



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS EN
MEDIO MARINO-INDUSTRIAL SIMULADO”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

MARIO MANRIQUE ACOSTA



MÉXICO, D.F. 5 DE ABRIL AÑO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

ESTA TESIS ESTÁ DEDICADA PARA MÍ MAMÁ, ESTELA ACOSTA MORALES, QUE HA SIDO MÍ APOYO Y SOPORTE EN ESTA VIDA, ESTE ES NUESTRO LOGRO, SOY LO QUE SOY GRACIAS A TI MAMÁ.

AL C.D ALEJANDRO MANRIQUE ACOSTA, QUE ME APOYASTE EN LOS MOMENTOS MÁS CRUCIALES.

A TODA AQUELLA GENTE QUE NO DUDO DE MÍ Y ME BRINDÓ SU APOYO, POR USTEDES.

A LA UNAM LA MEJOR CASA DE ESTUDIOS, GRACIAS POR DARME ESA OPORTUNIDAD.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ** _____

VOCAL: **Profesor: VIANEY TORRES MENDOZA** _____

SECRETARIO: **Profesor: DAVID TURCIO ORTEGA** _____

1er. SUPLENTE: **Profesor: JOSE FERNANDO FLORES ALVAREZ** _____

2° SUPLENTE: **Profesor: CARLOS RODRIGUEZ RIVERA** _____

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 211, EDIFICIO “D”
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. EN C. Q. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA

SUSTENTANTE (S):

MARIO MANRIQUE ACOSTA

Contenido

.....	1
I-Introducción.....	7
III- Hipótesis.....	9
III- Objetivos.....	9
IV-Antecedentes y estado del arte.....	11
4. Corrosión en metales.....	11
4.1 Concepto de corrosión.....	11
4.2 La corrosión un problema económico y de seguridad.....	11
4.2.1 Tipos de corrosión.....	12
4.3 Aceros.....	16
4.3.1 Clasificación general de los aceros.....	17
4.4 Aceros al carbono.....	17
4.5 Recubrimientos y tipo de recubrimientos.....	18
2.5.1. Definición de recubrimiento, revestimiento o “coating”.....	18
4.5.3 Tipos de recubrimientos.....	21
4.5.4 Selección de Recubrimiento.....	27
4.6 Selección de recubrimiento para el faro de Tampico.....	27
4.7 Métodos electroquímicos.....	30
Espectroscopia de impedancia electroquímica. (EIS).....	30
4.7.3- Gráfico de Nyquist y Bode.....	31
2.7.4- Circuitos Equivalentes.....	32
4.7.5-Capacitancia de la doble capa electroquímica.....	34
5- Metodología Experimental.....	37
6- Resultados y discusión.....	44
6.1 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta perfecta (PP) en los dos medios corrosivos.....	44
6.1.1 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta perfecta en los dos medios corrosivos representados por los diagramas de bode.....	45
6.2 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta dañada (PD) en los dos medios corrosivos.....	50
6.2.1 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta dañada (PD) en los dos medios corrosivos representados por los diagramas de bode.....	52

6.3 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta mala aplicación en los dos medios corrosivos	.57
6.3.1 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta mala aplicación (PM) en los dos medios corrosivos representados por los diagramas de bode58
6.4- Efecto del tiempo de inmersión para la probeta perfecta (PPM) en la mezcla de los medios corrosivos62
6.5- Efecto del tiempo de inmersión para la probeta dañada (PDM) en la mezcla de los medios corrosivos68
6.6-Cálculo del área de poro para probeta dañada y probeta mala aplicación en la mezcla de los medios corrosivos73
VII- Conclusiones79
VII- Bibliografía82



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



I-Introducción

La protección anticorrosiva empleando recubrimientos ha sido ampliamente usada debido a la facilidad de aplicación, buen desempeño en situaciones muy diversas y economía cuando se analiza su relación costo/beneficio.

El fin de este trabajo es probar un recubrimiento poliuretano como protección contra la corrosión, el caso a proteger es “El faro de Tampico” se encuentra en Tampico, una atmósfera agresiva marina, en el norte de la República Mexicana. Se trata de una instalación de carácter histórico construida a finales del siglo XIX y que continúa dando servicio bajo el mantenimiento de Secretaría de Comunicaciones y Transportes.

La protección contra la corrosión es una tarea muy importante para abatir el desgaste en estructuras metálicas, por ejemplo: puentes, industria automotriz, maquinaria etc., lo cual puede ocasionar grandes pérdidas económicas. Un método muy utilizado para disminuir este proceso de corrosión es el uso de recubrimientos, sobre aquellas superficies que se ven afectadas debido al medio u otros factores que intervengan en el deterioro. En la actualidad se emplean métodos electroquímicos a fin de comprender mejor la naturaleza protectora de los recubrimientos y los procesos de interfase que se producen bajo la película.

A la fecha se han desarrollado una gran diversidad de recubrimientos cuya formulación o composición obedece a la resolución de un problema específico; de tal forma se puede hablar de recubrimientos anticorrosivos cuya finalidad es proteger un substrato de un medio corrosivo y se puede hablar de pinturas arquitectónicas las cuales se utilizan esencialmente para fines decorativos. Mientras los primeros, con fines de formulación, requieren de uso de resinas y pigmentos altamente resistentes que permitan una alta eficiencia de protección, los segundos utilizan materias primas de menor resistencia que permiten obtener una gran diversidad de colores, tonos y efectos especiales



CAPÍTULO II y III
HIPÓTESIS Y OBJETIVO



III- Hipótesis

El deterioro del sistema de pintura en presencia de cloruros y sulfuros resulta en daño físico menor (pérdida de brillo y de color) a temperatura ambiente y abierto a la atmósfera, pero mantendrá sus capacidades protectoras en función del tiempo en exposición continua sin delaminación ni corrosión.

III- Objetivos

- Evaluar el efecto de los cloruros y sulfuros en la degradación del sistema de pintura recomendado para el Faro de Tampico a través de medios electroquímicos.
- Medir la degradación del sistema de pintura recomendado para el Faro de Tampico como una variación de la capacitancia y de la resistencia a transferencia de carga.



CAPÍTULO IV

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE



IV-Antecedentes y estado del arte

4. Corrosión en metales

4.1 Concepto de corrosión.

Se entiende por corrosión la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas, por reacción química o electroquímica. [1]

La reacción que se produce en el fenómeno de corrosión depende de la naturaleza química de su entorno y de la concentración efectiva de las especies reactivas. El efecto de la corrosión es una alteración de las propiedades de los materiales afectados, que puede venir acompañada de la pérdida de material.

En los materiales metálicos el proceso de corrosión es normalmente electroquímico, es decir, una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra, tanto en el ánodo como en el cátodo. [2]

4.2 La corrosión un problema económico y de seguridad

La corrosión está ligada a la industria por los problemas tanto de seguridad como económicos que genera. En la mayoría de los casos se requiere minimizar los costos y los riesgos de la corrosión en ámbitos como: aviones, plantas generadoras de energía (térmica, nuclear, hidroeléctrica, eólica), plantas de manufactura, de procesos químicos, estructuras de concreto, etc. Las pérdidas económicas que implica la corrosión pueden ser directas (relacionadas con el reemplazo de la parte dañada) o indirectas debidas a: a) paradas de planta imprevistas para efectuar reparaciones, b) pérdidas de producto de contenedores, tanques, cañerías, etc., c) pérdidas de eficiencia por productos de corrosión en intercambiadores de calor, d) contaminación por los derrames producidos a causa de corrosión en tanques,

cañerías, etc., e) por sobredimensionamiento en el diseño de instalaciones debido a la falta de información sobre la corrosión de los componentes en un ambiente determinado. La corrosión además ha sido la causa de pérdidas de vidas humanas como en el caso de accidentes aéreos ocurridos por corrosión bajo tensiones, o incendios ocasionados por pérdidas masivas de combustible.

La producción de acero y sus propiedades mecánicas, han hecho de él un material muy útil él cual posee cierta resistencia a la corrosión.

4.2.1 Tipos de corrosión

La corrosión se puede clasificar por sus mecanismos de reacción en:

a) Corrosión uniforme

La corrosión uniforme se presenta cuando el material no exhibe diferencias en su microestructura y el ambiente que lo rodea tiene una composición uniforme. Toda el área se corroe a la misma velocidad y la pérdida de material en un cierto período de tiempo se lleva a cabo. El hecho de que el daño que se produce sea previsible hace que la corrosión uniforme sea menos seria que la localizada. No obstante, la corrosión que se extiende sobre toda la superficie produce una mayor contaminación en el medio ambiente. Por ejemplo, en el caso de tubos que conducen agua potable, al corroerse, los iones se difundirán en el agua contaminándola. Si la corrosión es severa, la cantidad de material disuelto será apreciable.

b) Corrosión localizada:

La corrosión localizada se produce cuando las áreas anódicas (de oxidación) y las catódicas (de reducción) están separadas unas de otras dando lugar a la disolución del metal en un área restringida, ésta puede ocurrir tanto a escala microscópica como macroscópica y se presenta en forma diversa:

b.1) Corrosión por picadura y corrosión por grietas (crevice):

La corrosión por picadura es localizada y eventualmente puede perforar el metal, ya que la picadura es causada por la ruptura local de la película de óxido protector que cubre el metal (figura 4.5). Frecuentemente las picaduras son difíciles de detectar ya que los pequeños agujeros son tapados por productos de corrosión. En la literatura se describe que los cloruros son aniones muy agresivos que causan picado en metales tales como aceros (al carbono e inoxidable), aluminio y aleaciones. La disolución localizada en general se inicia en los lugares donde ocurren heterogeneidades superficiales (tales como inclusiones), en la composición o en la estructura cristalina. [5]

c) Corrosión atmosférica

Se produce por la reacción del metal con los elementos presentes en la atmósfera como lo son el oxígeno, el agua, la sal y elementos contaminantes atmosféricos. En la corrosión atmosférica se pueden identificar diferentes ambientes con características particulares de contaminación: Ambiente industrial, ambiente marino, ambiente rural.

d) Corrosión Microbiológica (MIC)

Es aquella corrosión en la cual organismos biológicos son la causa única de la falla o actúan como aceleradores del proceso corrosivo localizado. La MIC se produce

generalmente en medios acuosos en donde los metales están sumergidos o flotantes. Los organismos biológicos presentes en el agua actúan en la superficie del metal, acelerando el transporte del oxígeno a la superficie del metal, produciendo, en su defecto, el proceso de la corrosión

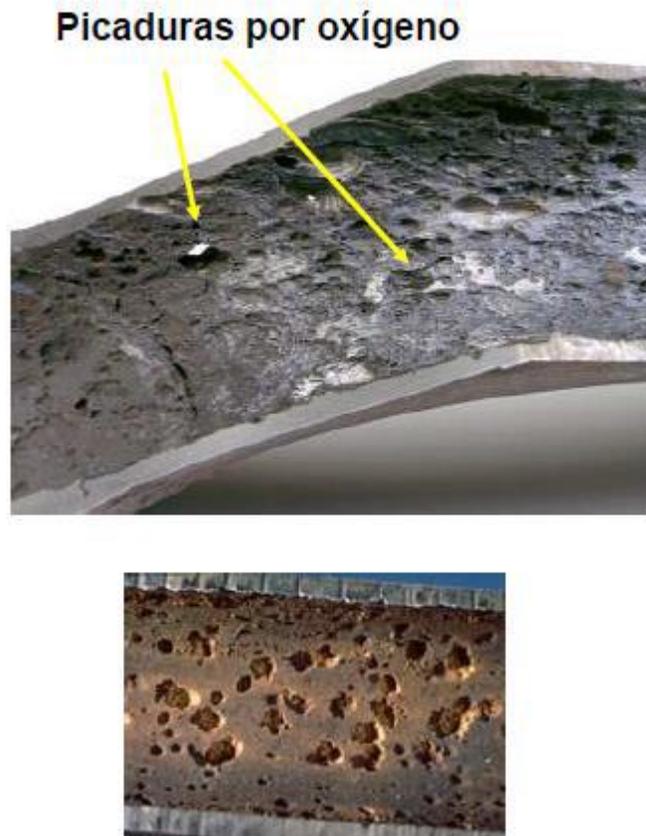


Figura 4.1-Tipos de corrosión

4.2 La corrosión electroquímica

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (reacción de oxidación, disolución del metal), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de

corrosión pueda existir es necesario la existencia de contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica.

Las reacciones que tienen lugar en zonas catódicas y anódicas son las siguientes:

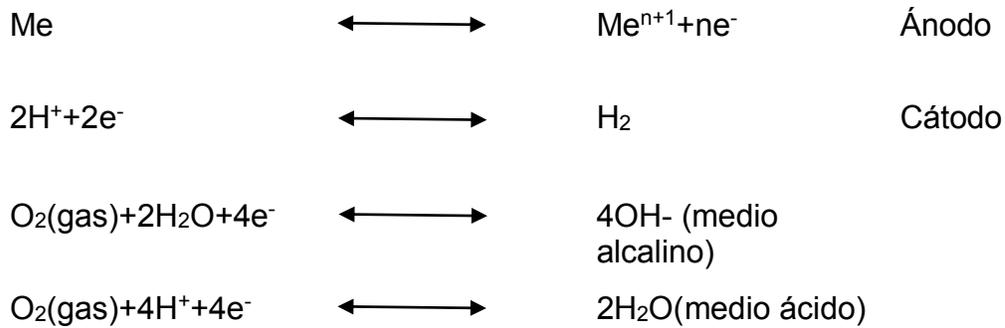


Figura 4.2- Proceso de corrosión mediado por oxígeno.

Se observa que el hierro sólido, Fe⁰ se oxida a hierro iónico, Fe⁺², con un resultado neto de pérdida de material de hierro de la pieza.

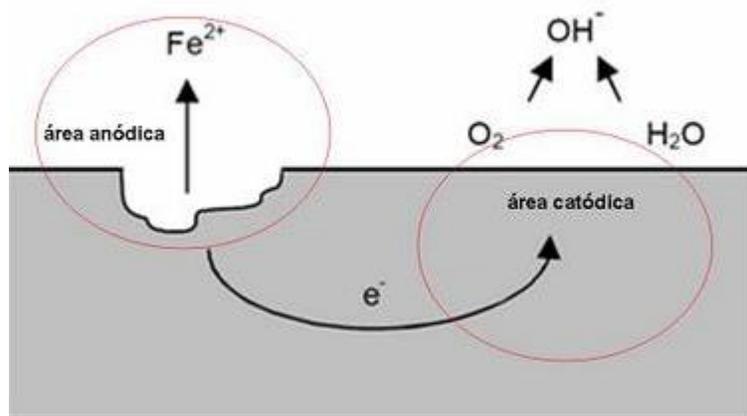
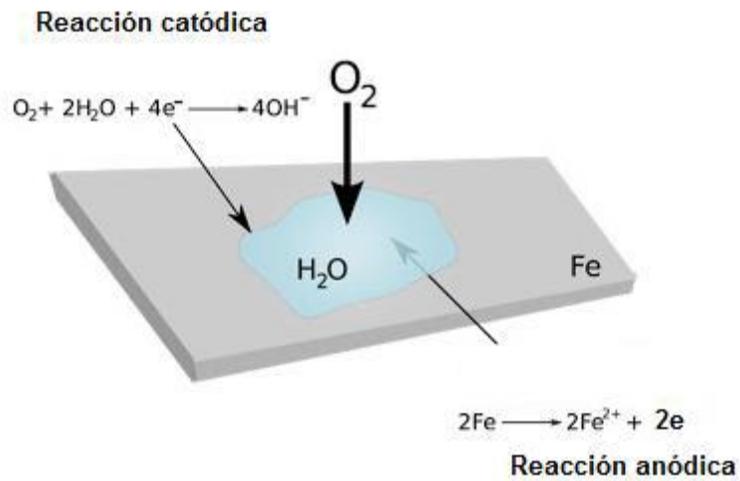


Figura 4.3. Proceso de corrosión en presencia de oxígeno [6]

4.3 Aceros

Nombre que se da a una aleación de hierro con una cantidad de carbono variable entre el 0,03% y el 1,76% en peso de su composición, dependiendo del grado.

4.3.1 Clasificación general de los aceros

El sistema de aleaciones binario más importante es el hierro-carbono. Los aceros y fundiciones son aleaciones de hierro-carbono. Según el contenido de carbono comprende tres grandes grupos:

- a) Hierro, en el cual el contenido en peso de carbono es inferior al 0.008%
- b) Acero, la aleación de Fe-C tiene un contenido en peso de carbono mayor al 0.008 % y menor del 2.11%
- c) Fundición: en este caso el contenido en carbono es superior al 2.1%.

Se pueden también clasificar por otros criterios como son: Su composición química, la microestructura, sus propiedades, los métodos de acabado, tratamiento térmico entre otros (ASM, 1993) por mencionar algunos.

4.4 Aceros al carbono

Los materiales comúnmente utilizados para construir oleoductos y gasoductos son de aceros que pertenecen a la especificación API-5L (American Petroleum Institute), normativa importante a nivel internacional para tubería de conducción de derivados de petróleo, en particular se utilizan tubos de acero de bajo contenido de carbono (0.08-0.12 wt.%) y de baja aleación (aceros con V, Ti, Nb). Un acero muy utilizado en los ductos de PEMEX es el API 5L X52, cuando estos aceros al carbono y aquellos de baja aleación son expuestos a medios acuosos contaminados con H₂S son susceptibles al fenómeno conocido como daño por hidrógeno. Fenómeno que se refiere a la modificación de ciertas propiedades mecánicas debido a la presencia o interacción con el hidrógeno atómico, puede manifestarse en presencia de esfuerzos aplicados o residuales [7-8]. El hidrógeno es absorbido por el metal de forma atómica (H), causando su fragilización, agrietamiento y/o ampollamiento. El agrietamiento inducido por hidrógeno es altamente influenciado por parámetros metalúrgicos como: inclusiones, bandas de segregación de elementos (P, Mn), bordes de grano, dislocaciones, entre otros. [8-9]

4.5 Recubrimientos y tipo de recubrimientos

Entre los diferentes métodos de protección contra la corrosión se encuentran: la protección catódica (protección activa y protección pasiva) y la aplicación de inhibidores de la corrosión, que es uno de los métodos más convenientes para reducirla tasa de corrosión de materiales metálicos, especialmente en medios ácidos. [10-11]

2.5.1 Definición de recubrimiento, revestimiento o “coating”

Es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato (figura 2.5). En muchos casos los recubrimientos son realizados para mejorar alguna(s) propiedad(es) o cualidad(es) de la superficie del sustrato, tales como aspecto, adhesión, características de mojado, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, y resistencia a las ralladuras entre muchas otras. [12]

Sin embargo, los recubrimientos poliméricos presentan propiedades permeables con el agua, oxígeno y iones, dependiendo del grosor y las características del recubrimiento polimérico, del tipo de sustrato y del tratamiento de la superficie. [13]

Los principales componentes utilizados para elaborar pinturas son disolventes, aglutinantes, pigmentos y aditivos. Se conocen en la industria de las pinturas como materias primas, aunque estén lejos de serlo en un sentido estricto. El proceso de fabricación de una pintura consiste en una pre-mezcla del pigmento con una parte del disolvente en la dispersión o molienda de esta mezcla, completado de la misma

forma con los restantes componentes de la fórmula, el ajuste de color, de viscosidad y demás características de control, y finalmente el filtrado o centrifugado.[14]

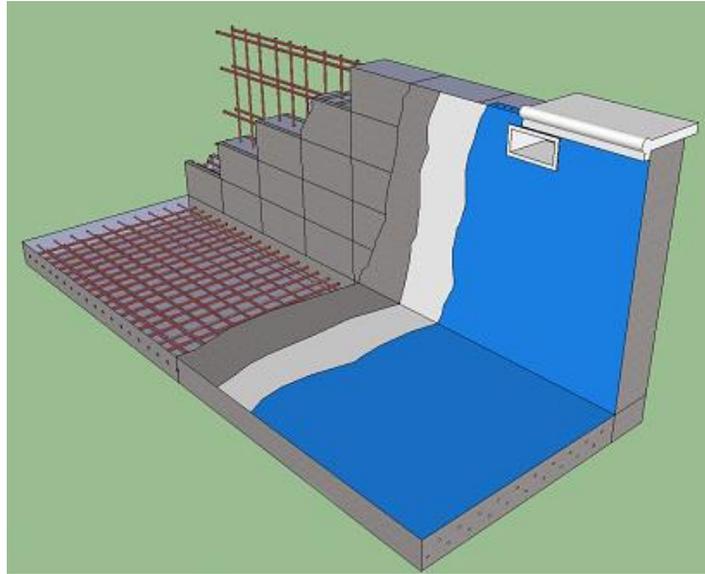


Figura 4.5- Ejemplo de un recubrimiento, se observa una superficie sin recubrimiento, seguido de un primario y después una pintura

a) Aglutinantes

Se denominan formadores de película o filmógenos, se elaboran a base de resinas, aceites y plastificantes. En algunas pinturas normalmente se necesitan mezclas de dos o a veces hasta media docena de estos para obtener la combinación conveniente de propiedades. Ofrecen características como color, dureza o flexibilidad, adherencia, resistencia al calor, a la luz, a la humedad, agentes químicos y atmosféricos entre otros, por lo que para llevar a cabo una formulación acertada de sus componentes se requiere un conocimiento en las características de su comportamiento. [15]

b) Pigmento

El pigmento proporciona color, consistencia, duración, brillo, efecto sobre la viscosidad del vehículo, siendo éste último toda la parte líquida de las pinturas, sean volátiles o no (figura 4.6). Una pintura sin pigmento, solo con disolvente, recibe el nombre de barniz o laca, no tiene carácter de inhibidor, ni ejerce ningún tipo de protección catódica, su acción protectora se limita al efecto barrera.



Figura 4.6- Pigmentos

Existen diversos tipos de pigmentos, como:

- **Pasivantes:** Los cuales reconstruyen y estabilizan la capa de óxido en el sustrato expuesto tales como el cromato de zinc y el cromato de estroncio.
- **Galvánicos:** Los pigmentos son partículas de metal activo. En la exposición, estas partículas funcionan como ánodos mientras que en la superficie del metal sólo ocurre la reacción catódica.
- **Alcalinos:** En este tipo de pigmentos se reduce el área activa para la corrosión formando una barrera iónica con el sustrato.

c) Disolventes

Los disolventes volátiles utilizados para reducir los componentes no volátiles a la viscosidad adecuada de aplicación son el tercer grupo fundamental de componentes de pinturas. Aunque no permanecen en las películas una vez secas son necesarios para el proceso de aplicación de las mismas, las cuales finalmente secarán con el debido brillo además de exhibir una uniformidad del espesor de la película y carencia de irregularidades en su superficie.

d) Aditivos

Se emplean por regla general en pequeñas proporciones para modificar las características generales de diferentes maneras. Los aditivos se nombran de acuerdo con su modo de acción. Pueden ser eficaces remedios para evitar la incrustación de animales marinos en el casco de los barcos, comportándose a modo de sustancias tóxicas para la fauna y flora marina que tiene tendencia a fijarse en las superficies metálicas de los buques. Ejemplos de éstos son:

- Agentes anti hongos.
- Agentes de dispersión amortiguadores ultravioleta.
- Agentes de retardo del fuego. [15]

4.5.3 Tipos de recubrimientos

De acuerdo a su formulación protegen a la superficie metálica pueden distinguirse los siguientes recubrimientos:

a) Poliuretanos

Con este tipo de pinturas es posible fabricar acabados con un alto grado de tenacidad y resistencia a los agentes atmosféricos, a la corrosión, abrasión y agentes químicos. Se fabrican a partir de isocianatos, principalmente diisocianato

de tolueno (DIT), mejorando las propiedades de los aceites secantes (figura 2.7). La introducción de enlaces de uretano en las moléculas del aceite secante aumenta la dureza y resistencia a la abrasión y forma una nueva clase de vehículos conocidos como aceites de uretano, estos forman buenos barnices de exteriores e interiores, pinturas de mantenimiento y acabados marinos. [16]



Figura 2.7- Recubrimiento poliuretano

b) Alquidálicos

Es un recubrimiento económico, con buena retención de brillo y resistencia a medios ambientes secos o húmedos sin salinidad o gases corrosivos; presenta buena adherencia, poder de humectación y tolera cierto grado de impurezas en la superficie por lo que con frecuencia es suficiente con una limpieza manual. Seca por evaporación de solventes e interacción con el aire.

Sus limitaciones están representadas por su baja resistencia a solventes fuertes como aromáticos, éter, cetonas y compuestos solventes alifáticos, como gasolinas, etc. No es recomendable para una inmersión continua; su resistencia química es regular y especialmente mala en condiciones alcalinas.

c) Vinílico

Son recubrimientos no tóxicos, resistentes a la abrasión que pueden ser utilizados en la protección de superficies metálicas y resiste la inmersión continua en agua dulce o salada; resiste soluciones diluidas de la mayor parte de los ácidos orgánicos e inorgánicos, incluyendo HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, ácido cítrico, no es afectado por derivados del petróleo tales como gasolina, diésel, petróleo crudo, etc. A temperatura normal resisten soluciones de NaOH hasta el 40%; Na₂CO₃; Ca (OH)₂, y amoníaco hasta el 10%.

Proporcionan una superficie semibrillante, con alta resistencia a la intemperie aun altamente húmeda y corrosiva (figura 4.8). Entre sus limitaciones principales se tiene su baja resistencia a éteres, cetonas. No se recomienda para exposiciones superiores a 55 °C.



Figura 4.8- Ejemplo recubrimiento vinílico

d) Epóxicos

En términos generales el nivel de adherencia, dureza, flexibilidad y resistencia a los medios corrosivos de los recubrimientos epóxicos no han sido superados por ningún otro tipo de los recubrimientos actuales. Puede aplicarse sobre superficies de concreto, metálicas, galvanizadas o inorgánicas de zinc; presenta una excepcional resistencia a medio alcalino y buena resistencia a los medios ácidos; soporta salpicaduras, escurrimientos e inmersiones continuas de la mayoría de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, etc (figura 4.9).

Presenta un alto grado de impermeabilidad permaneciendo inalterable ante la exposición o inmersión en agua dulce, salada y vapor de agua. Estas características no las adquiere por sí solo, requiere de un agente de polimerización o entrecruzamiento denominado catalizador, el cual usualmente está constituido por una solución de resinas amínicas o poliamidas.

Su principal limitación considera la formación de un caleo superficial que afecta medianamente a sus propiedades de película, así como su alto costo relativo; además, a largo plazo tiende a fragilizarse. A corto plazo alcanza a desarrollar una superficie lisa y muy continua, la cual puede presentar problemas de adherencia durante el repintado o mantenimiento.



Figura 2.9- Ejemplo de recubrimiento epóxico

e) 100% inorgánicos de Zinc

En cierta forma este recubrimiento es un "galvanizado en frío", en el cual la película es formada por la aplicación de una mezcla homogénea de polvo de zinc y una solución acuosa de silicato orgánico o inorgánico (figura 2.10); la eliminación de agua y solventes e interacción de los componentes antes mencionados permite obtener una película de silicato de zinc con oclusiones de zinc en polvo, por lo que finalmente su naturaleza es inorgánica. El mecanismo de protección de este recubrimiento difiere del correspondiente a los recubrimientos mencionados anteriormente; en lugar de presentar una barrera impermeable al medio corrosivo, se antepone a este una película de zinc con alta conductividad eléctrica capaz de sacrificarse anódicamente para proteger el Acero, es decir, lo protege a partir del principio de la protección catódica.

Dado que el espesor de la película y por lo tanto la cantidad de material disponible para el sacrificio es pequeña (2 a 2.5 mili pulgadas) es necesario recubrirlo posteriormente con un acabado de tipo epóxico o vinil epóxico a fin de que la película de inorgánico de zinc o protección catódica solo actúe en presencia de discontinuidades, grietas o raspaduras. Es un material muy resistente a la abrasión, poco flexible, muy adherente. No se recomienda para inmersiones en ácidos o álcalis; resiste todos los solventes.

En resumen, los recubrimientos mencionados anteriormente constituyen la línea básica que Petróleos Mexicanos utiliza para la protección de sus instalaciones, no obstante, a la fecha se están llevando a cabo estudios de campo y laboratorio que permitan la inclusión de recubrimientos del tipo hule clorado y poliuretano a través de las especificaciones correspondientes.

Para efectos de protección anticorrosiva y debido a la permeabilidad natural de los recubrimientos, estos deberán aplicarse a un espesor tal que la película seca nunca sea inferior a los 6 mili pulgadas. En un principio podría pensarse en cubrir

este espesor en una sola formulación de un recubrimiento que incluyese la resina adecuada y un porcentaje determinado de pigmentos inhibidores; no obstante, la eficiencia en la protección contra la corrosión no depende exclusivamente de la resina y del pigmento sino también del espesor. Esta serie de factores incluyendo como parte muy importante aspectos de tipo económico han dado lugar a la utilización de diferentes formulaciones para cubrir el espesor antes mencionado. Dependiendo de su posición, estas formulaciones se denominan primario, enlace y acabado; al conjunto se le conoce como sistema de pintura. (figura 4.10) imagen



Figura 4.10- Ejemplo de recubrimiento 100% Zinc

Primario.- Son recubrimientos cuya formulación está encaminada fundamentalmente hacia la obtención de una buena adherencia con el substrato metálico, así como la de inhibir la corrosión, por lo que normalmente los contenidos de los pigmentos inhibidores son elevados (PVC inferior a 35%). Un primario se considera una superficie lo suficientemente áspera y compatible para que las siguientes capas de enlace o acabado logren una buena adherencia, además deben ser resistentes a productos de la corrosión y poseer una buena humectación. Los primarios pueden elaborarse a partir de cualquiera de las resinas mencionadas anteriormente.[14]

4.5.4 Selección de Recubrimiento

- Principales criterios para selección de un recubrimiento:
- Material del sustrato/superficie a pintar (ej. Metal)
- Exposición a ácidos y otros agentes corrosivos
- Tipo/estado del recubrimiento actual
- Facilidades para preparación de superficie
- Área de la superficie a pintar
- Método de aplicación (manual o automática)
- Piezas estáticas o en movimiento
- Condiciones ambientales de temperatura y humedad
- Espesor de la película seca, dry film thickness (DFT)
- Tiempo de secado y curado del recubrimiento
- Tipo y características del horno
- Tiempo máximo de horneado
- Costo del producto
- Propiedades de rendimiento del recubrimiento
- Cambios deseados en aplicación o mantenimiento
- Amabilidad con el medio ambiente

4.6 Selección de recubrimiento para el faro de Tampico

Se tiene en cuenta una atmósfera en Tampico que de acuerdo a normas ISO (ISO 12944-2) sería muy agresiva de tipo marino C5-M empleando la Norma ISO 12944-5 de 2007, titulada “Paints and varnishes – Corrosion protection of steel structures by protective paint systems – Part 5: Protective paint systems”, pueden recomendarse varios recubrimientos.

La decisión inicial será la durabilidad: baja (2 a 5 años), media (5 a 15 años) o alta (más de 15 años); pero no debe olvidarse que estas durabilidades no son de ninguna manera garantía. En cualquier caso, debe realizarse un buen plan de mantenimiento de acuerdo con lo recomendado por el fabricante de pinturas. La inversión inicial puede ser baja, pero la durabilidad será baja también, requerirá un mantenimiento más estricto y a la larga se pagará una gran cantidad. Si por el contrario se hace una inversión inicial importante, el mantenimiento puede ser más económico y ese gasto inicial se amortiza con los años de durabilidad.

De acuerdo a norma ISO 12944-5, los sistemas para el faro de Tampico (siempre que se elimine la pintura rica en plomo) son:

A5M.06. Primario epóxico, poliuretano o etilsilicato rico en zinc, en 1 capa a 60 μm de espesor de película seca; posteriormente, un acabado epóxico o poliuretano a 320 μm de espesor de película seca en 4 o 5 capas.

Comentario: Si se trabaja con recubrimientos ricos en zinc, el precio subirá pues se trata de un material con alta eficiencia que además requiere limpieza a metal blanco antes de ser aplicado. Su desempeño es excelente en este tipo de ambientes. Se trata entonces de un material que tendrá un espesor de película seca de 380 μm aproximadamente. De acuerdo con la norma ISO, este es un sistema de alta durabilidad (más de 15 años, siempre que se sigan las indicaciones del fabricante en aplicación y mantenimiento).

A5M.02. Primario epóxico o poliuretano anticorrosivo, en 1 capa a 80 μm de espesor de película seca; posteriormente un acabado epóxico o poliuretano a 320 μm de espesor de película seca aplicado en 3 o 4 capas.

Comentario: Este sistema es de alta durabilidad (más de 15 años, siempre que se sigan las indicaciones del fabricante en aplicación y mantenimiento), pero al no emplear zinc en el primario, es más económico. El espesor total de película seca es de 400 μm .

A5M.04. Primario epóxico o poliuretano anticorrosivo, en 1 capa a 250 μm de espesor de película seca; posteriormente un acabado epóxico o poliuretano a 500 μm de espesor de película seca aplicado en 2 capas.

Comentario: Es otro sistema de alta durabilidad cuya protección proviene del alto espesor por efecto barrera. La aplicación de estos productos es compleja.

Los recubrimientos epóxicos se presentan en dos componentes y es posible adquirirlos base agua, en vez de base solvente, en afán de contaminar lo menos posible. Los recubrimientos de etilsilicato pueden adquirirse en presentación de 1 o 2 componentes y también base agua. Finalmente los recubrimientos de poliuretano se encuentran en el mercado en presentaciones de 1 o dos componentes (aromáticos o alifáticos) y también disponibles en base agua.

4.7 Métodos electroquímicos

Espectroscopia de impedancia electroquímica. (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica que utiliza señales periódicas para perturbar una superficie y con esto medir una respuesta electroquímica que se pueda utilizar como información en el análisis sobre el mecanismo y cinética de la corrosión. [17]

En el procedimiento experimental comúnmente utilizado se aplica una señal sinusoidal de voltaje y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias, aunque es posible aplicar una pequeña cantidad de corriente y medir la respuesta del potencial. El voltaje, la corriente y la frecuencia son relacionadas por la impedancia en una forma análoga a la ley de Ohm.

$$V=RI\dots \text{Ley de Ohm} \quad V(\omega) = Z(\omega) I(\omega)\dots\dots \text{Forma análoga}$$
$$\omega=2\pi f$$

El término $Z(\omega)$ se conoce como la impedancia compleja y explica la relación entre las amplitudes del voltaje, la corriente, así como el rango de frecuencias utilizado, donde la impedancia depende de la frecuencia.[18]

Entonces una impedancia puede ser completamente definida especificando las magnitudes de su componente real e imaginaria, figura 2.11.

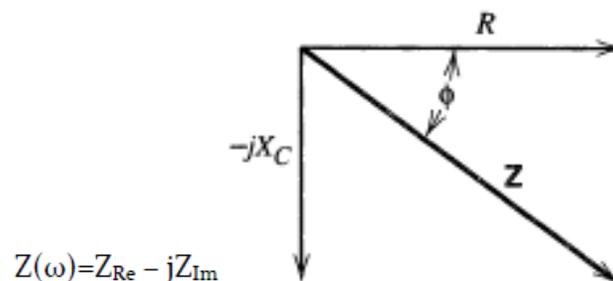


Figura 4.11 Vector de impedancia derivado de un diagrama de fasores

En términos matemáticos, la impedancia es una función de transferencia que relaciona la respuesta con la perturbación al sistema. Antes de modelar un espectro de impedancias, se debe asegurar que los espectros son válidos. Cuando una onda sinodal es usada en una perturbación, la relación entre corriente y voltaje aplicado puede ser caracterizada por los ángulos de fase y las amplitudes del voltaje y corriente, figura 2.12 [19-20]

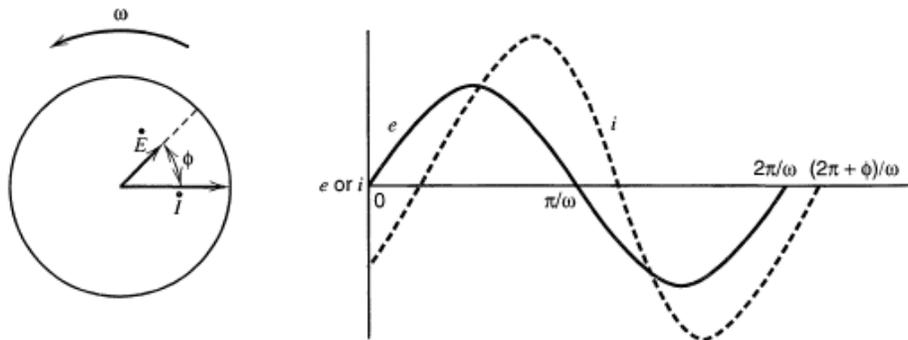


Figura 4.12 Diagrama de fasores. Muestra la relación entre el voltaje y la corriente con respecto a la frecuencia $i = I \sin(\omega t + \phi)$

4.7.3- Gráfico de Nyquist y Bode

Los gráficos de Bode y Nyquist muestran una visualización de los resultados obtenidos mediante EIS, teniendo que los puntos en los gráficos representan la impedancia a la frecuencia correspondiente.

En el gráfico de Nyquist se muestra la frecuencia que se encuentra localizada de acuerdo a los valores real e imaginario del extremo del vector impedancia, a cada vector le corresponde una magnitud y un ángulo de fase, figura 4.13.

El diagrama de Bode es una gráfica cartesiana donde el eje de las abscisas representa el logaritmo en base diez de la frecuencia y el eje de las ordenadas representa la magnitud de la impedancia. Otra variante de esta representación se muestra en el eje de las ordenadas el ángulo de fase, figura 4.14 [19-21]

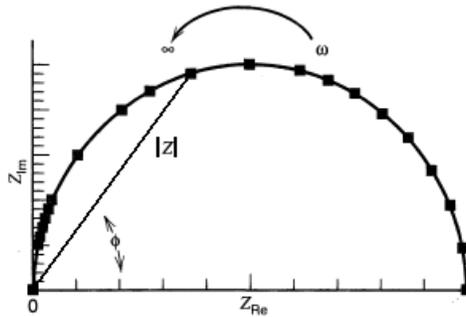


Figura 2.13 Diagrama de Nyquist

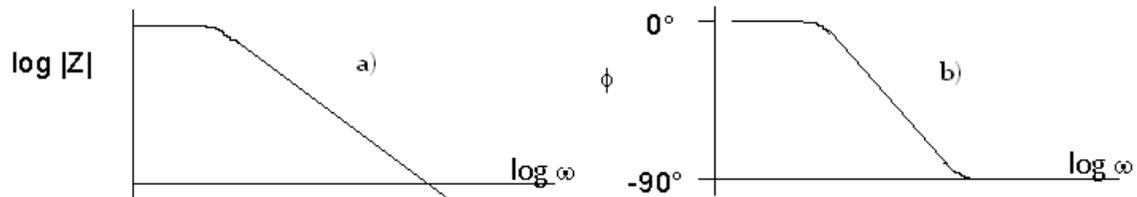


Figura 4.14 Diagramas de Bode.

- a) Diagrama de Bode con la magnitud de la impedancia
- b) Diagrama de Bode con el ángulo de fase

2.7.4- Circuitos Equivalentes

En un sentido general, una celda electroquímica se puede considerar simplemente una impedancia debida a una pequeña excitación sinusoidal; por lo tanto se podrá representar su funcionamiento por un circuito equivalente de los resistores y de los condensadores que pasan la corriente en el sistema.

Un circuito frecuentemente utilizado es el circuito equivalente de Randles, figura 4.15. Se introducen los elementos paralelos porque la corriente total a través de la interfase de trabajo es la suma de distintas contribuciones de un proceso farádico, y de la carga de doble-capa I_c . La capacitancia de la doble capa es casi una

capacitancia pura; por lo tanto es representada en el circuito equivalente por el elemento C_d . Los procesos faradaicos no pueden ser representados por los elementos de circuito lineales simples como resistencias R o capacitores C , cuyos valores son independientes de la frecuencia. Debe ser considerado como impedancia general, Z_f . Por supuesto, toda la corriente debe pasar la resistencia de la solución; por lo tanto R_Ω se inserta como elemento de la serie para representar este efecto en el circuito equivalente

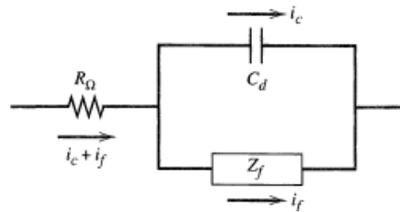


Figura 4.15 Circuito de Randles

Una representación más simple de la impedancia faradaica es tomar como combinación de una serie que abarca las resistencias en serie, R_s , y una pseudo capacitancia, C_s . Una alternativa más es separar una resistencia pura R_{tc} , resistencia a la transferencia de carga, de otra impedancia, Z_w , impedancia de Warburg, que representa una clase de resistencia a la transferencia de masa. En contraste R_Ω y C_d son elementos casi ideales, siendo que los componentes de la impedancia farádica no son lineales ya que varían con la frecuencia. El circuito equivalente representa el funcionamiento de la celda a una frecuencia dada pero no en otras frecuencias.

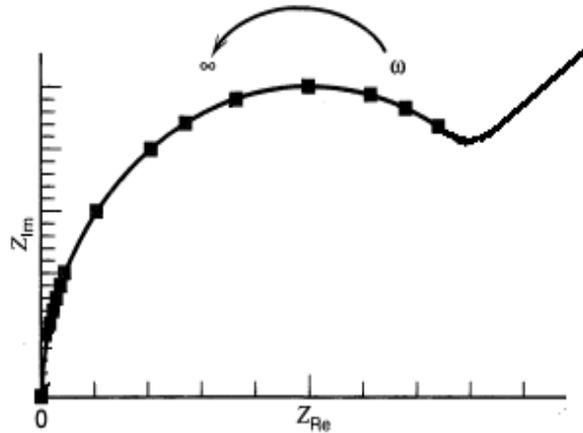


Figura 4.16 Representación en el gráfico de Nyquist del circuito de Randles

El circuito equivalente mostrado en la figura 2.15, se vería reflejado en un gráfico de Nyquist para un proceso electroquímico simple como el mostrado en la figura 2.16, observando un semicírculo que representa la zona de transferencia de carga y una pendiente la cual representa difusión.

4.7.5-Capacitancia de la doble capa electroquímica

Sustitución de capacitancias C por elementos de fase constante Q Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-n}$$

La sustitución de capacitancias C por elementos de fase constante, en cuyo caso se prefiere usar una constante pseudo capacitiva Y, ocasiona una disminución en

la parte imaginaria de la impedancia y por ello un aplanamiento de los diagramas de Nyquist, como puede observarse en la Figura 4.17. En ésta se indican los valores de los exponentes ($n=nc$) utilizados en cada caso. La necesidad de usar elementos de fase constante, ha sido atribuida por algunos autores a la presencia de rugosidades o a superficies heterogéneas. imagen

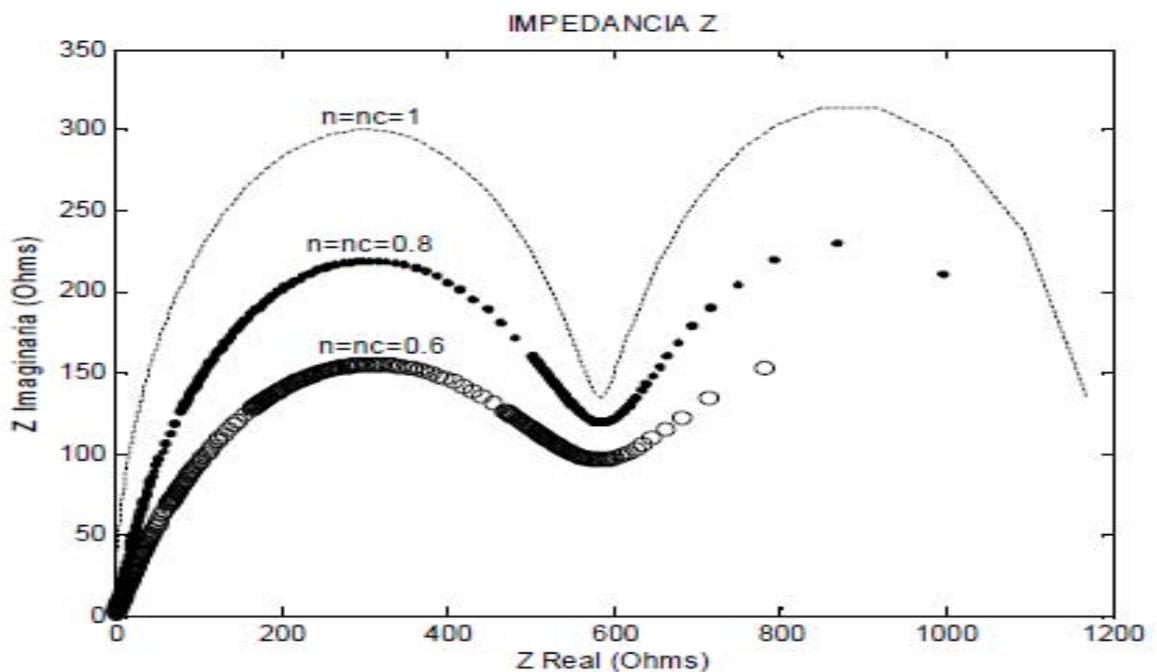


Figura 4.17 Diagrama de Nyquist para diferentes valores de $n=nc$

Donde Z_0 es el CPE, w es la frecuencia angular en rad/s y n es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de n , el CPE puede representar una resistencia ($n = 0$), una capacitancia ($n = 1$), una inductancia ($n = -1$) o una impedancia de Warburg para $n = 0,5$. La impedancia de Warburg corresponde a un fenómeno de difusión semi-infinita, es decir, a un pequeño agujero en la superficie del metal de forma cilíndrica. La difusión es semiinfinita porque se hace desde el seno de la solución hacia la pared del fondo del cilindro.[22]



CAPÍTULO V

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



5- Metodología Experimental

A partir de 5 placas de acero 1810 con recubrimiento poliuretano de marca polyform 11000 comercial , se desea medir la resistencia a la transferencia de carga de estas placas, para conocer la resistencia al desgaste (durabilidad) (Figura 5.1). Las dimensiones de las placas fueron 10cm*15cm.

A continuación se muestra una tabla simplificada de las alícuotas así como a detalle.

Nombre de la placa	Características	En solución NaCl al 3 % p/v	En solución $(NH_4)_2 S$ al 0.07 % p/v	En mezcla de NaCl al 3 % p/v + $(NH_4)_2 S$ al 0.07 % p/v
Placa Perfecta (PP)	Recubrimiento poliuretano aplicado correctamente y sin defectos	✓	✓	X
Placa Mala Aplicación (PM)	Recubrimiento poliuretano aplicado con defectos de aplicación	✓	✓	X
Placa Dañada (PD)	Recubrimiento poliuretano aplicado correctamente y con daño controlado (alfiler)	✓	✓	X

Placa Perfecta en Mezcla (PMM)	Recubrimiento poliuretano correctamente aplicado, sin defectos.	X	X	✓
Placa Dañada en Mezcla (PDM)	Recubrimiento poliuretano correctamente aplicado y con defecto controlado (alfiler)	X	X	✓

Se tomó una placa en la cual está aplicada correctamente el recubrimiento la cual será denominada Placa Perfecta (PP) (Figura 5.2),

Esta probeta se pondrá en contacto con la solución NaCl al 3 % p/v y una duplicada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 0.07 % p/v

La segunda placa posee el recubrimiento correctamente aplicado y se le realizó un daño controlado el cual es una perforación por una aguja, esta placa se denominó Placa Dañada (PD), se midió el diámetro de la perforación $200\mu\text{m}$. La perforación se realizó para tener contacto con el acero y abatir la impedancia total del sistema. Esta probeta se pondrá en contacto con la solución NaCl al 3 % p/v y una duplicada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 0.07 % p/v

La tercera placa tiene una mala aplicación de recubrimiento, se observan defectos macroscópicos, como atrapamiento de polvo, al parecer debido a una mala aplicación la cual yo denominé “placa mala aplicación” (PM) (Figura 5.2).

Esta probeta se pondrá en contacto con la solución NaCl al 3 % p/v y una duplicada con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 0.07 % p/v

La cuarta placa tiene el recubrimiento bien aplicado cual está aplicada correctamente el recubrimiento la cual será denominada Placa Perfecta 2 la cual será sometida a la mezcla de ambas soluciones NaCl al 3 % p/v y $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 0.07 % p/v

La quinta placa posee el recubrimiento correctamente aplicado y se le realizó un daño controlado el cual es una perforación por una aguja, esta placa se denominó Placa Dañada 2(PD), se midió el diámetro de la perforación y fue de $200\mu\text{m}$. La perforación se realizó para tener contacto con el acero y abatir la impedancia total del sistema será sometida a la mezcla de ambas soluciones NaCl al 3 % p/v y $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 0.07 % p/v



Figura 5. 1
Las 3 placas
de 5



Figura 5.2 Placa Perfecta (PP) y Placa Mal
aplicada (PM)

Se le pegaron con silicón 2 tubos de PVC a cada placa y se realizó un lijado en las orillas de cada una de ellas para tener metal expuesto y de esta manera conectar el electrodo de trabajo, figura 5.3.

Se utilizaron dos tipos de soluciones para medir la resistencia a la transferencia de carga de este recubrimiento de poliuretano

- NaCl al 3 % p/v
- $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 0.07 % p/v
- Una mezcla de ambas soluciones NaCl al 3 % p/v + $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 0.07 % p/v



Figura 5.3 Placa perfecta con los tubos pegados con silicón y electrolito

Una vez preparado el arreglo, se utilizó el equipo Gill AC ACM Instruments y así poder correr las pruebas electroquímicas de impedancia, figura 5.4.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo con los siguientes parámetros

- Intervalo de frecuencias será de 10 kHz a 10 mHz, empleando potenciostato Gill AC, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y contraelectrodo de grafito
- Amplitud de perturbación ± 50 mV porque la resistencia es alta y llevaría a corrientes bajas fuera del nivel de detección del equipo
- 8 décadas por ciclo



Figura 5.4 Celda conectada al equipo Gill AC para realizar Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la tabla 1 se puede observar el espesor del recubrimiento en las muestras, la cual fue medida con el medidor de espesor de revestimiento Elcometer 345 “SSG”.

Tabla 1 Espesores del recubrimiento en las muestras

	Placa Perfecta (μm)	Placa Dañada (μm)	Placa Mala aplicación (μm)	Placa P. Mezcla	Placa D. Mezcla
Promedio	47.4	52.6	36.4	61.1	38.6
Desviación Estándar	2.96	1.51	3.2	2.31	5.75



CAPÍTULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



6- Resultados y discusión

Para determinar el mecanismo de corrosión del metal y degradación, se emplea la espectroscopia de impedancia electroquímica.

Las mediciones de impedancia de las muestras metálicas se hicieron utilizando el potencial de circuito abierto donde fueron sumergidas en 3% NaCl p/v y $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al que a continuación se muestran.

6.1 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta perfecta (PP) en los dos medios corrosivos

Los resultados se analizan mediante los diagramas de Nyquist y Bode utilizando un software llamado Zsim mediante circuitos eléctricos equivalentes que se muestran en las figuras 6.1 y 6.2 respectivamente.

En el caso de la placa perfecta, se observa en el diagrama de Nyquist un semicírculo el cual se asocia con la resistencia a la transferencia de carga respecto al tiempo de inmersión.

Por otro lado, la forma del semicírculo indica que el sistema está compuesto por dos constantes de tiempo, la primera a altas frecuencias es asociada con la respuesta del recubrimiento y el segundo proceso a bajas frecuencias es asociado al proceso de corrosión.

Con el aumento del tiempo en inmersión en probeta perfecta inmerso en los dos medios NaCl 3 % p/v y $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (figura 6.1 y 6.2) alcanzó un máximo a los 3 días, posteriormente después de este tiempo la resistencia disminuye, debido a que el agua pasa a través del recubrimiento.

Después de los 9 días, la barrera del recubrimiento se reduce más, lo cual se puede atribuir a que aumenta la velocidad de corrosión a través de la presencia de poros

en el recubrimiento o un aumento en el área expuesta en la base de los poros o defectos existentes. [23]

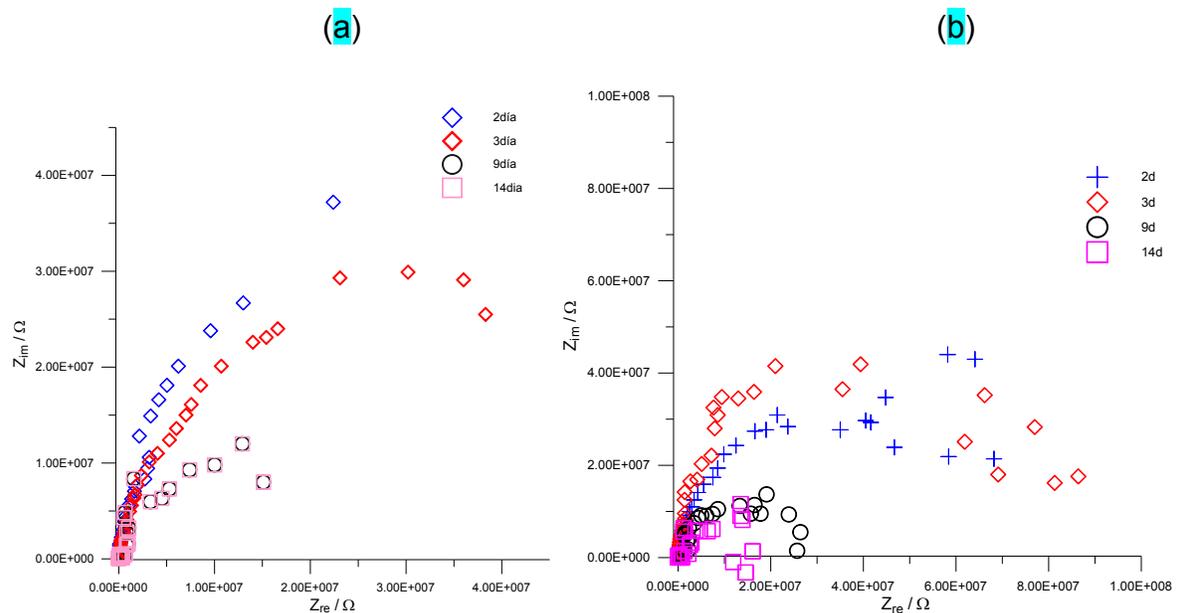


Figura 6.1 Diagrama de Nyquist de la Probeta perfecta inmerso en:

0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

3 % p/v NaCl

La figura 6.1 representa el gráfico de Nyquist con el recubrimiento: a) Z_{imag} vs Z_{real} , donde se puede ver que en ambos medios; para el caso 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ el Log de impedancia decreció dos órdenes de magnitud, lo cual dice que se está llevando un proceso de corrosión al día 14, por otro lado en el 3 % p/v NaCl decrece un orden de magnitud logarítmico al mismo tiempo que el otro medio, también se presenta corrosión, pero el recubrimiento presenta mayor resistencia contra la solución 3 % p/v NaCl. b) El ángulo de fase máximo para un sistema aislante podría ser de 90° ,

con una resistencia de solución igual a 0. Por otro lado la impedancia a frecuencias bajas en los diagramas de Bode tiende a decrecer lentamente, indicando que la penetración de la solución del electrolito en el recubrimiento, casi satura al sistema [24]. En el trabajo desarrollado no se observa un comportamiento ideal en los dos medios, lo cual se podría atribuir a que la superficie del electrodo tiene rugosidad y por lo tanto disminuye el valor del ángulo de fase, pero sobre todo se debe a la degradación.

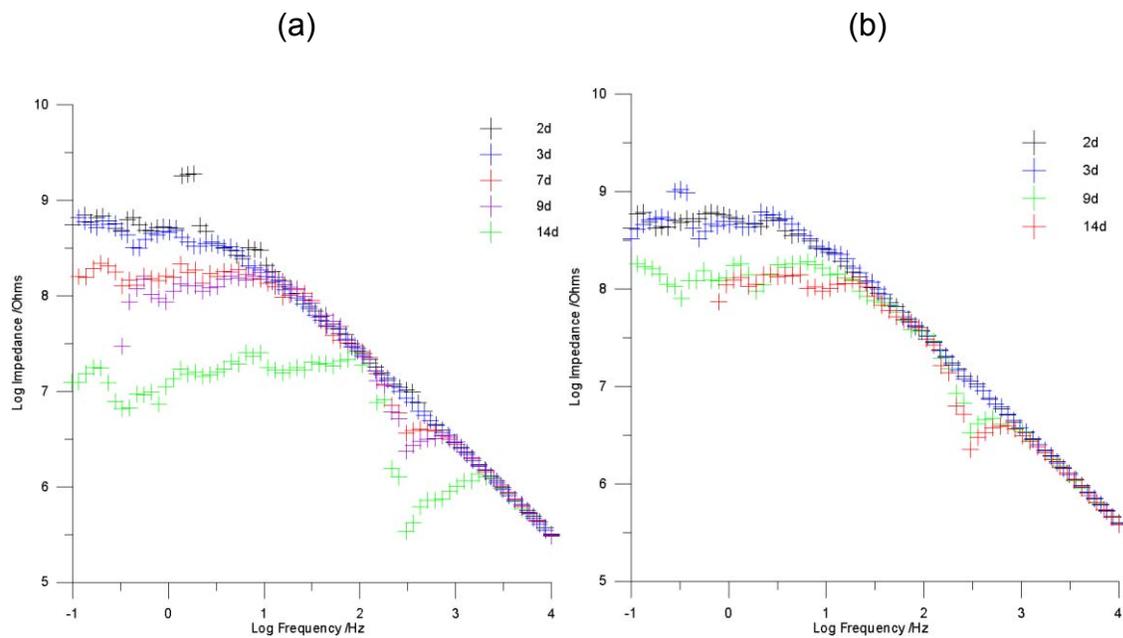


Tabla 3 Parámetros electroquímicos de la Probeta Perfecta Inmersa en 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

t (d)	E_{corr} (mV)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
2	-412.5	3.58E-13	6.16E+08
3	-540.78	0.000308333	5.33E+08
9	-651.67	1.04717E-14	4.34E+08
14	-544.9	0.0001737	1.14E+08
16	-675.46	n.d.	1.01E-02

En el gráfico de la figura 6.3 correspondiente con la capacitancia de la doble capa electroquímica en 3% p/v NaCl, en función del tiempo de inmersión, se observa que este valor se mantiene prácticamente constante alrededor de 9 días, habiendo un incremento hasta los 15 días. Por otro lado en la Fig. 6.4 para el caso de 0.07 % p/v de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ se observa que este valor hasta los 9 días no presenta mucha variación, lo cual puede indicar que este recubrimiento es aceptable hasta este tiempo.

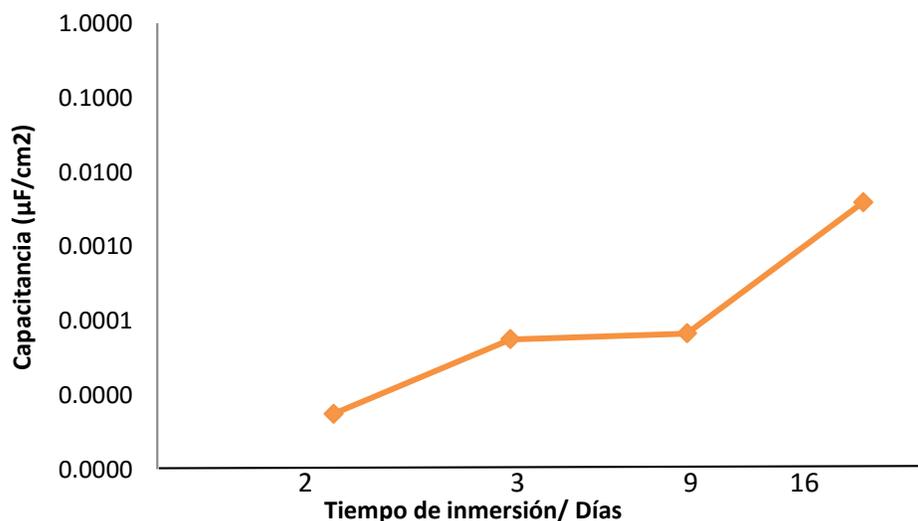


Figura 6.3 Variación de la capacitancia de la doble capa electroquímica en función del tiempo de inmersión de la PP en 3% p/v NaCl

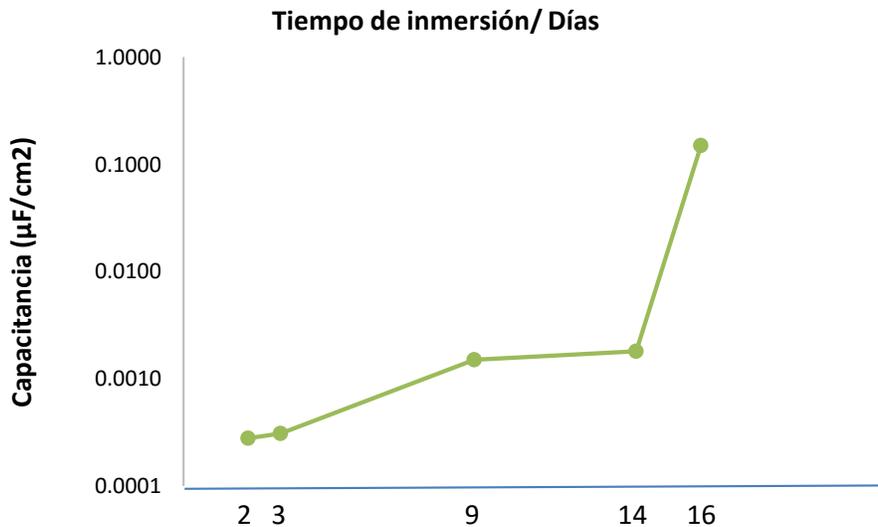


Figura 6.4 Variación de la capacitancia de la doble capa electroquímica en función del tiempo de inmersión de PP 0.07 %p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Lo cual corrobora que cuando los valores de R_{tc} (tabla 2 y 3) muestran un aumento a los 3 días, después hay una disminución hasta los 16 días, lo cual se atribuye a que el recubrimiento muestra buena protección a este tiempo en el caso de 3% p/v NaCl. En la figura 6.6, para el medio corrosivo 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ muestra buena protección a la transferencia de carga máxima hasta los 9 días.

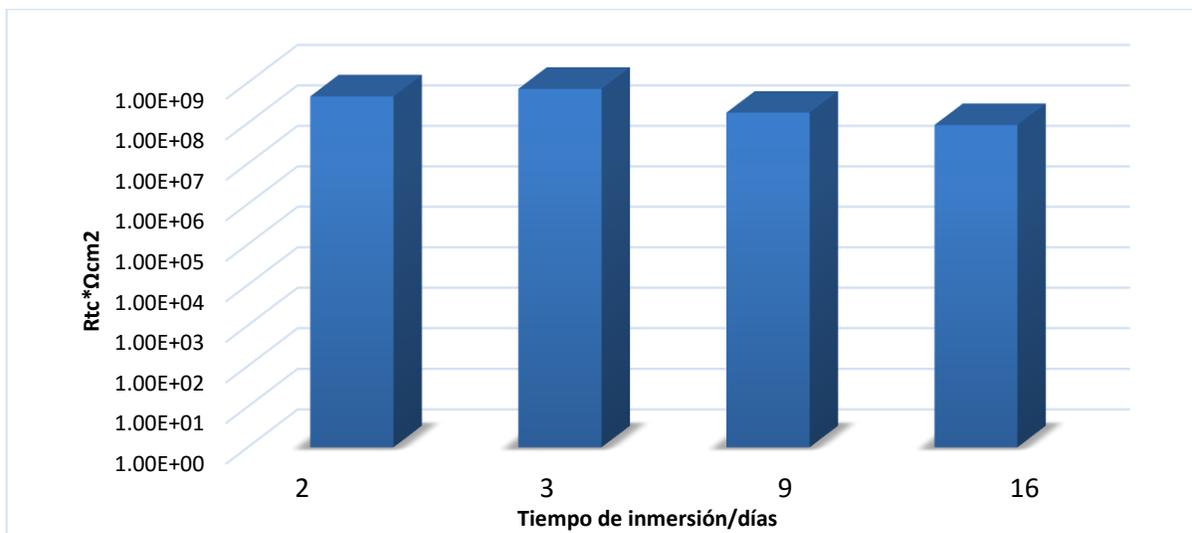


Figura 6.5 Variación de la resistencia a la transferencia de carga en función del tiempo de inmersión de PP en 3% p/v NaCl

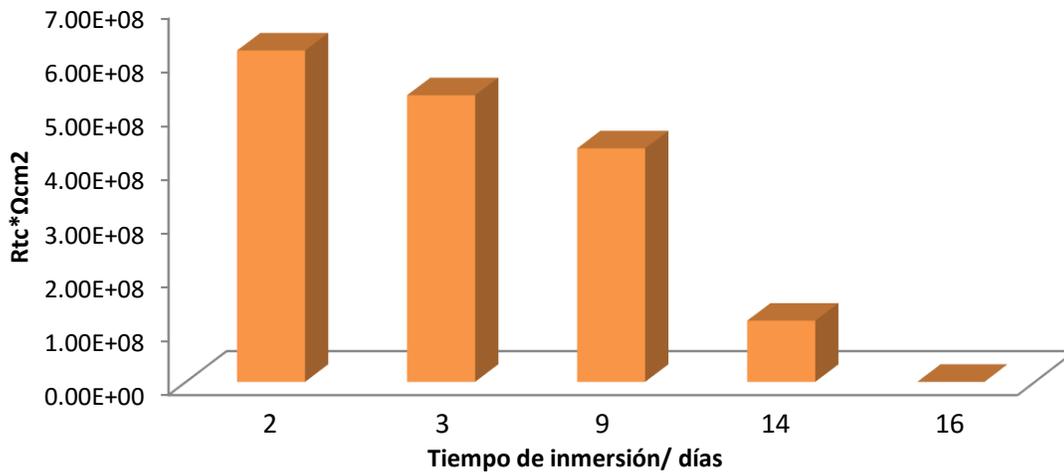


Figura 6.6 Variación de la resistencia a la transferencia de carga función del tiempo de inmersión de PP 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

En las figuras 6.5 y 6.6 se observa como la resistencia del recubrimiento poliuretano fue decayendo con el transcurso del tiempo, debido a que se pierde la resistencia a la transferencia de carga.

6.2 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta dañada (PD) en los dos medios corrosivos

En el diagrama de Nyquist correspondiente a Probeta Dañada intencionalmente, para varios tiempos de inmersión, es mostrada en la figura 6.7.

En el medio corrosivo de en 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ se observa dos constantes de tiempo, donde los procesos no están acoplados.

El primer proceso a altas frecuencias se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga y el segundo proceso a bajas frecuencias se relaciona con la resistencia del recubrimiento.

Es posible notar que a los 6 días de inmersión el valor de R_{tc} alcanzó su máximo y por lo tanto el área de poros disminuye, esto se atribuye a que cuando la solución se va llenando con el óxido va sellando los poros.

En contra parte, en el medio corrosivo de 3 % p/v NaCl el diámetro del semicírculo se ve alargado, por lo cual los procesos están acoplados y en este caso el circuito que se utilizó es $R(Q(R(QR)))$ con un arreglo en paralelo.

En este caso se puede observar que el diámetro del semicírculo muestra su máximo en 2 días, con un valor de R_{tc} de $2.5E5 \Omega\text{cm}^2$, por lo tanto después de este tiempo este valor disminuye considerablemente.

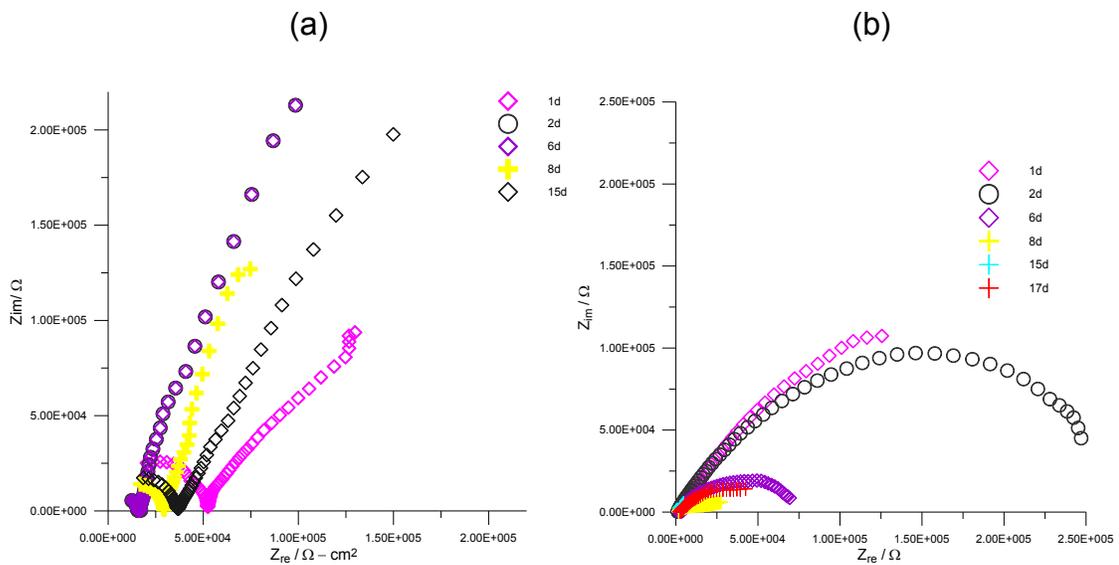


Figura 6.7 Diagrama de Nyquist de la Probeta Dañada

0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

3 % p/v NaCl

6.2.1 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta dañada (PD) en los dos medios corrosivos representados por los diagramas de bode

La figura 6.8 representa el gráfico de Bode con el recubrimiento: a) Log impedancia vs Log Frecuencia, donde se puede ver que en ambos medios, para el caso 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ el Log de impedancia decreció una orden de magnitud, lo cual nos dice que se está llevando a cabo un proceso de corrosión al día 15, por otro lado en el 3 % p/v NaCl decreció mucho el orden de magnitud logarítmico al mismo tiempo que el otro medio, también se presenta corrosión, pero el recubrimiento presenta menor resistencia contra la solución 3 % p/v NaCl. b) El ángulo de fase máximo para un sistema ideal podría ser de 90° , respectivamente con una resistencia de solución igual a 0. En el trabajo desarrollado no se observa un comportamiento ideal en los dos medios, lo cual se podría atribuir a que la superficie del electrodo tiene rugosidad y por lo tanto disminuye el valor del ángulo de fase. [25]

De acuerdo a los diagramas de Bode y el ángulo de fase se presentan figura 6.8 Presenta un máximo en el valor absoluto de impedancia a los 2 días, lo que confirma una protección con el recubrimiento en el medio corrosivo 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

El ángulo de fase muestra un pico a frecuencias intermedias, lo que indica una sola cte. de tiempo y está relacionado con la formación de la doble capa electroquímica en la interfase metal-solución [26]

Por otro lado, en el sistema 3 % p/v NaCl muestra 2 constantes de tiempo uno a bajas y el otro a frecuencias altas, debido a la protección del recubrimiento. [27]

(a)

(b)

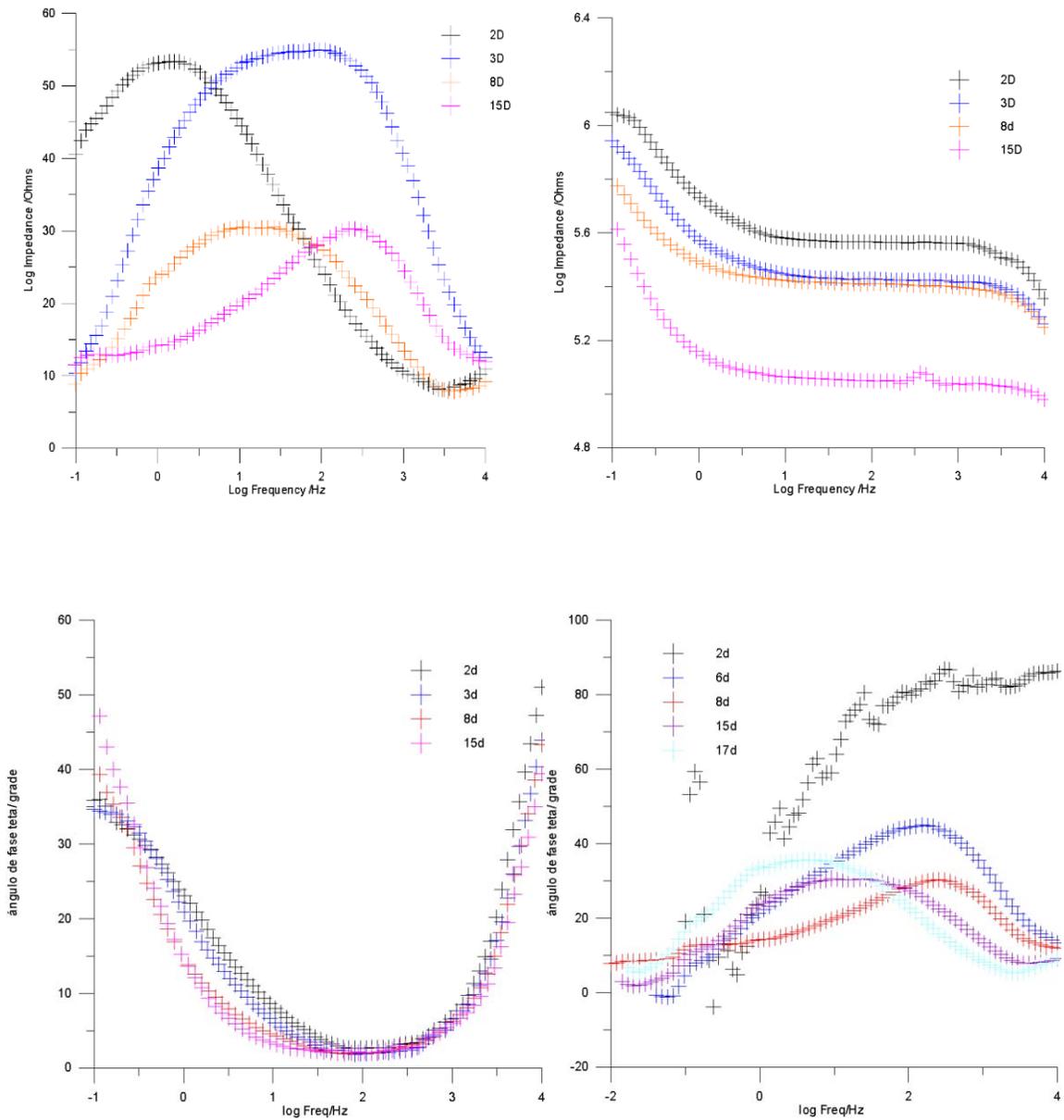


Figura 6.8 Diagrama de Bode de la Probeta Dañada

0.07 % p/v $(NH_4)_2S$

3 % p/v NaCl

Los parámetros reportados en la tabla 4 son obtenidos mediante un circuito $R(QR)(QR)$, el cual involucra una resistencia a la solución (R_s), una resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y una resistencia de poros (R_p), con sus correspondientes elementos de fase constante.

Los parámetros electroquímicos obtenidos para este sistema en la tabla 5 donde de igual forma se observa que en el caso de cloruros (3% p/v NaCl) el recubrimiento tiene buena protección hasta 2 días, ya que, después de este tiempo la capacitancia (figura 6.9) aumenta lo que indica que la resistencia del recubrimiento baja (Figura 6.10).

En el caso de la PD en $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, la C_{dl} (figura 6.9), no presenta un aumento considerable hasta los 6 días y la R_{tc} (figura 6.10) nos demuestra que el recubrimiento mostró buena protección hasta este tiempo de inmersión, debido a que la R_{tc} para mayor tiempo de exposición decrece hasta $12410 \Omega\text{cm}^2$.

Tabla 4 Parámetros electroquímicos de la Probeta Dañada Inmersa en 3% p/v NaCl

t (d)	E_{corr} (mV)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	-591.01	0.000000245	1080000
2	-638.62	2.438E-08	1446000
6	-640.61	2.64E-08	388000
8	-632.96	1.15E+00	207300
15	-612.18	1.37E+00	147800
17	-565.78	8.25E-01	71960

Tabla 5 Parámetros electroquímicos de la Probeta Dañada Inmersa en al 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

t (d)	E_{corr} (mV)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	-182.01	2.79E+00	312500.00
2	-435.73	4.26E+00	254800.00
6	-495.11	1.71E+01	252400.00

8	-323.39	3.99E+01	29260.00
15	-580.19	1.76E+02	12410.00

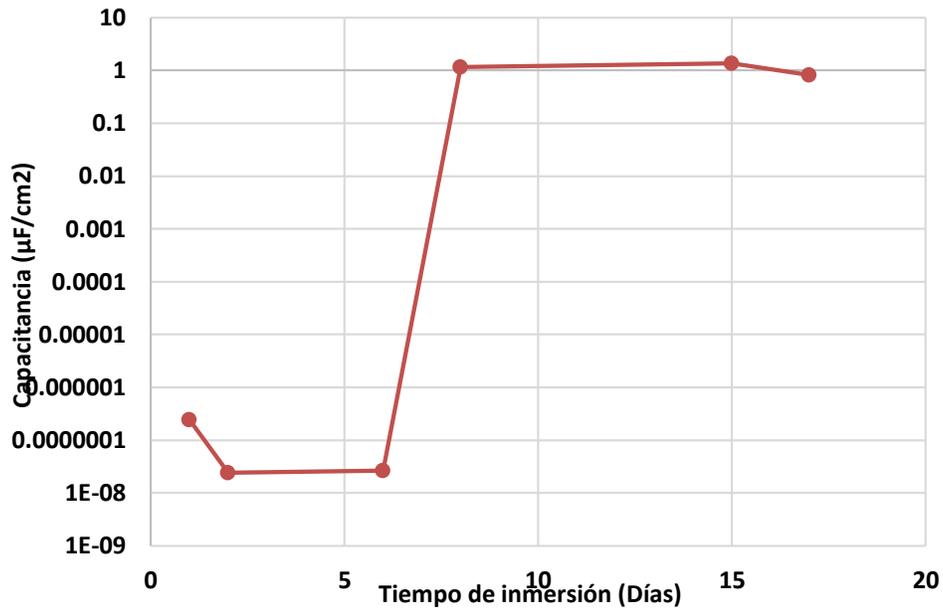


Figura 6.9 Variación de la capacitancia de la doble capa electroquímica en función del tiempo de inmersión de PD 3% p/v NaCl

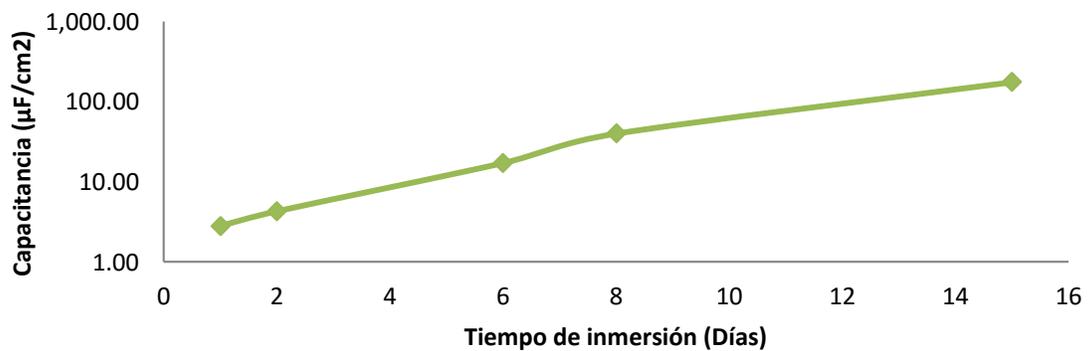


Figura 6.10 Variación de la capacitancia de la doble capa electroquímica en función del tiempo de inmersión de PD 0.07 % p/v (NH₄)₂S

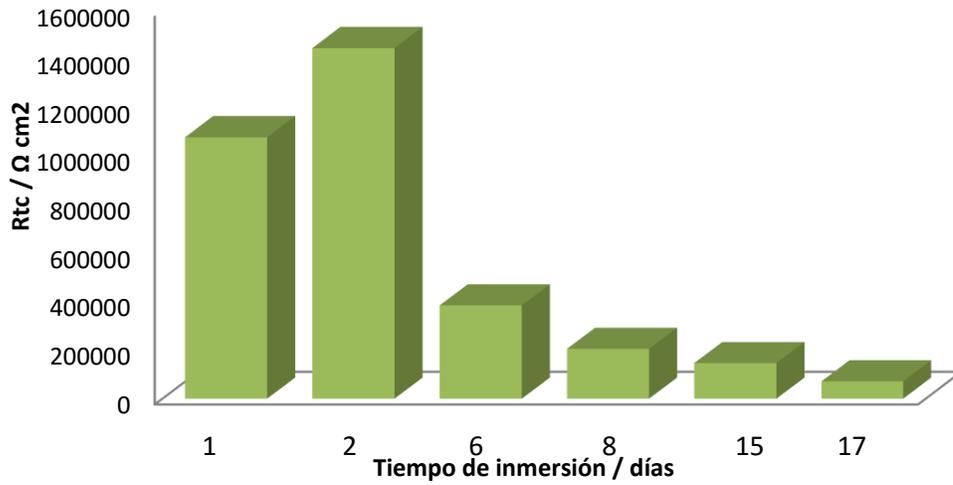


Figura 6.11 Variación de la resistencia a la transferencia de carga función del tiempo de inmersión de PD en 3% p/v NaCl



Figura 6.12 Variación de la resistencia a la transferencia de carga función del tiempo de inmersión de PP 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

En la figura 6.11 y 6.12 se observa como la resistencia del recubrimiento poliuretano fue decayendo con el transcurso del tiempo, debido a que se pierde la resistencia a la transferencia de carga.

6.3 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta mala aplicación en los dos medios corrosivos

De igual forma, haciendo la comparación de las mediciones de probeta mala aplicación en los dos medios corrosivos, el recubrimiento muestra efectividad, debido a la presencia de una constante de tiempo. Posteriormente, después de este tiempo en los diagramas de Nyquist, (figura 6.13) en los dos medios corrosivos hay la presencia de dos constantes de tiempo, después de un día de inmersión del metal con el recubrimiento, lo cual se debe a posibles fallas en el recubrimiento aplicado. [28]

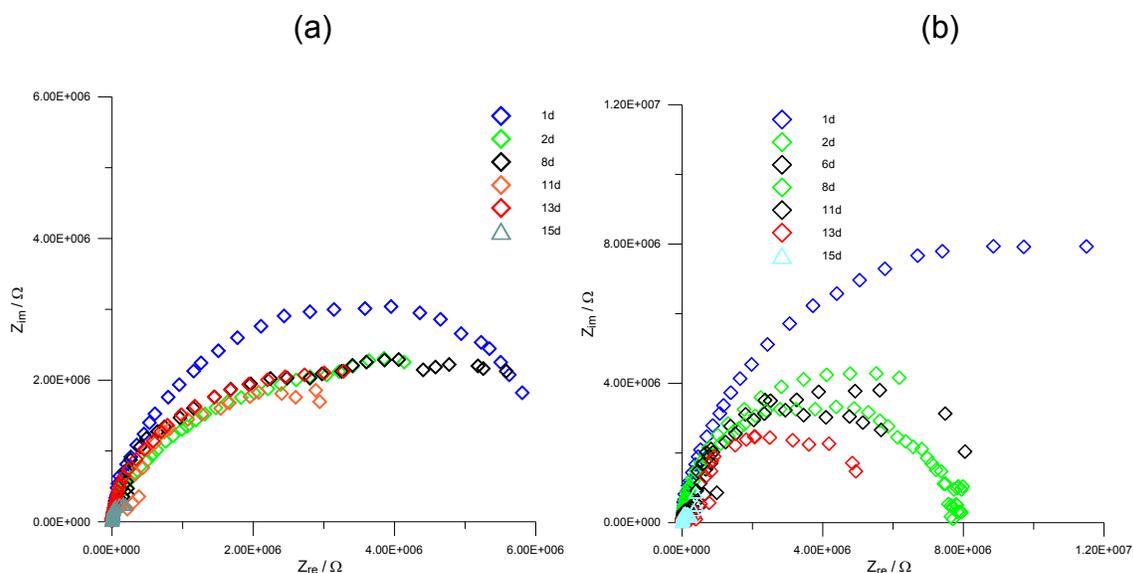


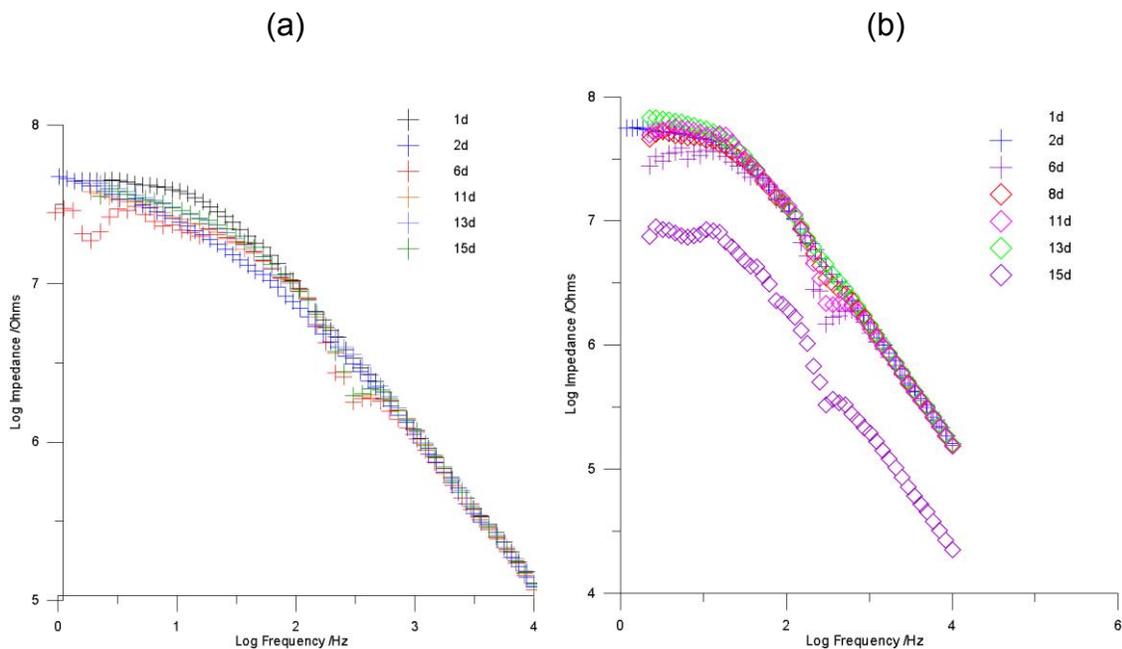
Figura 6.13 Diagrama de Nyquist de la Probeta Mala Aplicación

0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

3 % p/v NaCl

6.3.1 Efecto del tiempo de inmersión para la probeta mala aplicación (PM) en los dos medios corrosivos representados por los diagramas de bode

La figura 6.14 representa el gráfico de bode con el recubrimiento: a) Log impedancia vs Log Frecuencia, donde se puede ver que en ambos medios, el Log de impedancia se mantuvo prácticamente para el caso 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Por otro lado, en el 3 % p/v NaCl decrece un orden de magnitud logarítmico al día 15, lo cual nos muestra que hubo corrosión. En el inciso b), el ángulo de fase máximo para un sistema ideal podría ser de 90° , respectivamente con una resistencia de solución igual a 0. En el trabajo desarrollado no se observa un comportamiento ideal en los dos medios, lo cual se podría atribuir a que la superficie del electrodo tiene rugosidad a lo que se le puede atribuir la disminución del valor del ángulo de fase. [29]



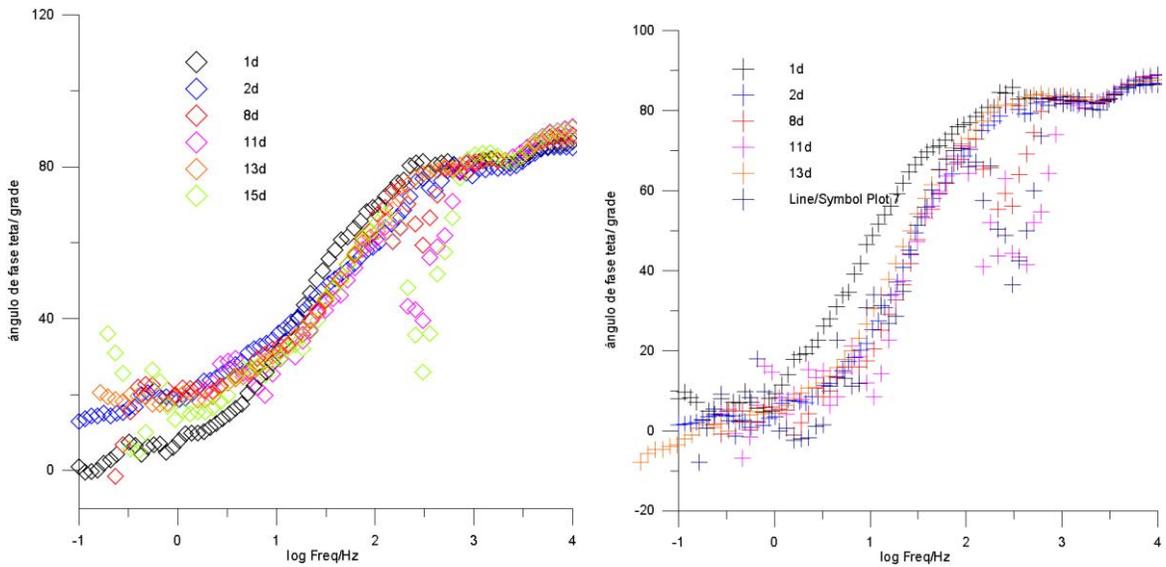


Figura 6.14- Diagrama de Nyquist de la Probeta Dañada

0.07 % p/v (NH₄)₂S

3 % p/v NaCl

Tabla 6 Parámetros electroquímicos de la Probeta mala aplicación Inmersa en 3% p/v NaCl

t (d)	E _{corr} (mV)	C _{dl} (μF/cm ²)	R _{tc} (Ω*cm ²)
1	-629.31	9.00E-05	1.20E+08
2	-612.51	1.10E-04	5.23E+07
8	-633.98	1.01E-04	3.07E+07
13	-634.21	1.90E-04	3.20E+06
15	-638.88	2.27E-04	9.99E+00

Tabla 7 Parámetros electroquímicos de la Probeta mala aplicación Inmersa en 0.07 % p/v (NH₄)₂S

t (d)	E _{corr} (mV)	C _{dl} (μF/cm ²)	R _{tc} (Ω*cm ²)
----------	---------------------------	--	---

1	-452.66	0.000326803	4.65E+07
2	-679.41	0.000559865	2.94E+07
8	-683.3	0.0006361	2.71E+07
13	-638.76	0.001392702	2.01E+07
15	-595.41	0.007036155	2.00E+07

En el caso del sulfuro desde el primer día el recubrimiento pierde efectividad, ya que, la R_{tc} disminuye y la C_{dl} aumenta (Figura 6.15 y 6.16)

La disminución de la capacitancia de la doble electroquímica es asociada a que decrece la constante local dieléctrica o incrementa el espesor de la doble capa. [30] Esta observación implica que el recubrimiento tiene una fuerte adhesión en la interfase metal-solución.

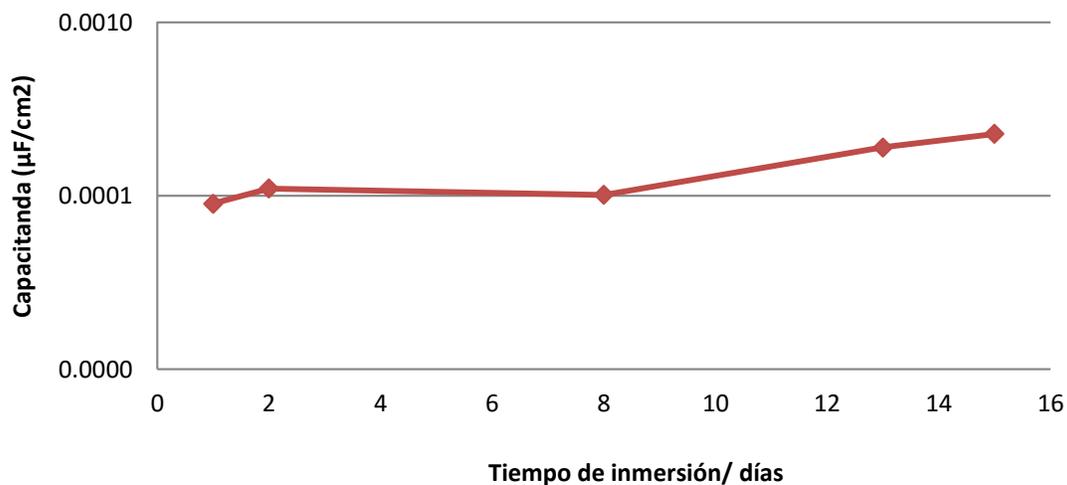


Figura 6.15 Variación de la capacitancia de la doble capa electroquímica en función del tiempo de inmersión de PM 3% p/v NaCl

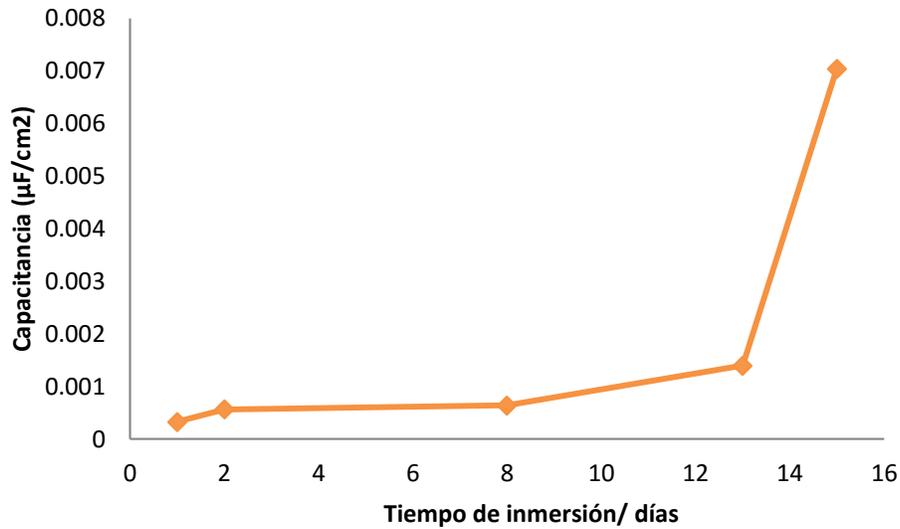


Figura 6.16 Variación de la capacitancia de la doble capa electroquímica en función del tiempo de inmersión de PM 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

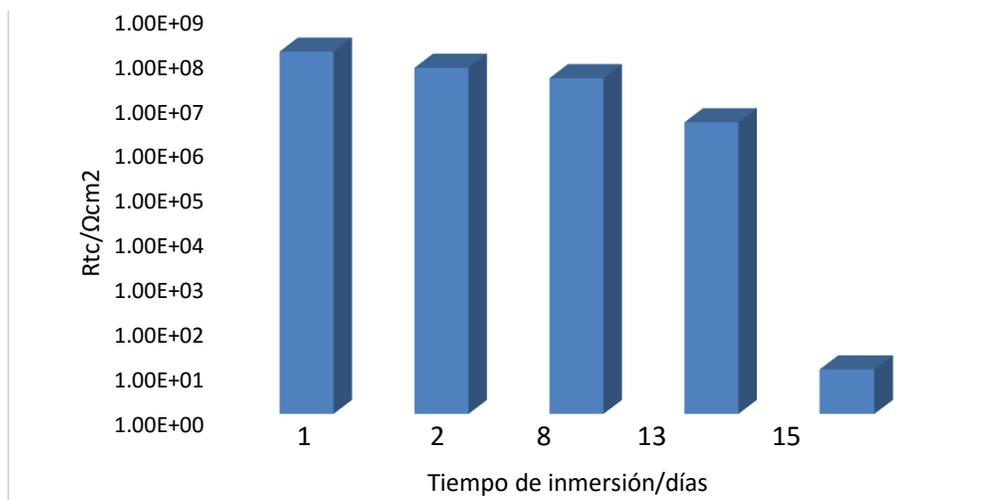


Figura 6.17 Variación de la resistencia a la transferencia de carga en función del tiempo de inmersión de PM en 3% p/v NaCl

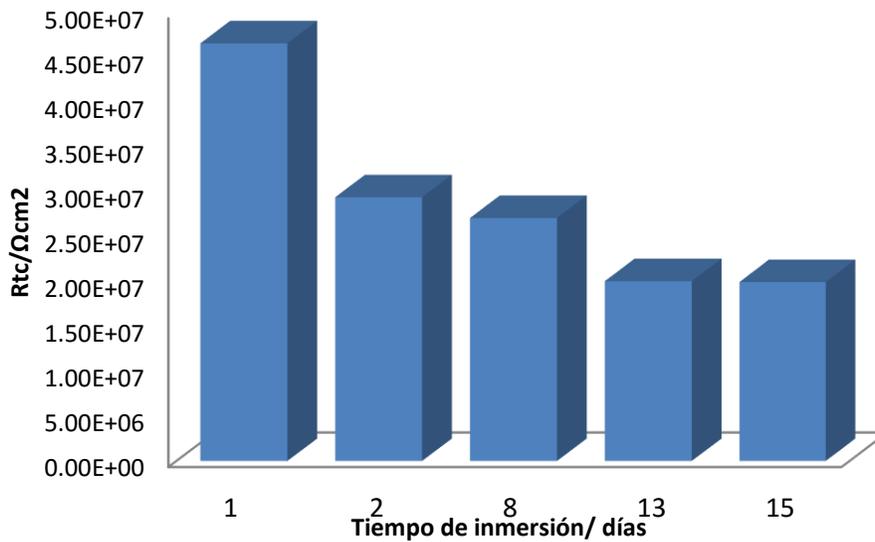


Figura 6.18 Variación de la resistencia a la transferencia de carga en función del tiempo de inmersión de PM 0.07 % p/v (NH₄)₂S

En la figura 6.17 y 6.18 se observa como la resistencia del recubrimiento poliuretano fue decayendo con el transcurso del tiempo, debido a que se pierde la resistencia a la transferencia de carga.

6.4- Efecto del tiempo de inmersión para la probeta perfecta (PPM) en la mezcla de los medios corrosivos

La figura 6.19 representa el gráfico de Nyquist con el recubrimiento: a) Z_{imag} vs Z_{real} , donde se puede ver que en la mezcla de ambos medios 0.07 % p/v (NH₄)₂S y 3% p/v NaCl nos arroja que el decrece un orden de magnitud logarítmico de tiempo 4 días, lo cual se puede atribuir a la presencia de microdefectos en la superficie del metal. [31] b) El ángulo de fase máximo para un sistema aislante podría ser de 90°, con una resistencia de solución igual a 0. En el trabajo desarrollado no se observa un comportamiento, lo cual se podría atribuir a que la superficie del electrodo tiene

rugosidad y por lo tanto disminuye el valor del ángulo de fase, pero sobre todo se debe a la degradación.

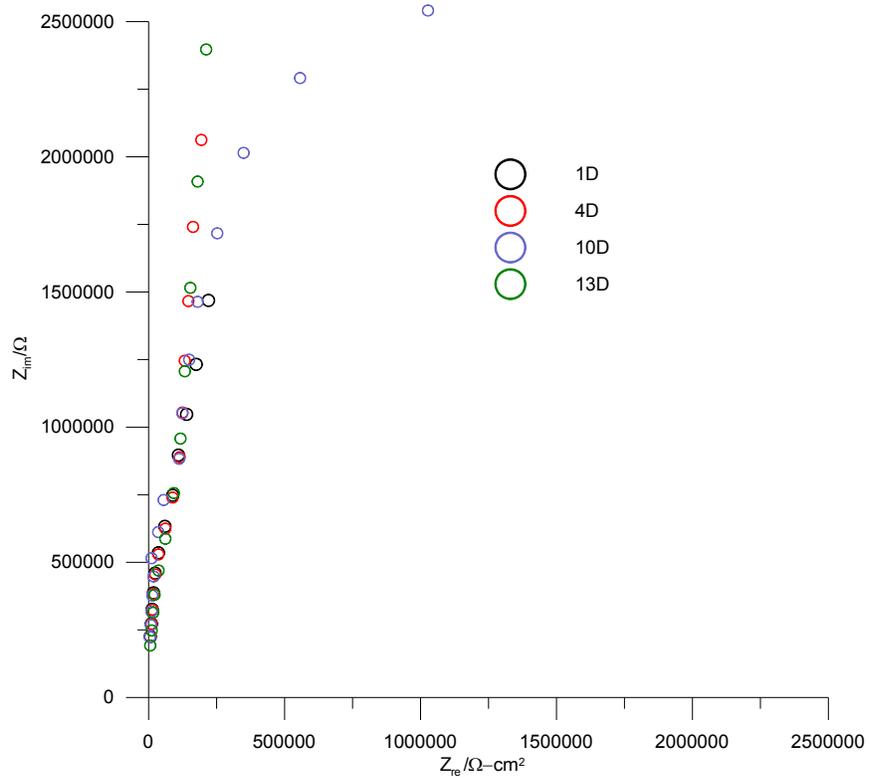


Figura 6.19- Diagrama de Nyquist de la Probeta Perfecta en contacto con la mezcla de 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 3 % p/v NaCl

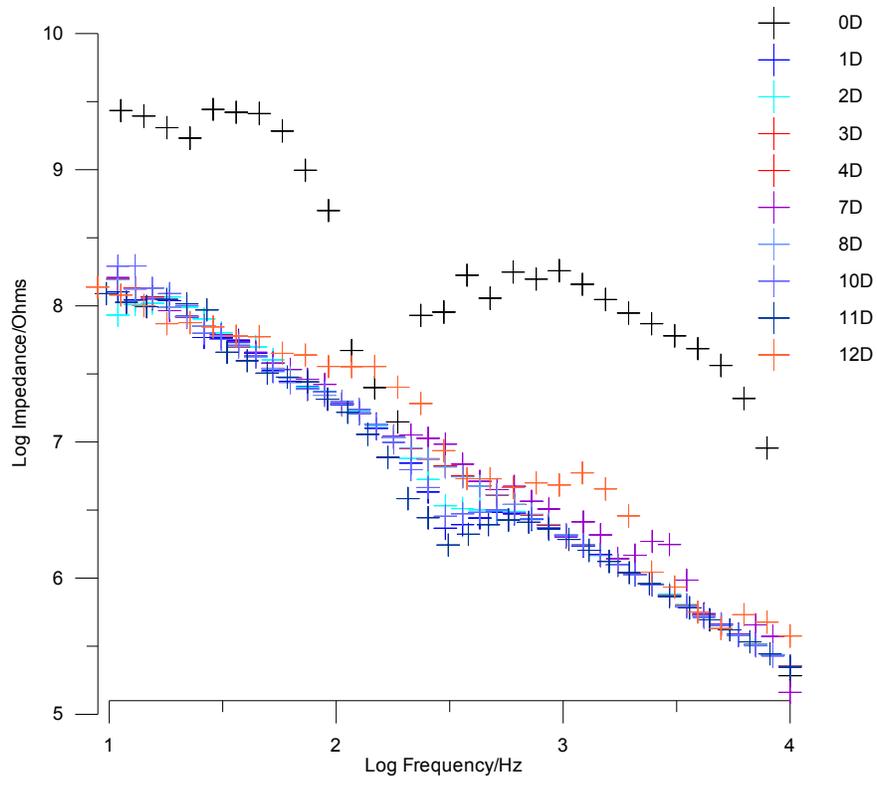


Figura 6.20- Diagrama de Bode de la Probeta Perfecta en contacto con la mezcla de 0.07 % p/v $(NH_4)_2S$ y 3 % p/v NaCl

En la tabla 8 se observa que la disminución de la capacitancia de la doble electroquímica, una disminución en la capacitancia y en la resistencia de transferencia de carga, lo cual promueve que hay cambios físicos que inciden en la película del recubrimiento. [33]

Tabla 8- Parámetros electroquímicos de la Probeta Perfecta aplicación Inmersa en la mezcla 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 3 % p/v NaCl

t	E_{corr}	C_{dl}	R_{tc}
(d)	(mV)	($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	104.2	1.32E-10	2.53E+08
2	96.14	1.14E-10	4.84E+08
4	259.4	1.32E-10	2.62E+09
7	188.3	1.45E-10	4.57E+09
8	259.3	1.27E-10	2.68E+09
10	81.4	1.18E-10	5.43E+08
11	65.4	1.44E-10	1.25E+08

Por otro lado, en la figura 6.21 se observa que la resistencia a la transferencia de carga va disminuyendo conforme transcurren los días de exposición, debido a que la película comienza a perder resistencia debido al medio corrosivo.

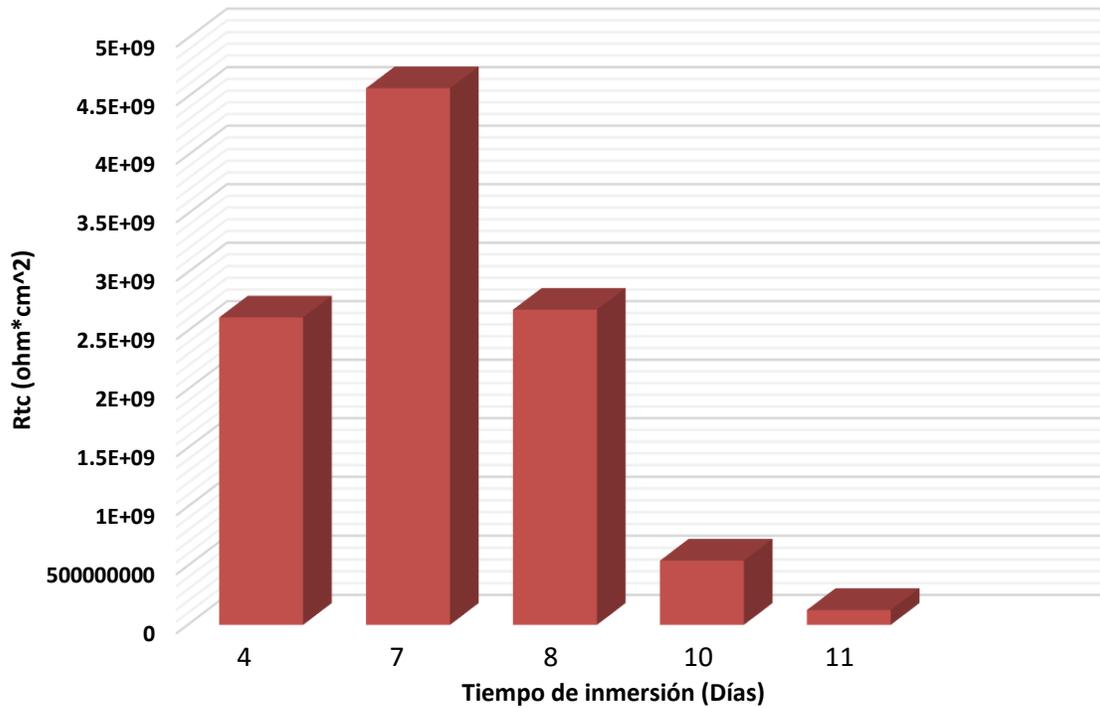


Figura 6.21 Variación de la resistencia a la transferencia de carga en función del tiempo de inmersión de PP en la mezcla 3% p/v NaCl mezcla 0.07 % p/v (NH₄)₂S

Para observar con mayor claridad el comportamiento de la Cdl, en la figura 6.22 se puede notar que a mayor tiempo de exposición la capacitancia de la doble electroquímica aumenta debido a que presenta menor resistencia el recubrimiento por lo tanto hay más flujo de corriente en la película.

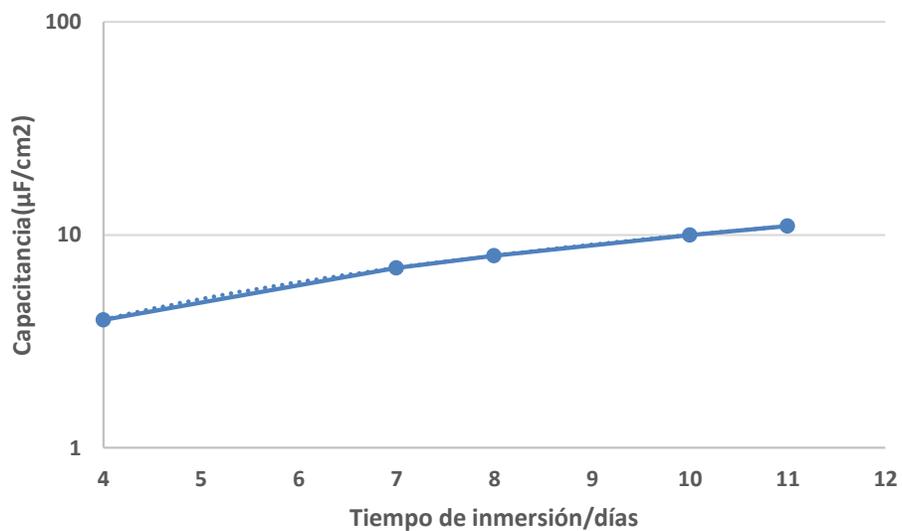


Figura 6.22- Variación de la capacitancia de la doble capa electroquímica en función del tiempo de inmersión en la mezcla 3% p/v NaCl mezcla 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

6.5- Efecto del tiempo de inmersión para la probeta dañada (PDM) en la mezcla de los medios corrosivos

En la figura 6.23 se observa como la impedancia real (Z_{real}) fue disminuyendo conforme al tiempo de exposición, no muestra un gran cambio debido que desde los primeros días de inmersión, por ser la mezcla muy corrosiva comenzó a dañarla. Por lo tanto, se mantiene constante en esos valores de impedancia, presenta un orden de 10^3 lo cual se atribuye a que no posee propiedades adecuadas y presentara corrosión. En general, el diagrama de Nyquist exhibe un semicírculo simple seguidamente de un proceso de difusión asociado con el transporte de vacancias del óxido. [35-36]

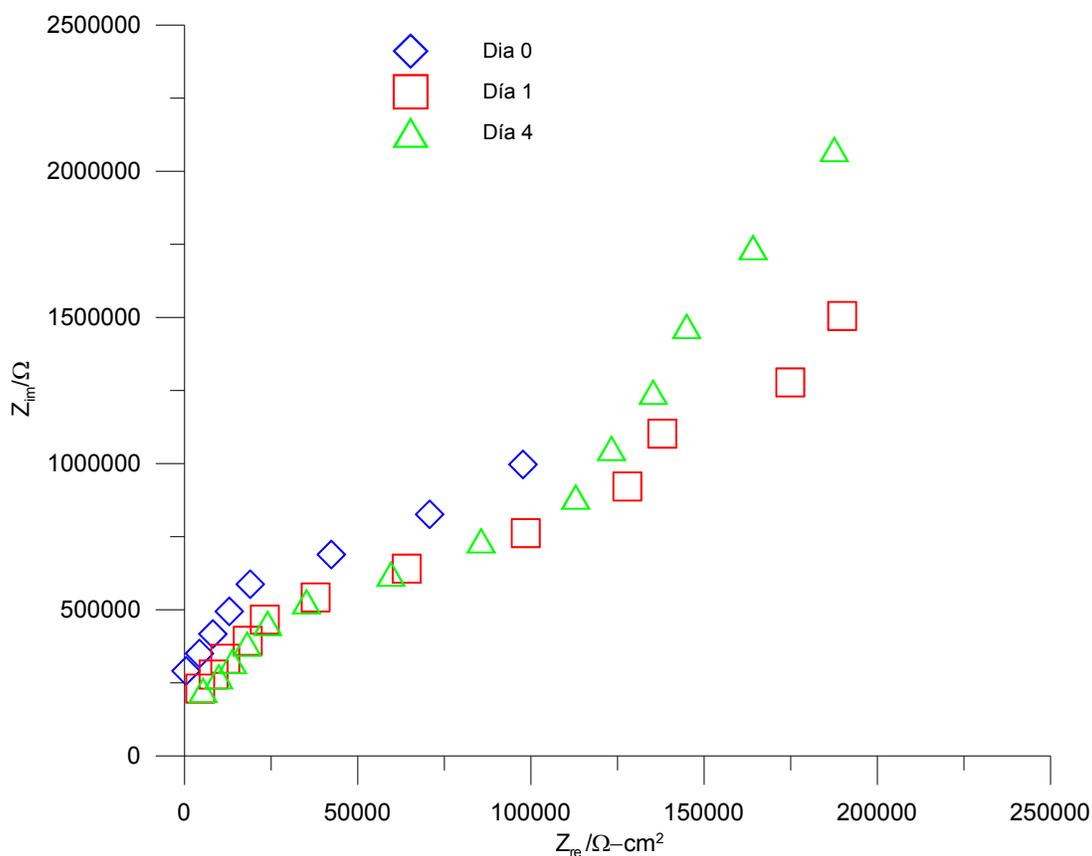


Figura 6.23- Diagrama de Nyquist de la Probeta Perfecta en contacto con la mezcla de

0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 3 % p/v NaCl

Se observa en la figura 6.24 que el ángulo de fase decreció en los primeros días, mostrando que comenzó a perder protección el recubrimiento.

Por lo tanto, había mayor transferencia de carga y se presentará corrosión en la placa. El ángulo de fase disminuye y se va desplazando a frecuencias bajas.

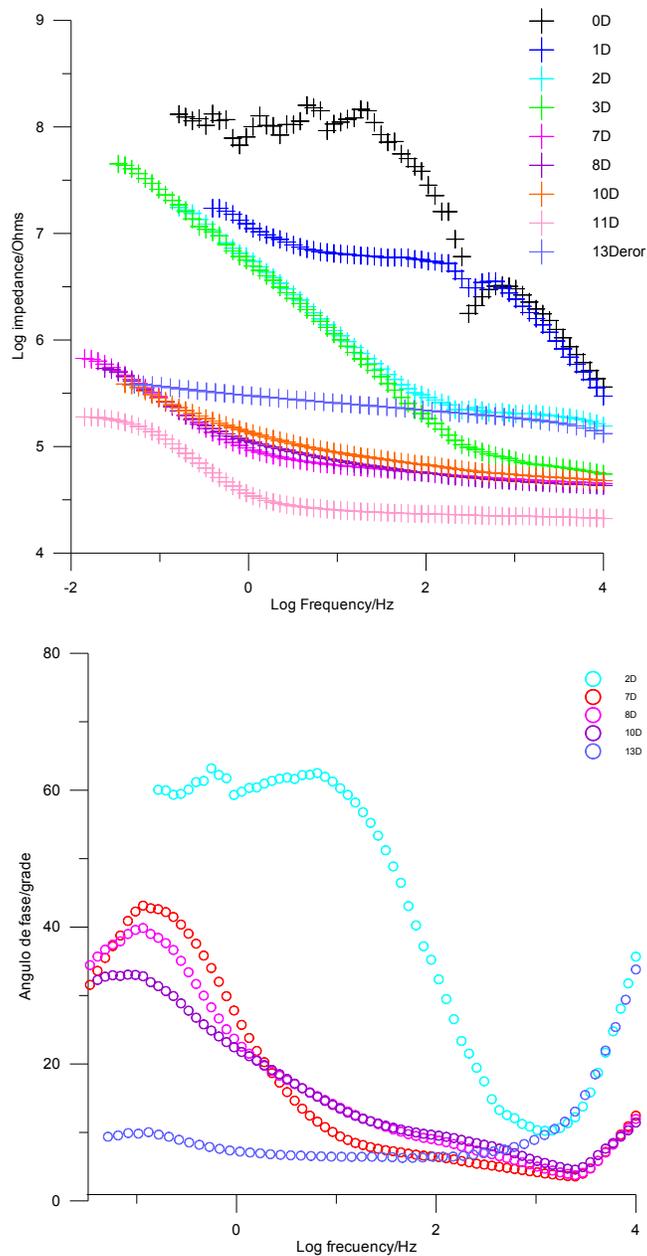


Figura 6.24- Diagrama de Bode de la Probeta Dañada en contacto con la mezcla de

0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ y 3 % p/v NaCl

El comportamiento de la RTC para el sistema Figura 6.25 y tabla 8 decreció al paso del tiempo de exposición, muy posible a la penetración y por lo tanto a la acción directa del electrolito en el sustrato.

En la tabla 9 se resumen los parámetros electroquímicos como es la resistencia a la transferencia de carga del recubrimiento, este valor comienza a decrecer al transcurso de días de exposición, debido a que comienza a penetrar la mezcla de los medios corrosivos.

Tabla 9- Parámetros electroquímicos de la Probeta Perfecta aplicación Inmersa en la mezcla 0.07 % p/v (NH₄)₂S 3 % p/v NaCl

t	E_{corr}	C_{dl}	R_{tc}	R_{tcporo}	C_{dporo}
(d)	(mV)	(μF/cm²)	(Ω*cm²)	(Ω*cm²)	(μF/cm²)
1	-466.3	8.17E-11	5.40E+06	3.23E+08	3.23E-08
3	-651.5	7.56E-08	8.19E+05	1.30E+08	5.19E-08
7	-617.3	5.44E-06	7.03E+05	4.03E+07	1.23E-05
8	-636.8	8.66E-06	5.44E+05	2.39E+07	9.73E-06
11	-625.9	1.00E-05	1.77E+05	2.62E+04	1.26E-06
13	-577.4	2.89E-10	1.30E+05	2.15E+06	3.95E-06

De acuerdo a la forma que se presentan los diagramas de Impedancia, el circuito que se empleo fue R(QR)(QR)

Cabe señalar que se observa otra resistencia la cual es la del poro del recubrimiento también comienza a decrecer en el transcurso de los días, ya que, comienza a crecer el diámetro de poro y por lo tanto presenta menor resistencia. [34]

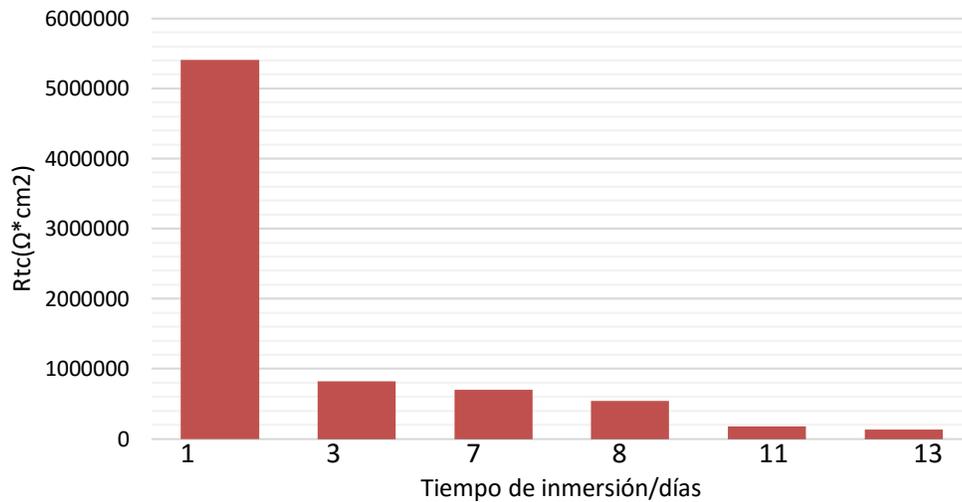


Figura 6.25 Variación de la resistencia a la transferencia de carga en función del tiempo de inmersión de PP en la mezcla 3% p/v NaCl mezcla 0.07 % p/v (NH₄)₂S

En la figura 6.26 se observa como la capacitancia de la doble capa electroquímica va aumentando al transcurso de los días debido a que pierde gradualmente la resistencia la película y los poros en ella, por lo tanto hay mayor transferencia de carga en la placa presentará corrosión en algunas semanas de exposición.

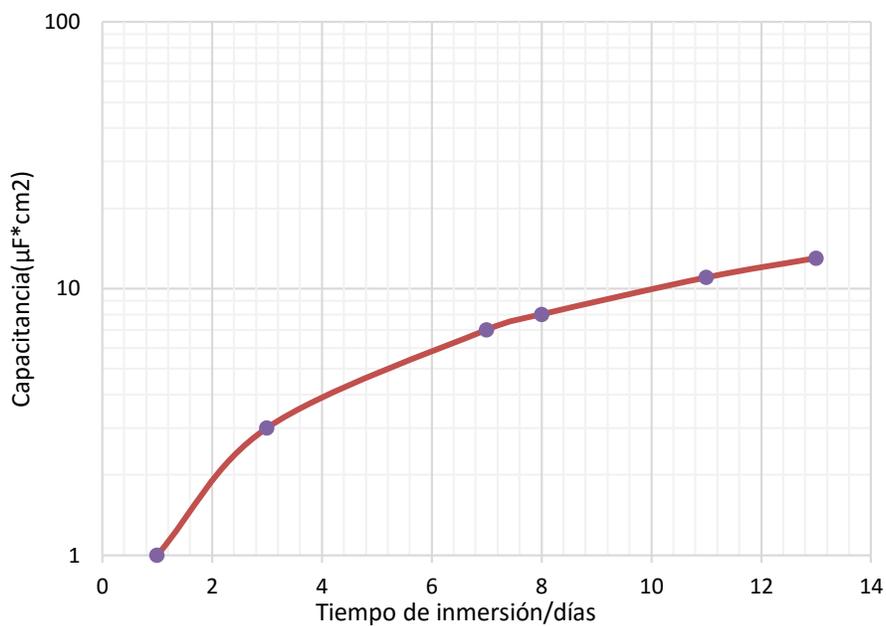


Figura 6.26- Variación de la capacitancia de la doble capa electroquímica en PD en función del tiempo de inmersión en la mezcla 3% p/v NaCl mezcla 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

6.6-Cálculo del área de poro para probeta dañada y probeta mala aplicación en la mezcla de los medios corrosivos

En base a la resistencia de poros obtenida por la simulación con los circuitos eléctricos para las probetas PD y PM se determinó el área de poros empleando la siguiente ecuación:

$$R_{po} = \delta * \frac{l}{A_{po}}$$

Siendo:

R_{po} = Resistencia del poro [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

δ =Resistividad del medio

Dónde:

Los valores de resistividad de las soluciones de los electrolitos empleados son:

NaCl = $7.09\text{E}+05 \Omega\text{cm}^2$

Sulfuros = $5.56\text{E}+05 \Omega\text{cm}^2$

Mezcla de ambas soluciones= $3.33\text{E}+06 \Omega\text{cm}^2$

Provenientes del inverso de la conductancia, medidos con el pHmetro

l = Espesor del recubrimiento [μm] fue medida con el medidor de espesor de revestimiento Elcometer 345 "SSG".

Dónde:

Placa dañada (PD)	52.6
Placa mala aplicación (PM)	36.4
Placa Dañada Mezcla	38.6

A_{po} = Área de poros [cm^2]

A continuación en la tabla 10 se muestra los resultados del área de poros correspondiente, se observa que el área de poro en PD va aumentando a mayor tiempo de exposición (figura 6.19), por lo tanto hay mayor resistencia a la corrosión a tiempos de inmersión iniciales. Debido a que conforme pasa el tiempo, el poro aumenta por lo tanto disminuye la resistencia.

Tabla 10 Área de poros para la probeta dañada en los dos medios corrosivos

t (días)	Área PD 0.03% p/v NaCl (cm ²)	t (días)	Área PD 0.07 % p/v (NH ₄) ₂ S Sulfuro
2	-	1	0.01039
6	-	2	0.01480
8	0.01939	6	0.02537
15	0.01790	8	0.02869
17	0.03012	15	0.03730

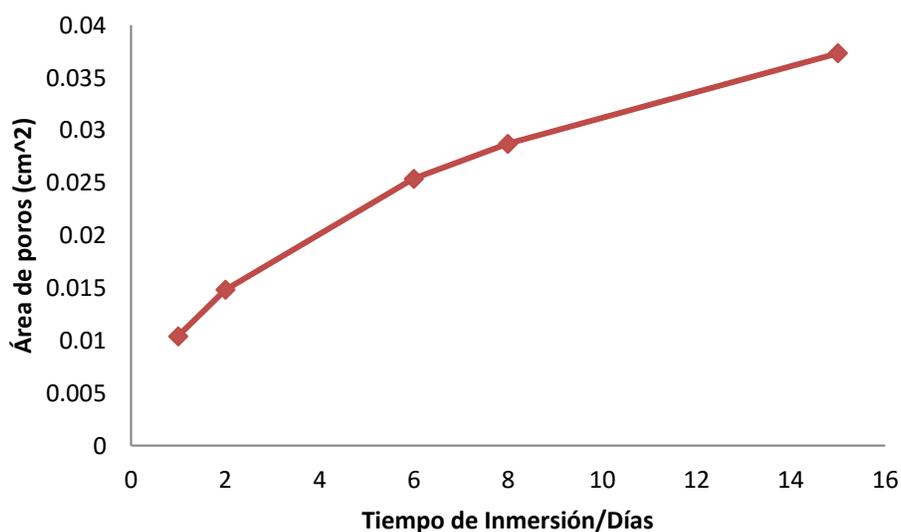


Figura 6.27 Variación del área de poros respecto a tiempo de inmersión en Probeta Dañada (PD) 0.07 %p/v

En la muestra PM (tabla 11) expuesta en la mezcla de los medios corrosivos, se observa que a mayores tiempos de exposición en las soluciones corrosivas, el área de poro va incrementando (figura 6.20), a comparación con PD el tamaño de poro es menor por que no fue un daño controlado y se observa que por la mala aplicación hay poros.

Tabla 11 Área de poros para la probeta mala aplicación en los dos medios corrosivos

Tiempo/días	Área PM 0.03% p/v NaCl /cm ²	Área PM 0.07 % p/v (NH ₄) ₂ S Sulfuro
1	-	0.00005
2	-	0.00007
8	0.00011	0.00012
13	0.00041	0.00029
15	0.00602	0.00031

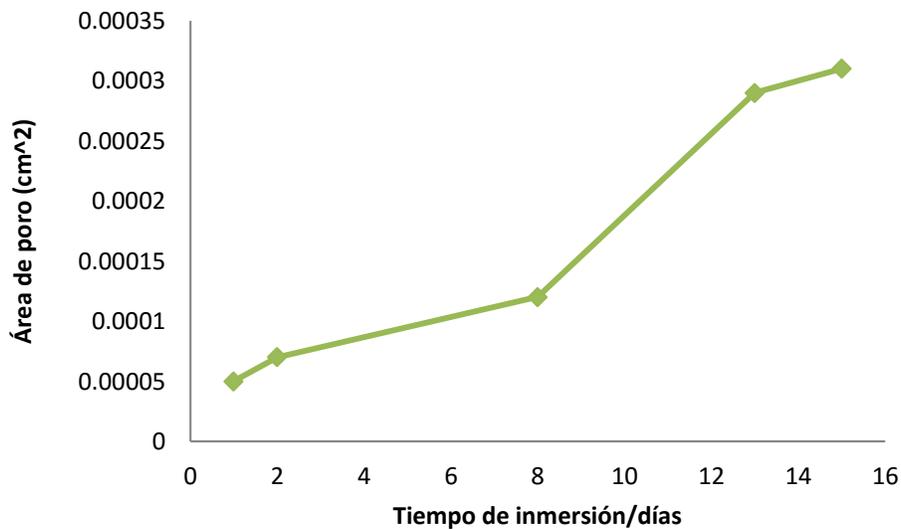


Figura 6.28 Variación del área de poros respecto a tiempo de inmersión en Probeta Mala aplicación (PM) 0.07 %p/v

En la muestra PDM (tabla 12 y Fig. 6.29) se observa que a mayores tiempos de exposición a la mezcla de las soluciones corrosivas el área de poro va incrementando (figura 6.29). En este caso el área de poro fue menor al de las otras probetas debido a que el espesor de la película es un 20% mayor, de esta manera se presentó más dificultad para que el electrolito pasara a través de los poros, sin embargo al final se penetró y dañó el recubrimiento, causando corrosión y empollamiento en el recubrimiento.

Tabla 12 Área de poros para la probeta dañada con la mezcla corrosiva

Tiempo/Días	Área PD Mezcla
1	6.35E-05
3	0.000158
7	0.00051
8	0.000859
13	0.00136

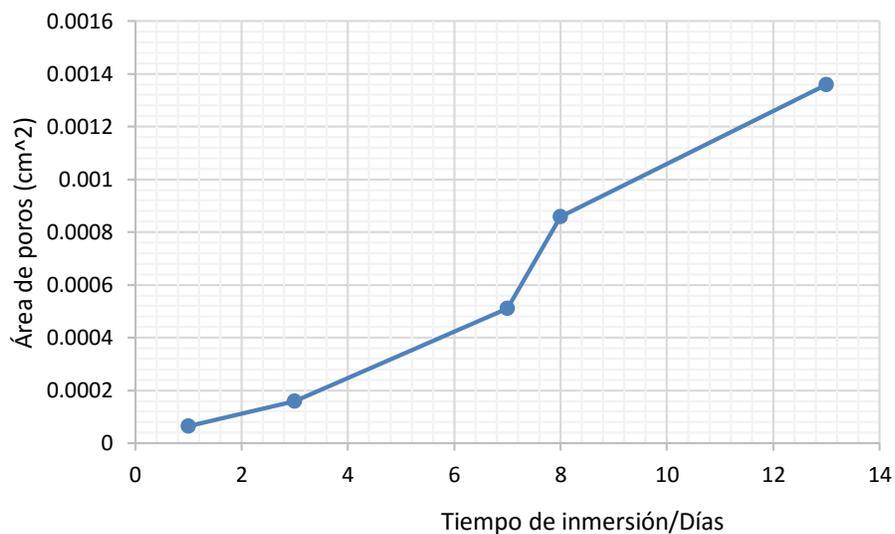


Figura 6.29 Variación del área de poros respecto a tiempo de inmersión en Probeta Dañada Mezcla

Finalmente, un análisis visual de la Placa Dañada inmersa en la mezcla de las soluciones corrosivas 3% p/v NaCl mezcla 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ se observa ampollamiento debido al fenómeno de osmosis (fig. 6.30)



Figura 6.30- Placa Dañada inmersa en la mezcla de los dos medios corrosivos 3% p/v NaCl mezcla 0.07 % p/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}$



CAPÍTULO VII
CONCLUSIONES



VII- Conclusiones

- Debido al aspecto final de las probetas, perdió brillo y forma debido a los agentes corrosivos (medidos de forma cualitativa).
- El recubrimiento en presencia de cloruros presenta menor daño que en presencia de sulfuros. Ya que este tipo de recubrimientos (poliuretano) actúa como membrana semipermeable, permitiendo el paso de agua a través de ella, cuando la salinidad a ambos lados de la película (interfase acero pintura-agua exterior) es diferente. El mecanismo de formación de ampollas podría ser por proceso osmótico. En comparación con sulfuros la velocidad de corrosión es más rápida, por lo que en este caso el recubrimiento actúa como membrana permeable, debido a que se filtra más rápidamente la solución y genera más daño en la película.
- Conforme a los diagramas de Nyquist en probeta perfecta 3% p / v NaCl el recubrimiento poliuretano presenta mayor resistencia a la transferencia de carga, lo cual indica que la velocidad de corrosión es menor a los 9 días, el recubrimiento poliuretano tiene una resistencia a la corrosión alta, ya que muestran valores de resistividad de $1E8\Omega\cdot\text{cm}^2$.
- En el caso de mezclar las soluciones, se crea una mezcla más corrosiva y por lo tanto a en lapsos de tiempo de exposición cortos sobre la película, afecta demasiado, esta presenta valores de $10E3\Omega\cdot\text{cm}^2$. Por lo tanto es un recubrimiento de mediano alcance, recomendando utilizar un recubrimiento rico en Zinc.

- El área de poros es un parámetro importante debido a que puede ir penetrando la solución e ir dañando el recubrimiento más rápido.
- El recubrimiento poliuretano muestra un desempeño bueno cuando está expuesto a atmosfera marino industrial.

La técnica EIS es una excelente herramienta para monitorear el desempeño de recubrimientos anticorrosivos, ya que, permite describir los fenómenos físico-químicos que pueden estar ocurriendo sobre el recubrimiento y su desempeño o degradación con el tiempo



CAPÍTULO VIII
BIBLIOGRAFIA



VII- Bibliografía

- [1] R. Orozco, Enrique A. Martínez, R.Galván, J. Ramírez e I. Fernández ***Corrosión: fenómeno natural, visible y catastrófico, Revista de divulgación científica, XX No. 2, (2007) 235-278.***
- [2] F. Gómez de León, D. Alcaraz, **Manual básico de corrosión para ingenieros, Universidad de Murcia, (2006), 14-16.**
- [3] M.C. Andrade, **Corrosión y protección metálicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España), (2001), 3-8**
- [4] Luis Bilurbina, Francisco Liesa, **Corrosión y protección, Editorial UPC, (2004), pp. 25-30.**
- [5] A.Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, **Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media.,Applied Surface Science 249 (2005) 375–385**
- [6]<http://clasesdequimica.blogspot.mx/2012/06/la-corrosion-como-nomemo.html>, Dr. Rafael Borneo. Cátedra Química Aplicada. Universidad Nacional de Córdoba, **La corrosión como un proceso electroquímico**, Consultado el 10 de Octubre del 2013.

- [7] L. Molina, Estudio avanzado de corrosión, Tesis de Maestría *Universidad de Barcelona*, (2002), 9-13.
- [8] A.G. Reynaud- Morales, Effect of an Imidazoline [IM-NH17] on the Corrosion Process of AP 5L X52 Steel Exposed in Acidified Brines, RIIT X(4) (2009) 363-372.
- [9] **Specification for pipe line, 43rd ed., API Specification 5L, American Petroleum Institute**, Washington, DC, (2004) 8-17.
- [10] H. Ashassi, D. Seifzadeh, M.G. Hosseini, **EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution**, *Corrosion Science* 50 (2008) 3363–3370.
- [11] J. Alvarado, Tesis de Licenciatura, **Selección electroquímica de compuestos orgánicos como inhibidores de la corrosión en medio ácido**, Universidad de Pachuca, (2006), 25-30.
- [12] Parker Dean. **Enciclopedia de la Química Industrial Tecnología de los recubrimientos de superficies**, 7 (1, 16, 19, 22 y 30). Trad. Jiménez Moreno, Grumo, España 1978.
- [13] B.V. Jegdic, JB Bajat, J.P. Popic, S.I. Stevanovic, V.B. Miskoovic-Stankovic, **The EIS investigation of powder polyester coatings on phoshated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath**, *Corrosion Science* 53 (2011) 2872-2880
- [14]]http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/tipos_rec.php, última revisión 24/11/2015 11:41pm

[15]Parker Dean. **Enciclopedia de la Química Industrial Tecnología de los recubrimientos de superficies**, 7 (1, 16, 19, 22 y 30). Trad. Jiménez Moreno, Grumo, España 1978.

[16] Stoye Dieter. Paints, **Coatings and Solvents**, 2da. ed. Wiley-VCH, Alemania 1998.

17]J. Macdonald, W. Johnson, Fundamentals of impedance spectroscopy. Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. (editores). **Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications**, 2ª Edición. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., (2005) 1-26.

[18] F. Mansfeld, H. Shih, C.Tsai, Análisis of EIS data por common corrosion proceses. Scully, J.R.; Silverman, D.C.; Kendig, M.W. (editores). Electrochemical impedance. Análisis and interpretation. Philadelphia, American Society for Testing and Materials, (1993), pp. 37-53.

[19] J. Genescá Llongueras. (ed.) **Técnica electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**, Programa universitario de materiales, UNAM, México 2002.

[20] K. Juttner, **Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of corrosion process on inhomogeneous surfaces**. *Electrochimica Acta* 35(10) (1990) 1501-1508.

[21] G.V Noor, D. Landolt , **Effect of dispersion agent in the degradation of a water borne paint on steel studied by scanning acoustic microscopy an impedance**, *Corrosion science* 44 (1) (2002) 179 – 189.

[22] X.Yuan, Z.F. Yue, X. Chen, S.F Wen, L. Li, T. Feng, **EIS study of effective capacitance and water uptake behaviors of silicone-epoxy hybrid coatings on mild steel**, *Progres in Organic Coatings* 86 (2015) 41-48

- [23]- C. Verma, P. Singh, I. Bahadur, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, **Electrochemical, thermodynamic, surface and theoretical investigation of 2-aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for aluminum in 0.5 M NaOH** *Journal of Molecular Liquids* 209 (2015) 767–778
- [24] Y. Zhu, J. Xiong, Y. Tang, Y. Zuo, **EIS study on failure process of two polyurethane composite coatings**, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 7-11
- [25]- Chandra Bhan Verma, M.A. Quraishi, Ambrish Singh. **2-Aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 49 (2015) 229-239.
- [26]LB. Obot, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, Rami Suleima, Ali. **Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole, as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl.** *Journal of industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 1328-1329
- [27]K.R.Ansari,M.A.Quraishi, **Experimental and quantum chemical evaluation of Schiff bases of isatin as a new and green corrosion inhibitors for mild steel in 20% H₂SO₄.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 54 (2015) 145–154
- [28]A. Guzmán, L. Ocampo, **Evaluación a la resistencia a la corrosión del sistema primer epóxico rico en zinc acabado polisiloxano, por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica.** *DINA* 167 (2011) 87-95
- [29]D. Thirumoolan, T. Silva, K. Vetriavel, S. Sathiyarayanan, K. Anver Basha, **Corrosion resistant performance of hydrophobic poly (N-vinylimidazole-co-ethyl methacrylate) coating on mild steel.** *Progress in Organic Coating* 89 (2015) 181-191

- [30] Na Wang, Wanlu Fu, Jing Zhang, Xuri Li, Qinghong Fang, **Corrosion performance of waterborne epoxy coatings containing polyethylenimine treated mesoporous-TiO₂ nanoparticles on mild steel**, *Progress in Organic Coatings*. 89 (2015) 114-122
- [31] J. Li, L. Ecco, M Fedel, V Ermini, G Delmas, J. Pan, **In situ AFM and EIS study of a solvent borne alkyd coating with nanoclay for corrosion protection of carbon steel**, . *Progress in Organic Coating* 87 (2015) 179-188
- [33] J. Winiariski, W. Tylus, B Szczygiel, **EIS and XPS investigations on the corrosion mechanism of ternary Zn-Co-Mo alloy coating in NaCl solution**, *Applied Surface Science* 364 *Surface Science* 364 (2016) 455-466
- [34] Xuwen Liu, J. Xiong , Y. Zuo, **Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS**, *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 497-503
- [35] V. Barranco, S. Feliu Jr., S. Feliu, **EIS study of the corrosión behaviour of zinc-based coating on Steel in quiescent 3% NaCl solution**. Part 2: coatings covered with an inhibitor-containing lacquer, *Corrosion Science* 46(2004) 2221-2240
- [36] C. Boissy, C. Alemany-Dumont, B. Normand, **EIS evaluation of steady-state characteristic of 316L stainless steel passive film grown in acidic solution**, *Electrochemistry Communications* 26 (2013) 10-12