



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Evaluación de recubrimientos de alto
espesor mediante técnicas electroquímicas”**

T E S I N A

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

PRESENTA

SARA FLORES CASARRUBIAS

**ASESOR: Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ
GÓMEZ**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2022





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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER

VOCAL: Profesor: MONTOYA LÓPEZ RODRIGO

SECRETARIO: Profesor: RONCAGLIOLO BARRERA PAOLA

1er. SUPLENTE: Profesor: LÓPEZ LEÓN SERGIO

2° SUPLENTE: Profesor: FLORES ÁLVAREZ JOSÉ FERNANDO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: EDIFICIO D, FACULTAD DE QUIMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA: DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SUSTENTANTE (S): SARA FLORES CASARRUBIAS

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme la oportunidad de estudiar la licenciatura en su recinto, además de darme las herramientas necesarias para desarrollarme como profesionista.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, por todo el apoyo y paciencia que me brindo durante la realización del presente trabajo.

A mi mamá, por toda tu dedicación para sacarnos adelante, por ser un ejemplo de fortaleza en mi vida, por todo tu apoyo, paciencia y amor incondicional en cada uno de los momentos tanto buenos, como malos, por enseñarme que todo se puede lograr si te lo propones y pones tu máximo empeño. Tu eres mi mayor inspiración.

A mi tía Yini, por su apoyo y paciencia incondicional.

A mi hermano, por su apoyo, comprensión, y paciencia en todo momento.

A mi papá, por enseñarme el valor de realizar una carrera universitaria y la importancia de prepararse día con día para ser mejores.

Al profesor Carlos Álvarez Maciel, por todo su apoyo en los primeros semestres de la carrera.

A mis amigos: Andrea, Brenda, Diego, Citlali, Brandon y Daniela, por estar para mí siempre, por todo su apoyo, por su amistad, gracias por acompañarme a lo largo de mi formación universitaria.

Índice

1. Introducción.....	7
2. Planteamiento del problema.....	8
3. Metodología (Realización de búsqueda bibliográfica)	9
4. Fundamentos teóricos.....	10
4.1. Técnicas electroquímicas.....	10
4.1.1. Ruido electroquímico.....	10
4.1.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....	13
4.1.2.1. Diagrama de Nyquist.....	15
4.1.2.2. Diagrama de Bode.....	15
4.1.2.3. Método de punto de ruptura (Breaking point).....	16
4.1.2.4. Capacitancia del recubrimiento (C _c).....	16
4.1.2.5. Resistencia del Poro (R _{po}).....	17
4.2. Otras técnicas de caracterización.....	17
4.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	17
4.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	19
4.2.3. Temperatura de transición vítrea (T _g).....	21
4.3. Recubrimientos.....	23
4.3.1. Resina epóxica	25
4.3.2. Poliuretano.....	26
4.3.3. Epóxico unido por fusión (FBE).....	26
4.3.4. Alquitrán de Hulla (Coal Tar).....	27
4.3.5. Recubrimientos de alto espesor (“High building”).....	28
4.3.6. Protección catódica (CP).....	29
4.3.7. Desprendimiento catódico (CD).....	30

4.3.8. Fatiga térmica.....	31
5. Sinopsis de artículos revisados.....	32
6. Resultados.....	35
6.1. Tabla 1. Valores de resistividad específica de los recubrimientos, para el posterior cálculo de resistencia del poro (Rpo)	43
6.2. Tabla 2. Resultados de área expuesta, resistencia y capacitancia de los recubrimientos estudiados.....	44
7. Discusión de resultados	46
8. Conclusiones.....	55
9. Referencias Bibliográficas.....	56

Índice de Figuras

Figura 1. Gráficos de circuito eléctrico (a), de Nyquist (b) y Bode (c).....	37
Figura 2. Fotografía SEM de la muestra a una temperatura de 65°C	38
Figura 3. Fotografía SEM de la muestra a una temperatura de 85°C.....	38
Figura 4. Fotografía SEM después de aplicarle dos ciclos de calentamiento por inmersión (obtenida del artículo Thermal ageing of barrier pigment paint films).....	39
Figura 5. Diagrama de Bode para un recubrimiento de TiO ₂ (500 μm) en un periodo de 24 horas.....	39
Figura 6. Diagrama de Nyquist para los recubrimientos de CT (“coal tar”, por sus siglas en inglés), PE (“polyethylene”, por sus siglas en inglés), FBE (“fusion bonded epoxy”, por sus siglas en inglés) en un periodo de 90 días.....	40
Figura 7. Diagrama de Nyquist en polibutadieno (8μm) en un periodo de 335 horas.....	41

Figura 8. Tiempo (días) vs Log Rp para un recubrimiento de polibutadieno (8µm).....41

Figura 9. Diagrama de Bode con espesores de 1000 µm (curva 1), 100 µm (curva 2), 10 µm (curva 3).....42

Figura 10. Diagrama de Nyquist para un recubrimiento de epóxico (1000 µm) en período de 30 días.....42

Figura 11. Diagrama de Bode para un recubrimiento de epóxico (1000 µm) en período de 30 días.....43

Resumen

La necesidad de recubrir ciertos elementos (como en tuberías, tanques de almacenamiento, interiores de pedestales de grúa (almacenamiento de diésel)) en la industria petrolera, ha dado como resultado la necesidad de realizar el estudio de altos y bajos espesores en recubrimientos de tipo orgánicos (epóxico, alquitrán de hulla, poliuretano, entre otros), así como su respectiva evaluación con diversas técnicas electroquímicas, como por ejemplo: ruido electroquímico (EN), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y envejecimiento, tanto en seco como húmedo. Partiendo del análisis de diversos artículos, en este trabajo, se realizará una comparación entre los métodos para poder identificar sus ventajas y desventajas, para poder tener la mejor evaluación de dichos revestimientos.

1. Introducción

Los recubrimientos de alto espesor son utilizados frecuentemente en la industria como barreras protectoras cuando se tiene un material en ciertas condiciones agresivas durante un servicio determinado, como por ejemplo tuberías, las cuales deben de cumplir con las especificaciones necesarias para su posterior aplicación. Los recubrimientos de alto espesor, se definen como un revestimiento compuesto por una serie de películas tipo baldosas, que son aplicados con un espesor (mínimo de 5 milésimas) mayor que los que normalmente se asocian con películas de pintura, y menor a los que normalmente se aplican con una llana⁶.

Sin embargo, evaluar dichos recubrimientos es muy complicado, debido a que se debe de tener un buen conocimiento de las diversas técnicas a utilizar, así como la correcta interpretación de los datos para una evaluación óptima.

A partir de lo anterior, se han encontrado trabajos reportados, que abordan los recubrimientos epóxicos y de poliuretano, así como de resina de poliéster, polibutadieno y alquitrán de hulla, por ser los materiales más comunes que se aplican en altos espesores en la industria, sobre todo en lo que se refiere al sector petrolero.

Este trabajo se enfocará en la evaluación de resinas epóxicas y resinas de poliuretano, así como las técnicas electroquímicas para su evaluación, las cuales son: Ruido electroquímico (EN), espectroscopia electroquímica de impedancia (EIS), así como tratamientos de envejecimiento, tanto en seco como en inmersión.

El objetivo de este trabajo es analizar métodos electroquímicos que permitan evaluar la resistencia de recubrimientos de alto espesor (a partir de los 500 μm), identificando limitaciones y ventajas en cada caso para conseguir la mejor evaluación en los recubrimientos de tipo orgánico a estudiar, y a su vez, poder determinar, cuál de las técnicas sería la opción más viable para la valoración de los revestimientos.

También se tomarán en cuenta trabajos que registran recubrimientos de bajo espesor, para analizar los datos correspondientes y comparar la validez de las técnicas. Además de realizar, un comparativo entre gráficos (Diagramas de Nyquist y Bode), para el análisis del comportamiento de cada uno de los tipos de espesores (tanto alto como bajo), tomando en cuenta los diferentes tiempos utilizados para las pruebas, así como las condiciones de temperatura a las que se someten.

El comportamiento entre la impedancia con respecto a los espesores, se tiene a partir de la capacitancia del recubrimiento (C_c), como de la resistencia del poro (R_{po}). En el primer caso, se tiene que, a mayores espesores, se obtienen menores capacitancias, mientras que, para el segundo caso, cuando se tiene mayor espesor, se obtendrá una mayor resistencia de poros.

2. Planteamiento del problema

El estudio de recubrimientos es de suma importancia, ya que son materiales utilizados comúnmente en las estructuras industriales (como lo son las tuberías, tanques de almacenamiento (sobre todo enfocado a la industria petrolera)). Este tipo de revestimientos, aportan una larga vida útil en su aplicación. Gracias a ello, se ayuda a la prevención de derrames (daños ecológicos), así como pérdidas económicas y siniestros (pérdida de vidas humanas).

No es simple la evaluación con ensayos acelerados como lo es en el caso de la cámara de niebla salina. Esta máquina se utiliza como un medio acelerado para probar la capacidad de resistencia de los recubrimientos ante la corrosión atmosférica. Se debe de tener un buen control tanto de la temperatura, así como de la presión, dentro de la cámara. En cambio, para las otras técnicas, como, por ejemplo, para el caso del envejecimiento por inmersión, se realiza previamente un proceso de “curado” (formación de una red tridimensional, a partir de la unión de diferentes cadenas poliméricas), además de que las muestras, se sumergen en recipientes con solución, para posteriormente aumentar la temperatura (sobrepasando los 60°C). Sin embargo, los resultados de los ensayos acelerado en cámaras y los electroquímicos no son comparables.

A partir de las técnicas electroquímicas propuestas en los trabajos reportados se analizará la evaluación de los recubrimientos de alto espesor, realizando una revisión crítica de los resultados de las experimentaciones. Todo lo anterior, tomando en cuenta que se han estudiado en los diferentes artículos diversos tipos de recubrimientos ya sea epóxicos, alquitrán de hulla, polietileno, entre otros.

Es fundamental el análisis crítico de cada una de las técnicas electroquímicas, ya que a partir de ella se verán tanto las limitaciones como las desventajas de cada una, así como también, cómo afectan las condiciones a las que están expuestas los recubrimientos.

Este será un punto de partida que apoyará al análisis de lo planteado por cada uno de los autores, para así encontrar puntos clave y discrepancias, que faciliten la selección de la técnica más conveniente para la valuación de revestimientos de alto espesor.

Para realizar un análisis más completo de los recubrimientos de tipo orgánico, se realizó la comparación de alto y bajo espesor, a partir de técnicas como lo son las de envejecimiento por inmersión, así como la de EIS, para así tener una

mejor apreciación en los resultados, e identificar el efecto que tendrán estas técnicas para diferentes tipos de grosores en revestimientos.

3. Metodología (Realización de búsqueda bibliográfica)

Como primer acercamiento, se encontró el artículo¹⁹, y de común acuerdo con el asesor, se tomó este como trabajo base, a partir del cual, se hizo toda la investigación. Posteriormente, se realizó la búsqueda bibliográfica en Google académico, donde primero se buscaron artículos con recubrimientos cuyos espesores fueran mayores a 500 μm . Este fue el valor mínimo a analizar, debido a que, a partir de lo señalado por la norma NRF-053²³, este espesor es el adecuado para la aplicación de recubrimiento epóxicos, como también de poliuretano, y lo más importante, ese grosor, tiene como principales usos, el de recubrir el interior de tanques de almacenamiento, como para equipos de servicios de crudo, a una temperatura de hasta 95°C.

A continuación, se encontraron artículos mediante palabras clave como: “thick coating”, “high building”, “thick coating > 500 μm ”. Se encontraron tanto del espesor de 500 μm , como también de espesores de 1000 μm , en su mayoría de la página Science Direct, así como también de páginas como: Emerald Insight, Journal of Coatings Technology, The Electrochemical Society, así como del libro: “Advances in corrosion protection by organic coatings”, este último siendo uno de los principales textos de referencia para el estudio de recubrimientos.

Otra manera en la cual se llevó a cabo la búsqueda de información fue basándose en algunos artículos encontrados, estos se buscaron a partir de algunos autores como Kendig y Mansfeld, ya que estos autores eran frecuentemente mencionados en los trabajos encontrados.

También se buscaron artículos a partir de dichas técnicas electroquímicas (EIS, EN, “thermal ageing”), tomando especial atención en los espesores que se trabajaron (desde 500 μm hasta 3000 μm)^{9,12,14,16,20,40}. Sin embargo, para los artículos que utilizan técnicas tanto de envejecimiento en seco y de inmersión,

se encontraron espesores menores a los $500 \mu\text{m}^{1,10,14}$, por lo cual se tomó la decisión de utilizarlos para realizar la comparación entre espesores, y así tener una mejor idea de estos envejecimientos térmicos para poder analizar mejor qué técnica es la más conveniente para la evaluación de recubrimientos.

Como último punto, para la realización de los cálculos tanto de capacitancia de recubrimiento (C_c), como de la resistencia del poro (R_{po}), así como el análisis de los diagramas de Nyquist y Bode, se buscaron artículos referentes a dichos puntos para su análisis e interpretación, tanto de los valores a obtener, como del comportamiento de los gráficos obtenidos por los autores^{9,10,12,14,16,36,40}.

4. Fundamentos teóricos

4.1 Técnicas electroquímicas.

4.1.1 Ruido electroquímico (EN).

Ruido Electroquímico (EN, por sus siglas en inglés) es un término genérico que se utiliza para describir las fluctuaciones de potencial y corriente que se producen en un electrodo en un medio corrosivo¹⁸. El EN es producido por los procesos que causan la corrosión (u otras reacciones electroquímicas). En esta técnica no destructiva (no se aplica polarización), se puede obtener información cualitativa sobre la etapa de iniciación y propagación de la corrosión localizada, así como monitorear, la corrosión bajo recubrimientos de alto espesor, es decir, altamente resistivos.

El principio de esta técnica cuando es aplicada al metal desnudo, es lograr una medida de la velocidad de las reacciones electroquímicas de equilibrio a través de la reacción anódica, como, por ejemplo, hierro en disolución: ($2\text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{++} + 4\text{e}$), así como también la reacción catódica asociada, como, por ejemplo, la reducción de oxígeno: ($2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$). Esto se logra por una medición simultánea de las fluctuaciones de corriente y potencial, causado por las

reacciones electroquímicas espontáneas, seguidas de análisis matemático posterior de datos y potenciales.

Cuando se trata de un metal revestido, las reacciones electroquímicas anteriores pueden controlar la velocidad de corrosión en un recubrimiento orgánico defectuoso (lo cual sucede comúnmente en difusión de iones (por ejemplo, sodio y cloruro)).

La película del polímero controla la velocidad de reacción de corrosión, por tanto, los datos obtenidos de la resistencia de EN, se convierten en una medida de la velocidad de la difusión de iones a través de la estructura polimérica⁷.

Mientras más rápido sea el transporte, menor será la protección ofrecida al metal y viceversa. ENM (Electrochemical Noise Measurements), se puede implementar para adquirir información sobre la integridad y degradación del recubrimiento en sistemas revestidos. El proceso de degradación del recubrimiento, puede analizarse por contribuciones de reacciones de transferencia de carga a altas frecuencias, así como reacciones de transporte de masa a bajas frecuencias⁸.

Cabe señalar, que las mediciones del ruido electroquímico (ENM), adquieren información mecánica sobre la pérdida de metal en sistemas no revestidos como la uniformidad /localización de la corrosión que no puede ser adquirida por otras técnicas electroquímicas como EIS.

Estudios han combinado el ENM con sistemas de múltiples electrodos, así como electrodos incrustados, con la intención de obtener información mecánica acerca del proceso de corrosión, sobre un recubrimiento orgánico. Además, una variedad de métodos analíticos como lo son las funciones estadísticas. El análisis fractal, red neuronal artificial, análisis de ruido de disparo, han sido implementados principalmente en orden para adquirir información mecanística acerca del proceso de corrosión de la película, así como también el estado activo/ pasivo del sustrato, la formación del producto corrosivo, y el tipo de

corrosión que toma lugar en el recubrimiento orgánico/ interfaz del metal⁸. *Ruido electroquímico en corriente (ECN)* (ECN, por sus siglas en inglés) es una técnica in situ utilizada para estudiar estos procesos de corrosión localizados en muestras de metal con o sin recubrimiento. Durante las mediciones con el módulo ECN, ninguna perturbación externa (potencial o corriente) actúa sobre el electrodo. Las señales de potencial y corriente se miden como una función del tiempo¹⁸.

Para efectuar el registro de ruido electroquímico, no existe un equipo de medida universal, pero sí una configuración general. Esta configuración consta de un dispositivo de medida de corriente basado en el principio de “cero resistencia” (ZRA: Zero Resistance Ammeter), así como un dispositivo con una alta resistencia de entrada, para efectuar las medidas de potencial (V)²⁶.

Resistencia al ruido (R_n) se define como la relación de las desviaciones estándar del potencial ruido y el ruido actual entre dos electrodos de trabajo idénticos que están vinculados por un amperímetro de resistencia cero (ZRA). La resistencia al ruido se ha utilizado considerablemente en la investigación de los fenómenos de corrosión y a menudo se encuentra equivalente a la resistencia de polarización³.

4.1.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) implica la aplicación de una perturbación electroquímica sinusoidal (potencial o corriente) a la muestra que cubre un amplio rango de frecuencias; esta excitación multifrecuencia, permite la medición de varias reacciones electroquímicas que tienen lugar a diferentes velocidades, así como la medición de la capacitancia del electrodo²⁴. Esta es una técnica que permite obtener la impedancia eléctrica de una sustancia en función de la frecuencia eléctrica aplicada, además, realiza el estudio del comportamiento de la degradación de los recubrimientos en el tiempo y además es posible relacionarlo con la

variación de la temperatura, de manera no destructiva, dado que emplea pequeñas polarizaciones y es una técnica de bajo campo.

Para comprender mejor este método es necesario definir la espectroscopia de impedancia (IS), la cual es un término general que realiza la medición de señales pequeñas de la respuesta eléctrica lineal de un material de interés (incluidos los efectos de los electrodos) y el análisis posterior de la respuesta para obtener información útil sobre las propiedades fisicoquímicas del sistema¹³.

Durante las últimas décadas, la espectroscopia de impedancia electroquímica, se ha utilizado ampliamente para estudiar la degradación de los metales revestidos expuestos a varios entornos. Se ha demostrado que, EIS proporciona información valiosa sobre la tasa de delaminación en el recubrimiento orgánico / metal interfaz. Sin embargo, los datos de EIS son generalmente difíciles de interpretar, debido a la complejidad del sistema estudiado y a que los resultados representan una respuesta media para toda la superficie, aunque la degradación generalmente ocurre localmente. Estos generalmente se interpretan en términos de un circuito equivalente eléctrico. Este, describe la degradación de un recubrimiento orgánico en una superficie de metal, en donde R_u , es la resistencia al electrolito no compensada, R_{po} , es la resistencia de los poros del recubrimiento y C_c , la capacitancia del recubrimiento.

Sin embargo, a pesar de que existe una extensa literatura disponible sobre este tema, la interpretación de los espectros EIS para muestras de metal recubierto es todavía un tema de discusión. En particular, la relación entre la información obtenida por EIS y el inicio de la delaminación debajo del recubrimiento orgánico sigue sin estar claro. Además, el EIS tradicional no proporciona información sobre la ubicación del sitio de la falla, ni sobre el tipo de defecto responsable de la falla³⁹.

El instrumento electroquímico que se emplea para EIS es un potencióstato (como por ejemplo el PGSTAT128N¹⁸), así como un hardware especial para aplicar y medir las señales sinusoidales de CA (corriente alterna). Debido a este hardware especial, los instrumentos EIS suelen ser más costosos que los sistemas que no son EIS.

Medir un espectro EIS lleva tiempo (a menudo hasta muchas horas). El sistema que se mide debe estar en un estado estable durante todo el tiempo necesario para medir el espectro EIS. Una causa común de problemas en las mediciones y análisis de EIS es la desviación en el sistema que se mide. En la práctica, puede resultar difícil lograr un estado estacionario. La celda puede cambiar mediante la adsorción de las impurezas de la solución, el crecimiento de una capa de óxido, la acumulación de productos de reacción en la solución, la degradación del revestimiento o los cambios de temperatura, por mencionar solo algunos factores.

Los datos de impedancia electroquímica se utilizan para predecir la protección contra la corrosión, porosidad de la película, absorción de la solución en los recubrimientos y propiedades de delaminación de la película. Se evalúan las densidades de reticulación, temperaturas de curado, así como los contenidos de disolventes para diversos tipos de recubrimientos. En general, los datos de impedancia electroquímica se correlacionaron bien con los resultados de las pruebas de exposición convencionales como: niebla salina, sarna cíclica, como también ensayos de corrosión y delaminación.

El desarrollo de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) como una nueva herramienta para la investigación de la corrosión, ha brindado mayores oportunidades para investigar métodos de protección contra la corrosión, especialmente para los casos de protección contra la corrosión por polímero recubrimientos y películas anódicas. Es muy difícil, sino imposible obtener información mecanicista con las técnicas tradicionales de corriente continua¹⁵. Para realizar la representación gráfica de los datos para dicha técnica, se

realizan dos tipos de diagramas: Nyquist y Bode, con los cuales se podrá realizar el cálculo de varios parámetros. Cuando se trabaja con recubrimientos anticorrosivos, los de mayor importancia son la capacitancia del recubrimiento (C_c) y la resistencia del poro (R_p).

El objetivo de estos diagramas, es predecir no solo el modelo (como por ejemplo un circuito eléctrico equivalente, que representa la interfaz metal /solución), sino también los valores de los componentes individuales (como, por ejemplo: capacitancia del recubrimiento, así como también la capacitancia de doble capa) del modelo, en un tiempo de exposición o inmersión determinado³⁶.

4.1.2.1. Diagrama de Nyquist

Se define como la representación de la respuesta vectorial de un sistema de retroalimentación (especialmente un amplificador) como un diagrama gráfico complejo que muestra la relación entre retroalimentación y ganancia.

4.1.2.2. Diagrama de Bode

Representación gráfica de las respuestas de frecuencia y se utilizan para resolver problemas de diseño. Para la resolución de problemas, a partir de este tipo de diagrama, se utiliza la propiedad de atenuación del compensador de retraso, en la cual, la compensación de atraso, produce un mejoramiento notable en la precisión en estado estable a costa de aumentar el tiempo de respuesta transitoria, así como suprimir los efectos de las señales de ruido a altas frecuencias. Este tipo de gráficos, está en términos de la función de transferencia de bucle abierto. Son aplicables principalmente para sistemas de entrada única y salida única (SISO) y hasta la fecha, todavía son muy utilizados por los ingenieros de sistemas de control.

4.1.2.3. Método de punto de ruptura (*Breaking point*).

Es la frecuencia de ruptura (en un diagrama de Bode), donde se tiene un cambio escalonado en el gradiente del gráfico de magnitud (ganancia). También, se

denominan "puntos de ruptura", "puntos de corte" o "puntos de esquina". Se tiene como referencia para empezar el análisis de dichos gráficos, los valores de impedancia ("Z", con unidades Ω), y la frecuencia ("f", con unidades Hz). Estos son los que experimentan el mayor cambio de dirección.

El punto de ruptura se puede identificar con mayor facilidad localizando el valor máximo de frecuencia, así como también el de la impedancia, para posteriormente, obtener el valor de la capacitancia del recubrimiento (C_c).

4.1.2.4. Capacitancia del recubrimiento (C_c)

Es uno de los parámetros más estudiados que se obtienen a partir de EIS para caracterizar las propiedades protectoras de los recubrimientos orgánicos. Es uno de los dos elementos que dominan inicialmente la impedancia. Las mediciones de capacitancia, se pueden utilizar para estimar las tasas relativas de absorción de electrolitos por recubrimientos y las tasas de delaminación del recubrimiento del sustrato metálico.

4.1.2.5. Resistencia del Poro (R_{po})

Es la resistencia de las rutas conductoras de iones que se desarrollan en el recubrimiento. Estos caminos pueden ser poros físicos llenos de electrolito. Al igual que la capacitancia del recubrimiento, la resistencia del poro es otro de los parámetros que dominan inicialmente la impedancia.

Revestimientos con resistencia inicial por encima de $10^8 \Omega\text{cm}^2$, normalmente proporcionan excelente protección contra la corrosión, mientras que las resistencias con valores aproximados a $10^6 \Omega\text{cm}^2$, los cuales, proporciona poca protección contra la corrosión. La resistencia del sistema de revestimiento generalmente se degrada con el tiempo. Esta degradación está asociada con la penetración de iones, agua en el revestimiento, y la subsecuente reacción electroquímica (corrosión) en la interfaz revestimiento / metal.

4.2. Otras técnicas de caracterización

4.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Es la medición de la diferencia en el flujo de calor a la muestra (así como también de una muestra de referencia), estas se someten a un programa de temperatura controlada. Esta técnica verifica el efecto del envejecimiento en seco del revestimiento, así como el daño químico que puede presentar, pues la temperatura modifica la estructura de los polímeros¹.

El calorímetro diferencial de barrido consta de un horno o cámara de temperatura controlada en el que hay dos celdas: una para la muestra y otra para la referencia (la cual debe ser inerte y no tener transiciones en el rango de temperatura de interés). En el horno de temperatura controlada, la celda de muestra y la celda de referencia se calientan (o enfrían) a una velocidad de calentamiento (o enfriamiento). El principio básico de DSC es que, cuando la muestra se somete a una transformación física como cristalización, fusión o transición de fase, será necesario que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambos a la misma temperatura. La técnica del DSC está diseñada de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente en función del tiempo.

Si hay una reacción química exotérmica o endotérmica en la muestra durante un proceso de calentamiento, DSC podrá detectar el cambio de calor involucrado en la reacción, como por ejemplo para una resina epóxica, la cual se cura al calentar para dar como resultado un calor endotérmico³⁸.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), también se utiliza para identificar la falla del recubrimiento, así como las condiciones que promovieron la falla, investigaron mediante la recopilación de la información básica sobre el revestimiento fallado.

Un uso principal de DSC en el análisis de polímeros es la detección y cuantificación del proceso de fusión cristalina. Dado que el estado cristalino de

un polímero está influenciado por propiedades inherentes, tales como, la distribución del peso molecular y la estéreo regularidad (la cual se define como la distribución espacial de los grupos químicos en la cadena), así como por el procesamiento y el posterior tratamiento ambiental, esta última propiedad, es de considerable importancia. A menudo, cuando se produce por primera vez un nuevo polímero, DSC es la técnica de elección para identificar la presencia de un componente cristalino. El punto de fusión se toma típicamente como el pico de fusión endotérmica.

La degradación implica un evento más catastrófico, así como modificaciones irreversibles que pueden reducir el rendimiento de un material. En materiales semi cristalinos, la degradación puede detectarse mediante DSC como una reducción tanto de las temperaturas de fusión y recristalización como de la energía de estas reacciones.

Un ejemplo puede ser la degradación oxidativa, este es un proceso exotérmico fácilmente documentado por DSC, en donde se calienta un polímero en presencia de una atmósfera oxidante. Se puede comparar la estabilidad oxidativa de los materiales en función de la temperatura a la que tiene lugar el inicio de la oxidación. La resolución de la exotermia de oxidación se puede mejorar proporcionando un entorno presurizado para la muestra. La presión DSC tiene la ventaja de suprimir la volatilización de aditivos y subproductos de degradación, un evento que compite térmicamente con la exotermia de oxidación. Además, una atmósfera más concentrada permitirá el uso de temperaturas de prueba más bajas y tiempos de prueba más cortos²⁸.

4.2.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Técnica que se utiliza para obtener el espectro infrarrojo de absorción, emisión y fotoconductividad de sólidos, líquidos y gases. Por medio de este método, se comparan las variaciones en las estructuras químicas en los recubrimientos al realizar el envejecimiento en seco a diferentes temperaturas¹.

FTIR proporciona información sobre la estructura molecular del movimiento individual de inclusiones (pequeños “huecos” de gas o líquido en la estructura). Sus características incluyen: vibraciones fundamentales basadas en cristales y moléculas, análisis de microrregiones de punto fijo de inclusiones sólidas, gaseosas y líquidas; análisis cuantitativo de las propiedades químicas de las sustancias en las inclusiones, e identificación de compuestos orgánicos, minerales secundarios y componentes sólidos en las inclusiones.

La forma clásica de utilizar la espectroscopia infrarroja, consiste en escanear la frecuencia de la luz incidente para que el detector pueda registrar los cambios producidos en la intensidad de la luz a aquellas frecuencias en las que la muestra absorbe energía. Una gran desventaja de este método es que, el detector registra información útil solo mientras el barrido está pasando entre las líneas de absorción, mientras que la mayor parte del tiempo se invierte en el barrido entre líneas y el detector no registra nada. Otra limitación de la espectroscopia infrarroja, es su uso para analizar mezclas complejas, estas muestras dan lugar a espectros complejos, cuya interpretación es difícil porque es difícil saber qué bandas se encuentran en una muestra. La espectroscopia infrarroja funciona mejor con sustancias puras, ya que todas las bandas pueden asignarse a una estructura química específica. Antes de obtener un espectro infrarrojo, es mejor separar los componentes de mezclas complejas usando métodos como recristalización, destilación y cromatografía.

El rendimiento máximo de cualquier espectrómetro de infrarrojos se determina midiendo su relación señal / ruido (SNR). La SNR se calcula midiendo la altura máxima de una característica en un espectro infrarrojo (como un pico de absorbancia de muestra) relacionándola con el nivel de ruido en algún punto de referencia cercano en el espectro. El ruido generalmente se observa como fluctuaciones aleatorias en el espectro por encima y por debajo de la línea de base.

Para comprender las ventajas de FTIR y cómo se ha convertido en la forma predominante de obtener espectros infrarrojos, el rendimiento de los FTIR debe compararse con el tipo de instrumentos infrarrojos que lo precedieron, a estos, se les conoce como instrumentos dispersivos. En ellos, la luz de una fuente infrarroja pasa a través de la muestra, después a través de una rendija hacia un monocromador (el cual contiene elementos ópticos que enfocan la luz en una rejilla o prisma para dispersar la luz en un espectro de los números de onda que lo componen). Se utiliza otra rendija para seleccionar qué "rebanada" estrecha de números de onda se permite golpear el detector. El uso de dicha rendija permite que solo una pequeña cantidad de la energía luminosa total disponible llegue al detector en un momento dado.

Una de las ventajas, es que toda la radiación infrarroja atraviesa la muestra y golpea el detector de una vez en un espectrómetro FTIR, no hay rendijas para restringir el rango del número de onda y reducir la intensidad de la radiación infrarroja que incide en el detector. Por lo tanto, el detector ve la máxima cantidad de luz en todos los puntos durante un escaneo. La segunda ventaja, es que FTIR todos los números de onda de la luz se detectan a la vez, mientras que en los espectrómetros dispersivos solo se mide un pequeño rango de números de onda a la vez³³.

Actualmente, la instrumentación consiste en una mesa óptica de infrarrojos, una computadora y una impresora. La parte principal, la mesa óptica de infrarrojos, consta de una fuente de luz, diafragma, interferómetro, cámara de muestras, detector, infrarrojos espejos, láser de helio-neón, circuito de control y la fuente de alimentación. FTIR se obtiene a partir de la transformada de Fourier de los datos adquiridos por el interferómetro de Michelson durante la exploración del espejo móvil³⁷.

Sin embargo, la interpretación de datos no es sencilla. Por naturaleza, el espectro total generado, es una función en serie de la respuesta de energía

absorbida (de ahí la parte del nombre de la Transformada de Fourier). Las bandas absorbidas presentadas en el espectro son solo algo discretas y degenerativas. El "pico" particular de energía en un cierto número de onda puede moverse en función de otros factores químicos y de la matriz (así como por la forma en que se introduce la energía incidente). El espectro debe interpretarse como un sistema completo y, por lo tanto, probablemente exija a los analistas más experimentados en todas las técnicas espectrográficas para caracterizar correctamente la funcionalidad presentada³⁷.

4.2.3. Temperatura de transición vítrea (T_g)

Temperatura por debajo de la cual las propiedades físicas de los plásticos cambian de manera similar a las de un estado vítreo o cristalino, y por encima de la cual se comportan como materiales gomosos. Mientras más alta sea la temperatura de transición del estado vítreo, más duro será el polímero y se necesitará más esfuerzo para que se forme la película, para lo cual esta temperatura indicará si acaso se produjo algún daño químico en los recubrimientos. Tradicionalmente, la temperatura de transición vítrea se ha utilizado para calcular el umbral de uso del material. El principal inconveniente del uso de T_g , como medida de las temperaturas de uso superiores, es que da como resultado temperaturas de uso que son significativamente más altas que las temperaturas de uso desarrolladas mediante pruebas mecánicas.

Se utilizan varias técnicas de análisis térmico para medir la temperatura de transición vítrea (T_g) y existe una discusión considerable en la literatura sobre el mejor método para identificar T_g . Su medición depende, en parte, de la velocidad de calentamiento empleada en el experimento. Otros factores que afectan la transición vítrea son el peso molecular, la distribución del peso molecular, el grado de cristalinidad y la orientación de las fibras y estereo regularidad.

Los análisis térmicos más utilizados incluyen técnicas estáticas como: la calorimetría de barrido diferencial (DSC) y el análisis no- mecánico (TMA) y técnicas dinámicas como la espectroscopia mecánica dinámica (DMS). Cada uno de estos métodos tiene varias variables que afectarán los resultados y todas las técnicas de prueba tienen cierta libertad para determinar procedimientos de prueba específicos. Como ejemplo, se tiene que DSC mide la diferencia con el contenido específico de un material a medida que avanza a través de la transición de vidrio a caucho. Este método es popular debido a que se requiere una muestra muy pequeña (<20 mg)²⁹.

4.3. Recubrimientos.

Los polímeros vítreos no están en equilibrio termodinámico por debajo de T_g y el envejecimiento produce una relajación lenta (disminución de tensiones) en el vidrio polimérico. Cuando el material se calienta a velocidades normales, estas regiones contribuirán a una relajación entálpica que aparece como una pequeña endotermia al final del evento de transición vítrea. Cuanto más fuerte es esta relajación, mayor es el grado de reordenamiento estructural debido al envejecimiento. Dependerá tanto del tiempo, como de la temperatura y ocurrirá independientemente de otras influencias ambientales que puedan causar degradación. Los estudios controlados en condiciones de envejecimiento conocidas se pueden utilizar para establecer curvas de calibración para así poder examinar muestras con antecedentes desconocidos.

Los recubrimientos de tipo orgánico son polímeros y resinas que se producen de manera tanto sintética como natural, que, al aplicarse, se endurecen sobre la película de las superficies del sustrato del material. Son una de las formas más extendidas y útiles de control de la corrosión de aceros y otros metales. Tienen como objetivo el proteger al material ante un ambiente corrosivo, además de tener un efecto decorativo.

Algunos ejemplos de las aplicaciones que tienen los recubrimientos orgánicos son: tuberías, así como tanques de almacenamiento (enfocado en el sector industrial). Su forma de aplicación es tanto de manera líquida como en polvo, además, normalmente se le agregan pigmento o inhibidores para mejorar sus propiedades protectoras. Este tipo de recubrimientos son de bajo costo.

Se debe de tomar en cuenta diversos factores para determinar la protección anticorrosiva, ya sean: propiedades dieléctricas del revestimiento, adhesión del sistema metal/recubrimiento, formulación de la pintura, envejecimiento del recubrimiento, pretratamiento del metal, penetración del electrolito mediante la película.

Sin embargo, se tiene que, con el tiempo, el agua, los iones y algunas especies reducibles (típicamente oxígeno) del medio ambiente eventualmente penetran en el recubrimiento o sistema de recubrimiento e inician reacciones electroquímicas (es decir, oxidación y reducción) en la interfaz de metal. La falla por corrosión de un metal con recubrimiento orgánico se inicia en algún sitio local, la cual puede ser resultado de alguna de las siguientes causas: una vía iónica local en el revestimiento orgánico o heterogeneidades en el revestimiento alineadas con heterogeneidades del sustrato.

Cuando se les realiza un tratamiento de envejecimiento físico a materiales poliméricos, el volumen, la entropía y la entalpía, disminuyen durante el envejecimiento físico. En el caso del volumen, es generalmente pequeña (menor del 1%), se piensa que no influye en la estabilidad dimensional.

El efecto de esta pequeña reducción de volumen sobre las características eléctricas, térmicas y, especialmente, mecánicas puede ser importante. Debido al retardo del movimiento molecular, propiedades como la constante dieléctrica, permeabilidad, tenacidad, ductilidad, resistencia al impacto, energía de fractura y disminución de alargamiento final, densidad, tensión de fluencia, módulo elástico, y fragilización en el impacto.

Si bien todos los recubrimientos orgánicos que tienen una T_g superior a la temperatura ambiente, están sujetos a envejecimiento físico, este fenómeno es especialmente importante en el caso de los recubrimientos termo endurecibles formados a altas temperaturas y que contienen un gran nivel de volumen libre²⁶.

Algunos defectos que se llegan a presentar en los recubrimientos, pueden ser el resultado de factores externos o artificiales (es decir, defectos extrínsecos), algunos ejemplos de este tipo de defecto incluyen araños, picaduras, regiones adelgazadas, burbujas producidas por convección. También hay defectos que podrían surgir como resultado de la química de la resina en sí (es decir, defectos intrínsecos)³⁴.

4.3.1 Resina epóxica

Los recubrimientos poliméricos son el “motor” en la industria del petróleo y el gas, se utilizan ya sea para proteger la superficie externa de muchas infraestructuras, así como también de tipo estético y anticorrosivo para infraestructuras enterradas o sumergidas. El término "epóxico" se refiere a un grupo químico que es un anillo de tres miembros que contiene dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno. Las resinas epóxicas más populares que se utilizan en la formulación de morteros, así como en revestimientos monolíticos resistentes a la corrosión son resinas líquidas de baja viscosidad basadas en Bisfenol-A o Bisfenol-F, entre otros. Estos componentes básicos se hacen reaccionar con epiclorhidrina para formar resinas de viscosidad y pesos moleculares variables. Su orientación molecular se basa en los sistemas endurecedores empleados para efectuar el curado o solidificación de la resina. Los sistemas de endurecimiento dictarán las siguientes propiedades del sistema curado: resistencia química y térmica, propiedades físicas, tolerancia a la humedad, trabajabilidad, así como seguridad durante el uso³⁰.

Como se planteó anteriormente, el envejecimiento físico tiene un impacto significativo sobre las propiedades mecánicas del polímero. Esto es claramente

una preocupación para las industrias que usan resinas epóxicas, ya que el envejecimiento físico puede comprometer la durabilidad, confiabilidad y seguridad. Se ha estudiado la absorción de agua en sistemas epóxicos puros y sus respectivos compuestos, en los cuales, se demostró que la tasa de difusión y la absorción de agua en la saturación disminuyó en presencia de envejecimiento físico⁴.

4.3.2 Polietileno (PE)

En su forma más simple, una molécula de polietileno consta de una columna vertebral larga de un número par de átomos de carbono unidos covalentemente con un par de átomos de hidrógeno unidos a cada carbono: los extremos de la cadena están terminados por grupos metilo (C_2H_4). El polietileno es un termoplástico ligero y duradero con estructura cristalina variable, es uno de los plásticos más producidos en el mundo (cada año se producen decenas de millones de toneladas en todo el mundo). Se utiliza en aplicaciones que van desde películas, tubos, piezas de plástico, laminados, etc. en varios mercados (embalaje, automotriz, eléctrico, etc.).

Este revestimiento es uno de los más populares para la protección contra la corrosión de las tuberías de hierro en los sistemas de distribución de la industria de obras hidráulicas. Los recubrimientos son buenos materiales de barrera que pueden separar las partes de la tubería del electrolito y también proporcionan aislamiento eléctrico entre los componentes de la tubería.

Es posible que la película de polietileno no brinde suficiente protección en suelos continuamente saturados, pero puede usarse junto con sistemas de protección catódica. El polietileno también se puede utilizar para proteger contra corrientes directas. Además, este recubrimiento reduce la fricción entre el suelo y la tubería, esta característica debe tenerse en cuenta en el diseño de un sistema de tubería restringido.

4.3.3 Epóxico unido por fusión (FBE)

Es un polímero termoplástico por naturaleza, el cual tiene como componentes el Bisfenol-A (con función epóxica) con un porcentaje entre 60 y 70%, así como también la Diciandiamida (que tiene como función ser un agente de curado) con un porcentaje de 1-3 %. Requiere calor para curar y adherirse al sustrato metálico para producir un suave revestimiento de la superficie de acero. Las materias primas, incluyendo a los agentes de curado, se mezclan a bajas temperaturas y se muelen hasta obtener polvos y se pulverizan sobre un sustrato calentado. Este tipo de recubrimiento epóxico curado en presencia de calor, produce un suave revestimiento de la superficie de acero, además, es compatible con protección catódica, ya que está sujeto a daños a pequeña escala³².

Este tipo de revestimiento, es el más utilizado en tuberías. Los recubrimientos FBE están disponibles para una amplia gama de temperaturas, tienen buena adherencia al acero y requieren capas relativamente delgadas. Tienen buena resistencia química, resistencia razonable al daño mecánico y son fáciles de reparar. Se puede aplicar en el campo para uniones de campo / soldaduras. El FBE también se puede utilizar para el revestimiento interno de tuberías y recipientes. Hay versiones especiales de FBE para altas temperaturas que se pueden utilizar a temperaturas de 150° C, o incluso más. Sin embargo, los FBE de alta temperatura son menos flexibles que los FBE estándar y también más costosos¹¹.

4.3.4 Alquitrán de Hulla (Coal Tar)

Los esmaltes de alquitrán de hulla son de naturaleza termoplástica, consisten en imprimaciones líquidas (adhesivos), recubrimientos internos, externos y capas de acabado (papel kraft, blanqueado y / o pintura látex de emulsión de agua). Estos se preparan disolviendo brea de alquitrán de hulla procesada y relleno mineral inerte en un disolvente (típicamente aceite de hidrocarburo). Se fabrica en tres categorías

básicas: no plastificado o esmalte regular, semi-plastificado y totalmente plastificado. Los imprimantes líquidos (adhesivos) producen una unión entre el metal y el esmalte de alquitrán de hulla. Se aplican mediante brocha o pulverización. Los adhesivos se preparan disolviendo brea de alquitrán de hulla, aceites de alquitrán de hulla, caucho clorado y plastificante sintético en un disolvente adecuado³².

La estabilidad del color puede verse afectada por condiciones ambientales como alta humedad, bajas temperaturas o exposición química. Los colores pueden variar de un lote a otro, por lo tanto, se tiene que utilizar un solo producto del mismo lote para un trabajo completo. Este revestimiento, no está diseñado para su uso como de tipo decorativo o donde la estabilidad del color o el aspecto visual sean de importancia significativa. Su único propósito es ser utilizado como revestimiento protector. Si una capa superior de otro epoxi no es negra, serán necesarias varias capas para evitar el traspaso (decoloración).

Existen cinco tipos principales de revestimientos de alquitrán de hulla:

1. Soluciones finas de brea de alquitrán de hulla sin ningún relleno
2. Soluciones de brea de alquitrán de hulla pesadas con cargas inertes añadidas
3. Revestimientos de brea de alquitrán de hulla muy pesados que contienen cargas inertes, y que poseen una estructura de gel tixotrópica pero solo una viscosidad inherente media.
4. Emulsiones de alquitrán de hulla pesadas que contienen cargas inertes y de baja viscosidad inherente
5. Recubrimientos de alquitrán de hulla aplicados en caliente³⁵.

4.3.5 Recubrimientos de alto espesor (“High building”)

Son de tipo orgánico, con un espesor mayor a los 500 μm , utilizados en su mayoría para la industria petrolera, sobre todo en el uso de tuberías, este tipo de revestimiento se caracteriza por tener una protección a largo plazo y ser rentable. Estos recubrimientos se pueden aplicar mediante spray sin aire, spray convencional, brocha o rodillo; tienen excelente resistencia a la corrosión, erosión, abrasión, ataque químico y otras condiciones destructivas, además de proporcionar una excelente resistencia a ácidos diluidos, álcalis, petróleo crudo, diesel, gasolina, combustible para aviones, agua salada y agua. El estudio para estos revestimientos de alto espesor se realiza a partir de la norma NRF-004-PEMEX-2000²¹, así como también la NRF-026-PEMEX-2001²². Estas normas tienen como objetivo asegurar el cumplimiento de los requisitos necesarios para llevar a cabo la selección, adquisición, y prestación de servicios relacionados con la aplicación de los recubrimientos anticorrosivos para la protección exterior de ductos enterrados y/o sumergidos.

Es de suma importancia su respectivo análisis, debido a que cada una de ellas explican las condiciones en las cuales se deben de trabajar para la aplicación de los recubrimientos, los tipos de limpieza que se tienen, condiciones generales de exposición, las restricciones que se tienen para la aplicación de recubrimientos, los aspectos de seguridad, salud y protección ambiental, así como también en el control de calidad.

4.3.6 Recubrimientos tipo ánodos de sacrificio

Algunos recubrimientos anticorrosión muy eficaces permiten las condiciones necesarias para que se produzca la corrosión, por ejemplo, puede haber agua, oxígeno y iones; el revestimiento no ofrece mucha resistencia eléctrica; o los pigmentos solubles no han pasivado la superficie del metal. Estos recubrimientos no protegen suprimiendo el proceso de corrosión; más bien, proporcionan otro metal que se corroerá en lugar del sustrato. A este mecanismo se conoce como

protección catódica. En los revestimientos protectores, el ejemplo más importante de protección catódica son las pinturas ricas en zinc, cuyo pigmento de zinc actúa como ánodo de sacrificio, corroyendo preferentemente el sustrato de acero⁵.

La protección catódica es un factor importante en el control de la corrosión de los metales. Cuando se aplica una corriente eléctrica externa, la tasa de corrosión se puede reducir prácticamente a cero. En estas condiciones, el metal puede permanecer indefinidamente en un ambiente corrosivo sin deteriorarse. En la práctica, la protección catódica se puede utilizar con metales como acero, cobre, latón, plomo y aluminio contra la corrosión en todos los suelos y casi todos los medios acuosos, sin embargo, no se puede usar por encima de la línea de flotación de un barco (porque la corriente eléctrica impresa no puede llegar a áreas fuera del electrolito). Entre las aplicaciones más importantes que se tienen son: tuberías enterradas debajo del agua, tanques de almacenamiento, así como plataformas petrolíferas³⁰.

4.3.7 Desprendimiento catódico (CD)

El desprendimiento catódico es la pérdida de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato metálico causada por el sistema de protección catódica, este, es igual al término conocido como deslaminación o delaminación. Esto ocurre más en recubrimientos de bajo espesor, ya que el oxígeno puede penetrar, reducirse, mientras que, en altos espesores la deslaminación es menor. Esta se presenta más en recubrimientos plásticos, con excepción a los recubrimientos epóxicos, debido a que son más duros. Hay una variedad de causas de desprendimiento catódico de un sistema de revestimiento, incluido el entorno al que está expuesto el material, y el nivel de corriente impresa en el sistema. Un ejemplo claro de la aplicación de este concepto es el caso de las tuberías, las cuales son evaluadas a partir de pruebas. Las tuberías enterradas casi siempre están revestidas; sin embargo, una vez instaladas es difícil determinar visualmente si el recubrimiento se está desempeñando adecuadamente en un entorno tan severo, por lo que a

menudo se emplea un "sistema de respaldo" (protección catódica) para proteger la tubería. Es importante que, al realizar la aplicación de un recubrimiento en una tubería o estructura protegida catódicamente, se debe de probar primero su resistencia al desprendimiento catódico, ya que, de lo contrario, dará como resultado en una falla catastrófica en el recubrimiento.

En los sistemas de CP ("cathodic protection", por sus siglas en inglés), la corriente que atraviesa el metal, puede ser debido a los iones hidroxilo libres, esto provoca la desunión del revestimiento. Esta corriente pasa solo a través de fallas de revestimiento de metal, y la cantidad de flujo de corriente depende del tamaño de la falla de revestimiento. Si el tamaño de la falla aumenta, la corriente empuja el recubrimiento hacia afuera del metal, lo que resulta en una caída de voltaje en la interfaz, que dará como consecuencia el desprendimiento catódico. Si no hay falla en el recubrimiento, entonces no ocurre el desprendimiento catódico.

Otros factores que pueden afectar el desprendimiento catódico de un recubrimiento son: el potencial de polarización, temperatura, movilidad y concentración de cationes, concentración de oxígeno disuelto, tipo de aglutinante de recubrimiento, tipo y concentración de pigmentos e inhibidores de corrosión, formulación del producto, preparación de la superficie, porcentaje de curado y espesor de la película de recubrimiento¹⁹.

4.3.8 Fatiga térmica

Se define como el agrietamiento de un material principalmente por calentamiento y enfriamiento repetidos que inducen tensiones térmicas internas cíclicas. Las tensiones causadas por cargas mecánicas externas también pueden contribuir a la fatiga térmica. Cada ciclo de fatiga térmica es una combinación compleja de tensiones cambiantes, deformaciones, temperaturas y propiedades del material.

Las condiciones de tensión, temperatura y tiempo pueden ser suficientes para causar deformación plástica instantánea y deformación por fluencia dependientes del tiempo durante cada ciclo. La fatiga térmica se considera principalmente un fenómeno de ruptura por fluencia en lugar de una modificación de la fatiga convencional a temperatura ambiente. La ruptura por fluencia es un posible mecanismo de falla en cualquier ciclo, en lugar de limitarse a ciclos que contienen tensión media de tracción³¹. La mejor manera de prevenir fallas debido a la fatiga térmica es minimizar las tensiones térmicas y los ciclos en el diseño y funcionamiento del equipo. Reducir los factores que aumentan el estrés, controlar las fluctuaciones de temperatura (especialmente durante el apagado y el arranque) y reducir los gradientes térmicos puede ayudar a prevenir la fatiga térmica, así como tomar medidas proactivas para evitar que el líquido frío toque las paredes calientes del límite, como, por ejemplo: la instalación de revestimientos o mangas. Este evento ocurre cuando los productos viajan aguas abajo de una unidad de procesamiento a la siguiente, donde las unidades sucesivas pueden operar a varias temperaturas.

Desafortunadamente, la fatiga térmica no siempre se puede prevenir. Como resultado, hay varias formas de inspeccionar y mitigar la fatiga térmica, que incluyen: Inspección visual, pruebas de líquidos penetrantes (PT) y pruebas de partículas magnéticas (MPT) para la inspección de las superficies de los equipos. La prueba ultrasónica de ondas superficiales (SWUT) y otros ultrasonidos se pueden utilizar como métodos no intrusivos de prueba para grietas internas.

5. Sinopsis de artículos revisados

En el primer artículo¹⁰ se plantea el análisis de EIS para un recubrimiento de polibutadieno con un espesor de $8 \pm 2 \mu\text{m}$, durante períodos de hasta 50 días aproximadamente. En el siguiente trabajo¹⁴, se realizan de igual manera, pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, igual para un

recubrimiento de polibutadieno, utilizando tres diferentes espesores: 10, 100, 1000 μm , en un período aproximado de 93 días. Para el caso del revestimiento de poliuretano¹², con un espesor de 500 μm , se realizó el estudio, nuevamente a partir de la técnica EIS, pero, a una temperatura aproximada de 65°C, y en un tiempo de 24 horas.

Con respecto a los recubrimientos alquitrán de hulla, polietileno, y epóxico adherido por fusión¹⁶, estos tienen espesores de 3000 μm , 3000 μm , y 500 μm respectivamente, posteriormente fueron analizados, de igual manera por el método de EIS. Pero, tomando en cuenta que una de las muestras contiene una falla, y la otra no. Todo lo anterior, se realiza en un tiempo transcurrido de 90 días. Ahora bien, en otro artículo²⁰, se tiene una película de poliuretano con un espesor de 760 \pm 3 μm , donde, primeramente, estas fueron expuestas en una cámara de niebla salina y removidas a 0, 500, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 2250, 2500, 2750 y 3000 horas por triplicado, para su posterior evaluación. Estas se sumergieron en el electrolito (NaCl 0.5 M) durante media hora antes, para que después, se pudieran realizar las mediciones a partir de la técnica de Ruido electroquímico.

Para tener una comparación de espesores, se investigaron artículos con menor grosor al planteado como base, dado es el caso de experimento realizado a partir de las técnicas de envejecimiento en seco e inmersión¹; en este caso, se utilizó un recubrimiento epóxico con un espesor de 60 μm . En el primer método se realizó un calentamiento continuo de veinticuatro horas durante diez días, a tres diferentes temperaturas: 65, 85 y 100°C. Para el caso de envejecimiento por inmersión, se utilizó el mismo período, pero con diferentes temperaturas: 45, 65 y 85°C. En el método de envejecimiento en seco, se utilizaron también las técnicas de DSC y FTIR para caracterizar las muestras.

Retomando los altos espesores, y continuando con el recubrimiento epóxico, se tiene ahora un alto espesor de 1000 \pm 30 μm ⁹, donde se utilizó, de nueva cuenta la técnica EIS, pero con un período aproximado de 30 días. Por último, tenemos

una vez más una resina epóxica, con un espesor de $500\mu\text{m}^{40}$, pero ahora aplicando el método de Ruido Electroquímico, con un tiempo aproximado de 15 minutos.

6. Resultados

Para tener una mayor comprensión de la técnica de *Espectroscopia de impedancia electroquímica*, el autor G.W. Walter plantea una serie de gráficos, entre ellos el que se muestra en la *Figura 1.6* en su trabajo: *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*, en el cual, también plantea que se puede obtener la capacitancia del recubrimiento a partir de la ecuación (1).

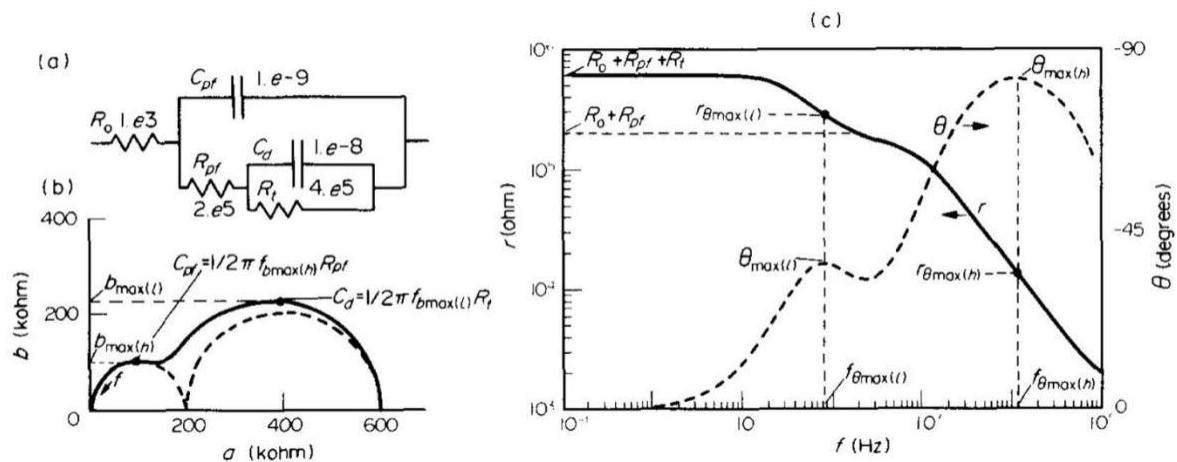


Figura 1.6. Gráficos de circuito eléctrico (a), de Nyquist (b) y Bode (c). Obtenido del artículo de G.W. Walter "A review of impedance plot methods used for corrosion performance análisis of painted metals"

$$C_{pf} = \left(\frac{1}{2}\pi\right)(f_{\max(h)})(r_{\theta_{\max(h)}}) \quad (1)$$

$$Cc = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

$$R_{po} = \rho d \quad (3)$$

Ambas ecuaciones fueron obtenidas de igual manera del artículo de G.W. Walter "A review of impedance plot methods used for corrosión performance analysis of painted metals"

d: Espesor recubrimiento (m) ϵ : Constante dieléctrica 8.85×10^{-12} (F/m)

A: área expuesta (m²) ϵ_0 : Permitividad del vacío

R_{po}: resistencia del poro (Ω cm²) ρ : resistividad del recubrimiento (Ω cm)

f_{max}: frecuencia máxima (Hdz) r_{max}: radio máximo

**Estas frecuencias en la mayoría de los casos, son señaladas en el artículo en la parte de experimentación.*

Para realizar la evaluación de las técnicas de envejecimiento en seco y por inmersión, se analizan las fotografías de SEM correspondientes al artículo "*Thermal ageing of barrier pigment paint films*", en las cuales, se tomarán en cuenta los ciclos de calentamiento, las grietas que se forman a partir de estos, así como también las técnicas DSC y FITR, para posteriormente, comparar ambos métodos de envejecimiento, con las demás técnicas electroquímicas.

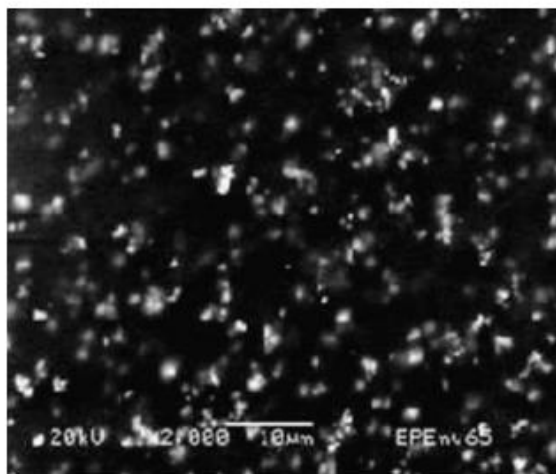


Figura 2.6. Imagen SEM de la muestra a una temperatura de 65°C (obtenida del artículo de M.E. Ángeles "Thermal ageing of barrier pigment paint films")

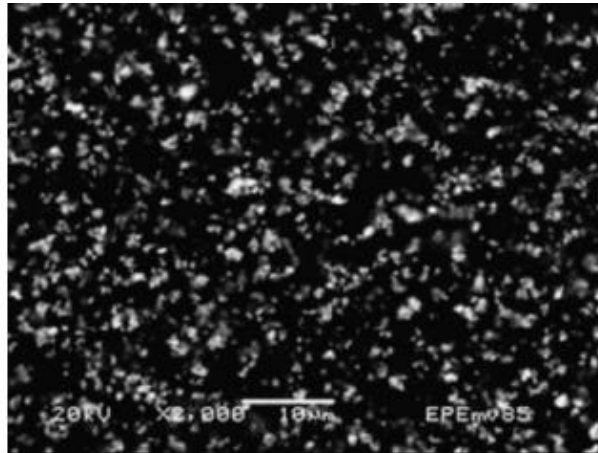


Figura 3.6. Imagen SEM de la muestra a una temperatura de 85°C (obtenida del artículo de M.E. Ángeles "Thermal ageing of barrier pigment paint films")

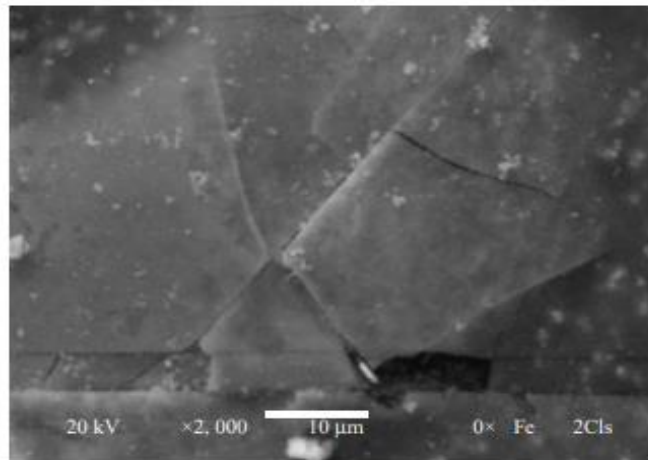


Figura 4.6. Imagen SEM después de aplicarle dos ciclos de calentamiento por inmersión (obtenida del artículo de M.E. Ángeles "Thermal ageing of barrier pigment paint films").

A partir de lo planteado por G.W. Walter, se tienen los gráficos realizados por los autores como resultado de la evaluación de diversos recubrimientos utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Con base en ellos, se realizará su análisis correspondiente, así como su comparación. Para

realizar estos gráficos por medio de Excel, primero, se realizó un escaneo y posterior obtención de puntos, mediante un programa llamado UNSCAN- IT.

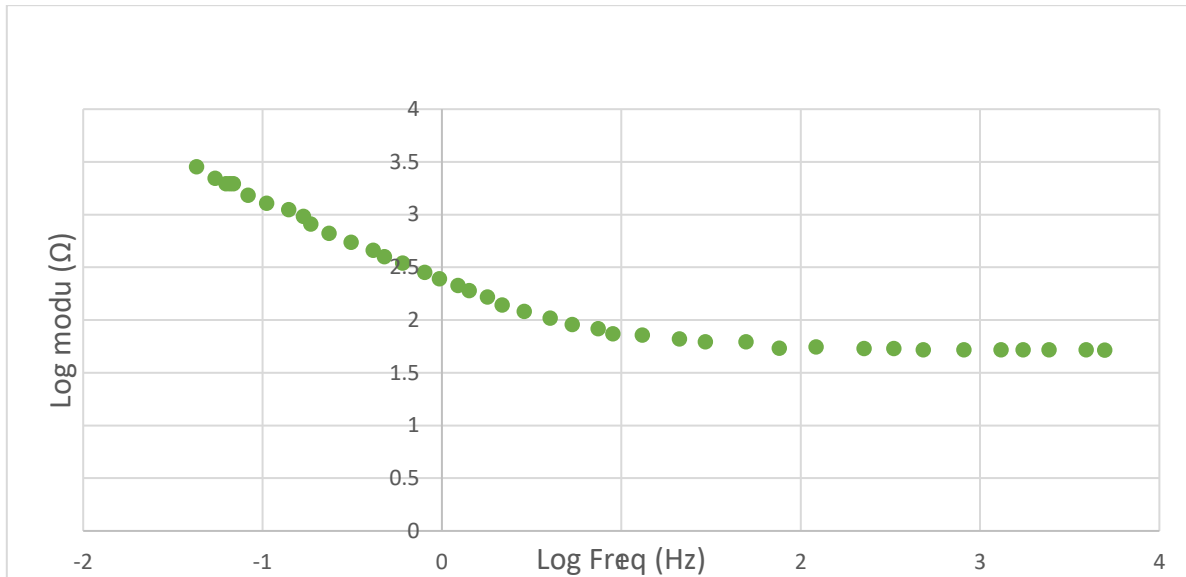


Figura 5.6. Diagrama de Bode para un recubrimiento de TiO_2 ($500 \mu m$) en un periodo de 24 horas

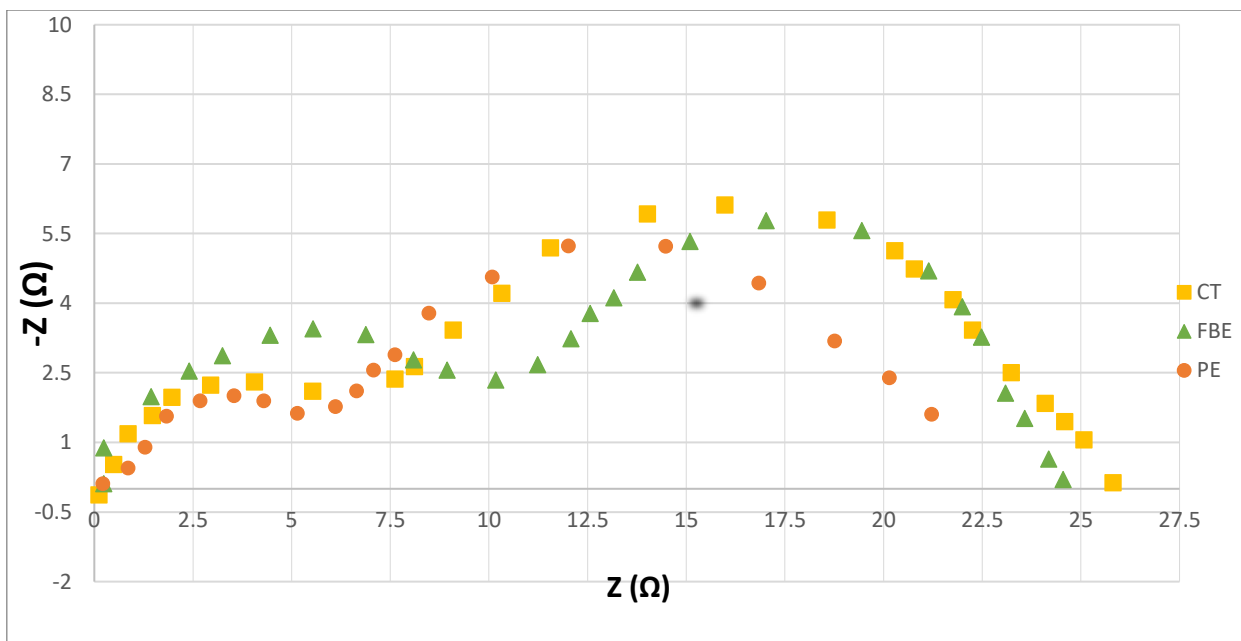


Figura 6.6. Diagrama de Nyquist para los recubrimientos de CT (“coal tar”, por sus siglas en inglés), PE (“polyethylene”, por sus siglas en inglés), FBE (“fusion bonded epoxy”, por sus siglas en inglés) en un periodo de 90 días

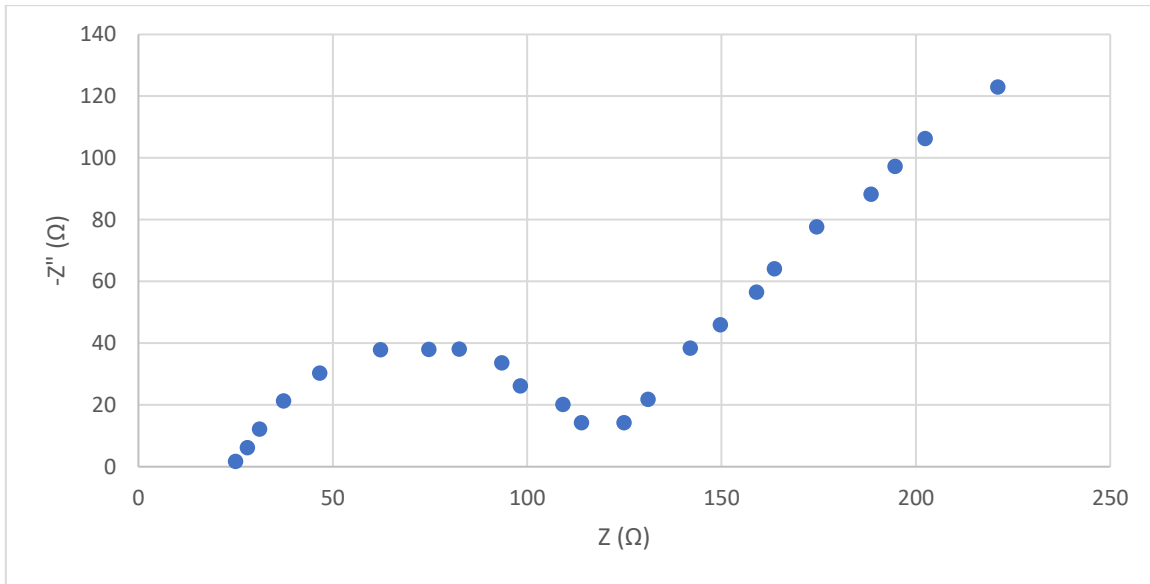


Figura 7.6. Diagrama de Nyquist en polibutadieno (8μm) en un periodo de 335 horas

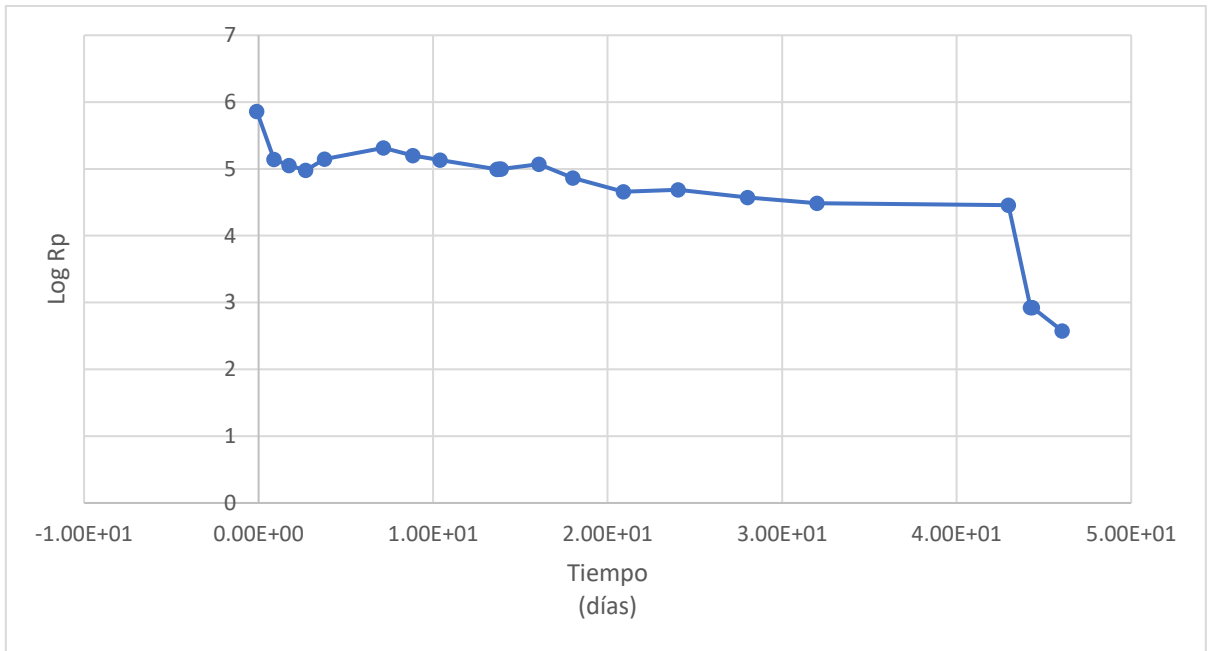


Figura 8.6. Tiempo (días) vs Log Rp para un recubrimiento de polibutadieno (8 μ m)

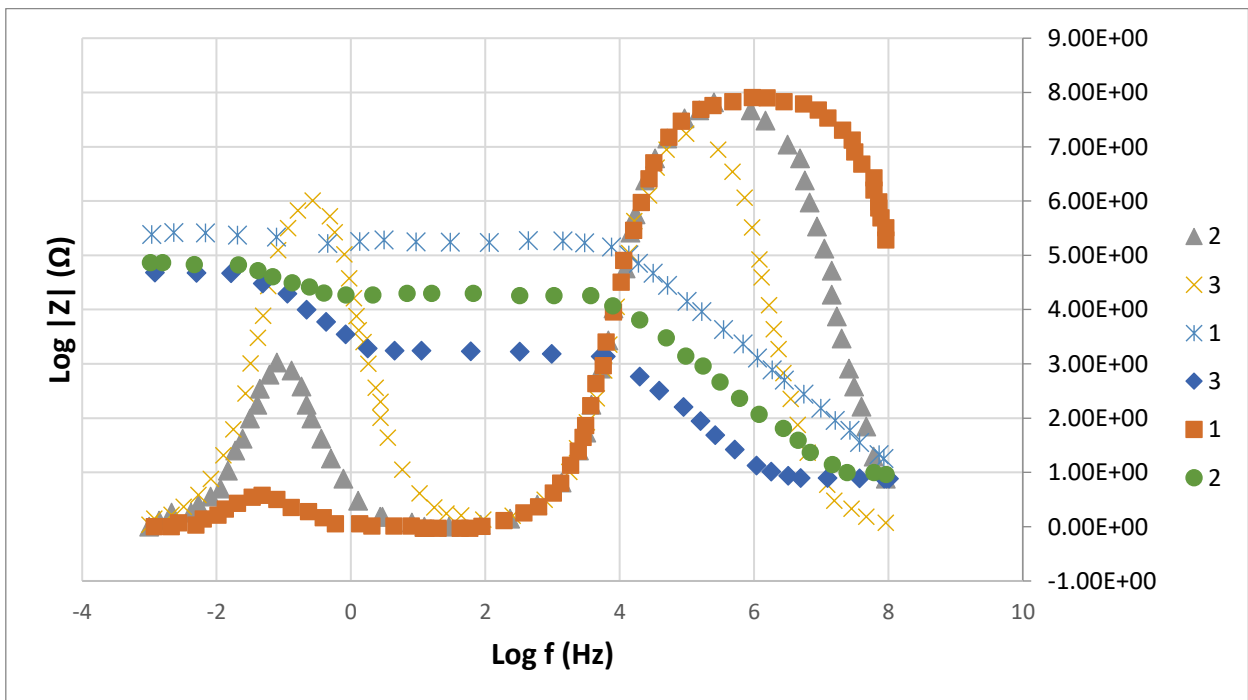


Figura 9.6. Diagrama de Bode con espesores de 1000 μ m (curva 1), 100 μ m (curva 2), 10 μ m (curva 3)

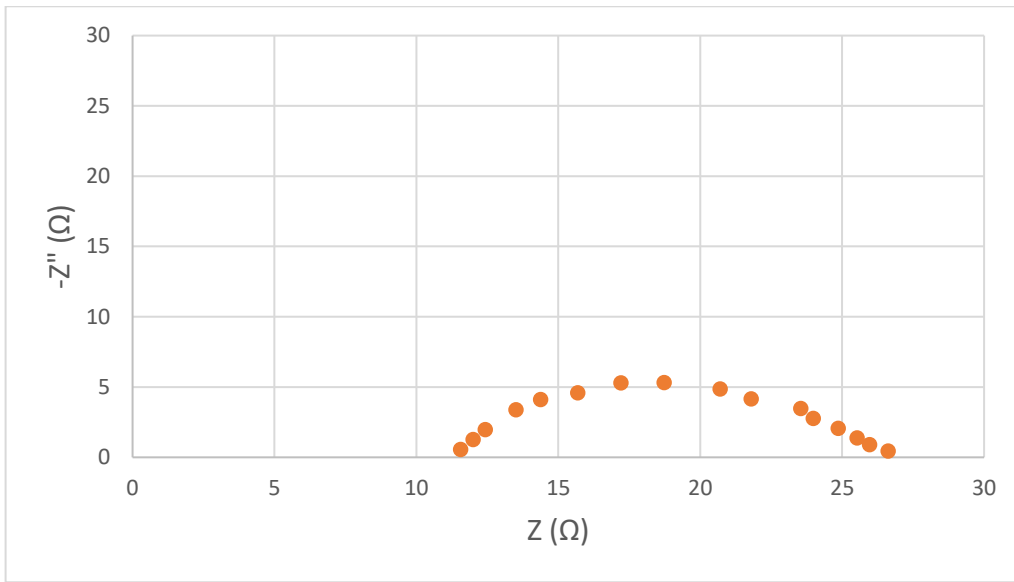


Figura 10.6. Diagrama de Nyquist para un recubrimiento de epóxico (1000 μm) en período de 30 días

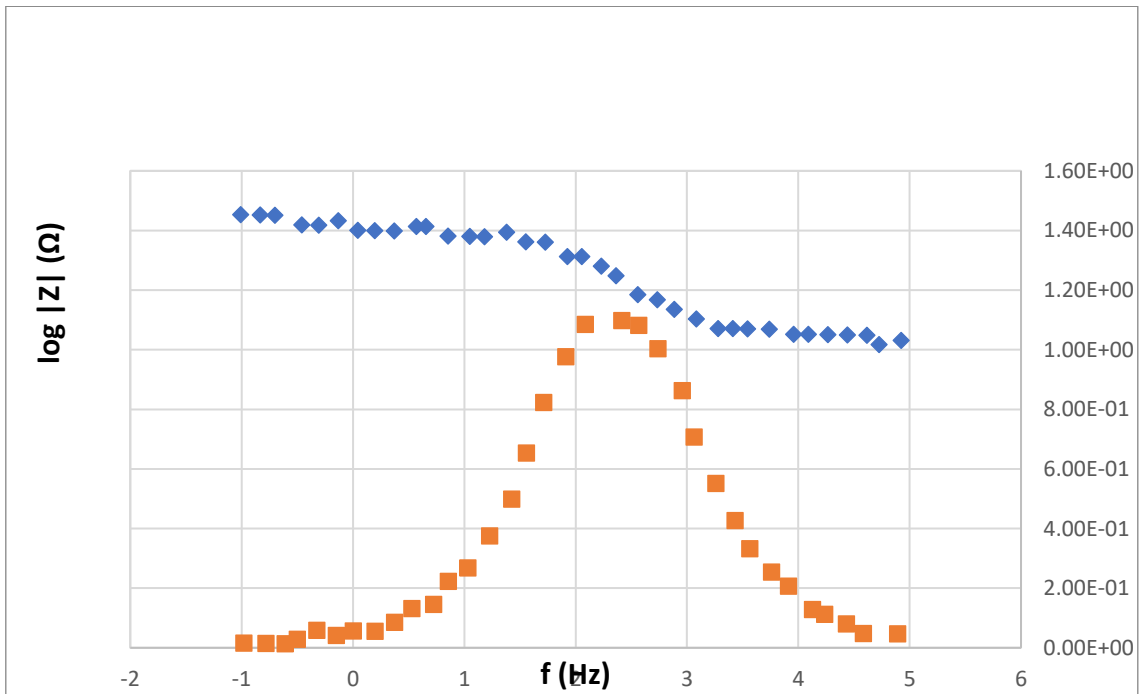


Figura 11.6, Diagrama de Bode para un recubrimiento de epóxico (1000 μm) en período de 30 días

Parte importante del análisis de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), es el cálculo de tanto la resistencia del poro (R_{po}), como de la capacitancia del recubrimiento (C_c). A continuación, tanto en la *Tabla 1*, como en la *Tabla 2*, se registraron los datos necesarios, para el cálculo de dichos parámetros, así como también los resultados obtenidos.

6.1. *Tabla 1. Valores de resistividad específica de los recubrimientos, para el posterior cálculo de resistencia del poro (R_{po})*

Recubrimiento	Resistividad específica (Ω cm)
CT	1×10^{14}
Polibutadieno 1 (8 μ m)	6.27×10^6
Polibutadieno 2 (10 μ m)	6.27×10^6
Polibutadieno 2 (100 μ m)	6.27×10^6
Polibutadieno 2 (100 μ m)	6.27×10^6
Polietileno	5×10^6
Epóxico	5×10^{15}

6.2. *Tabla 2. Resultados de área expuesta, resistencia y capacitancia de los recubrimientos estudiados a partir de la técnica EIS.*

Recubrimiento	Espesor (μ m)	A_{exp} (cm^2)	R_{po} (Ω cm^2)	C_c (F/ cm^2)
CT	3000	1.4	3×10^{13}	1×10^{-5}
Polibutadieno 1	8 ± 2	19.7	371.53	1.74×10^{-5}
Polibutadieno 2	10	32	6270	2.26×10^{-5}
Polibutadieno 2	100	32	62700	2.26×10^{-6}

Polibutadieno 2	1000	32	627000	2.26×10^{-7}
Poliuretano	500	0.06	75000	8.50×10^{-10}
Epóxico	1000±30	0.06	5×10^{14}	3.46×10^{-10}

*Los materiales fueron trabajados con película seca. La medición de espesores en recubrimientos orgánicos se realizó a partir de indicadores de espesores digitales como lo son los equipos: Elcometers modelos 456 y 345. Los autores no reportan la variación en sus mediciones de espesor.

****Nota: Polibutadieno 1 corresponde al autor Kendig et. al (correspondiente al tiempo de 46 días), y Polibutadieno 2 al autor F. Mansfeld.**

Cálculo C_c para polibutadieno 1:

$$\text{Log } R_{po} = 2.57 \quad R_{po} = 371.53 \Omega \quad C_c = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d}$$

$$A_{\text{expuesta}} = 19.7 \text{ cm}^2$$

$$C_c = \frac{(8.85 \times 10^{-12})(80.1)(19.7)}{(0.0008)} \quad C_c = 1.74 \times 10^{-5} \text{ F/ cm}^2$$

Cálculo C_c para polibutadieno 2:

$$A_{\text{expuesta}} = 32 \text{ cm}^2$$

$$C_c = \frac{(8.85 \times 10^{-12})(80.1)(32)}{(0.001)} \longrightarrow C_c = 2.26 \times 10^{-5} \text{ F/ cm}^2$$

Mientras que para el caso de R_{po} :

En este caso se tiene el valor de ρ para el posterior cálculo: $\rho = 6.27 \times 10^6 (\Omega \text{cm})$

$$R_{po} = \rho d \longrightarrow R_{po} = (6.27 \times 10^6) (0.001) \quad R_{po} = 6270 \Omega \text{ cm}^2$$

Para el caso del recubrimiento epóxico ($1000 \mu\text{m}$) con una temperatura de 65°C :

$$C_c = \frac{(8.85 \times 10^{-12})(65.31)(0.06)}{(0.1)} \quad C_c = 3.46 \times 10^{-10} \text{ F/ cm}^2$$

$$R_{po} = \rho d \longrightarrow R_{po} = (5 \times 10^{15}) (0.1) \quad R_{po} = 5 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}^2$$

7. Discusión de Resultados

A partir de los resultados obtenidos en el artículo realizado¹, resulta muy evidentes las ventajas y desventajas, tanto del envejecimiento (el cual se refiere a un fenómeno que ocurre en cualquier recubrimiento en su estado cristalino, el cual afecta a las características de los materiales, como lo es en lo mecánico, térmico, y eléctrico) en seco, como en inmersión. Esto debido a las observaciones obtenidas en las muestras de microscopia electrónica de barrido, donde se tiene que primero, para el caso del envejecimiento en seco, se tiene que ocurrió poca si no casi nula degradación física, ya que, como se puede observar en la *Figura 2.6* con una temperatura de 65°C , se tiene un ligero cambio en la disposición estructural de la resina (detectada por calorimetría diferencial de barrido (DSC)), comparándola, con el caso de la temperatura de 85°C , ya que, como se observa en la *Figura 3.6*, se presenta un mayor aglutinamiento en la

superficie en comparación con la figura anterior. Otro punto importante es la disminución de la T_g (temperatura de transición vítrea), en este caso de 4°C , lo cual es evidencia de un grado de degradación. No obstante, tomando en cuenta los resultados del envejecimiento por inmersión, se tiene señal de degradación química en comparación con el método anterior. Cabe señalar que en el método en húmedo se tiene una propagación de microgrietas en el material las cuales se pueden observar en la *Figura 4.6*, lo cual es una clara desventaja en este procedimiento, debido a que gracias a ello se puede provocar en corto o largo plazo la falla del material en su aplicación correspondiente.

A partir de que se tiene un mayor número en los ciclos de calentamiento, se tendrá como consecuencia, el aumento en la degradación del recubrimiento. Todo esto basándonos en los gráficos de IR (infrarrojo). En estos, se pueden presentar “picos extras”, así como también un incremento en las bandas, lo cual daría un “sobre curado”, dando pie a una eventual falla en el material. Por lo tanto, comparando estos métodos con mayor eficiencia para evaluar recubrimientos, sería recomendable emplear el de envejecimiento en seco, sin embargo, claramente a partir de dichos gráficos, se tiene que con dicho método a largo plazo falla el revestimiento.

Por otra parte, tomando en cuenta lo planteado en el artículo²⁰, se tiene como resultado diversos comportamientos en el recubrimiento. Uno de los puntos importantes a destacar de la técnica de ruido electroquímico es que, en primera instancia, se le define como una técnica no destructiva, además de que, a partir de las mediciones obtenidas, se afirma que dicho método es el mejor para estudiar las propiedades de protección contra la corrosión de los recubrimientos orgánicos. Sin embargo, se tiene que tomar en cuenta que dicho método se le describe como una técnica sensible e impredecible, por lo tanto, también se le deben analizar importantes factores, los cuales son: tanto lo que sucede en cada tiempo, como también en la variación en los valores de R_n (resistencia de ruido, equivalente con la resistencia a la polarización), así como de la corriente

obtenidos en la experimentación. Por ejemplo, tomando el caso de 1250 horas, y 1500 horas, el recubrimiento mostró un daño insignificante, solo con ligeros cambios de color, pero a su vez se tiene que el valor de R_n disminuye conforme se llegó a las 1500 horas. Esta tendencia cambia en el tiempo de 2750 h, donde se tuvo un aumento del valor de R_n , lo que se ha explicado a partir de la propuesta de crecimiento de un óxido protector del sustrato que sella los poros del recubrimiento, sin embargo, al llegar a las 3000 horas se comienza a presentar falla en el recubrimiento, esto sugiere que esta técnica es sensible a cambios mínimos, debidos a los factores ya mencionados.

Otro punto a resaltar es lo ocurrido durante los tiempos: 0-500 horas y 1750 horas, donde en el primer rango de tiempo se tiene un aumento significativo en la intensidad de corriente, que a su vez señala que puede ser debido a una falta de uniformidad en la película del recubrimiento dejando zonas expuestas a pesar del alto espesor (una posible explicación podría provenir de la presencia de porosidades debido a la preparación del material polimérico y su naturaleza). Para el siguiente caso, se tiene que, en dicho tiempo, se tiene un cambio drástico tanto en la intensidad de corriente, como el ruido en potencial. Esto se puede explicar asumiendo que el crecimiento de los poros podría dar pie, eventualmente, a la formación de nuevos sitios de corrosión, por lo cual se tendría una significativa falla en el recubrimiento, perdiendo así sus propiedades protectoras, lo que llevaría a una posterior falla en el material.

Ahora bien, retomando lo planteado en el artículo⁴⁰, se tiene que, a partir del aumento del área del defecto, es decir, el área expuesta del metal hay un claro aumento en las amplitudes de ECN. Tomando en cuenta lo anterior, así como lo planteado en²⁰, otra de las ventajas que se tiene para este método, según Hao Zheng, radica en que es una técnica que está directamente relacionada con la velocidad de corrosión, donde se afirma que a medida que el grado de corrosión aumenta, la resistencia de ruido disminuye, por lo cual, para dicho autor la resistencia al ruido es un parámetro fiable para hacer un seguimiento de la

degradación de recubrimientos gruesos en campo y en laboratorio. Sin embargo, algunos otros autores (*F. Mansfeld*, por ejemplo) han cuestionado el uso de la R_n como parámetro que permite hacer predicciones de vida útil de los sistemas de protección de manera no destructiva. Gracias al análisis^{40/} se puede tener con mejor claridad algunas de las desventajas de este método.

Para el caso de la técnica de espectroscopia electroquímica de impedancia en cuanto a lo reportado en el artículo¹⁶, y tomando en cuenta la primera parte del experimento, se afirma que a partir de que se tiene un menor potencial, donde se tendrá un material más resistente (más noble), lo cual dará como resultado una mayor área deslaminada. El caso más evidente ocurre con el recubrimiento de alquitrán de hulla (CT, “coal tar” por sus siglas en inglés), al cual se le señala como el recubrimiento más tradicional para tuberías (sin tomar en cuenta que no se le realizaron otros tratamientos superficiales en dicho artículo). A partir de que transcurre más tiempo y aumenta el área deslaminada, se tiene una baja en el valor de R_p (resistencia a la polarización), para lo cual se necesita utilizar bajos valores de frecuencia para detectar dichas áreas, lo cual solo aplica para los metales expuestos con falla, en este caso utilizando el valor de $-1.5 V_{sce}$. Para el caso de la segunda parte de la experimentación, se tiene que el recubrimiento de base CT a partir de que se tiene un valor de $-5.0 V_{sce}$ y transcurren 2 años, comienza a perder adhesión con el sustrato. De acuerdo a lo planteado se utilizaría altas frecuencias para hacer el seguimiento electroquímico de impedancia del recubrimiento, lo cual, en el caso de CT, llevaría a una buena redistribución del campo eléctrico, pero también se señala que la corriente fluye a través de la falla (cuando en teoría no se tiene falla visible en esta parte del trabajo) y del mismo recubrimiento. Esto es una discrepancia con la teoría de la evaluación electroquímica de dicho recubrimiento, debido a que, en altas frecuencias se puede evaluar un recubrimiento, mientras que, en el caso de medias y bajas frecuencias, se realiza la valoración del comportamiento de la intercara metal/pintura.

Ahora bien, tomando en cuenta lo mencionado en⁹, se afirma que a partir de bajos potenciales de CP (“cathodic protection” en sus siglas en inglés), se pueden detectar el inicio y propagación del desprendimiento del recubrimiento, debido a la correlación entre los parámetros electroquímicos y el área de desprendimiento del revestimiento para períodos de exposición cortos (donde en este caso se utilizó un periodo de tiempo de 30 días), mientras que en¹⁶, se asegura que, si se tiene una alta resistencia dieléctrica es más complicado el monitoreo de dicha protección. Realizando la comparación entre los artículos^{9,16}, se tiene una discrepancia marcada por *Margarit et al* en el lapso de tiempo máximo de 2 años, así como de su planteamiento de la utilización de altas y bajas frecuencias en recubrimiento con falla y sin falla anteriormente mencionado, esto sin duda no proporciona una garantía de que dicho procedimiento dé una clara proyección de la eficiencia de uso del recubrimiento.

En el trabajo¹², se plantea una posible explicación a lo afirmado por los autores anteriores. Él afirma que sus mediciones de impedancia proporcionan evidencia de que hay un tiempo de retraso para el proceso de desprendimiento catódico del recubrimiento grueso. Sin embargo, se debe de tomar en cuenta que el trabajo¹² no se realiza a temperatura ambiente como en el caso de los escritos^{9,16}, sino que utiliza una temperatura aproximada de 65°C, lo cual es un factor muy importante, debido a que, si tomamos en cuenta lo estudiado por¹, se afirma que, a pesar de que se somete al recubrimiento a varios ciclos de calentamiento, este se plastifica debido a la absorción de electrolitos, y al tratar de recuperar sus propiedades protectoras, se presentan grietas debido a fatiga térmica.

Estas grietas pueden deberse a la disminución de la resistencia de la solución, como resultado del aumento en la temperatura, ya que se tendrá un ligero aumento de la disociación de los iones de NaCl, así como en su movilidad, lo cual daría como consecuencia un aumento en la conductividad del electrolito y mayor penetración en el polímero con aumento de volumen. Todo lo anteriormente planteado, da como consecuencia otra desventaja significativa que tendrá la técnica EIS (en sus siglas

en inglés “Electrochemical impedance spectroscopy”) al realizar variaciones en la temperatura.

Continuando con los resultados obtenidos en¹², en la *Figura 5.6* (conocida normalmente como diagrama de Bode, se tienen las variaciones de la impedancia con el tiempo de inmersión de la muestra), se puede observar un comportamiento descendiente donde el valor de la frecuencia va en aumento, mientras que el valor de la impedancia tiende a disminuir.

Tomando en cuenta los resultados¹⁶, en la *Figura 6.6*, se tiene un diagrama de Nyquist donde se puede obtener el *breaking point* (el cual para el caso de PE es menor a comparación de los demás (tomando en cuenta un tiempo aproximado de 90 días). Al realizar un análisis, se tienen definidos dos semicírculos característicos de este tipo de diagramas, tanto para el PE (por sus siglas en inglés “polythylene”), como para los casos de CT (por sus siglas en inglés “coal tar”) y FBE (por sus siglas en inglés “fusión bonded epoxy”). Esto nos da evidencia de que el recubrimiento CT, es el recubrimiento más conveniente, a comparación de los otros dos. Sin embargo, tanto el gráfico de CT, como el de FBE están casi pegados, se debe de tomar en cuenta que la técnica de EIS es sensible, por lo cual, se debe de tener una alta precisión al realizar las pruebas, además de necesitar una simulación teórica para poder realizar el análisis de datos.

Todo lo anterior muestra con mayor claridad que al realizar los ensayos con la técnica EIS es necesario tener una buena precisión en los datos, así como una adecuada interpretación de éstos en relación con las propiedades o características de corrosión del sistema, lo cual muestra una clara ventaja para este método.

Un ejemplo de su importancia sería la eficiencia que debe de tener el recubrimiento de alquitrán de hulla, debido a que es considerado por¹⁶, como el revestimiento más tradicional utilizado en tuberías, así que es importante que se realice una buena evaluación del mismo para no tener futuros problemas en sus propiedades protectoras.

En el caso del trabajo¹⁰, se tiene de nueva cuenta un diagrama de Nyquist (*Figura 7.6*) en un periodo aproximado de 13 días (335 horas), en el cual, el punto de ruptura es menor al localizado en el caso del alquitrán de hulla, estos planos son más complejos en comparación con los diagramas de Bode, debido a que la porción semicircular representa la respuesta del revestimiento por la resistencia de poros (R_{po}), mientras que, para el caso de un diagrama de Bode, se tiene mesetas y pendientes, en donde a partir del punto más alto, tanto del valor de frecuencia, como del radio, se podrán obtener los parámetros de C_c y de R_{po} .

Continuando con el autor¹⁰, para el caso de la *Figura 8.6*, se puede obtener el valor de la resistencia del poro (el autor lo define como R_p). Se tomó un tiempo aproximado de 46 días, además, también se obtuvo el valor de C_c (capacitancia del recubrimiento) a partir de la ecuación 2, anteriormente planteada.

Tomando de nueva cuenta al autor¹⁴, se tiene que la *Figura 9.6* corresponde a un diagrama de Bode. Se tienen 3 espesores que marcan una buena tendencia, desde un espesor de los más delgados, hasta un espesor alto en grosor. Se puede observar de igual manera, como en los gráficos de otros autores (en la mayoría de los casos), que se tienen definidos sus dos semicírculos característicos. En el escrito³⁶, asegura que este método del diagrama de Bode es el más sensible para identificar irregularidades en la forma del gráfico, además de que a partir de las frecuencias más altas se puede obtener información del recubrimiento.

Por otro lado, en la *Figura 10.6* se muestra un diagrama de Nyquist, donde a partir de los datos obtenidos en el trabajo realizado por⁹, se tiene una clara disminución en los valores de impedancia, esto puede deberse al aumento en el área de superficie metálica expuesta debido al desprendimiento del revestimiento. Una característica de los datos de EIS en este caso es que los semicírculos toman una tendencia en descenso, lo cual se debe a la heterogeneidad de la superficie sobre la superficie del electrodo revestido. La heterogeneidad de la superficie se explica a partir de que la superficie del metal debajo del recubrimiento desprendido es electroquímicamente diferente del metal desnudo en el área del defecto.

Se realizó el cálculo de las capacitancias, así como de las resistencias de poros de los recubrimientos que fueron sometidos al análisis de EIS, los cuales fueron registrados en la *Tabla 1*. Cabe aclarar, que, para el cálculo de cada una de las capacitancias, se utilizó la ecuación 2, debido a que el escrito realizado por³⁶, a pesar de que sienta de manera muy acertada las bases de los métodos tanto de Bode como de Nyquist, es un texto con cierta dificultad, así como los gráficos y ecuaciones mostrados en el mismo, mientras que, por otro lado, la ecuación 2 es más fácil de comprender. Sin embargo, es importante resaltar que el trabajo realizado por este autor especifica puntos importantes de las desventajas que pueden presentarse en cada uno de los métodos como ya se han mencionado anteriormente en el análisis.

Es de suma importancia el análisis de la capacitancia (C_c) en recubrimientos orgánicos, debido a que es posible evaluar los fenómenos de absorción de agua que ocurren en los revestimientos en ambiente húmedo, ya que la difusión de agua puede modificar la constante dieléctrica del polímero incluso si está presente en cantidades muy pequeñas. Se afirma que una reducción de la capacitancia puede deberse solo a un aumento del espesor del revestimiento, manteniendo constante el contenido de agua.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la *Tabla 2*, se tiene una discrepancia para el caso del recubrimiento de alquitrán de hulla (3000 μ m), sin embargo, se debe de tomar en cuenta, que el autor *Margarit et. al*, registra que este valor de capacitancia se mantuvo constante desde el primer día de prueba, hasta completarse los 90 días, a pesar de que se registra un aumento en el área delaminada, sin embargo, una posible causa de dicho comportamiento, es que quizá el proceso de hinchamiento también provoca un cambio en la distribución del agua en el revestimiento, modificando aún más la capacitancia del revestimiento. A pesar de este planteamiento, los resultados para ese recubrimiento no son un punto favorable para la investigación de dicho autor, así como de la utilización de la técnica EIS.

Un ejemplo claro de que sí se cumple el comportamiento anteriormente planteado, es en los espesores utilizados en¹⁴, donde se puede observar de manera bastante clara cómo el valor de la capacitancia disminuye conforme aumenta el espesor. De igual manera, a partir de esto, se puede comprender, porque dicho autor es uno de los más reconocidos para la investigación de recubrimientos orgánicos, ya que en su artículo describe claramente la forma para obtener tanto la capacitancia, como la resistencia del poro en recubrimientos, a partir de la ecuación 2, pero a su vez comparándolo con los planteamientos que también se tienen en el artículo³⁶, en relación al diagrama de Bode. El autor¹⁴ de igual manera, hace referencia a la ecuación 1, planteando puntos importantes de dicho diagrama para que, a partir de las frecuencias más altas, se pueda obtener la capacitancia de su respectivo recubrimiento, sin embargo, toma la decisión de utilizar la ecuación 2 para el cálculo de la misma.

Siguiendo con los valores restantes registrados en la *Tabla 2*, se tiene que, en su mayoría, de igual manera se tiene el comportamiento esperado, dado es el caso para los valores correspondientes al recubrimiento epóxico como el poliuretano, donde se tiene que, de igual manera se tiene una disminución del valor de la capacitancia, como por ejemplo en el caso del valor 8.50×10^{-10} F/cm², correspondiente al poliuretano (500µm), mientras que para el revestimiento epóxico con un espesor de 1000 µm (*Figura 11.6*), se tiene un valor correspondiente de 3.46×10^{-10} F/cm², esto deja más claro el efecto que tiene un alto espesor al realizar la medición de las capacitancias.

Ahora bien, en el caso de la resistencia del poro (R_{po}), como primer punto, se tiene que tomar en cuenta que para el cálculo de este parámetro se utilizó la ecuación 3, en la cual está involucrada la resistividad eléctrica (ρ) y el espesor del recubrimiento (d). Como se puede observar en los resultados en la *Tabla 2*, se tiene que, en los espesores más gruesos, como es el caso del alquitrán de hulla, como el epóxico, pero en el caso del polibutadieno estudiado por¹⁴, se tiene de menor magnitud, esto

puede deberse a que la resistividad de este recubrimiento, es menor al de los demás.

A su vez, se afirma que la R_{po} cambia durante el tiempo de exposición debido a la penetración del electrolito en los microporos del revestimiento, y que generalmente, disminuye con el tiempo de exposición al electrolito. Sin embargo, no es inusual que R_{po} aumente después tiempos de exposición prolongados, lo cual puede atribuirse a que la corrosión en los productos del sustrato metálico esté bloqueando temporalmente los poros. En el caso del artículo¹⁴, con un periodo aproximado de 93 días, se tiene un claro aumento. Se debe de tomar en cuenta el espesor de cada recubrimiento para el análisis del R_{po} , para así, analizar la tendencia que se tendrá en este parámetro. Un ejemplo de ello es el caso de este autor, debido a que se tiene una cierta tendencia en el aumento de cada uno de las resistencias de poro, a partir de los grosores (los cuales también presentan una cierta tendencia) (10, 100, 1000 μ m).

En el caso contrario se tiene lo obtenido en¹⁰, en el cual, se obtiene un valor de R_{po} bajo, pero con un espesor de igual manera muy pequeño, tomando en cuenta lo anteriormente planteado, tenemos que, el análisis realizado por dicho autor, y retomando la *Figura 8.6*, con un tiempo aproximado de 46 días, da como resultado una disminución en el valor de la resistencia del poro.

8. Conclusiones (consideraciones finales)

A partir de lo planteado por los autores para cada una de las técnicas electroquímicas, se concluye que, el método más adecuado para la evaluación de recubrimientos de alto espesor es el de ruido electroquímico (EN) debido a que, pese a ser una técnica sensible, se puede realizar el monitoreo de la iniciación y propagación de la corrosión localizada (también conocido como velocidad de corrosión), teniendo especial cuidado en algunos factores, ya sea el tiempo, así como la resistencia a la polarización (R_p). Además, como se ha mencionado antes, se puede obtener información de la mecánica de la pérdida

del material (degradación del recubrimiento), así como también la uniformidad de la corrosión.

Lo anterior, no puede ser comprobado por el método de EIS. Se ha planteado en los fundamentos teóricos, que, la información que proporciona esta técnica, como es el inicio de la delaminación debajo del recubrimiento orgánico no es claro. Además, no proporciona información sobre la ubicación del sitio de la falla. Sumando todo lo anterior, también se tienen varias discrepancias marcadas por los autores, con respecto a sus resultados obtenidos, como también en su respectivo análisis.

En el caso tanto el envejecimiento seco como de inmersión, se tiene que, si el recubrimiento a evaluar es sometido a diversos ciclos de calentamiento, se corre el riesgo de que comiencen a presentarse grietas debido a la fatiga térmica, tal como se ha comprobado en sus respectivos resultados. También se puede presentar un “sobrecurado” en el material, (este se refiere, a una exposición prolongada en las condiciones de curado, la temperatura excesiva, la radiación de luz o la cantidad de agente de curado, los cuales dan como consecuencia, deficiencias en el rendimiento del material resultante.) lo cual provocaría un cambio en las bandas que de igual manera daría como resultado una eventual falla en el material.

Gracias a la evaluación de recubrimientos orgánicos mediante técnicas electroquímicas, estos pueden ser aplicados en el sector industrial. Es importante la comparación entre revestimientos de alto y bajo espesor, para saber la viabilidad de cada uno. En este caso en particular, se ha demostrado, que, a partir del análisis de resultados para ambos casos, así como también en lo planteado por las normas oficiales es más viable el uso de recubrimientos de alto espesor, estos, tienen como ventaja, tener una mayor resistencia a la permeabilidad del vapor de agua, lo cual provee protección impermeabilizante en superficies exteriores, también, una mejor capacidad de puenteo de fisuras (garantiza una cobertura adecuada de huecos y otras pequeñas

imperfecciones). Sin embargo, se pueden presentar problemas exotérmicos, y, en consecuencia, tener una deslaminación.

Mientras que, en el caso contrario, el revestimiento de una capa dieléctrica de bajo espesor es beneficioso para obtener una alta densidad de capacidad de los materiales. Pero, esta capa dieléctrica con poco grosor, corre el riesgo de presentar un fallo eléctrico, por lo cual, el control de defectos se vuelve más crucial a medida que el espesor de la capa dieléctrica se va reduciendo.

9. Referencias Bibliográficas

1. M.E. Ángeles, C.R. Magaña, F.S. Vázquez, F.J. Rodríguez. Thermal ageing of barrier pigment paint films. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2007. 54, 6, 341-345
2. T. Atkins, M. Escudier. A Dictionary of Mechanical Engineering. *Oxford University Press*. United Kingdom. 2013. p.p 41
3. J.F. Chen, W.F. Bogaerts. The Physical Meaning Of Noise Resistance. *Corrosion Science*. 2016. 37, 11, 1839-1842.
4. Y. Elkebir, S. Mallarino, D. Trinh, S. Touzain . Effect of physical ageing onto the water uptake in epoxy coatings. *Electrochemical Acta*. 2020. 337. 135766
5. A. Forsgren. Control Through Organic Coatings. Taylor & Francis Group. USA. 2006.p.p 1-3
6. Cyril M. Harris. Dictionary of Architecture and Construction. Fourt Edition. 2006. Mc Graw Hill. USA p.p 506
7. Sina S. Jamali, Douglas J. Mills. A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2016. 95, 26-37.

8. Sina S. Jamali, Douglas J. Mills, Robert A. Cottis, Tian Yang Lan . Analysis of electrochemical noise measurement on an organically coated metal. *Progress in Organic Coatings*. 2016. 96, 52-57.
9. Fariba Mahdavi, Mike Y.J. Tan, Maria Forsyth. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to measure cathodic disbondment on coated steel surfaces: Capabilities and limitations. *Progress in Organic Coatings*. 2015. 88, 23-31
- 10.M. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai. Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with A.C. impedance measurements. *Corrosion Science*. 1983. 23, 4, 317-329
- 11.B. Kermani, D. Harrop. Corrosion and Materials in Hydrocarbon Production. *John Wiley & Sons. Inc. USA*. 2019. p.p 124
- 12.J.L. Luo, C.J. Linb, Q. Yanga, S.W. Guan. Cathodic disbonding of a thick polyurethane coating from steel in sodium chloride solution. *Progress in Organic Coatings*. 1997. 31, 289-295
- 13.J. Ross. Macdonald. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*. 1992. 20. pp. 289-305.
- 14.F. Mansfeld, C.H. Tsai, H. Shih. Determination of coating delamination and corrosion damage with EIS. *Proceedings of the symposium on Advances in corrosion protection by organic coatings*. 1989. 89, 13, 228-240
- 15.F. Mansfeld. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. *Electrochimica Acta*. 1990. 35, 10. 1533-1544,
16. Isabel C.P. Margarit, Oscar R. Mattos, Jose Roberto R.M. Ferreira. (2001). About Coatings and Cathodic Protection: Electrochemical Features of Coatings Used on Pipelines. *Journal of Coatings Technology*. 73, 913. 61-65.

17. John M. McIntyre, Ha Q. Pham. (1996). Electrochemical impedance spectroscopy; a coatings optimizations. *Progress in Organic Coatings*, 27. 201-207
18. Metrohm. Autolab. B.V. Instrumentos para la investigación electroquímica. 2017. p.p 16,18
19. H. Mirzadeh. A.A.Katbab. Eco- friendly and Smart polymer system. Springer. 1st. Edition. USA. 2020. p.p 481-482
20. J. Mojica, E. García, F.J. Rodríguez, J. Genescá. Evaluation of the protection against corrosion of a thick polyurethane film by electrochemical noise. *Progress in Organic Coatings*. 2001. 42, 218-225
21. NRF-004-PEMEX-2000. Protección con recubrimientos anticorrosivos e instalaciones superficiales de ductos. 18 de diciembre del 2000.
22. NRF-026-PEMEX-2001. Protección con recubrimientos anticorrosivos para tuberías enterradas y/o sumergidas. 16 de diciembre del 2001.
23. NRF-053-PEMEX-2006. Sistemas de protección anticorrosiva a base de recubrimientos para instalaciones superficiales. 15 de mayo de 2006
24. M. Orazem, B. Tribollet. . Electrochemical Impedance Spectroscopy. *The Electrochemical Society Series*. John Wiley & Sons. Inc. Segunda edición. 2017. p.p 93
25. A.J. Peacock. Handbook of Polyethylene, Structures, properties, and applicatios. Marcel Dekker Inc. USA. 2000. p.p 1-3.
26. Dan Y. Perera. Physical ageing of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2003. 47. 61–76
27. H. Sarmiento Klapper, J. Goellner, A. Heyn. Utilización de la técnica del ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión. *Revista*

- científica de ingeniería y desarrollo*.2007. Universidad del Norte, Barranquilla. Colombia.
- 28.M.P. Sepe. Thermal Analysis of Polymers. *Rapra Technology LTD*. Volume 8, Number 11, 1997. p.p 3-10
 - 29.Rickey J. Seyler. Assignment of the Glass Transition. American Society for Testing and Materials. 1994. p.p 277-278
 - 30.Phillip A. Schweitzer. Corrosion of linings and coatings. Cathodic and Inhibitor protection and corrosion monitoring. *Corrosion Engineering Handbook*. Second Edition. Nueva York. 2007. p.p 4-6, 43.
 - 31.David A. Spera. Calculation of thermal fatigue life based on accumulated creep damage. Lewis Research Center. Ohio, USA. 1969. p.p 2-3
 - 32.Sankara Papavinasam. Mitigation – External Corrosion. Corrosion Control in the Oil and Gas Industry. Chapter 9. 2014. p.p. 531-532, 550-552.
 - 33.Brian. C. Smith. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *CRC Press LLC*. USA. 1996. p.p 7-12
 - 34.S.R. Taylor The Role of Intrinsic Defects in the Protective Behavior of Organic Coatings. Handbook of Environmental Degradation of Materials. Second Edition. 2012. p.p 655-656
 - 35.Arthur. A. Tracton. Coating's materials and surface coatings. Taylor & Francis Group. USA. 2006. p.p 1-3.
 - 36.G.W. Walter. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Research and technology centre, coated products division*. 1986. 26,9, 681-703.

37. Shuming Wen, Jian Liu, Jiushuai Deng. Methods for the detection and composition study of fluid inclusions. *Fluid Inclusion Effect in Flotation of Sulfide Minerals*. 2021. 62-63.
38. S. Zang, L. Li, A. Kumar. *Materials Characterization Techniques*. Taylor & Francis Group. New York. 2008. p.p 267-269
39. F. Zou, D. Thierry. Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings. *Electrochimica Acta*. 1997.42. 3293-3301
40. Hao Zheng, Jingzhe Liang, Zhenbo Qin, Shizhe Song, Likun Xu, Zhiming Gao, Wenbin Hu, Da-Hai Xia. Identifying defect size in organic coatings by electrochemical noise, galvanostatic step and potentiostatic step techniques. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020. 856, 11359