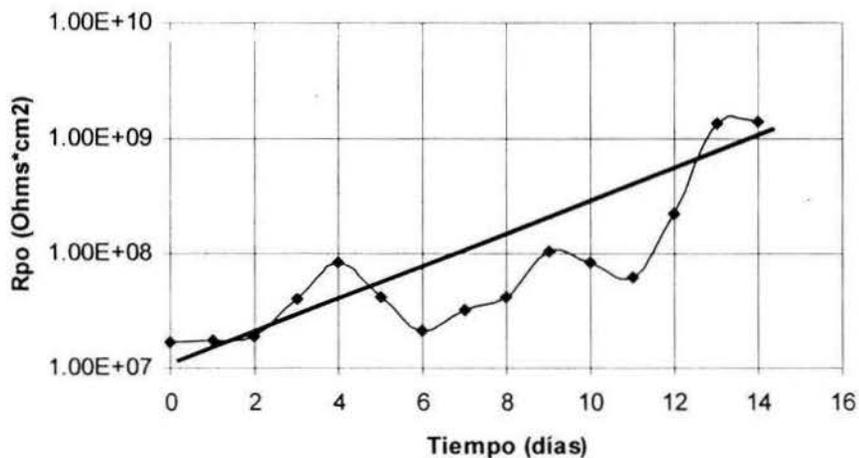


Figura 4.5.2.1. Comportamiento de la resistencia de los poros del recubrimiento en función del tiempo de evaluación.

Es importante recalcar que la tendencia de la R_{po} en este caso es a aumentar en función del tiempo. Tomando en cuenta que a 75°C se está provocando que la superficie metálica se oxide a tal grado que puede desarrollar un óxido que selle los poros del recubrimiento e impida el acceso del electrolito a través de éste, el análisis correspondiente es prácticamente el mismo que se realizó para los espectros de impedancia obtenidos a 25°C , en donde se aprecia que tanto la R_{po} como el módulo de impedancia presenta un comportamiento cíclico (fig. 4.3.2.1), aumentando y disminuyendo conforme pasa el tiempo; la explicación por tanto radica en el hecho de que la resistencia del recubrimiento disminuye debido a que éste pierde sus propiedades protectoras, permitiendo que el electrolito pase a través del recubrimiento fácilmente. Esto se puede explicar de la misma forma que en el caso anterior en donde se dedujo (utilizando la ecuación 21) que al aumentar el A_{poros} del recubrimiento la resistencia del mismo disminuye, promoviendo así la corrosión del sustrato.⁽²¹⁾ Cuando la R_{po} aumenta, puede explicarse como se ha hecho en los casos anteriores donde se ha observado este comportamiento el cual puede ser ocasionado por la oxidación del sustrato que a su vez sella los poros del recubrimiento de manera natural, provocando que la R_{po} incremente.

Esto se puede corroborar con el estado físico que presenta la probeta después de evaluarse (figura 4.5.2.2) en donde se observa el daño físico, que se manifiesta tanto en una pérdida de color y brillo así como la formación de un óxido en la periferia del área de evaluación que provocó un pequeño desprendimiento del recubrimiento, lo que deja al descubierto el efecto de la temperatura, es decir, aquí ya se puede apreciar que la temperatura está dañando físicamente al recubrimiento, provocando un envejecimiento, lo cual puede ser

muy importante en su desempeño, sobre todo si se recuerda que de manera general un recubrimiento está diseñado para proporcionar una protección anticorrosiva al sustrato, pero también es muy importante la estética del recubrimiento lo que incluye mantener su color y brillo durante su desempeño⁽⁹⁾.

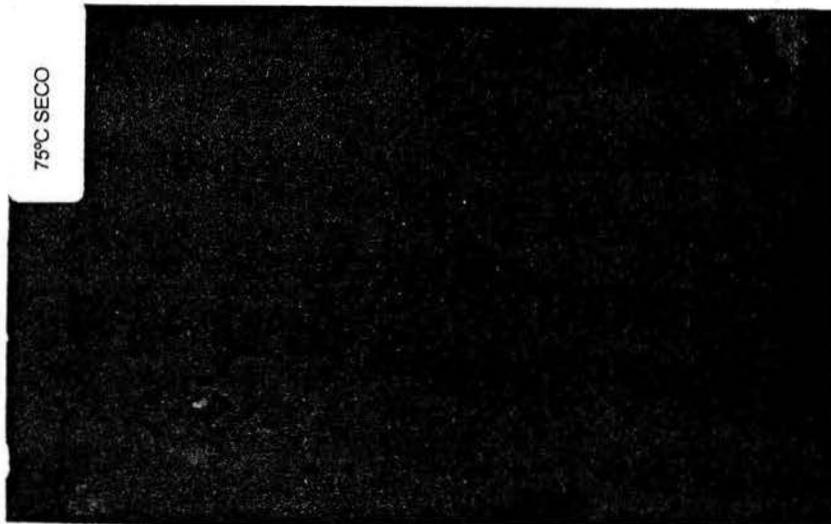


Figura 4.5.2.2. Apariencia física, placa evaluada a 75 °C en seco durante 2 semanas.

4.6 ESPECTROS DE IMPEDANCIA A 75°C EN HÚMEDO.

Figura 4.6.1. Espectros de Impedancia a 75°C en húmedo al tiempo $t = 1h$.

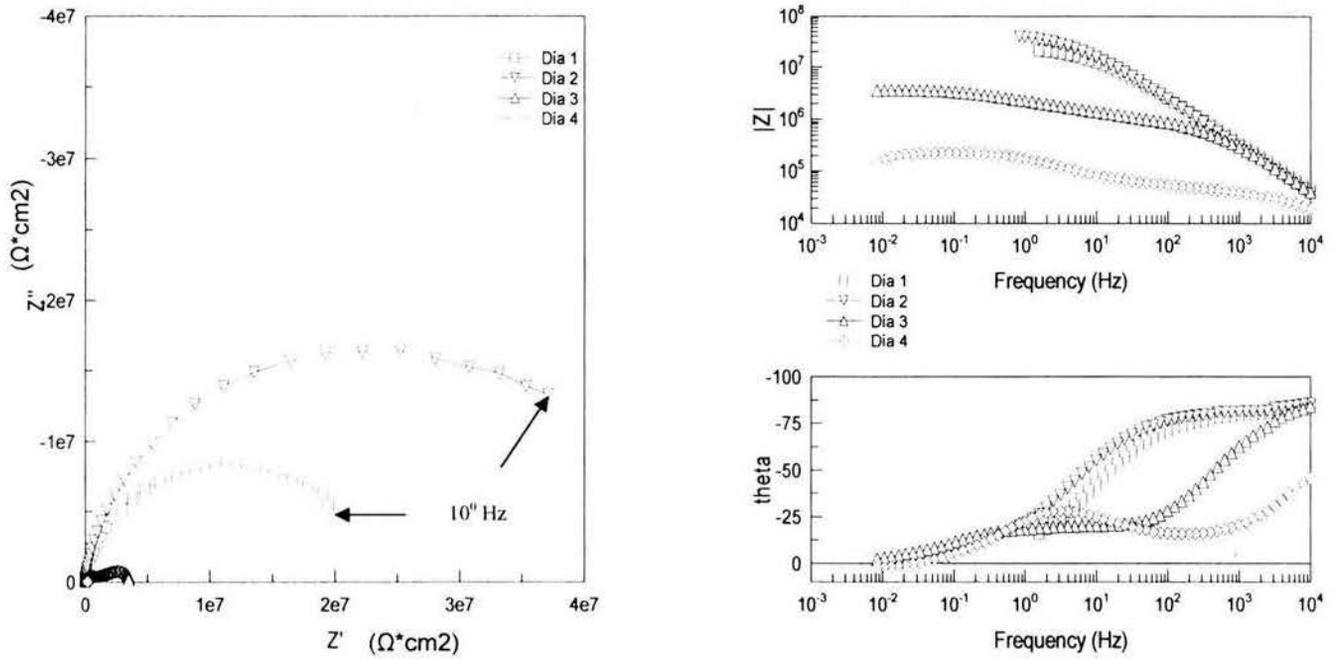


Figura 4.6.2. Espectros de Impedancia a 75°C en húmedo al tiempo $t = 1h$.

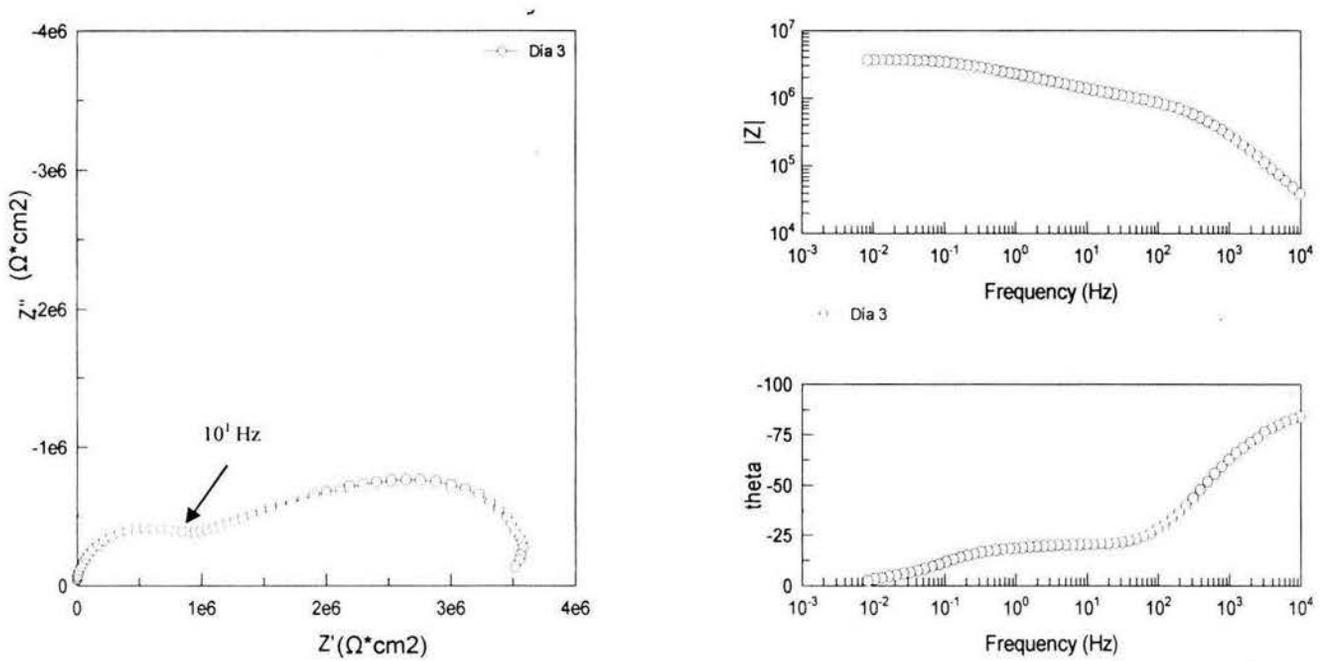
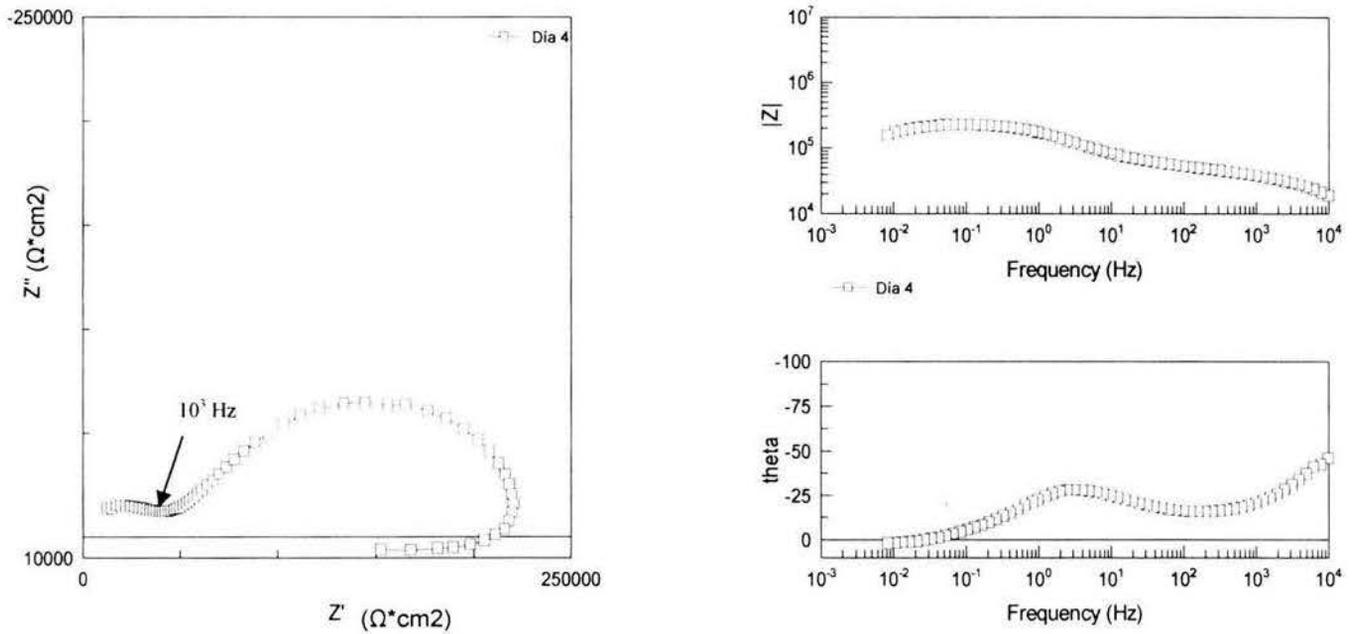


Figura 4.6.3. Espectros de Impedancia a 75°C en húmedo al tiempo t = 1h.



4.6.1. EXPERIMENTOS A 75°C

4.6.2. En húmedo

Para el caso de los resultados obtenidos a 75°C en húmedo (figura 4.6.1 - 4.6.3) se observa que el tiempo de evaluación ha disminuido de 6 días (25°C) a 4 días, lo que refleja ya un efecto de la temperatura bajo estas condiciones, incluso puede calcularse el porcentaje de tiempo ahorrado en la evaluación el cual sería aproximadamente 30-35%.

Si se analizan los espectros de impedancia (Bode y Nyquist) se puede observar que ahora sí existe un cambio muy marcado en el módulo de impedancia (correspondiente con el primer semicírculo en el diagrama de Nyquist) en función del tiempo de evaluación, se ve

claramente como el módulo de impedancia pasa de un valor de $1 \times 10^7 - 1 \times 10^8 \text{ Ohms} \cdot \text{cm}^2$, registrado en los dos primeros días, hasta casi $1 \times 10^6 \text{ Ohms} \cdot \text{cm}^2$ al tercer día lo que incluye un decremento de al menos un orden de magnitud, para el día 4 el módulo de impedancia ha disminuido aún más llegando a valores por debajo de $1 \times 10^5 \text{ Ohms} \cdot \text{cm}^2$, lo que implica una disminución de al menos dos órdenes de magnitud en tan solo un par de días, este comportamiento es similar para el caso de la R_{po} (figura 4.6.2.1), de hecho con estos valores de R_{po} prácticamente el recubrimiento ha perdido sus propiedades protectoras ya que en la literatura se clasifican como recubrimientos con un mal desempeño a aquellos que presentan valores de resistencia por debajo de $10^6 \text{ Ohms} \cdot \text{cm}^2$ y como recubrimientos con una pobre protección contra la corrosión a aquellos que presentan valores de resistencia por debajo de $10^5 \text{ Ohms} \cdot \text{cm}^2$.^(6, 9) Para que lo mencionado anteriormente se pueda apreciar mejor, se presenta por separado la respuesta en impedancia de este sistema para los días 3 y 4 (figuras 4.6.2 y 4.6.3), en donde no solo se puede observar esta diferencia entre el módulo de impedancia inicial y el final, sino también se puede observar cómo empieza a disminuir la primera constante de tiempo que se presenta a altas frecuencias (primer semicírculo en el diagrama de Nyquist), el cual corresponde a la resistencia de los poros del recubrimiento y a su vez cómo aumenta el segundo semicírculo, hasta que prácticamente podría hacerse despreciable la primera constante de tiempo, no porque deje de existir, si no porque ésta se desplaza a frecuencias más altas, por lo que ahora se aprecia mejor el segundo semicírculo que corresponde a la transferencia de carga, incluso se puede ver cómo al final (cuarto día de evaluación) la respuesta en impedancia parece presentar un fenómeno asociado con una adsorción o desorción de especies, es decir, un “loop” inductivo que se presenta a bajas

frecuencias, todo esto, implica que el recubrimiento ha perdido sus propiedades protectoras, permitiendo que el electrolito llegue hasta la interfase metal-recubrimiento y que se lleven a cabo las reacciones oxido-reducción y por tanto lo que se observe en los espectros de impedancia después del día dos no permitan ver el comportamiento del recubrimiento, ya que éste se ha desplazado a más altas frecuencias.

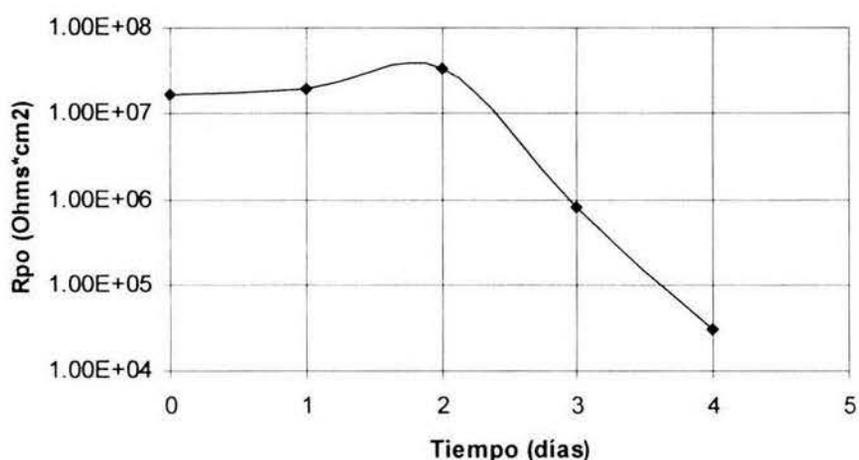


Figura 4.6.2.1. Comportamiento de la resistencia de los poros del recubrimiento en función del tiempo de evaluación.

En este caso, es importante aclarar que tanto la respuesta en impedancia como el estado físico de la probeta, que puede verse en la fotografía correspondiente (figura 4.6.2.2), **demuestran de manera rotunda el efecto agresivo de la temperatura y el medio húmedo**. Es más claro en este caso el deterioro provocado por la conjunción de estos dos parámetros provocando un desprendimiento total del recubrimiento en la zona evaluada, en

donde también se puede ver la presencia de un óxido con una coloración amarilla y negra en toda esta área.

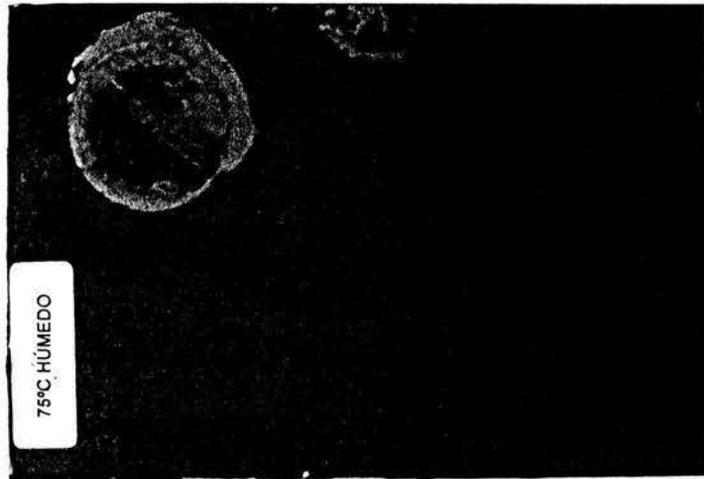


Figura 4.6.2.2. Apariencia física, placa evaluada a 75 °C en húmedo durante 2 semanas.

4.7 ESPECTROS DE IMPEDANCIA A 120°C EN SECO.

Figura 4.7.1. Espectros de Impedancia a 120°C en seco al tiempo t = 1h

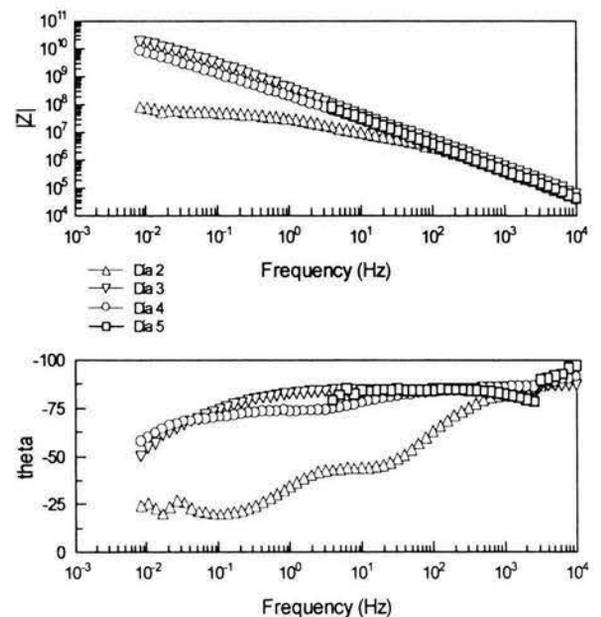
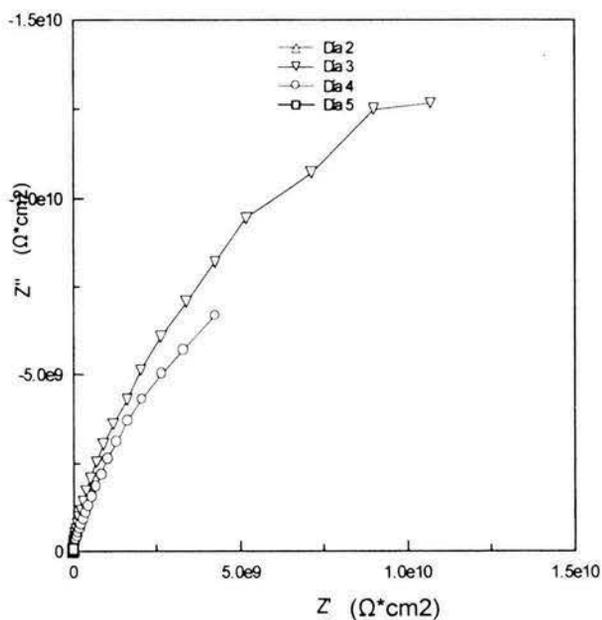
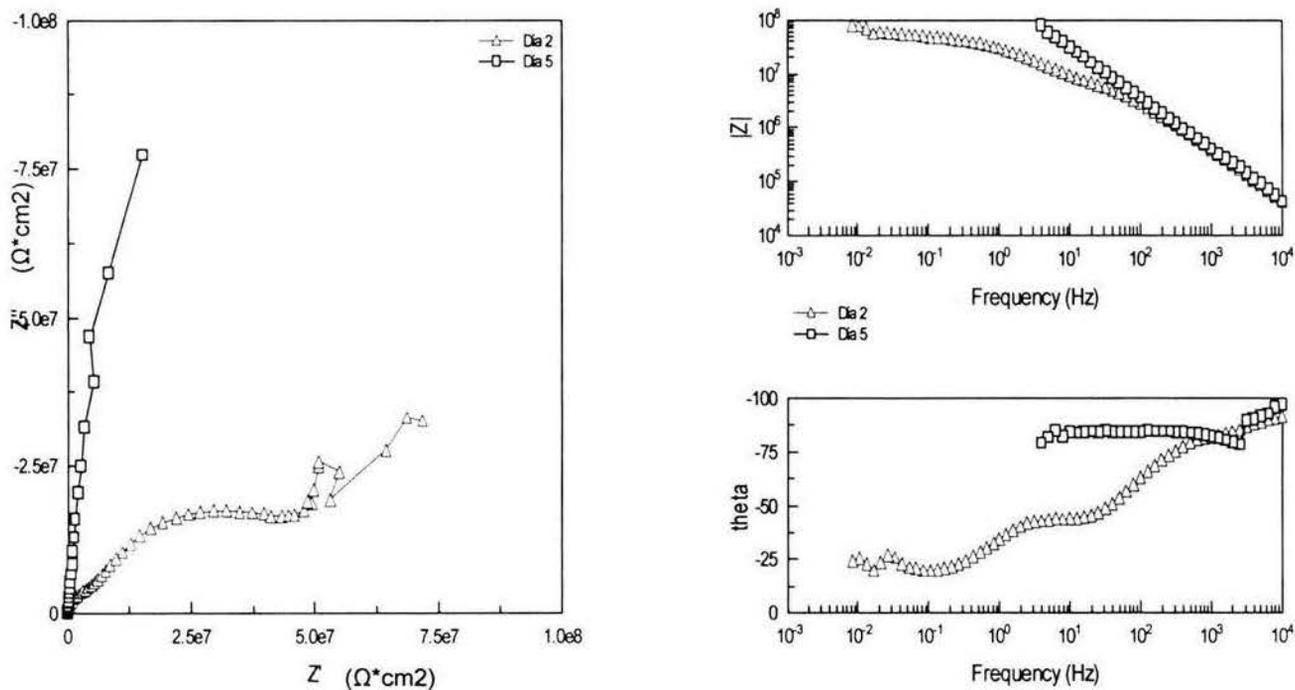


Figura 4.7.2. Espectros de Impedancia a 120°C en seco al tiempo t = 1h



4.7.1. EXPERIMENTOS A 120°C

4.7.2 En seco

Los espectros de impedancia obtenidos a 120°C en seco (Figuras 4.7.1 y 4.7.2) parecen tener comportamiento capacitivo, presentando impedancias muy altas 1×10^{10} Ohms \cdot cm 2 tomadas en 10^{-2} Hz, sin embargo, la tendencia no es muy clara y esto se debe quizás a que se trabajó a una temperatura muy alta cerca de la temperatura de transición vítrea que en la literatura se marca de 148°C, a la cual el polímero empieza a descomponerse (rompimiento de enlaces) y es probable que por esta razón los espectros de impedancia no tengan mucho sentido, lo que impide una correcta interpretación de éstos. La evidencia física que se tiene

a 120°C (figura 4.27) muestra que el recubrimiento ha perdido brillo y color, pero no denota pérdida de adherencia, no al menos en el área evaluada, ni tampoco formación de óxido.

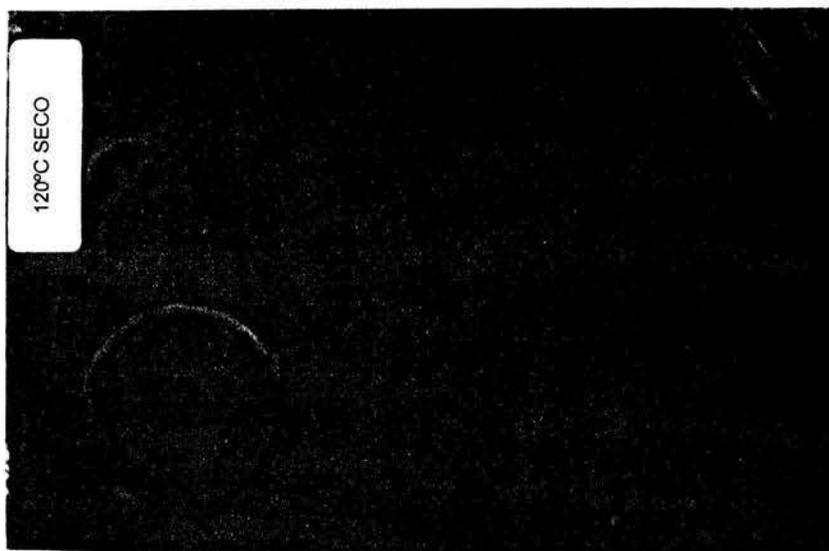


Figura 4.7.2.1. Apariencia física, placa evaluada a 120 °C en seco durante 2 semanas.

4.8.1. COMENTARIOS GENERALES

Para observar de manera más clara el comportamiento general del módulo de impedancia correspondiente con el primer semicírculo en el diagrama de Nyquist (resistencia de los poros del recubrimiento) en función de la temperatura de evaluación tanto en medio húmedo como en medio seco, se incluyeron las graficas (figuras 4.8.1.1 y 4.8.1.2), que presentan resultado de un día de evaluación en este caso para el día 4, el cual se escogió al azar, en donde se puede observar que para el caso de las placas que se evaluaron en medio húmedo, el módulo de impedancia tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura de

evaluación, aunque no es muy clara esta tendencia a 50°C porque el módulo de impedancia no disminuye drásticamente y dado que la gráfica es logarítmica este cambio del módulo de impedancia no se aprecia (figura 4.8.1.1). Este comportamiento se esperaba debido a que, lo que se busca es acelerar el proceso de corrosión o deterioro del recubrimiento, exponiendo el recubrimiento a condiciones de ataque severas para disminuir el tiempo de evaluación, lo que parece conseguirse con el arreglo experimental (**aumento de la temperatura en medio húmedo**).

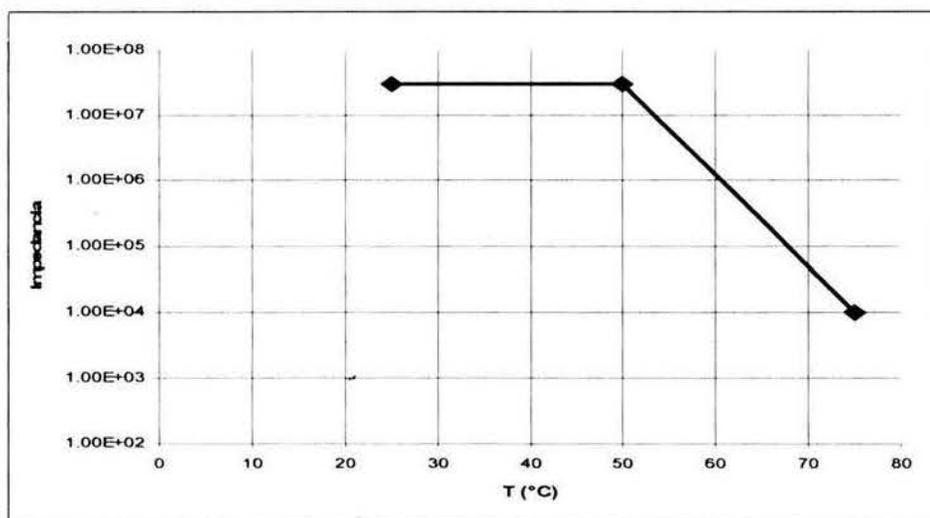


Figura 4.8.1.1. Comportamiento del módulo de impedancia vs temperatura (día 4 en húmedo).

Caso contrario cuando se trata con las placas evaluadas en seco en donde la tendencia del módulo de impedancia correspondiente con el primer semicírculo en el diagrama de Nyquist (resistencia de los poros del recubrimiento) en función de la temperatura de evaluación es a aumentar; este comportamiento que puede parecer benéfico en cuanto al

desempeño electroquímico de un recubrimiento dista mucho de serlo, debido a que este aumento observado en el módulo de impedancia se puede deber a la formación de óxidos debajo del recubrimiento, que pudieran estar sellando los poros del mismo, provocando dicho aumento, además de que con este tratamiento al aumentar la temperatura se elimina la cantidad de agua que pudiera retener el recubrimiento cuando está en contacto con el electrolito, justificando así el incremento del módulo de impedancia y provocando que la velocidad de corrosión disminuya, no así el deterioro físico del recubrimiento, induciendo la pérdida de brillo y color así como la pérdida de adherencia (figura 4.8.1.2.).

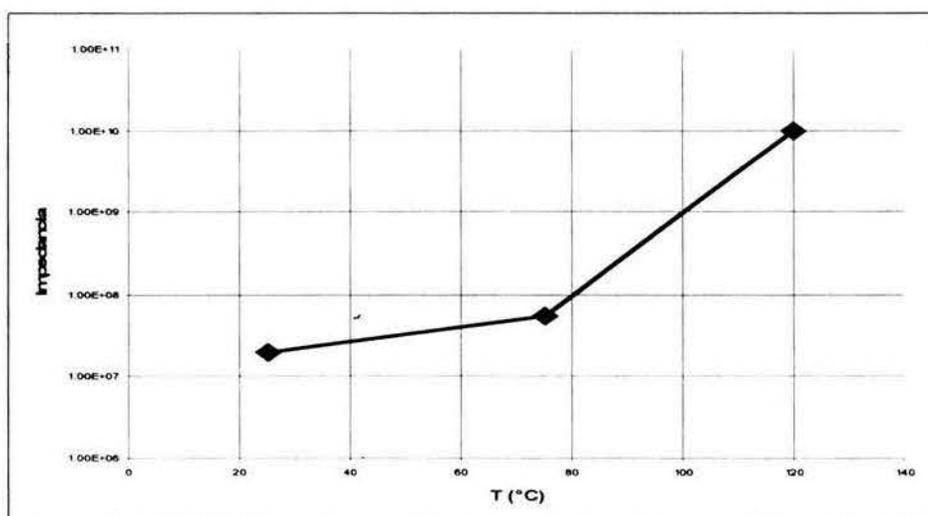


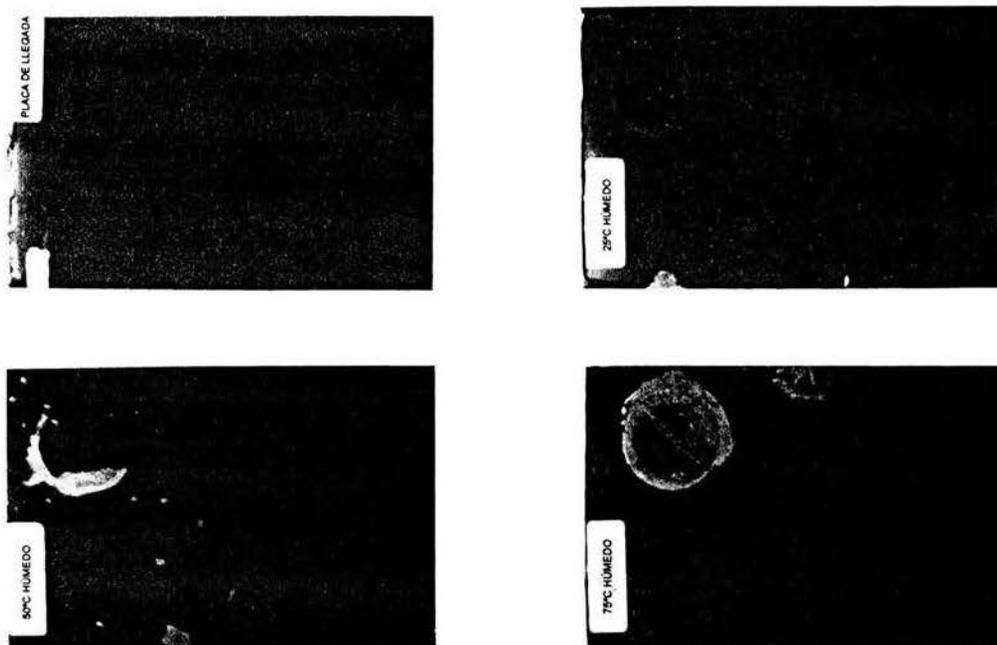
Figura 4.8.1.2. Comportamiento del módulo de impedancia vs Temperatura (día 4 en seco).

Algo muy importante de aclarar es que si bien la evaluación de un recubrimiento en condiciones de **inmersión continua** (medio húmedo) y **aumento de la temperatura** (75°C) parecen acelerar el proceso de degradación del recubrimiento en cuanto a su

desempeño electroquímico, no altera el mecanismo de corrosión que se presenta a 25°C, esto se puede corroborar en la literatura^(1, 6, 7), en donde se maneja la hipótesis de que la temperatura solo acelera el proceso de difusión de los iones a través del recubrimiento, abatiendo la resistencia de los poros del mismo, sin modificar el mecanismo de corrosión, y disminuyendo el tiempo de evaluación de un recubrimiento que normalmente está controlado por la alta resistencia de los poros del recubrimiento al paso de los iones incrementando el tiempo de evaluación.

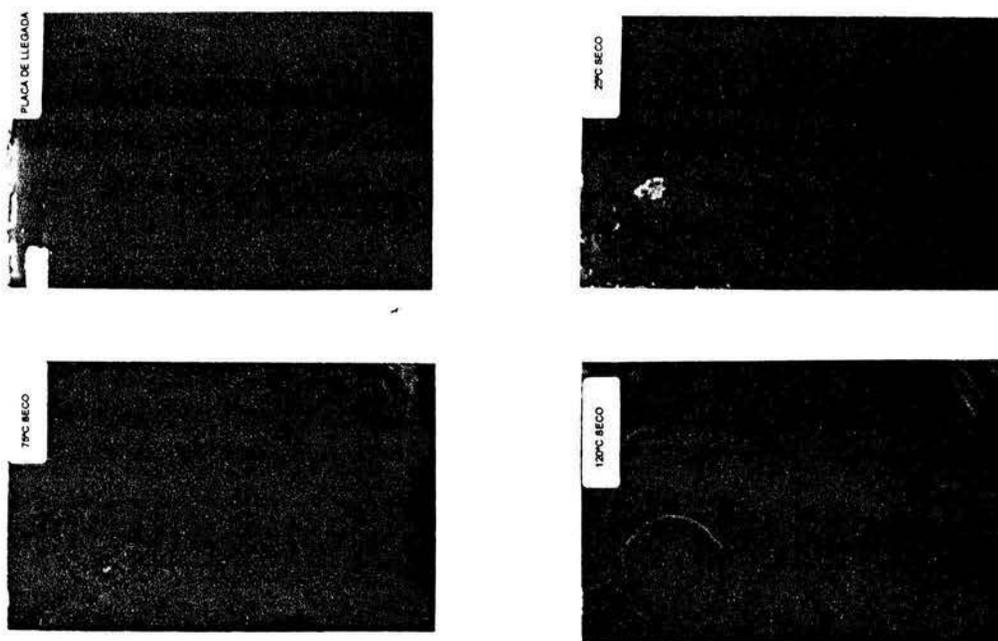
Por último se presentan fotografías del estado físico de las placas en los distintos medios (seco y húmedo) a las diferentes temperaturas de trabajo después de dos semanas de evaluación usando como electrolito sulfato de sodio al 0.5% en peso. En donde se puede apreciar de manera más clara el desprendimiento del recubrimiento, así como la pérdida de color y brillo que sufrieron las placas.

Figura 4.8.1.3. Apariencia física, placas evaluadas en húmedo.



En la figura 4.8.1.3 se puede apreciar que conforme aumenta la temperatura de evaluación, empieza a hacerse más evidente tanto la pérdida de adherencia, como la presencia de óxido sobre la superficie evaluada, lo que puede apoyar la hipótesis manejada en los análisis anteriores, en donde se menciona que estos óxidos podrían sellar los poros del recubrimiento, por lo que el acceso del electrolito se dificulta, disminuyendo así la velocidad de las reacciones de corrosión, provocando a su vez que la Rpo aumente, al menos, hasta que los óxidos se vuelvan a saturar de agua y permitan que se lleven a cabo nuevamente las reacciones óxido-reducción.

Figura 4.8.1.4. Apariencia física, placas evaluadas en seco.



En el caso de los tratamientos en seco, se observa que el daño provocado es más de carácter estético, ya que aprecia tanto una pérdida de brillo como de color, y solamente pequeñas zonas de delaminación, sin observarse óxidos, lo cual no implica que no existan, ya que probablemente éstos se encuentren en la intercara metal-recubrimiento.

CAPÍTULO V
CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

- ✓ El tiempo mínimo de contacto recubrimiento-electrolito para realizar las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es de 1hr.

- ✓ El efecto de la temperatura en medio seco parece no tener mayor influencia sobre las propiedades protectoras del recubrimiento, pero sí sobre las propiedades físicas del mismo, lo cual resulta en desprendimiento de la película de pintura así como pérdida de brillo, y decoloración de la pintura.

- ✓ En medio húmedo o inmersión continua (H₂O) el efecto de la temperatura tiene más influencia sobre las propiedades protectoras del recubrimiento, por lo que se recomienda manejar simultáneamente las dos variables (inmersión continua y temperatura), para acelerar la degradación de un recubrimiento^{4,5}.

- ✓ El efecto de la temperatura en un ensayo acelerado como lo es la E.I.S. parece no modificar el mecanismo de corrosión que se presenta a 25°C; solamente influye sobre la velocidad de difusión del electrolito a través de los poros del recubrimiento aumentándola, al menos en medio húmedo. En lo referente al polímero el envejecimiento parece físico y químico.

-
- ✓ La temperatura es una variable que disminuye el tiempo de evaluación normal de un recubrimiento que presenta excelentes propiedades protectoras ya que en condiciones normales esta evaluación se ve controlada por la alta resistividad del recubrimiento y el tiempo de evaluación es muy largo.

 - ✓ La técnica de E.I.S. parece ser la adecuada para el estudio de recubrimientos anticorrosivos, pero debe de ser acompañada por otra técnica, además de la inspección visual perfectamente bien registrada mediante fotografías.

CAPÍTULO VI
BIBLIOGRAFÍA

Bibliografia

1. A. Mischczyk, K. Darowicki, "Effect of Environmental Temperature Variations on Protective Properties of Organic Coatings", *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 49-54, Elsevier, Gdansk, Poland.
2. "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)", Princeton Applied Research, pp. 1-11.
3. C.J. Barbour "Electrochemical Impedance Analysis of Anticorrosive Latex Paint Films" Chapter 4, G. P. Bierwagen (editor), American Chemical Society, 1998, pp. 45-57.
4. C. Gabrielli, "Electrochemical Impedance Spectroscopy: Principles, Instrumentation, and Applications", Chapter 6, Paris, France, pp. 243-291.
5. C. G. Munger, "Corrosion prevention by protective coating", Nace USA, 1986, pp. 512.
6. C.G. Oliveira and M.G.S. Ferreira "Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: Intact coatings", *Corrosion Science* Vol. 45 January, 2003, pp 123-138.
7. C.G. Oliveira and M.G.S. Ferreira "Ranking high-quality paint systems using EIS. Part II: Defective coatings", *Corrosion Science* Vol. 45 January, 2003, pp 139-147.
8. C.H. Hare "Paint Film Degradation", The Society for Protective Coatings, Pittsburgh Pennsylvania, 2001.
9. D.H van der Weidje, E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, and J.H.W. de Wit, "Application of Impedance Spectroscopy During the lifetime of Organic Coatings", Chapter 5, G. P. Bierwagen (editor), American Chemical Society, 1998, pp. 45-57.
10. F. Mansfeld, M. K. Kending, and S. Tsai, "Recording and Analysis of Impedance Data for Corrosion Studies", *Corrosion Nace*, California, USA, 1982, pp. 570-579.
11. F. Mansfeld, and M. K. Kending, "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Protective Coatings", *Materials Science Forum* Vol. 8 (1986), Proceedings of an International Symposium Held in Toulouse, France in July, 1985, pp. 337-350.

-
12. F. Mansfeld, C. H. Tsai, and H. Shih, "Software for Simulation and Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Data", ASTM STP, Philadelphia, USA, 1992, pp. 186-196.
 13. F. Mansfeld, "Discussion: Evaluation of Corrosive Degradation in Coated Steel Using Alternating Current Impedance Spectroscopy", Corrosion Science, Vol. 52, No. 6, (1996), California, USA, pp. 417-418.
 14. F. Mansfeld, L. T. Han, C. C. Lee, C. Chen, G. Zhang, and H. Xiao, "Analysis of Electrochemical Impedance and Noise Data for Polymer Coated Metals", Corrosion Science, Vol. 39, No. 2, (1997), Elsevier, California, USA, pp. 255-279.
 15. F. Werner, "Corrosion-Protective Quality of Organic Coatings and Interfacial Conditions as the Metal Surface and the Adjacent Coating Layer".
 16. G. P. Bierwagen, D. E. Tallman, J. Zlotnick, and C. S. Jeffcoate, "Defects and Heterogeneities in Corrosion Protective Organic Coatings Films and Their Effects on Film Performance", Chapter 10, American Chemical Society, 1998, pp. 123-136.
 17. G. W. Walter, "A Critical Review of the Protection of Metals by Paints", Corrosion Science, Vol. 26, No. 1, pp. 27-38, Australia, 1986.
 18. G. W. Walter, "A Review of Impedance Plot Methods Used For Corrosion Performance Analysis of Painted Metals", Corrosion Science, Vol. 26, No. 9, pp. 681-703, Australia, 1986.
 19. J. Genescá, "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", Universidad Nacional Autónoma de México, Diciembre 2002.
 20. J. H. W. de Witt, H. J. W. Lenderink, D. H. van der Weijde, and E. P. M. van Westing, "Possibilities for Life Time Prediction of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Measurements", Proceedings of the 6th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Materials Science Forum Vols. 192-194 (1995), Italy 1997, pp. 253-266.
 21. J. Mojica, F.J. Rodriguez, E. Garcia y J. Genescá 7th Internacional Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, EMCR2000. Paper No. 076.
 22. J. M. Bastidas, S. Feliu, and M. Morcillo, "El Método de la Impedancia Faradaica para el Estudio de la Corrosión", Rev. Metal, Madrid, 22 (2)1986, pp. 120-129.

-
23. J. R. Scully, and S. T. Hensley, "Lifetime Prediction of Organic Coatings on Steel and a Magnesium Alloy Using Electrochemical Impedance Methods", *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 9, (1994), California, USA, pp. 705-743.
 24. K. Hladky, L. M. Callow, and J. L. Dawson, "Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction", *Br. Corros. J.*, Vol. 15, No. 1, 1980, pp. 20-25.
 25. L. de Rosa, T. Monetta, and F. Bellucci, "Moisture Uptake in Organic Coatings Monitored with EIS", *Proceedings of the 6th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Materials Science Forum Vols. 289-292 (1998)*, Italy 1997, pp. 315-326.
 26. M.C. Andrade, and S. Feliu, "Corrosión y Protección Metálicas" Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Vol. 1 y 2, Madrid, 1991.
 27. M. Kending, and J. Scully, "Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals", *Corrosion Science*, Vol. 46, No. 1, (1990), California, USA, pp. 22-29.
 28. M. Svoda, J. Mleziva, "Penetration of Inorganic Compounds and Ions into Coatings", *Progress in Organic Coatings*, 2 (19773/74) 207-222, Elsevier Sequoia, Lausanne, Belgium.
 29. P. L. Bonora, F. Defflorian and L. Fedrizzi, "EIS Study of Organic Performance", *Proceedings of the 6th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Materials Science Forum Vols. 192-194 (1995)*, Italy 1997, pp. 267-276.
 30. P. R. Roberge, and V. S. Sastri, "On-Line Corrosion Monitoring with Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Corrosion Science (reviser)*, Vol. 50, No. 10, (1994), California, USA, pp. 744-749.
 31. R. Cottis "Electrochemical Impedance and Noise" NACE International, 1999.
 32. R. S. Lillard, J. Kruger, W. S. Tait, and P. J. Moran, "Using Electrochemical Impedance Spectroscopy to Examine Coating Failure", Vol. 51, No. 4, (1995), California, USA, pp. 251-259.

Tesis

33. Colín Soto Salomón, “Evaluación de pigmentos anticorrosivos en pinturas de poliuretano”, Tesis UNAM, Facultad de Química, México, 1997.
34. Cortes Ruiz Velasco J. Francisco, “Evaluación de la delaminación catódica en recubrimientos alquidáticos y epoxicos mediante la técnica de impedancia electroquímica”, Tesis UNAM, Facultad de Química, México, 1996.
35. Farfán de Aquino G. Miguel, “Determinación de la influencia de un convertidor de óxido mediante ensayos de impedancia electroquímica y de adherencia”, Tesis UNAM, Facultad de Química, México, 1998.
36. Guzmán Castro Yolanda, “Estudio por impedancia faradaica del proceso de deterioro de sistemas de pinturas para instalaciones de distribución de agua potable”, Tesis UNAM, Facultad de Química, México, 1995.
37. Nieto López J. Teresa, “Recubrimientos alquidáticos, una alternativa de protección contra la corrosión”, Tesis UNAM, Facultad de Química, México, 1990.
38. Olvera Martínez Ma. Elena, “Evaluación de la corrosión subpelicular y adherencia en pinturas anticorrosivos”, Tesis UNAM, Facultad de Química, México, 1998.