

47
209.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**"DETERMINACION DE LA INFLUENCIA DE UN
CONVERTIDOR DE OXIDO MEDIANTE ENSAYOS
DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA Y DE
ADHERENCIA"**

**TESIS DE LICENCIATURA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
GERARDO MIGUEL FARFAN DE AQUINO**



MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2680001 1998.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente: Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA

Vocal: Prof. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

Secretario: Prof. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

1er. Suplente: Prof. SOBEIDA SÁNCHEZ NIETO

2do. Suplente: Prof. CARLOS AGUSTÍN POBLANO SALAS

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Edificio D
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Laboratorio de Corrosión 211**


Asesor: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez


Sustentante: Gerardo Miguel Farfán de Aquino

Agradecimientos.

A Dios, por darme la oportunidad de vivir esta vida como única y valiosa.

A mis padres : Eduardo y Mundita, quienes me han envuelto en su nobleza y su gran humanidad. Han sido un ejemplo maravilloso para conducirme por la vida. Gracias por el apoyo incondicional que siempre me han brindado.

Agradezco profundamente a mis hermanos: **Carlos Alberto, René Ricardo Eduardo y Óscar Gustavo**, con quienes he compartido la fresca alegría de todos estos años. Gracias por todo.

A mis amigos de la infancia y de toda la vida: **Ángel de Paz y Marco Tulio García**, por todas las vivencias juntos.

A mis amigos **René Antonio**, como al **Ing. Miguel Angel Hernández Gallegos** que forman parte de la herencia que he recibido entre otras muchas cosas de esta inolvidable Universidad Nacional. Gracias por toda generosidad que ha brotado de ustedes y por su amistad.

A Graciela por todo lo que tú bien sabes.

A los integrantes del honorable jurado que han revisado este trabajo, gracias por dedicarle un poco de su valioso tiempo y en general a todos mis profesores que a lo largo de mi travesía por esta querida institución me llenaron de un sin fin de lecciones que tanto me han servido en la vida.

Al DOCTOR FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ:

Por su apoyo y ayuda invaluable, porque gran parte de este trabajo es gracias a su profundo conocimiento, a su inagotable paciencia y su gran calidad humana. Gracias Francisco Javier , por darme la oportunidad de haber trabajado juntos y principalmente por tu amistad.

A mis compañeros de Corrosión : los Ingenieros **Carlos Rodríguez Rivera, José Trinidad Pérez, J. Raymundo Gómez, Miguel Angel Cárdenas, Carlos Poblano y Marco Talavera.**

A todas las personas que de alguna manera tienen que ver en la realización de esta obra. Gracias.

Índice

Capítulo 1. Marco Teórico	Pag.
1.1. La corrosión	1
1.2 Algunos Métodos para Combatir la Corrosión.	4
1.3 Recubrimientos.	6
1.3.1. Recubrimientos Alquidálicos.	6
1.2. Recubrimientos Vinílicos	7
1.3.3. Recubrimientos Epóxicos	7
1.3.4 Recubrimientos Epoxi-Alquitrán de Hulla	8
1.3.5 Recubrimientos Vinil-Acrílicos	8
1.4. Generalidades de Recubrimientos	9
1.4.1. Propiedades y Características de lo Recubrimientos	9
1.4.2. Sistemas de Recubrimientos	10
1.4.3 Especificaciones para Recubrimientos Anticorrosivos	11
1.5. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	12
1.6. La Adherencia	18
1.6.1. Mecanismos de la Adhesión en Recubrimientos	18
1.6.2 Unión Química	20
1.6.3. Unión Polar	20
1.6.4. Unión Mecánica	21
1.7. Aspectos Químicos de la Adhesión	21
1.7.1 La Mojabilidad	21
1.7.2. La Adhesión en Substratos de Alta Energía de Superficie.	24
1.7.3. Enlace de Valencia Primario	24
1.7.4. Enlace de Valencia Secundario	25

1.8. Aspectos Físicos de la Adhesión	26
1.8.1 Contaminación del Substrato	26
1.8.2. Preparación de la Superficie	27
1.8.3. La Adhesión en Superficies Contaminadas	28
1.9. Fallas en Recubrimientos Anticorrosivos	28
1.9.1. El Ampollamiento	29
1.9.2. Ósmosis	30
1.9.3. Electroósmosis Catódica	31
1.9.4. Delaminación	36
1.9.5. Caleo	36
1.9.6. Agrietamiento	37
1.9.7 Corrugado	37
1.9.8. Decoloración (Cambio de Color)	37
1.9.9. Herrumbramiento	37
Capítulo 2 Técnica Experimental.	38
2.1. Descripción de las Pruebas Realizadas	43
2.1.1. Resistencia al Ampollamiento (ASTM D 714)	43
2.1.2. Método de Prueba para la Resistencia de un Recubrimiento utilizando un Probador Portátil (ASTM D 4541)	44
2.1.3 Prueba de Espectroscopía Electroquímica (EIS)	44

Capítulo 3. Resultados,	48
Capítulo 4. Análisis de Resultados	65
4.1. Análisis del Diagrama de Impedancia	66
4.1.1 Acero Herrumbrado+ Pintura	66
4.1.2. Acero Herrumbrado + Convertidor de Óxido + Pintura	70
4.2. Análisis del Ángulo de Depresión	72
4.3. Análisis de la Adherencia	73
4.4. Análisis de la Evaluación Visual con Respecto al Tiempo	76
4.5. Análisis de la Resistencia con Relación al Tiempo	77
4.6. Análisis de la Capacitancia con Respecto ala tiempo	78
4.7. Análisis de la Adherencia con Respecto al Tiempo	79
Capitulo 5. Conclusiones.	80
Bibliografía	82

Introducción :

La gran mayoría de los recubrimientos orgánicos son aplicados sobre superficies metálicas, tanques de almacenamiento, vagones de ferrocarril, automóviles, refrigeradores, etc., todas las cuales se encuentran expuestas a la corrosión debido a las condiciones de intemperismo extremas, como ocurre en las costas o en lugares muy húmedos, o bien a la exposición continua de atmósferas industriales.

Estos recubrimientos orgánicos sirven generalmente como base a una película de pintura cuya función es dar el máximo de protección al substrato, formando una barrera entre éste y los agentes externos atmosféricos la cual impide el paso de la humedad. Ahora bien, la efectividad de esta barrera depende en gran parte del grado de impermeabilidad de la pintura, que es un atributo de la película superficial o de acabado; sin embargo, el control de la corrosión no sólo se logra con la construcción de la barrera mecánica; el otro componente del sistema es el primario o la base, que aparte de impartir una resistencia mecánica adicional, mejora la adhesión y en algunos casos ejerce un control químico de la corrosión debido al uso de pigmentos especiales, los cuales se puede decir que pasivan la superficie metálica retardando el proceso de corrosión.

La determinación del grado de impermeabilidad de un recubrimiento es una de las pruebas de interés en un laboratorio, consiste en la aplicación del material en estudio sobre una lámina, de la cual puede ser desprendido posteriormente con facilidad y verificar su adherencia, así como

un estudio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, la resistencia en niebla salina, la prueba de inmersión en baño de agua, etc.

La prueba de impermeabilidad de la película de pintura puede proporcionar la cantidad de agua que puede pasar a través de la misma, pero no lo que ocurre como resultado de la penetración de esta humedad. El baño de inmersión consta de un simple recipiente en donde las placas de prueba generalmente protegidas con un sistema completo de primario y acabado es controlada automáticamente lo mismo que el nivel del líquido, aereación y circulación del agua, etc. Generalmente a una temperatura más alta corresponde una falla más rápida del material la cual se debe a la pérdida de adhesividad ya sea entre el metal y el primario o entre éste y el recubrimiento.

El presente trabajo ha sido realizado para probar el grado de impermeabilidad de un primario, mediante pruebas de adherencia en seco y en húmedo, utilizando un baño de agua. Así mismo, se ha evaluado un convertidor de óxido para determinar el grado de eficiencia como inhibidor o controlador de la corrosión, así como promotor de la adhesión, utilizando Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

Los resultados obtenidos en resistencia, capacitancia, adherencia, ángulo de depresión, mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) sugieren que el convertidor de óxido no tiene las bondades que el productor cita, ni las que se han supuesto, por lo que no es recomendable para utilizarse en inmersión.

Objetivos

- 1.-Evaluar un convertidor de óxido mediante ensayos de Impedancia Electroquímica y de Adherencia, comparando su efecto en las placas a las cuales se les aplicó dicho convertidor y a las que no se les fue aplicado.
- 2.-Determinar si el convertidor de óxido en inmersión puede promover la adherencia, tanto en húmedo como en seco y ver su posible influencia.
- 3.- Con la ayuda del software Zview —que da valores de capacitancia, resistencia y ángulo de fase — , poder relacionar al convertidor de óxido con la promoción de la adherencia.
- 4.- Verificar el papel decisivo que juega la preparación de la superficie en el uso de recubrimientos.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. La corrosión.

La influencia que han tenido los metales en el progreso de la humanidad ha sido decisiva. Como éstos no pueden utilizarse en su estado natural, deben someterse a un proceso que aunque sea costoso en algunos casos, su rendimiento es tan grande que no admite comparación. Principalmente por la acción de los agentes de la naturaleza agua, aire, y algunas veces en colaboración con otros elementos como concentraciones, temperatura, activación microbiana, etc., tienden a volver a una forma más estable. Un ejemplo es la corrosión del hierro que por la acción de los elementos se convierte en óxidos de hierro. Por lo tanto, la corrosión puede definirse como un proceso por el cual un metal vuelve a una forma más estable, tal como se encuentra en la naturaleza.

Existen varias teorías para explicar la corrosión. Entre ellas la teoría que está involucrada en el presente trabajo, la electroquímica. Si se sumerge un pedazo de metal en un recipiente que contenga agua, el metal tiende a disolverse en forma de iones metálicos con una carga positiva y pasa a la solución con esta carga. Al desprenderse estos iones desarrollan en el metal una carga negativa con respecto a la solución¹.

La superficie del metal tiene distinta composición, cristalografía, etc, y esto es causa suficiente para formar diferencias de potencial que al contacto del metal con un electrolito forma una pila galvánica tendiendo así a disolverse en estas zonas. En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica, de aquí que la corrosión sea un proceso espontáneo que denota la existencia de un zona anódica (aquí ocurre la

oxidación), una zona catódica (donde ocurre la reducción), y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de corrosión pueda existir. Se requiere además de un contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica¹.

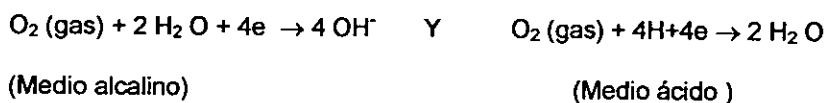
El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución), en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito. La reacción que se lleva a cabo en el ánodo es²:



Y es llamada reacción anódica o reacción de oxidación.

Como los electrones en un conductor metálico se mueven en sentido opuesto al convencional con respecto a la corriente, en el ánodo la corriente sale del metal para entrar a la solución².

El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo con determinadas especies químicas presentes en el electrolito. Las reacciones que ocurren en el cátodo son reacciones de reducción y son llamadas reacciones catódicas, las más comunes en presencia del agua son¹:



El ánodo también puede definirse como el electrodo que acepta electrones de las partículas existentes en la disolución y el cátodo es el que cede electrones a las partículas que están en la disolución³.

La corrosión más frecuente es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica; el electrolito es, en caso de no estar sumergido o enterrado el metal, el agua condensada de atmósfera, para lo cual la humedad relativa debe ser de alrededor del 70%. En el proceso de disolución de un metal en un ácido como proceso electroquímico, puede notarse una infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica que revela la existencia de infinitos cátodos, mientras que en los ánodos se va disolviendo el metal. A simple vista es imposible distinguir entre una zona anódica y una catódica, dada la naturaleza microscópicas de las mismas (micropilas galvánicas). Al cambiar continuamente de posición las zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve en su totalidad⁴.

Los daños causados por una corrosión de tipo galvánico pueden ser muy grandes y en periodos de tiempo muy cortos, caracterizándose por mostrar grandes pérdidas de material que se pueden localizar en áreas clave⁵.

Otro tipo de corrosión es el que se produce por la acción de microorganismos en estructuras enterradas, y se distingue por el color negro-café oscuro que presenta, muy diferente del rojizo-amarillo que tiene la que se origina en la atmósfera.

1.2.-ALGUNOS METODOS PARA COMBATIR LA CORROSION ⁶.

Existen varias formas de combatir la corrosión, siendo indispensable hacer un análisis para encontrar el método más apropiado y económico en cada caso. Si se conocen los agentes que concurren en un problema o en un proyecto, se puede conocer y cuantificar la naturaleza del ataque corrosivo.

A continuación se citan algunas técnicas:

Eliminación de los agentes corrosivos- Cuando se tienen sustancias corrosivas como productos de un proceso, que con alguna variación en el mismo como la temperatura, presión, humedad, cambio de combustible, etc., se pueden eliminar sin necesidad de modificar dicho proceso.

Adición de inhibidores.- Existen algunas sustancias que reducen o eliminan la acción corrosiva de algunos agentes para lo cual se debe determinar el tipo de inhibidores y la dosis adecuada.

Protección catódica.- La corrosión es en muchos casos un fenómeno electroquímico en el cual las áreas anódicas en contacto con el electrolito se corroen y las áreas catódicas permanecen intactas. Esto equivale a una pila galvánica, lo cual se puede compensar con otra pila para invertir el sentido del flujo. La protección catódica es complicada y antes de instalarse es indispensable hacer un estudio para cuantificar los potenciales de protección y densidades de corriente por unidad de superficie. Hay que prevenir, inclusive, los daños que pueden causar a estructuras próximas no protegidas. Este

método se utiliza para combatir la corrosión microbiana, aunque las pinturas son un medio eficaz y pueden resistir el ataque de los microorganismos.

Cuando la protección catódica se usa en combinación con la pintura, se corre el peligro de que ésta pierda fácilmente su adhesión o se ampolle. Esto se puede evitar si se tiene el potencial constante y no la corriente y además, suministrando la mínima cantidad posible de corriente para evitar la corrosión y la máxima que resista la pintura. También se deberán utilizar pinturas resistentes a los álcalis, ya que la estructura es un cátodo y por lo tanto produce una condición alcalina.

La fuerza conductiva que causa que un metal se oxide es consecuencia de su existencia natural en forma combinada. Para alcanzar este estado metálico, a partir de su existencia en la naturaleza en forma de diferentes compuestos químicos es necesario que el metal absorba y almacene una determinada cantidad de energía. Esta energía le permitirá el posterior regreso a su estado original a través de un proceso de oxidación (corrosión). El término corrosión en un medio acuoso puede definirse como la destrucción de un metal mediante una reacción electroquímica con su medio ambiente con el consiguiente deterioro de sus propiedades mecánicas. Por lo cual, las transformaciones sufridas por el metal que retorna a su estado original llamadas oxidación es lo que se ha mencionado como corrosión, llegando el metal a su energía más baja lo que lo hace estable.

1.3- RECUBRIMIENTOS⁷.

Un recubrimiento anticorrosivo, en términos generales, puede definirse como una mezcla o dispersión relativamente estable de un pigmento en una solución de resinas y aditivos⁷. Su composición o formulación debe ser tal que al ser aplicada sobre un sustrato metálico sea capaz de formar una película seca que actúe como una barrera flexible, adherente y con máxima eficiencia de protección.

Los recubrimientos pueden ser: alquidáticos, vinílicos, epóxicos, epoxi-alquitrán de hulla y vinil- acrílicos.

1.3.1 Recubrimientos alquidáticos.- Estos recubrimientos son fundamentalmente poliésteres de alcoholes polihidroxílicos y de ácidos policarboxílicos. Los ácidos, que son más empleados son el ftálico, isoftálico, adípico, sebácico, maleico, etc.

Los alcoholes comúnmente utilizados son el glicol, glicerol, sorbitol ; la glicerina es el alcohol utilizado para fabricar resinas alquidáticas. A menudo las resinas son especificadas en términos de % de ácido polibásico, como por ejemplo % de anhídrido ftálico.

Este tipo de recubrimiento es económico, resistente a medios ambientes secos y húmedos sin salinidad, presenta buena adherencia, tolera cierto grado de impurezas en la superficie por lo que con frecuencia es suficiente una limpieza manual. Se ca por evaporación de solventes e interacción con el aire.

No es recomendable para una inmersión continua, su resistencia química es regular y especialmente mala en condiciones alcalinas ante las cuales se

saponifica y destruye. No resiste productos alcalinos de la corrosión por lo que una vez iniciada la corrosión interpelicular disminuye su adherencia.

1.3.2.-Recubrimientos vinílicos.- Las pinturas vinílicas utilizan resinas formadas a partir de monómeros que contienen dobles enlaces que polimerizan en moléculas de largas cadenas. Durante el secado no se necesita el oxígeno, seca por evaporación de solventes. Se forman películas tenaces y homogéneas. Tienen buena flexibilidad y resistencia a la abrasión, presentan excelente resistencia química a los ácidos orgánicos e inorgánicos en soluciones diluidas como HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, ácido cítrico, no son afectados por los derivados del petróleo como gasolina, diesel, petróleo crudo, etc., a los álcalis y al alcohol. Proporcionan una superficie con alta resistencia a la intemperie aún en condiciones húmedas y corrosivas. Entre sus limitaciones principales se tiene su baja resistencia a éteres, cetonas, inmersión en hidrocarburos clorados. Con el tiempo es afectado por la exposición al sol, presentando un caleo superficial.

1.3.3.- Recubrimientos epóxicos.- Estos recubrimientos no han sido superados por otro tipo de recubrimiento debido a su nivel de adherencia, dureza, flexibilidad y resistencia a los medios corrosivos. Los ligantes de estos recubrimientos se fabrican a partir de bisfenol A y de la epiclorhidrina en distintas proporciones, según las propiedades específicas del producto acabado. No polimerizan por sí solas, sino que necesitan catalizadores como aminas, poliamidas, ácidos grasos y resinas fenólicas⁸ Este recubrimiento puede aplicarse sobre superficies de concreto, metálicas, galvanizadas. Presenta una excepcional resistencia a medios alcalinos y ácidos, soporta inmersiones

continuas en la mayoría de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y en alcoholes. Presenta un alto grado de impermeabilidad, permaneciendo inalterable ante la exposición e inmersión en agua dulce, salada y vapor de agua.

Estas características no las adquiere por sí solo, requiere de un agente de polimerización o catalizador. Su principal limitación considera la formación de un caleo superficial, así como a su alto costo.

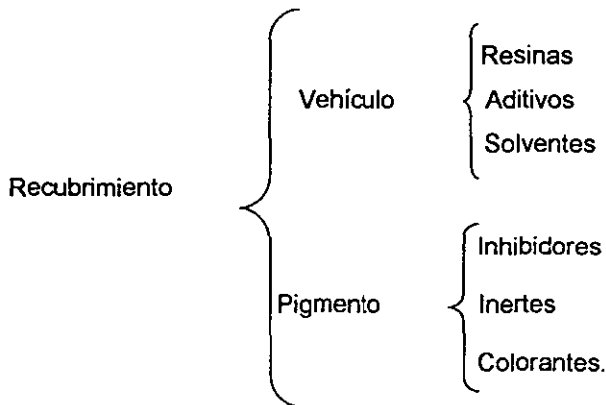
1.3.4.- Recubrimiento epoxi-alquitrán de hulla.- Este recubrimiento se desarrolló para resolver problemas de inmersión continua en agua salada por periodos prolongados, se combina la alta resistencia y características de un recubrimiento epóxico con alta impermeabilidad del alquitrán de hulla, no obstante, su resistencia a los solventes es afectada por lo que no se recomienda una inmersión continua en los mismos, por influencia del alquitrán de hulla, el recubrimiento tiende a cuartearse y formarse el caleo cuando se expone por largo tiempo a la acción de los rayos del sol.

1.3.5.-Recubrimiento vinil- acrílico .- Este recubrimiento combina la alta resistencia química y la abrasión de los vinílicos con la excepcional resistencia al intemperismo y a los rayos del sol de las resinas acrílicas, su poder de retención de brillo y color es superior a cualquiera de los recubrimientos desarrollados hasta ahora. Además de ser resistente a medios salinos, ácidos y alcalinos-- dando lugar a una alta eficiencia de protección contra la corrosión --, presenta características decorativas.

1.4.- GENERALIDADES DE RECUBRIMIENTOS .

1.4.1.- Propiedades y características de los recubrimientos.

Para los recubrimientos, en general, se considera que deben de contar con los siguientes componentes⁹.



Resinas.- Son compuestos orgánicos o inorgánicos poliméricos formadores de película cuyas funciones principales son la de fijar el pigmento, promover una buena adherencia sobre el sustrato metálico, promover la formación de una barrera flexible, durable e impermeable a los agentes corrosivos del medio ambiente.

Aditivos.- Son compuestos metálicos u organo-metálicos que se adicionan en pequeñas cantidades y que tienen gran influencia sobre la viscosidad y estabilidad del recubrimiento.

Solventes.- Son líquidos orgánicos de base alifática o aromática cuya función principal es la de disolver las resinas o aditivos y presentar un medio adecuado para el pigmento, se eliminan del recubrimiento a partir del proceso de

secado, parte de las propiedades del recubrimiento como viscosidad, facilidad de aplicación y porosidad dependen de la naturaleza del solvente.

Pigmentos.- Son sustancias sólidas orgánicas o inorgánicas, que reducidas a un tamaño de partícula inferior a las 25 micras y dispersas en el vehículo imparten a la película seca propiedades como resistencia a la corrosión, resistencia mecánica, poder cubriente, así como protección a la resina de la acción degradante de los rayos ultravioleta del sol.

1.4.1.- Sistema de recubrimientos¹⁰. Este sistema de recubrimientos consta de una capa de primario, un intermedio y un acabado.

El Primario.- Un primario debe reunir los requisitos siguientes :

- 1.- Una buena adhesión a la superficie por proteger.
- 2.- Una unión superficial satisfactoria para la siguiente capa.
- 3.- Habilidad para retardar la propagación de la corrosión en las discontinuidades, poros y roturas en el recubrimiento.
- 4.- Resistencia química y al intemperismo a fin de que proteja la superficie durante el periodo anterior a la aplicación de la siguiente capa del sistema.

Existen tres tipos de primarios :

1.- Primarios tipo barrera : Son películas impermeables como el hule clorado, los epóxicos cargados con hojuelas de aluminio que reducen el paso del agua, cloruros o sulfatos hacia la superficie del metal.

2.- Primarios inhibidores.- Estos primarios incluyen una pigmentación especial a base de minio, estroncio, cromatos, molibdatos, hidróxidos de plomo, etc. Su función primordial es la de inhibir o retardar la corrosión del metal.

3.- Primarios ricos en Zinc.- Contienen polvo de zinc que en contacto con la humedad forman un par galvánico, originando la corrosión en el zinc para proteger al acero.

El Intermedio.

La función del intermedio es dar cuerpo, y en algunos casos formar barreras protectoras del primario, previniendo la penetración del agua, del oxígeno y de los iones. Proporcionan las siguientes propiedades:

- 1.- Un espesor de película adecuado para el sistema (capa de cuerpo).
- 2.- Una unión uniforme entre el primario y el acabado (capa de enlace).
- 3.- Una barrera superior con respecto a los agentes químicos agresivos que se encuentren en el medio ambiente.

El acabado. El acabado es una barrera inicial para el medio ambiente, en algunos casos la barrera al medio ambiente es principalmente una función del intermedio y del primario, mientras que el acabado únicamente sirve para proporcionar apariencia. Obviamente, la resistencia química del acabado debe ser suficiente para asegurar su permanencia intacta dentro del medio ambiente.

1.4.2.- Especificaciones para recubrimientos anticorrosivos.

Una especificación para un recubrimiento anticorrosivo considera limitaciones sobre las siguientes propiedades, características y pruebas de comportamiento¹¹.

- 1.- Tiempo de secado: a) al tacto y b) duro
- 2.- Estabilidad.
- 3.- Flexibilidad.
- 4.- Adherencia.

- 5.- Densidad.
- 6.- Viscosidad.
- 7.- Color.
- 8.- Finura.
- 9.- Aplicación y apariencia.
- 10.- Poder cubriente.
- 11.- Pruebas de composición.
- 12.- Pruebas químicas o de inmersión.
- 13.- Pruebas especiales de comportamiento.

La certificación a través de estas pruebas y de que el recubrimiento se encuentre dentro de las características, propiedades y composición correspondiente para una aplicación en específico, es de fundamental importancia para una alta eficiencia para la protección de la corrosión.

1.5. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en la actualidad es una técnica muy importante para la investigación de sistemas corrosivos, la gran ventaja de la EIS radica en el hecho de que es una técnica estable que es capaz de tener acceso a fenómenos de relajación cuyos tiempos varían sobre muchos órdenes de magnitud¹².

La impedancia como técnica electroquímica asigna valores de resistencia, capacitancia e inductancia a la interfaz electrodo/ solución. La reactancia inductiva o la reactancia capacitiva puede ser expresada en varias formas,

En forma compleja se tiene :

$$X_L = \omega L i \dots\dots\dots (1)$$

Donde :

X_L = Reactancia inductiva (Ω). Y L = Inductancia (Henrys)

ω = Frecuencia angular (Rad/ seg).

La reactancia capacitiva puede escribirse como sigue : $X_C = 1 / \omega C i$

Donde :

X_C = Reactancia Capacitiva (Farads) Y ω = Frecuencia angular (Rad/ seg) y C = Capacitancia (Farads).

La impedancia Z (Ω) es una combinación de resistencias y reactancias (capacitivas e inductivas).

La impedancia Z en forma compleja $z = z' + z''i$ ¹³ puede ser representada gráficamente como un vector en un sistema perpendicular de ejes que determinan el plano complejo.

El eje horizontal es el de los valores reales y el eje vertical es el de los números imaginarios; de esta forma z' es la parte real de z y z'' es la parte imaginaria.

Por trigonometría se puede establecer :

$$\text{Tan } \phi = z'' / z' \quad \text{y} \quad \phi = \tan^{-1} (z'' / z') = \text{ángulo de fase del vector impedancia.} \quad |z| = \sqrt{(z')^2 + (z'')^2} = \text{módulo del vector impedancia.}$$

La impedancia así está completamente definida por la magnitud $|z|$ y el ángulo. Sin embargo la impedancia en forma compleja está en función de la

frecuencia angular ω ; la magnitud y el ángulo de fase del vector impedancia representa la respuesta de un circuito eléctrico formado por elementos reactantes al variar ω , de esta forma se define el diagrama de Argand (figura#1.1):

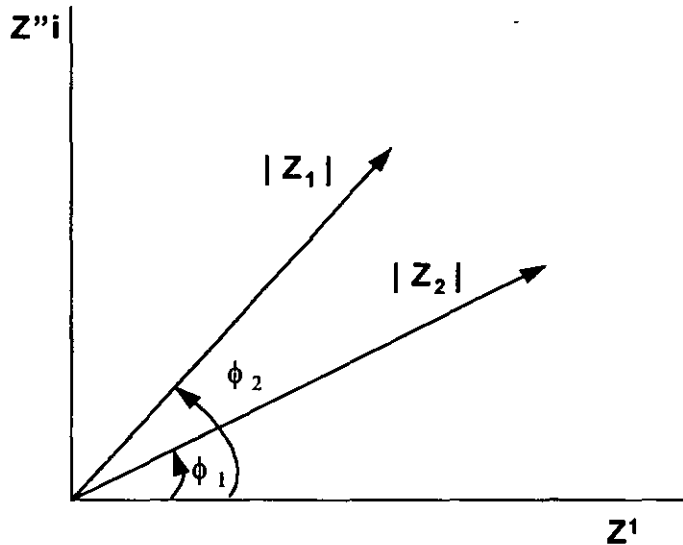


Figura1.1. Diagrama de Argand.

El diagrama de Bode y el de Nyquist son algunas de las varias maneras de representar la impedancia.

Diagrama de Bode.

En este diagrama se grafica el logaritmo de la impedancia contra el logaritmo de la frecuencia. El diagrama de Bode correspondiente al circuito de Randles # se observa en la figura # 1.2.

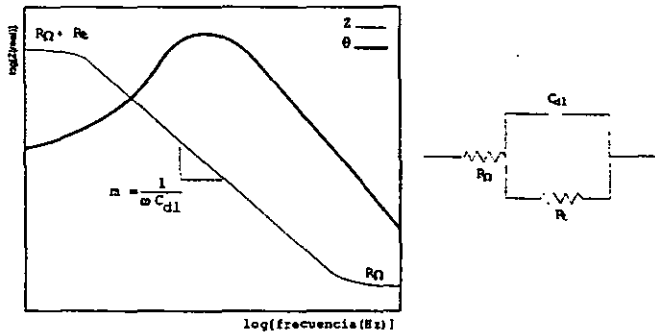


Figura 1.2. Diagrama de Bode y circuito equivalente.

A frecuencias altas se tiene la resistencia de la solución y a frecuencias bajas se obtiene la resistencia a la transferencia de carga.

Diagrama de Nyquist .Fig 1.3

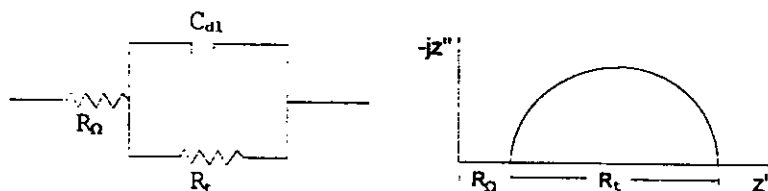
Este diagrama es una extensión al diagrama de Argand (Fig. 1.1), emplea como variable la frecuencia (hertz). La relación existente entre frecuencia angular y frecuencia está dada por :

$$\omega = 2 \pi f \dots\dots\dots(2)$$

En el diagrama de Nyquist se elabora una gráfica de la parte imaginaria contra la parte real. El diagrama consiste de una serie de puntos, cada punto representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia particular. Las gráficas obtenidas son idealmente semicírculos; el circuito eléctrico equivalente para el diagrama de Nyquist se muestra junto a la figura 1.3.

En el diagrama se observa que a frecuencias altas (lado izquierdo del medio círculo) la impedancia interseca la parte real y equivale a la resistencia del electrolito; el medio círculo interseca nuevamente a éste a frecuencias muy bajas (lado derecho del semicírculo) y allí es posible leer el valor de la

resistencia a la transferencia a la carga. En el máximo del círculo se puede determinar la capacitancia de la doble capa.



1. Combinación en paralelo resistor/capacitor, y su representación en el diagrama de Nyquist.

Figura 1.3. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente.

El circuito eléctrico equivalente propuesto por Randles¹⁴ tiene una amplia aplicación en muchos sistemas electroquímicos. La R_{Ω} representa la resistencia de la solución y productos de corrosión; la combinación en paralelo de resistor R_t y condensador C_{dl} representan la interfase electrodo/ solución. C_{dl} es la capacitancia electroquímica se la doble capa resultante de adsorber iones y moléculas de agua, y R_t es la resistencia a la transferencia de carga.

La necesidad de medir bajas frecuencias tiene el objeto de determinar la resistencia a la transferencia de carga. En un sistema controlado por activación ésta puede ser obtenida por resistencia a la polarización, se puede decir que R_t s equivalente a R_p . Por lo tanto puede utilizarse la ecuación de Stern-Geary para calcular la densidad de corriente de corrosión :

$$I_{corr} = \left(\frac{b_a \times b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \right) \left(\frac{1}{R_t} \right) \dots\dots\dots(3)$$

En ocasiones los círculos no intersectan los ejes y se recurre a la extrapolación para poder determinar los valores de la resistencia y de la capacitancia.

Los sistemas electroquímicos se comportan de diferente manera cuando cambia la frecuencia, es lógico considerar que cambie la polaridad cuando cambie la frecuencia; no son los mismos fenómenos los que se observan a frecuencias altas en donde el cambio de polaridad ocurre tan rápido que los procesos lentos no alcanzan a ocurrir pero, si se trabaja a frecuencias bajas, entonces se permite que ocurra aún los procesos de adsorción, antes que la polaridad cambie. Con el fin de apreciar todos los fenómenos que implica el proceso electroquímico se efectúa en un intervalo de frecuencias que va desde las altas hasta las bajas frecuencias, obteniendo un espectro de impedancia, por esta razón también se le llama Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (E. I. S.)

Mediante este método es posible calcular la resistencia de un circuito eléctrico al paso de una onda de voltaje senoidal, en comparación a una sola resistencia en las ondas de corriente directa. Es posible calcular I_{corr} y la V_{corr} . Las velocidades de corrosión determinadas de esta manera son precisas, aunque es necesario contar con una instrumentación sofisticada.

La interpretación de la impedancia AC utilizando los datos del diagrama de Nyquist puede ser complicado, particularmente cuando se presentan defectos y la resistencia del recubrimiento es pequeña. Teóricamente el diagrama de Nyquist para dicho sistema puede tener dos respuestas, a altas frecuencias la respuesta es debida al arreglo en paralelo de la capacitancia del recubrimiento y la resistencia del poro, y a bajas frecuencias la respuesta es debida a la corrosión de la celda (R_t y C_{dl}) que está dando en la base del defecto.

Un recubrimiento orgánico por sí mismo exhibe un comportamiento capacitivo normalmente observado a altas frecuencias (10^3 – 10^5 Hz)¹⁵. Si el metal se expone a un electrolito a través de defectos o a un rompimiento en general del recubrimiento, la corrosión del metal inicia y la intercara metal / solución responde como un circuito resistor-capacitor. Esta corrosión es normalmente

observada en una región de baja frecuencia (10^{-3} — 10^1 Hz). Un intervalo general cuantitativo para la resistencia eléctrica de un buen recubrimiento es $> 10^8$ ohms- cm^2 , mientras para un pobre recubrimiento se asocia con medidas menores a 10^6 ohms- cm^2 .

La buena resistencia a la corrosión del recubrimiento está asociada con películas de pinturas estables del orden de 10^8 a 10^{10} ohms- cm^2 , y capacitancias del orden de 10^{-10} F/ cm^2 . Relativamente la pobre protección a la corrosión¹⁶ ocurre cuando las resistencias disminuye por debajo de 10^5 ohms- cm^2 .

Esta técnica es particularmente aceptable para detectar la degradación de un recubrimiento orgánico¹⁷.

1.6. La Adherencia

La adherencia definida como la acción y el efecto de adherir o adherirse, utiliza el efecto de la fuerza de la adhesión. La adhesión es la fuerza molecular de atracción que se manifiesta entre cuerpos en contacto. De aquí en adelante se hará mención de la adhesión ya que es la fuerza presente en la experimentación.

1.6.1.- Mecanismos de adhesión en recubrimientos.

La adhesión en películas de pintura es generalmente considerada como un fenómeno molecular¹⁸. Más allá de este concepto, numerosas teorías han sido propuestas, pero ninguna de ellas explica todos los fenómenos asociados. La tabla 1 muestra las diferentes teorías y sus autores.

TABLA 1

Mecanismos de adhesión	Autores representativos¹⁸
Enlace Mecánico	Bickerman, Wake A. O.
Enlace Químico	Varios autores
Electrostática	Derjaguin, Weaver, Foukes
Difusión	Voyutskii
Adsorción	Grimley, Lifshitz.

Teoría del Enlace Mecánico¹⁸.

Explica la adhesión por anclaje mecánico de dos superficies con estructura morfológica especial.

Teoría Electrostática : Está basada en la transferencia de carga en interfases con formación de una doble capa eléctrica.

Teoría de Difusión ; Considera la interdifusión y el arreglo de polímeros como elementos esenciales de interacción interfacial.

Teoría de Adsorción : Describe la adhesión por fuerzas de Van der Waals entre superficies sólidas eléctricamente neutras ¹⁸.

Los diferentes mecanismos de la adhesión pueden cooperar, y algunos mecanismos llegan a operar sólo bajo condiciones especiales. Con una unión adecuada al sustrato, el recubrimiento puede tomar muchas características de aquél, las que agregadas a sus buenas propiedades, proporcionan una película protectora permanente.

Otros autores han englobado los mecanismos antes mencionados en tres procesos principales, mediante los cuales un recubrimiento se une a la superficie : la unión química, polar y mecánica ¹⁹ .

1.6.2.- Unión Química.

Este mecanismo es en realidad una reacción química entre el recubrimiento y el sustrato metálico. Se presenta cuando el recubrimiento y la superficie reaccionan entre sí, lo cual da como resultado una adhesión excelente del recubrimiento. Un ejemplo de unión química es la que se desarrolla entre el primario inorgánico de zinc y el acero (fig. 1.4). En este caso, se produce una unión entre el oxígeno proveniente de la matriz de silicato del recubrimiento inorgánico con un átomo de Fe de la superficie metálica, para formar un silicato complejo de Fe y de Zn²⁰.

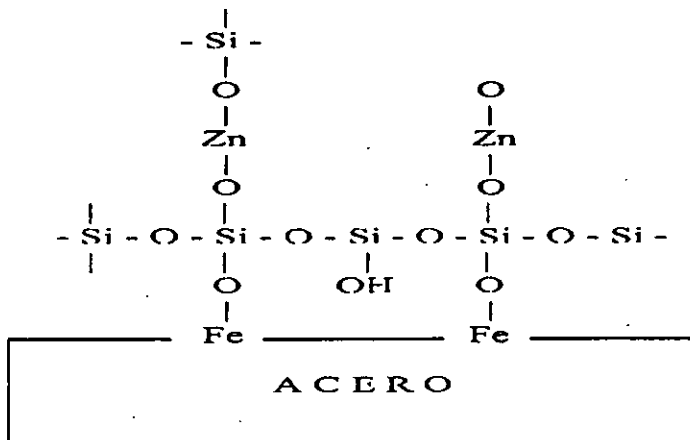


Figura 1.4. Adhesión química del inorgánico de zinc.

1.6.3.- Unión Polar²¹.

Esta unión es ejercida por los grupos polares que se encuentran en las moléculas de la resina y los grupos polares que se encuentran sobre el sustrato. El grado de atracción entre el aglutinante resinoso y el elemento de la superficie metálica es lo que determina la unión polar. Desafortunadamente, las uniones polares únicamente pueden ser posibles cuando el recubrimiento y la

superficie están lo suficientemente cerca uno de otro, a una distancia que debe estar por debajo de 5 angstroms (Å°). Los granos de suciedad, polvo y las partículas de aceite considerablemente más gruesas que 5 angstroms (Å°) nulifican completamente toda adhesión.

1.6.4.- Unión mecánica ²² .

La unión mecánica está asociada con la rugosidad de la superficie o el patrón de anclaje del sustrato, que proporciona la preparación o la limpieza de la superficie, la cual mientras más rugosa sea mejor es la unión mecánica, ya que el propósito de la rugosidad es el de incrementar el área de contacto real

1.7.Aspectos químicos de la Adhesión

1.7.1.La mojabilidad.

La mojabilidad es un efecto de la energía de superficie, que depende de la energía libre de superficie o tensión superficial del recubrimiento y el sustrato ²³ .Todas las superficies tienen energía libre de superficie (tensión superficial). Las moléculas en la superficie de un líquido tienden a orientarse a sí mismas para minimizar el área superficial del líquido. El fenómeno es más visible en líquidos que en sólidos.

Los sólidos también tienen energía libre de superficie, sin embargo, deben minimizar su propia área superficial por difusión de líquidos a través de su superficie. La energía libre del sustrato se opone a la tensión superficial del líquido (como la pintura), que se aplica sobre la superficie, y por la energía

interfacial libre que minimiza el área de la intercara entre la pintura y el sustrato.

El contacto de la pintura (p) con el sustrato (S) se representa en la figura 4. Aquí, γ_{sv} es la energía libre de superficie del sustrato en aire expresado como vapor (V), γ_{pv} es la tensión superficial de la pintura en aire, y γ_{sp} es la tensión interfacial entre la pintura y el sustrato. Tratando las energías como vectores, en el equilibrio estas fuerzas pueden ser representadas por la ecuación de Young :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sp} + \gamma_{pv} \cos \theta$$

Teta (θ) es el ángulo de contacto entre el líquido en la superficie y la superficie misma. La mojabilidad puede ocurrir cuando θ tienda a cero y

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{sp} + \gamma_{pv} .$$

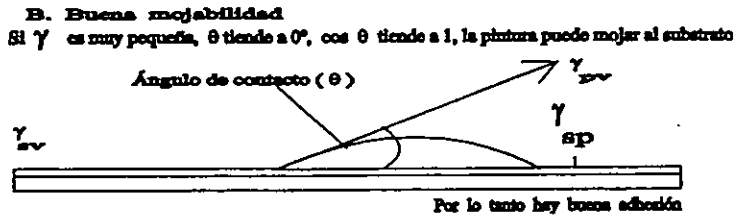
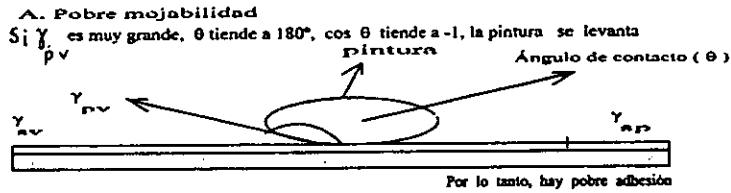
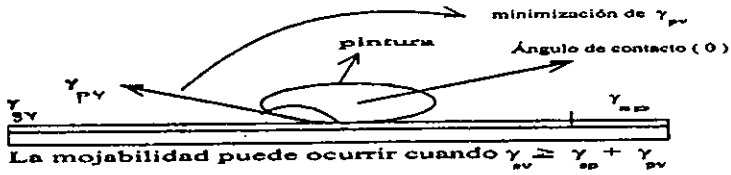


Fig. 4 Contacto de la pintura con el sustrato.
 A. Existe una pobre adhesión. B. Existe buena adhesión

Figura 1.5 Contacto de la pintura con el sustrato

En metales limpios, la energía de superficie de la película de óxido es normalmente muy alta (cientos de dinas). Para recubrimientos con relativamente bajas energías de superficie (20-70 dinas) no existe problema para mojar tales substratos.

Los problemas de adhesión pueden ocurrir en poliolefinas y fluoropolímeros o en superficies que han sido contaminadas con aceites u otras impurezas, estos contaminantes reducen la energía de superficie del substrato e impiden que la pintura moje la superficie.

1.7.2. – Adhesión en substratos de alta energía de superficie ²⁴.

La clave para obtener una buena adhesión en metales y otras superficies de alta energía es asegurar que el verdadero substrato sea presentado a la pintura. Usualmente esto involucra la remoción de materiales extraños que interfieren con la adhesión.

Las consecuencias positivas de la renovación de la superficie aumentan cuando se realiza simultáneamente con la expansión de la superficie real del substrato, comparada con el área aparente plana, esta expansión de la superficie se obtiene mediante técnicas de limpieza.

1.7.3. Enlace de Valencia primario ²⁵ .

La adhesión química se relaciona a la estructura molecular de la pintura y el substrato. La reacción de enlace de valencia primario puede ocurrir cruzando cualquier interfase, las capas interiores y el substrato deben tener grupos reactivos funcionales. Los metales y superficies oxidadas, por ejemplo, pueden reaccionar con grupos ácidos.

Otros ejemplos de adhesión por enlace de valencia primario son las uniones de valencia llevadas a cabo en recubrimientos de uretano sobre madera.

1.7.4.- Enlace de valencia secundario²⁶

Muchas de las capas interiores de los recubrimientos logran la adhesión por asociaciones de valencia secundaria, tales como los enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. Los enlaces de energía de este tipo son considerablemente reducidos si se comparan con los de valencia primario o enlaces químicos.

Desafortunadamente, muchos grupos que mejoran la adhesión, como los hidroxilos, favorecen la absorción de agua, la cual puede afectar el desarrollo del sistema de recubrimiento. Muchos sustratos son ricos en grupos polares los cuales interactúan con las capas interiores de la película de pintura para formar un buen enlace. La superficie de todos los metales excepto los metales nobles son químicamente diferentes de su volumen total y son cubiertos naturalmente por productos de reacción del metal y su medio. Estos productos son fuertemente adherentes, como el óxido en aluminio, y generalmente contribuyen a una buena adhesión. Cuando el óxido superficial es menos adherente (óxido de Fe) como es observado, debe ser removido antes de aplicar el recubrimiento.

La madera, el papel y otras celulosas son ricos en hidroxilos. Para obtener una buena adhesión en plásticos, la clave es la oxidación de su superficie para introducir grupos polares. Estos pueden servir como donadores de hidrógeno y receptores de grupos polares en los recubrimientos.

1.8.- Aspectos físicos de la adhesión ²⁷.

Para que un recubrimiento se adhiera al sustrato debe fluir en las porosidades de su superficie y para maximizar el efecto debe mojar completamente el interior de las cavidades, desplazando el aire ocluido²⁷. Es muy probable que el recubrimiento sólo llene parcialmente las cavidades, de ser así, se provee sitios para la acumulación de agua bajo la película, esta acumulación lleva a la pérdida de adhesión y a la eventual corrosión.

La penetración de la pintura en las cavidades es un fenómeno capilar, facilitado por :

- a) Las superficies energéticas (es decir, baja tensión superficial de la pintura y alta energía de superficie del sustrato.
- b) Un incremento en el tamaño de la abertura y,
- c) La baja viscosidad de la pintura.

1.8.1.-Contaminación del sustrato.

Muchas condiciones pueden afectar la naturaleza y uniformidad de una superficie. Los sustratos pueden contaminarse con aceites, grasas, cera, suciedad, polvo, etc. Los residuos sueltos que permanecen en una superficie preparada pueden incluir escombros sin remover, residuos como los cloruros que provienen del ataque con ácido clorhídrico cuando se realiza la limpieza de la superficie. Estos residuos son peligrosos para la adhesión del recubrimiento.

Los residuos de pinturas viejas pueden dificultar particularmente la aplicación de un nuevo recubrimiento si no se hace una remoción previa.

1.8 2.- Preparación de la superficie ²⁸.

El propósito de la preparación de la superficie es remover todas las sustancias y devolver a la superficie una mejor aproximación al substrato puro. La eficiencia de la preparación de la superficie depende del tipo de contaminantes y del método de preparación de la superficie.

Diversas técnicas de limpieza pueden ser utilizadas. Puede lavarse simplemente la superficie con agua, por ejemplo, tiene un efecto nominal en la remoción de contaminantes orgánicos de baja energía como aceites y depósitos de grasas.

El desengrase al vapor remueve efectivamente aceites y grasas, tiene poco efecto en las sales orgánicas. La eficacia de la limpieza en ambos casos depende de la solubilidad del contaminante.

La energía térmica y mecánica mejoran la eficiencia de las operaciones en la preparación de la superficie. Las técnicas de limpieza a alta temperatura son muy efectivas por el incremento en la energía cinética de las moléculas, tanto del agente de limpieza como del contaminante.

La limpieza mecánica ayuda a remover más efectivamente las impurezas, pero por sí sola no puede remover contaminantes orgánicos solubles, estos se deben remover antes. Los métodos de limpieza mecánica como el chorro abrasivo no son convenientes para substratos débiles como la madera y los plásticos.

1.8.3.- La adhesión en superficies contaminadas

En la práctica, la preparación óptima de la superficie no siempre es posible. El costo, la dificultad de acceso y lo sensitivo del sustrato pueden forzar la aplicación del recubrimiento sobre superficies mal preparadas.

La aplicación de la pintura sobre superficies contaminadas a menudo produce fallas de adhesión, a menos que el recubrimiento pueda asimilar la contaminación. El éxito del sistema puede depender de la habilidad del recubrimiento a desplazar o penetrar la contaminación y llegar al sustrato.

La asimilación es posible cuando una pintura se aplica sobre una superficie sucia. El desplazamiento ocurre cuando un recubrimiento con alta mojabilidad es aplicado sobre un acero húmedo (en casos extremos, bajo el agua). Los epóxicos curados con poliamida y amidoamina, son particularmente efectivos en ese aspecto por que el agente curante es hidrofóbico. El desplazamiento no puede ocurrir cuando la tensión superficial del recubrimiento es más alta que la de la superficie contaminada. Un ejemplo de penetración es cuando una pintura de aceite de linaza se aplica sobre un acero oxidado, la pintura moja y atraviesa al óxido. La baja tensión superficial de las pinturas de aceite es responsable del excelente servicio registrado de estos recubrimientos sobre superficies contaminadas.

La habilidad del recubrimiento para entrar y penetrar los intersticios del contaminante se reduce con el incremento en la viscosidad de la fase continua. La reducción en la penetración es común cuando el tiempo de secado es corto, por lo que la viscosidad se incrementa rápidamente durante la cura.

1.9.- Fallas en recubrimientos anticorrosivos.

En un sistema de protección anticorrosiva, el recubrimiento puede fallar de manera cohesiva y adhesiva ²⁹. Además se puede citar el ampollamiento, la delaminación, el caleo, el agrietamiento, corrugado, cambio de color, y herrumbramiento ²⁹.

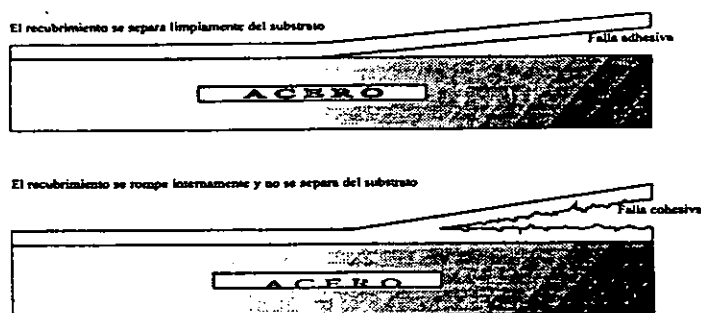


Fig. 5 Fallas por adhesión y cohesión

Figura 1.6. Fallas adhesiva y cohesiva²⁹.

La fuerza cohesiva es la unión dentro del recubrimiento mismo que lo mantiene como una entidad. Para lograr la adhesión óptima, la fuerza adhesiva del recubrimiento deberá ser mayor que su fuerza cohesiva. La fig. 1.6 muestra dos tipos de fallas antes descritas.

FALLAS ADHESIVAS.

1.9.1.- El ampollamiento³⁰.

Este término se emplea para describir la falla de un recubrimiento cuando sobre su superficie aparecen proyecciones redondas que pueden ser grandes o pequeñas. Las ampollas se pueden originar por:

- a)Exposición del sistema anticorrosivo a condiciones de alta humedad.
- b)Inmersión acuosa del recubrimiento cuando éste no es bien seleccionado.

Los mecanismos mediante los cuales se desarrollan son:

- 1.-Ósmosis.
- 2.-Aumento en la difusión de agua por un gradiente de temperatura.

3.-Electroósmosis catódica.

4.- Polarización externa del recubrimiento.

1.9.2.-Ósmosis³⁰.

Probablemente el agua penetra en las películas orgánicas en forma de vapor y aunque el recubrimiento retenga el agua líquida, permite el paso de las moléculas más pequeñas del vapor de agua, la velocidad a la cual ocurre varía de acuerdo con la naturaleza química de la película, su espesor, la diferencia en presión entre el lado mojado y el seco o la temperatura²⁹.

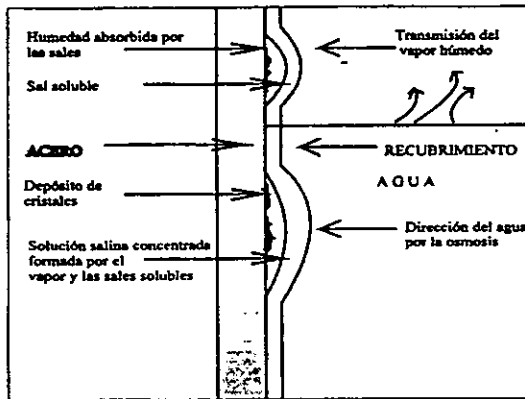
Para que un recubrimiento anticorrosivo formulado para una condición específica de inmersión desarrolle ampollas, debe existir un gradiente de presión que vaya desde el lado de la solución hasta algún espacio vacío, o bien, detrás de la película. Bajo estas condiciones el vapor de agua pasa a través de la película. El gradiente de fuerza es la presión de vapor de la solución, sin embargo, se puede describir en términos de la presión osmótica.

La presión osmótica describe la habilidad de una solución para diluirse por si misma atrayendo agua del medio, de la atmósfera o de otras soluciones. Las soluciones salinas altamente concentradas tienen presiones osmóticas elevadas, mientras que la del agua pura, es cero. Elevando la temperatura de una solución se incrementa su presión osmótica.

En un ejemplo típico de ampollamiento en inmersión, una pequeña cantidad de vapor húmedo atraviesa el recubrimiento y condensa en un espacio vacío entre la película y el sustrato. Esta pequeña cantidad de vapor encuentra alguna sustancia soluble en el agua con la cual forma una solución

concentrada que tiene una presión osmótica alta, entonces el agua es atraída a través de la película para diluir esta solución y formar una ampolla osmótica.

Fig1.7 ampollamiento osmótico³⁰.



Aumento en la difusión de agua por un gradiente de temperatura.

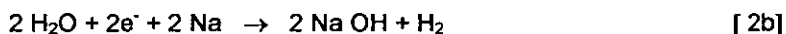
En el siguiente ejemplo se describe este mecanismo³¹. Para la protección interna de un tubo de agua, un recubrimiento especial de poliamida fue usado debido a que soporta temperaturas arriba de los 200⁰F.

Después de un corto tiempo de pruebas se encontró resultados excelentes Pero, debido a un gradiente de temperatura (agua caliente / pared del tubo fría) existe un peligro de ampollamiento.

1.9.3.-Electroósmosis catódica³¹.

La electroósmosis catódica es a menudo la fuerza que dirige al ampollamiento catódico. De acuerdo a los principios de la química coloidal, el agua neutra es transferida catódicamente a la intercara metal / recubrimiento.

Pero las observaciones muestran que el ampollamineto catódico usualmente no contiene agua neutra sino una solución alcalina. Esta alcalinidad puede ser explicada sólo en términos de migración de cationes alcalinos y por la generación catódica de OH^- , por una reacción electroquímica de acuerdo a la ecuaciones 2a y 2b.



La norma ASTM D 714—87 sugiere la evaluación visual del ampollamiento de los recubrimientos orgánicos mediante una escala basada en el tamaño y frecuencias de las ampollas detectadas (figuras 1.8A Y 1-8B). Respecto a la dimensión de las ampollas se asigna una escala numérica que va de 10 a 0, en la cual el número 10 representa la ausencia de ampollamineto y el número 8 representa el mínimo tamaño detectable a simple vista. También se evalúa la frecuencia de las ampollas asignando las siguientes categorías: D (denso), MD (medio denso), M (medio) y F (poco "few").

El registro del tamaño de las ampollas se refiere al tamaño más abundante y por tanto más representativo del tipo de daño. Es necesario anotar que al igual que las observaciones visuales debe tenerse en cuenta que aun cuando se realice con los estándares de comparación de la norma, se trata de un examen subjetivo que depende del experimentador que realice la valoración. A continuación se anotan los estándares de la norma ASTM D 714—87.

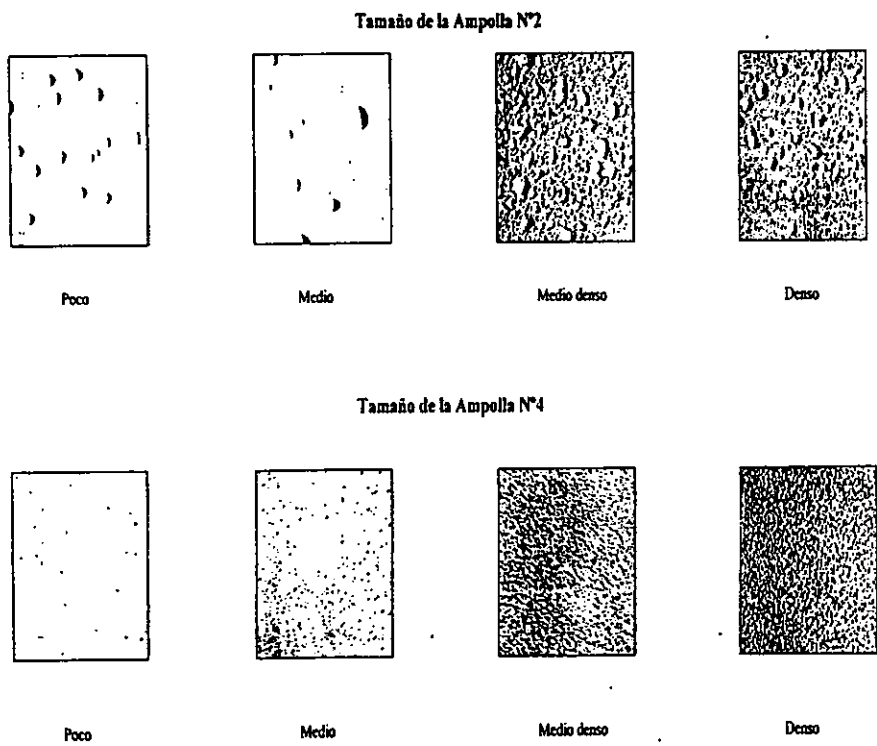


Figura 1.8A. Estándares de la norma ASTM D 714—87, para evaluar el ampollamiento en pinturas.

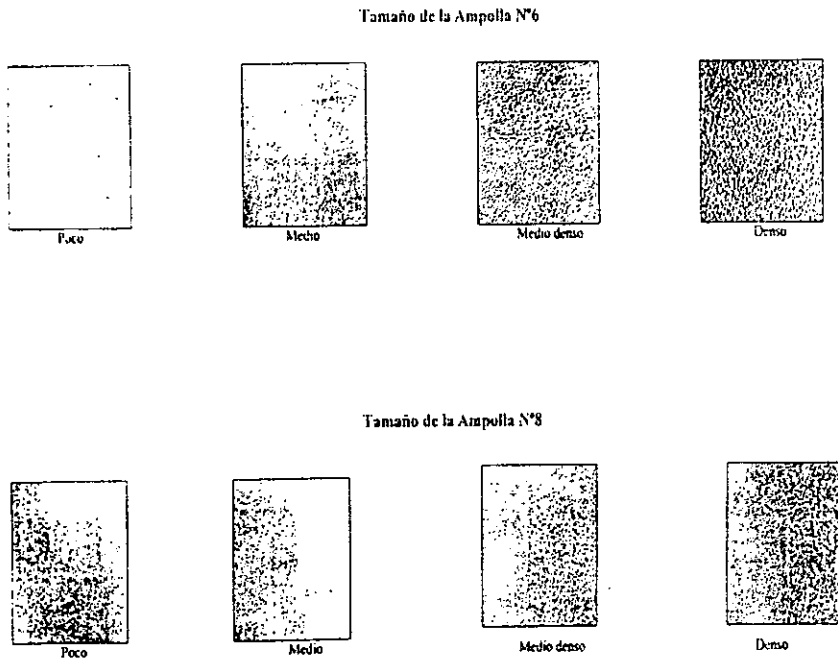


Figura 1.8 B. Estándares de la norma ASTM D 714—87 para la evaluación del grado de ampollamiento en pinturas.

Tabla 1.2. Mecanismos, características y prevención del ampollamiento ³².

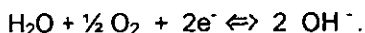
Proceso	Factores causantes del ampollamiento.	Contenido y características.	Posibles medidas de prevención.
Ósmosis	Metal hidrofílico contaminación y productos de corrosión.	Óxidos, hidróxidos (agua neutra)	Pigmentos inhibidores en el primario, pasivación del metal.
Aumento en la difusión de agua.	Gradiente de temperatura, metal (frío), medio (caliente).	Agua neutra.	Pigmentación especial.
Electroósmosis catódica.	Recubrimiento cargado negativamente con respecto al medio ambiente.	Agua neutra.	Espesor de recubrimiento más grueso.
Polarización catódica.	Migración de cationes, generación de OH ⁻	Na OH Alto pH	Remoción de iones alcalinos, alta resistencia del recubrimiento.
Polarización anódica.	Migración de aniones, corrosión anódica.	Productos de corrosión hidroilizados, bajo pH.	Remoción de aniones corrosivos, alta resistencia del recubrimiento.

1.9.4.- Delaminación ³³ .

Este tipo de falla se caracteriza por la "separación gradual" de la película de la pintura del metal. La delaminación de recubrimientos orgánicos de sustratos metálicos puede ser acelerada por la presencia de agua u otro medio agresivo. El problema puede ser más serio cuando el metal se polariza catódicamente ³⁴.

La generación de alta alcalinidad por una reacción parcial catódica en presencia de cationes alcalinos no sólo se presenta dentro de las ampollas formadas por estos productos de reacción catódica, también se presenta en los bordes de defectos como poros u orificios dentro del recubrimiento, con la subsecuente separación del recubrimiento llamada **delaminación catódica**.

Se cree que la fuerza motriz que origina la delaminación catódica en los procesos de corrosión en presencia de aire es la reacción catódica ³⁵ :



La reacción de los iones hidroxilo con los grupos polares de enlace del recubrimiento lleva a la delaminación y al consumo de los iones hidróxido. Esto puede disminuir la velocidad de delaminación con el tiempo. Este proceso puede ser retardado por la neutralización en presencia de ácidos y por polarización anódica. De manera general, puede asegurarse que la delaminación catódica es el desprendimiento de una película como resultado de un proceso catódico ³⁶ .

1.9.5.- Caleo ³³ .

El caleo se presenta cuando existe la formación de una capa de polvos sobre una superficie protegida y que se encuentra expuesta a la intemperie; en general esta capa de polvos es blanca ³⁷ .

Esta falla se origina por la degradación del recubrimiento debido a la acción de la luz ultravioleta principalmente, también puede deberse a la húmeda, al oxígeno y a los agentes químicos.

1.9.6.- Agrietamiento. (Norma ASTM D 660—87)

El agrietamiento y la presencia de marcas se presentan debido a la concentración que ocurre dentro de la película con el paso del tiempo. Se manifiesta por la presencia de pequeñas fisuras que no llegan al sustrato. En las normas se describen agrietamientos visibles y/o microscópicos, si se aprecian a simple vista o bajo un aumento de 10 diámetros, respectivamente. El agrietamiento se debe a contracciones causadas por el envejecimiento, lo cual resulta en deformaciones mayores que la cohesión entre las partículas y la película, ésta termina rompiéndose. Los agrietamientos pueden tener distintos patrones o formas.

1.9.7.-Corrugado ³⁸.

El corrugado describe la apariencia que presenta una superficie que no seca en una capa lisa, sino que presenta rugosidades. En general, este fenómeno se produce por un secado superficial y rápido del recubrimiento, lo cual produce una diferencia en las velocidades de expansión y como consecuencia se tiene la presencia de un arrugamiento. A pesar de su apariencia, una superficie rugosa puede proporcionar una buena protección al sustrato.

1.9.8.- Decoloración (cambio de color) ³⁸.

Esta falla se origina por dos razones principales: por la reacción del aglutinante con los agentes atmosféricos y por una mala selección del pigmento. La decoloración puede deberse también a la degradación de los pigmentos causada por agentes químicos o por la luz ultravioleta (UV). Debe recordarse que en ambientes químicos la protección del sustrato es de mayor importancia que el cambio de color. Esto quiere decir, que la mayoría de las veces esta falla debe tolerarse a fin de obtener una protección adecuada del sustrato.

1.9.9.- Herrumbramiento ³⁸.

El herrumbramiento de una superficie protegida puede aparecer como:

- a) Puntos de herrumbre en las áreas dañadas.
- b) Poros oxidados.
- c) Nódulos de óxido que se producen a través del recubrimiento y
- d) Oxidación debajo de la película que eventualmente produce descortezamiento y hojuelas del recubrimiento.

Capítulo 2.
Técnica experimental

Desarrollo experimental.

Para poder determinar la influencia del convertidor de óxido con la finalidad de inhibir o detener la corrosión, mediante pruebas de Adherencia y de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se ha necesitado lo siguiente:

- 4 placas de acero al carbón de 10 x 15 cm., las cuales se cortaron por la mitad para tener 8 placas de 10 x 7.5 cm.
- Substrato.
- Para la preparación de la superficie de cada una de las placas, se realizaron las siguientes acciones:
 - Lavado.
 - Desengrasado.
 - Se les dio un acabado de la superficie cercano a metal blanco (en un equipo Blast Cleaning Cabinet Clemco), con un perfil de anclaje de 1/3 de espesor de la película seca.
 - Recubrimiento.

Se utilizó un primario alquidático (cromato de zinc) 63-100 marca Dupont.

Características de este primario :

Es un primario alquidal tipo esmalte, recomendado para utilizarse sobre acero, aluminio, cromo, latón y metal galvanizado. Es un excelente promotor de la adherencia. Cuenta con una excelente resistencia a la corrosión, además, tiene una muy buena resistencia a la humedad (aunque no se recomienda usarse en inmersión).

Se ha aplicado con una pistola a una presión de 30.45 lb / in², se aplica una o dos capas de 1 mils de espesor de película seca. Se deja secar 30 minutos antes de recubrir con esmalte acrílico Centari^{MR} línea 989 o esmalte alquidal Dulux^{Mr} línea 93 de Dupont.

El convertidor de óxido es el "Tanik", que según el fabricante, Viar Corporación, especialidades químicas, cuenta con las siguientes características:

“ Debido a su alto peso molecular y a su particular estructura cada molécula de Tanik puede envolver (quelatar) varios átomos de hierro y al mismo tiempo es encadenado a tres moléculas de Tanik. Como resultado de esta quelación el convertidor envuelve la herrumbre a nivel atómico, desarrollando en el interior de la misma una capa neutra que impide la migración de iones, de tal modo que no puede producirse reacción química alguna en la superficie del metal. Así pues, la principal característica es la de vencer la naturaleza heterogénea de la herrumbre”.

“El Tanik es un polímero aglutinador de poca viscosidad que ha sido puesto a punto para sus aplicaciones sobre el hierro oxidado al aire libre, después de haberse quitado la grasa y aceite y después de haberse eliminado la herrumbre no adherente, este convertidor penetra directamente en la herrumbre residual y neutraliza el proceso de corrosión. El Tanik reacciona en forma acelerada en la herrumbre y transforma los óxidos de hierro en un complejo metal-orgánico, estable e insoluble de color negro que queda listo para pintar inmediatamente terminada la reacción, alrededor de 3 horas.

Es compatible con la mayoría de las pinturas y primarios, excepto con los ricos en zinc ya que éstos necesitan estar en contacto con el metal desnudo para tener una buena reacción.

Propiedades y ventajas del Tanik.

Este convertidor efectúa una cuidadosa “pasivación química” del substrato y lo hace una buena base para la aplicación de varios sistemas de recubrimiento.

Ventajas del Tanik :

- Penetra directamente en la herrumbre residual formando un complejo orgánico 100 % estable.
- Requiere de una mínima preparación de la superficie.
- Reacciona en sólo 3 horas.
- Amplio rendimiento, alrededor de 25 m²/lt. Su costo es pequeño por m².

- No es inflamable (Flash point > a 100 ° C). No es tóxico ni contamina el ambiente.
- Puede aplicarse en superficies húmedas, con un rango de aplicación de 0 °C a 40 oC y tiene una baja sensibilidad al grado de humedad.
- Es una excelente base para pinturas, es fácil de aplicar con brocha, rodillos o esparcido. No requiere de mano de obra especializada.

Otras características del Tanik :

Su apariencia es de ser un líquido de color beige, cuyo peso específico es de 1.03, su viscosidad es de 10 cps. Tiene un pH de 1.3. No debe exponerse al sol y se conserva durante un año.

Aplicaciones:

Se ha utilizado con un gran desenvolvimiento en la industria del petróleo, en la industria química, en la industria marítima y construcción de buques, en la industria del gas, y en torres eléctricas y puentes metálicos entre otros.

Como se mencionó anteriormente se utilizaron 8 placas, 4 de las cuales se les aplicó el convertidor de óxido citado (Tanik), las pruebas a las fueron sometidas, así como el tiempo de exposición se resumen en la siguiente tabla, 2.1.

Tabla 2.1.

Tiempo de exposición (días)	Prueba	
3	Impedancia	
7		
8		
10		
14		
15		ASTM D 714 ¹
17		
21		ASTM D 4541 ²
22		
24		
28		
29		

(1) Prueba visual de resistencia al ampollamiento según norma ASTM.

(2) Método de prueba de resistencia de un recubrimiento utilizando un probador portátil de adhesión

En la siguiente tabla, 2.2, se registran las observaciones iniciales correspondientes al estado del recubrimiento utilizado en las placas.

Tabla 2.2

Placa	Observaciones iniciales
B	Presenta pequeñas marcas debido a la manipulación antes que el recubrimiento se seque
2	Existe un pequeño resquicio en el cual la pintura no cubre la placa

2.1.- Descripción de las pruebas realizadas.

2.1.1.- Resistencia al ampollamiento (ASTM D 714)³⁹.

La resistencia al ampollamiento se define como la habilidad de un recubrimiento a resistir la formación de películas de proyecciones en forma de domos llenos de gas o líquido, que da como resultado la pérdida de adhesión local.

Esta norma se basa en una evaluación visual del recubrimiento mediante fotografías estándares que representan características del ampollamiento, tamaño y frecuencia, la cual se relaciona subjetivamente a una cierta escala. La evaluación se realiza comparando al recubrimiento con cada una de las fotografías estableciendo su tamaño y su frecuencia. Puede verse en las tablas 1.8 A Y 1.8.B.

Las fotografías de estándares han sido seleccionadas en base de un número que va de 10, 8, 6, 4, y 2, y representan un incremento en el tamaño de la ampolla.

La frecuencia estándar se seleccionó en cuatro intervalos: densa (D), medio densa (MD), media (M), y poca (F). La figura No. Muestra las fotografías estándares utilizadas.

2.1.2.- Método de prueba para la resistencia de un recubrimiento utilizando un probador portátil (ASTM D 4541)⁴⁰

Esta prueba sirve para evaluar la resistencia de un recubrimiento a ser desprendido del sustrato (referida como adhesión), determinando la fuerza máxima que alcanza antes de separarse del sustrato. El aparato que se utiliza es un probador de adhesión portátil mostrado en la figura no. .

El procedimiento se realiza seleccionando una sección en la placa limpiándola perfectamente, se utiliza un pequeño ensamble circular de superficie plana en la cual se aplica un adhesivo (cianoacrilato) pegándolo inmediatamente a la película, dejando un tiempo de 2 minutos para secar (cura). Se corta la película alrededor del ensamble y se coloca el aparato aplicando poco a poco la carga e (MPa o lb/in^2) hasta que se separe el recubrimiento del sustrato. Aunque se realizaron ensayos de adherencia en húmedo y en seco, el adhesivo se seleccionó en función del ensayo de adherencia en húmedo, puesto que una vez que se retira la probeta de la inmersión se procede a determinar la adhesión lo antes posible. El adhesivo empleado fue de tipo cianoacrilato, que en dos minutos confiere resistencia a la unión para poder determinar el fallo adhesivo barniz / acero.

Una vez determinada la adherencia en húmedo de las probetas, se dejaban secar en el laboratorio a temperatura ambiente. Después de 24 horas se determinó la adherencia en seco o recuperada⁴¹.

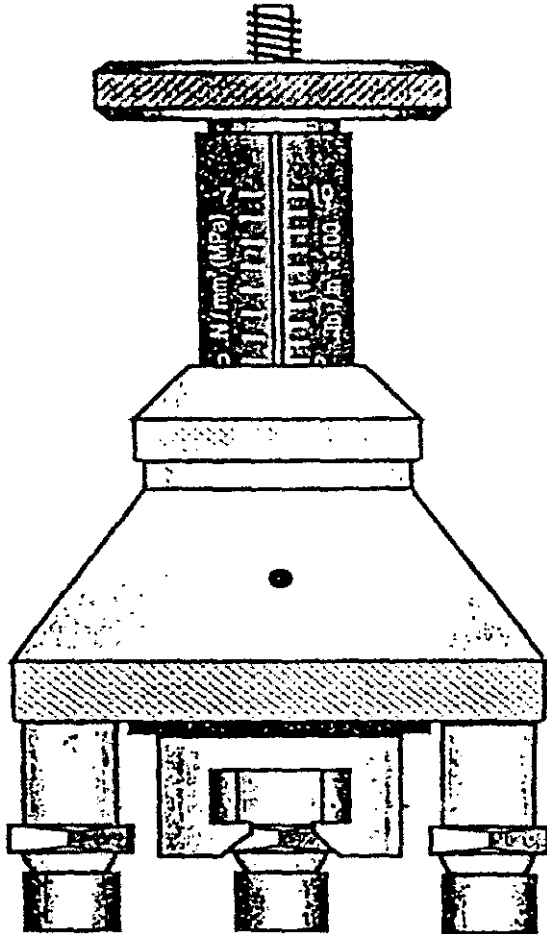


Figura 2.3 Probador de adhesión portátil.

Figura 2.1. Probador de adhesión portátil.

2.1.3.-Prueba de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. (EIS).

Esta técnica ha sido aplicada con frecuencia a sistemas de corrosión en un esfuerzo para determinar los mecanismos de corrosión de los recubrimientos. Utiliza un equipo de Impedancia conectado a una computadora personal (PC). Se seleccionó una sección de la placa limpiándola perfectamente, esta área se pone en contacto con un electrolito (agua y Na Cl) mediante una base circular hecha especialmente para esta prueba, esta área mide 4.83 cm^2 , teniéndose así la probeta que se puede ver en la figura 2.3.

Se utilizan tres electrodos, el de trabajo (en la placa), el de referencia que es el de Calomel y el contraelectrodo de grafito. En seguida se realiza un barrido que va de 10000 Hz (10 KHz) a 0.01 Hz , analizándose de 27 a 30 puntos y una amplitud de 10 mV . El equipo de Impedancia Electroquímica que se empleó fue un AUTO AC DSP de la empresa ACM INSTRUMENTS, el cual fue conectado al equipo de computo mostrado en la figura 2.2. En este equipo se usó el software CORE RUNNING 3.01 en el cual se realizaron las pruebas con las condiciones citadas y que se pueden ver en la citada figura 2.4.

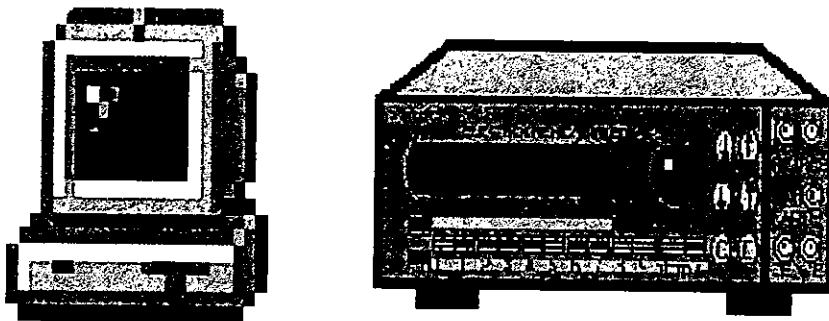


Figura 2.2. AUTO AC Y PC.

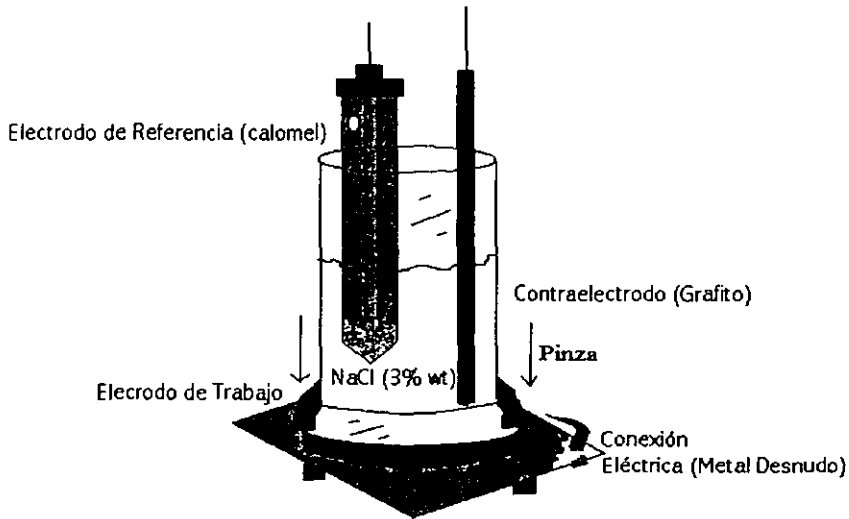


Figura 2.3. Celda electroquímica empleada.

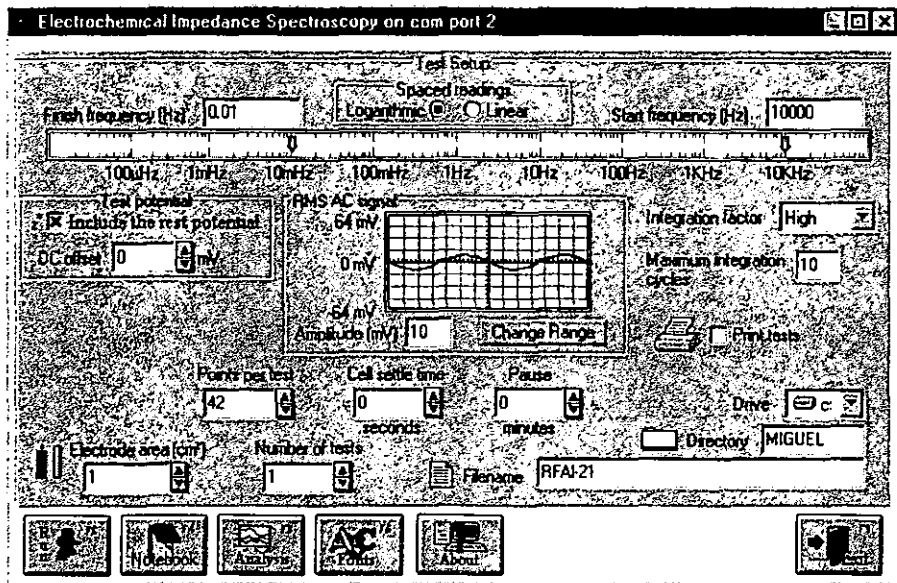


Figura 2.4. Condiciones del barrido en Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Capítulo 3. Resultados.

3.1. Tabla de Observaciones finales.

Tabla 3.1.1. Placas con convertidor de óxido: A,B,C. Placa testigo: D

Placa	Día	Observaciones
A	3	No existe corrosión.
A	7	No hay presencia de corrosión
A	8	Se observaron pequeñas ampollas de igual tamaño.
B	10	Aparecen pequeñas ampollas en la parte superior izquierda y central
B	14	Las ampollas crecen en la parte central y son más grandes que en el reto de la placa.
B	15	Las ampollas continúan creciendo en la parte central principalmente.
C	17	La placa presenta pequeñas ampollas en la parte inferior de la placa.
C	21	Las ampollas crecen y se presentan en toda la placa, la adherencia del recubrimiento hacia el substrato va disminuyendo, observándose que éste se separa del substrato con facilidad al realizar las pruebas.
C	29	En los bordes de la placa aparece un óxido de color café, lo cual sugiere la presencia de un óxido de Fe. El recubrimiento se desprende con facilidad debido a la alta concentración de ampollas en la placa.

Tabla 3.1.2. PLACAS SIN CONVERTIDOR DE ÓXIDO: 1, 2 , 3, 4. Placa testigo: 1.

Placa	Día	Observaciones
2	10	La placa presenta pequeñas ampollas en el centro de la placa
2	14	Las ampollas han crecido y aparecen en toda la placa.
3	17	La placa presenta ampollas principalmente en los bordes.
3	21	Las ampollas han crecido y la adherencia del recubrimiento es casi nula.
4	24	Se observaron en toda la placa con presencia de óxido y el recubrimiento se desprende con facilidad.

Tabla 3.1.3. PRUEBA VISUAL DE RESISTENCIA AL AMPOLLAMIENTO (A S T M D 714). Placas con recubrimiento : A, B, C. D .Placa testigo : D.

Placas sin recubrimiento : 1, 2, 3, 4 . Placa testigo : 1

PLACA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN (Días)	TAMAÑO DE AMPOLLAS	
A	3	—	
A	8	8MD	
B	10	C4M	F6M
B	15	C2M	F6M
C	17	D2M	F6M
C	21	D2M	F 4MD
C	29	2D	
2	10	C 4M	
2	14	C 4M	F6M
3	17	D 4M	F6M
3	21	2D	
4	24	2D	

Donde C: Centro ; D: Dispersas ; F: Fondo.

El tamaño de las ampollas está relacionado con los números 2,4,6,8,etc. ⁴².

Tabla 3.1.4. PRUEBA DE RESISTENCIA DE UN RECUBRIMIENTO UTILIZANDO UN PROBADOR PORTÁTIL DE ADHESIÓN (A S T M D 4541).

a) Placas con convertidor de óxido : A , B , C , D . Placa testigo : placa D .

ADHERENCIA EN SECO

PLACA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN (Días)	RESISTENCIA (lb / in ²)
D	0	100 Falla Adhesiva. 100% Del área.
A	8	90. Falla Adhesiva. 70% . Falla Cohesiva 30%.
B	15	70. Falla Adhesiva 60%. Falla Cohesiva 40%
C	22	30. Falla Adhesiva 20%. Falla Cohesiva 80%
C	29	El recubrimiento no ofreció resistencia. Falla Adhesiva.

ADHERENCIA EN HÚMEDO.

PLACA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN (Días)	RESISTENCIA (lb / in ²)
D	0	0
A	7	30. Falla Adhesiva 30%. Falla Cohesiva 70%
B	14	20. Falla Adhesiva 10%. Falla Cohesiva 90 %.
C	21	10. Falla Cohesiva 100 %
C	28	El recubrimiento no ofreció resistencia. Falla Adhesiva.

Tabla 3.1.5. PRUEBA DE RESISTENCIA DE UN RECUBRIMIENTO UTILIZANDO UN PROBADOR PORTÁTIL DE ADHESIÓN (A S T M D 4541).

b) Placas sin convertidor de óxido : 1 , 2 , 3 , 4. Placa testigo : placa 1.

ADHERENCIA EN SECO.

PLACA	TIEMPO DE EXPOSICIÓN (Días)	RESISTENCIA (lb / in ²)
1	7	90. Falla Adhesiva
2	15	30. Falla Adhesiva 80 %. Falla Cohesiva 20 %.
3	22	25. Falla Adhesiva 60 %. Falla Cohesiva 40 %
4	29	25. Falla Adhesiva 20 %. Falla Cohesiva 80 %.

ADHERENCIA EN HÚMEDO

1	3	20. Falla Adhesiva 30 %. Falla Cohesiva 70 %.
1	7	10. Falla Adhesiva 20 %. Falla Cohesiva 70 %.
2	14	15. Falla Cohesiva 100 %
2	15	10. Falla Cohesiva 100 %
3	17	0. No fue posible medir. El recubrimiento no ofreció resistencia. Falla Adhesiva.
4	22	0. El recubrimiento no ofreció resistencia. Falla Adhesiva.

A continuación se tienen los diagramas de Impedancia electroquímica

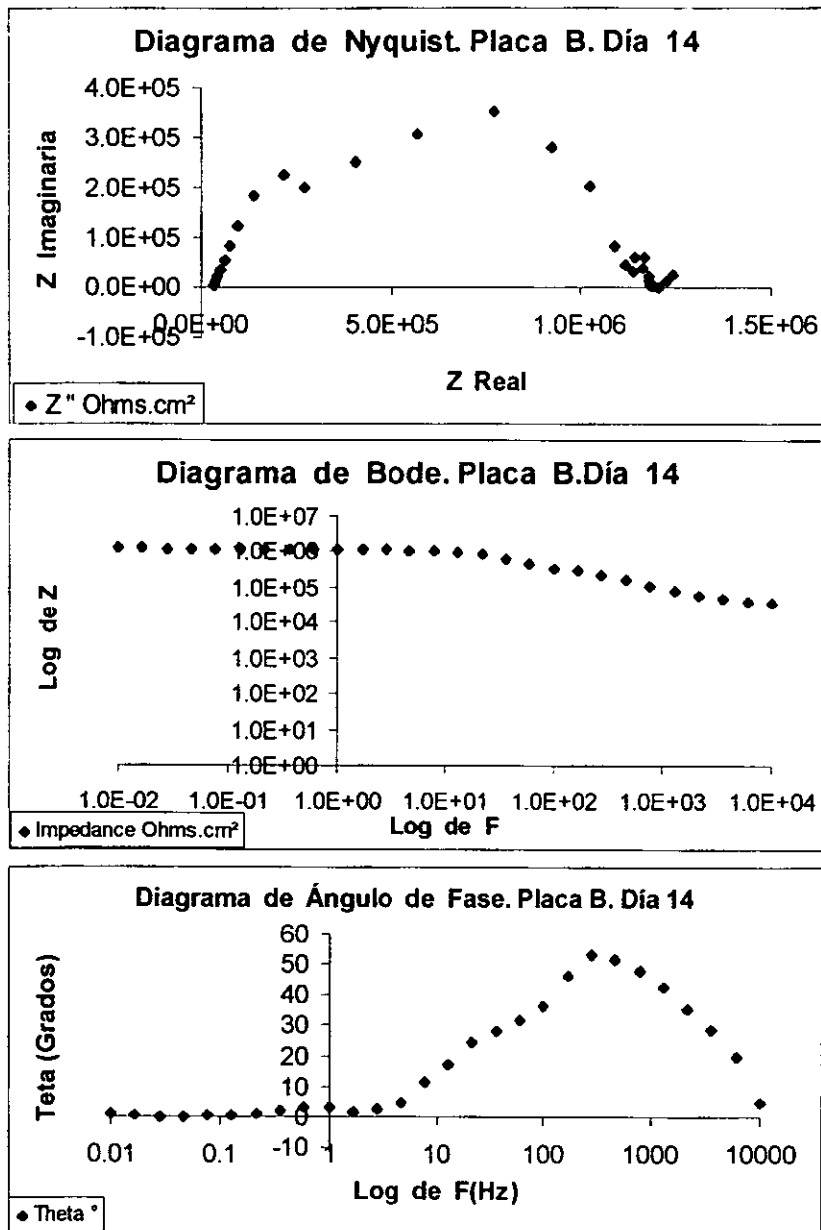


Figura 3.2.1 Placa B en inmersión después de 14 días

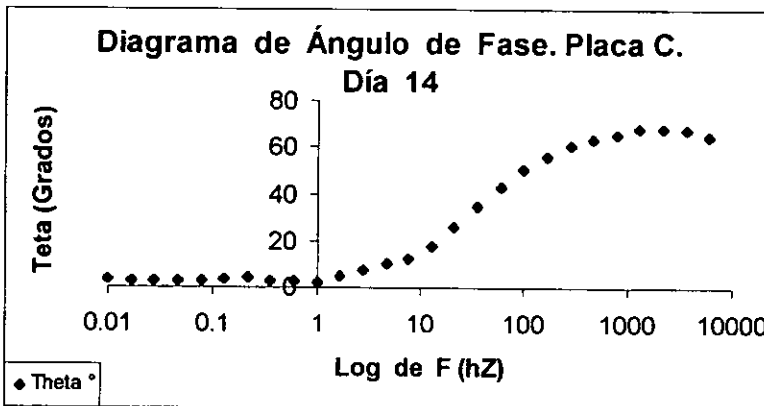
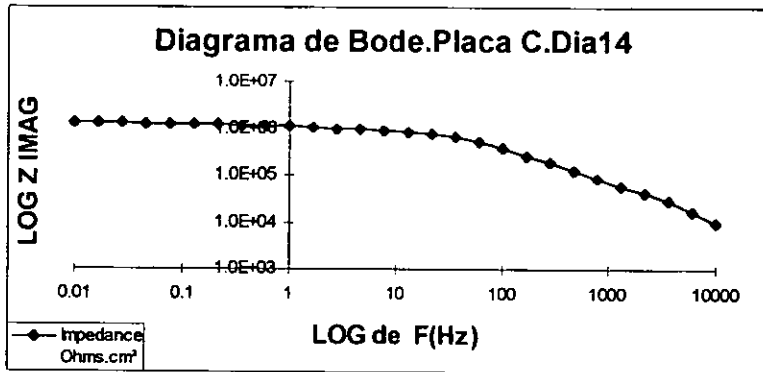
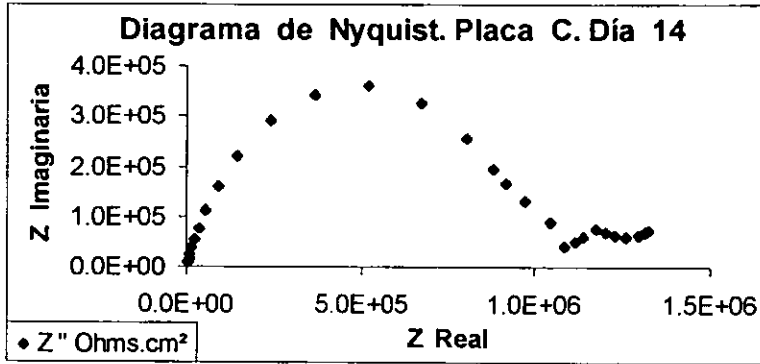


Figura 3.2.2. Placa c en inmersión después de 14 días.

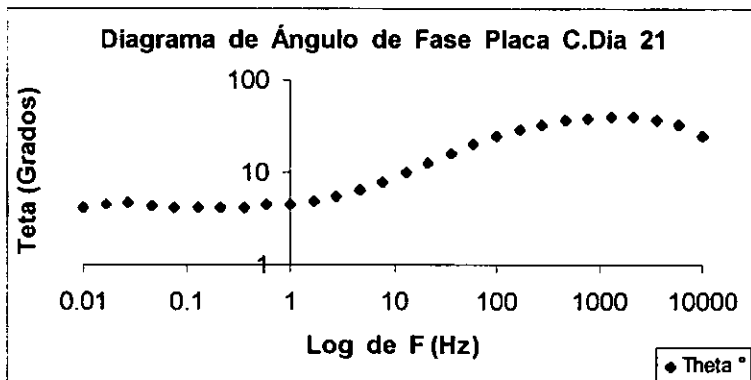
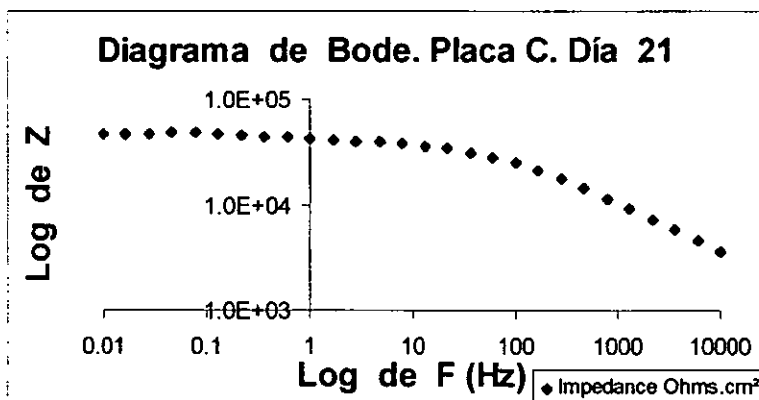
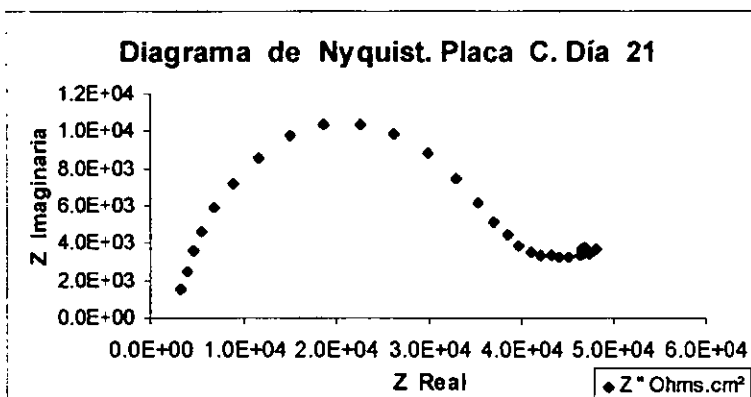


Figura 3.2.3. Placa c en inmersión después de 21 días

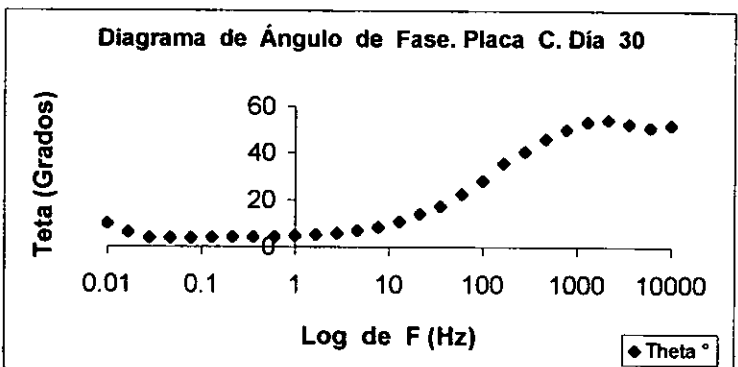
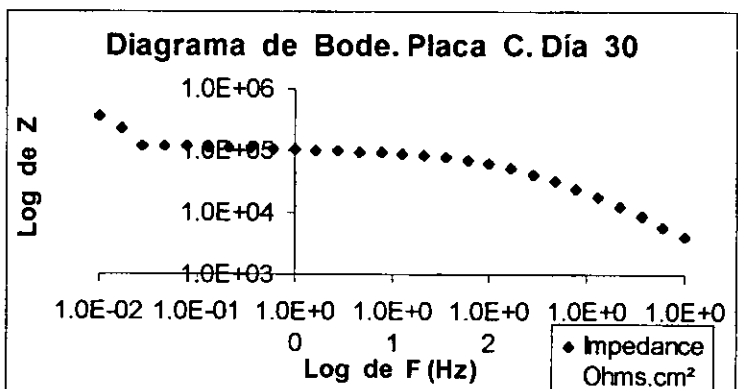
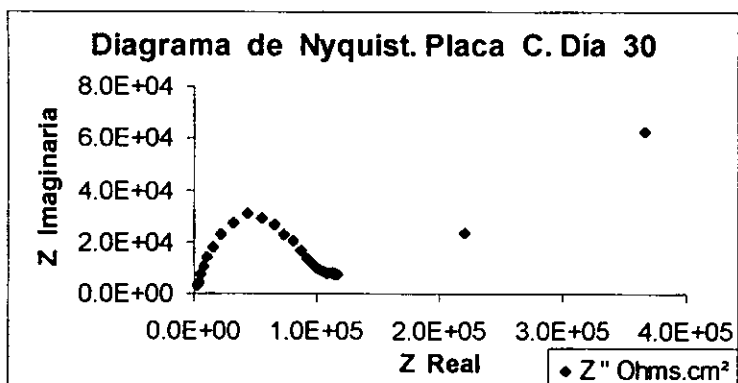


Figura 3.2.4. Placa C en inmersión después de 30 días.

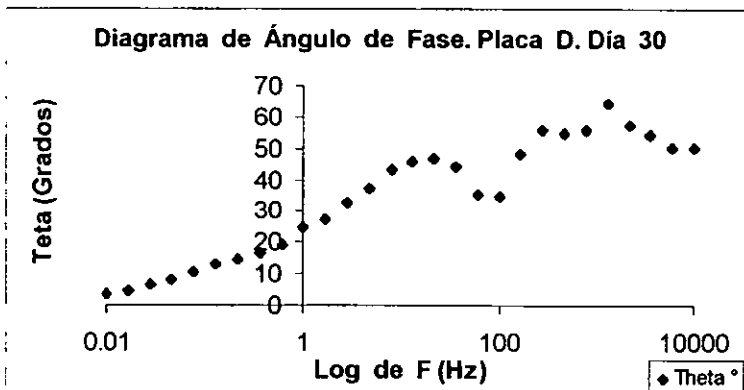
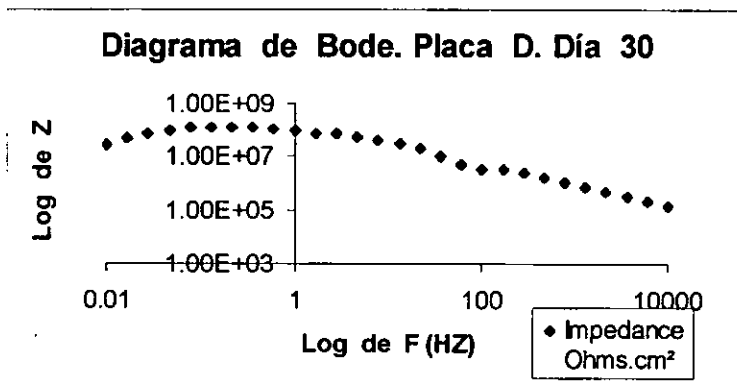
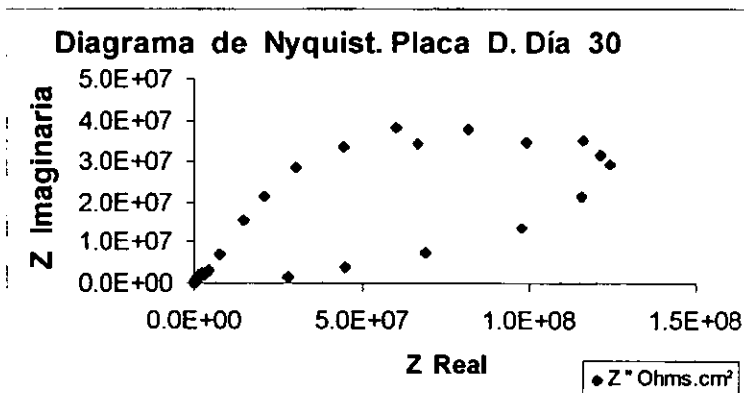


Figura 3.2.5. Placa D en inmersión después de 30 días.

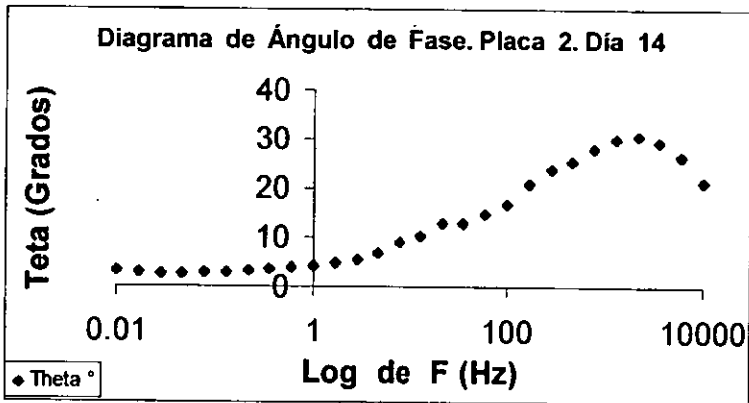
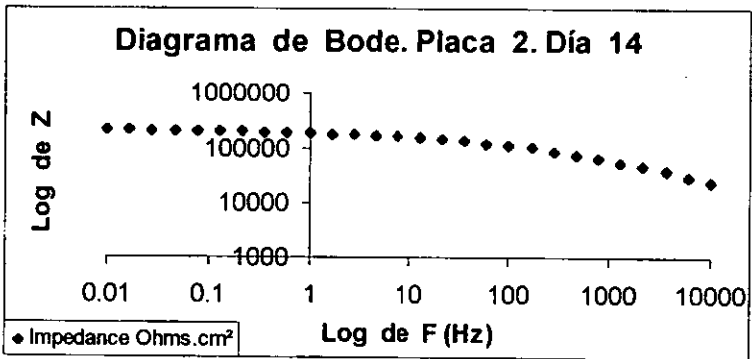
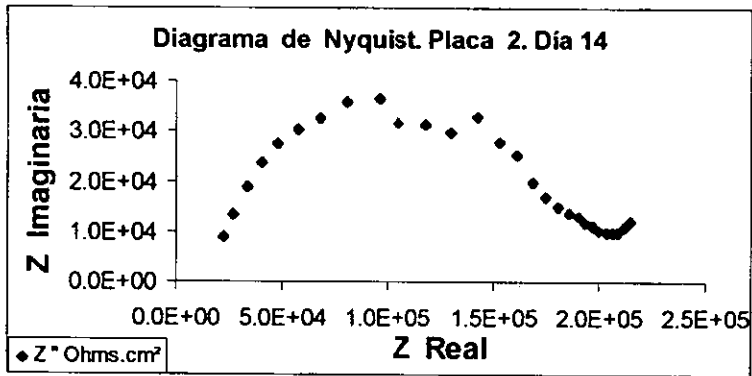


Figura 3.2.6. Placa 2 en inmersión después de 14 días.

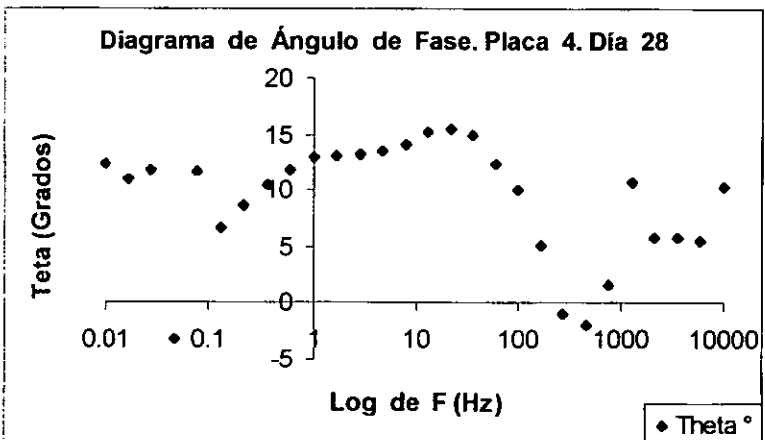
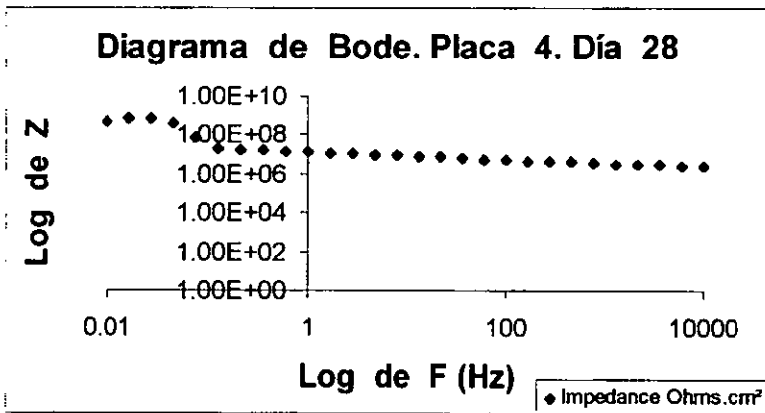
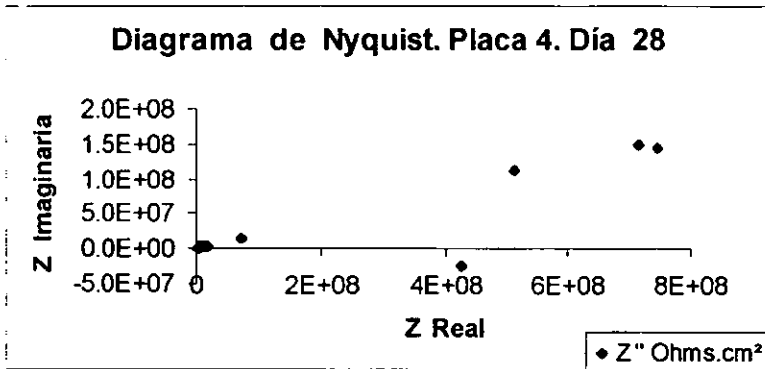
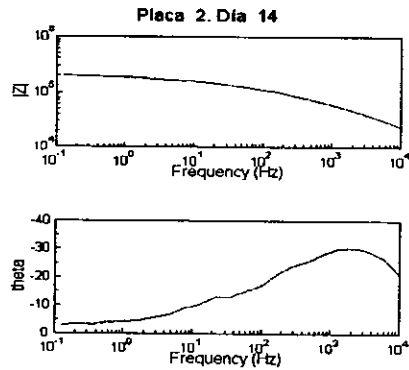
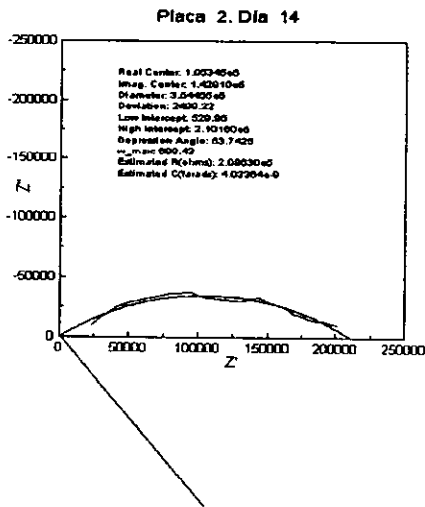


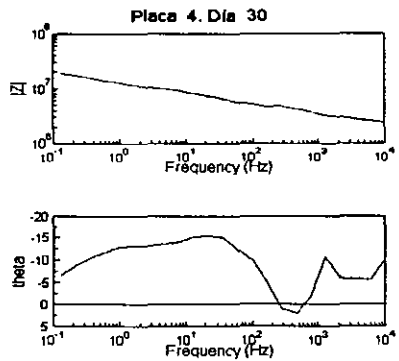
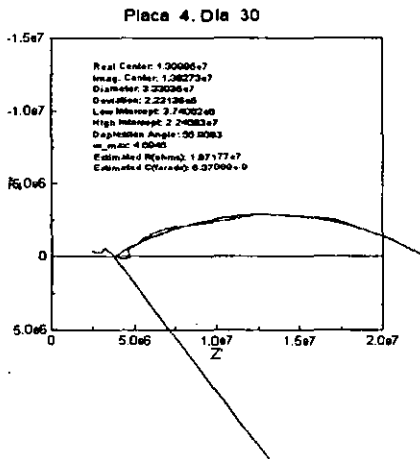
Figura 3.2.7 Placa 4 en inmersión después de 28 días.

Con la finalidad de entender mejor los fenómenos electroquímicos que ocurren durante el proceso de corrosión en los metales y en especial en la muestra que nos ocupa, se hizo uso del software **Z view para Windows** versión **1.5b.**, el cual ha proporcionado los valores de Capacitancia, Resistencia, Ángulo de Fase, para una mejor evaluación del convertidor de óxido. Su uso es de fácil manejo y brinda lo que se ha requerido para este caso.

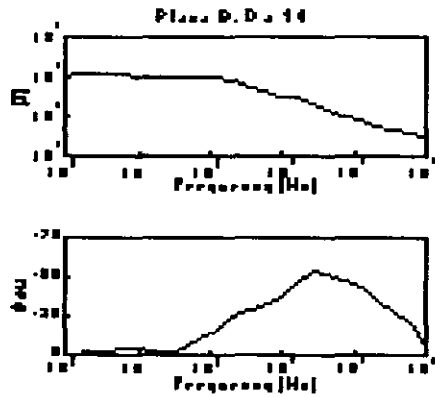
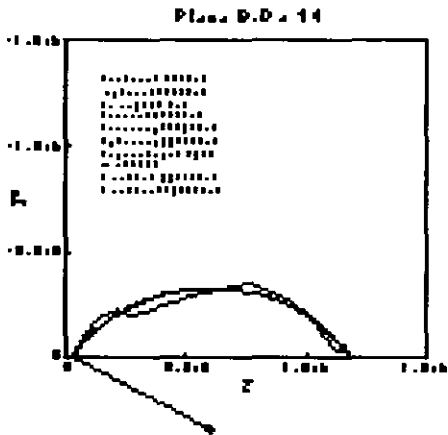
A continuación se pueden ver los diagramas de Nyquist, de Bode y de Ángulo de Fase, obtenidos :



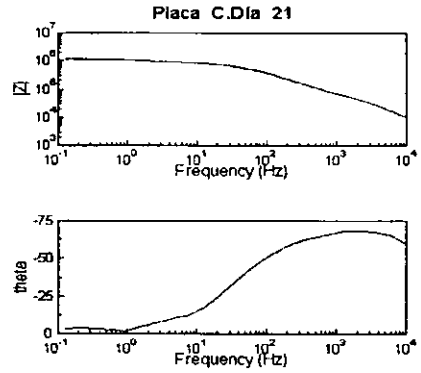
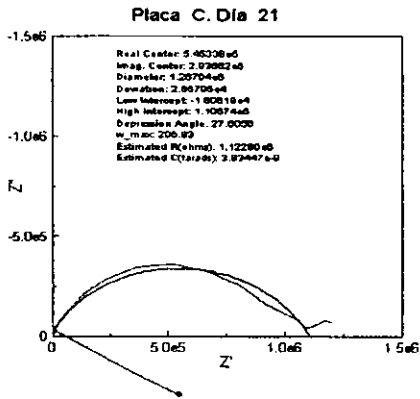
Placa (2). Placa sin convertidor de óxido después de dos semanas en inmersión.



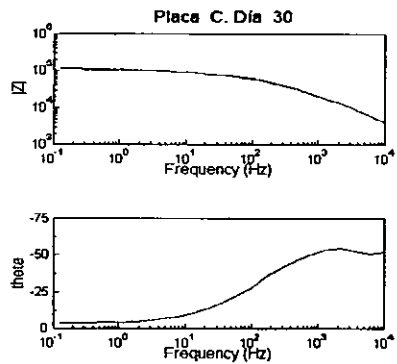
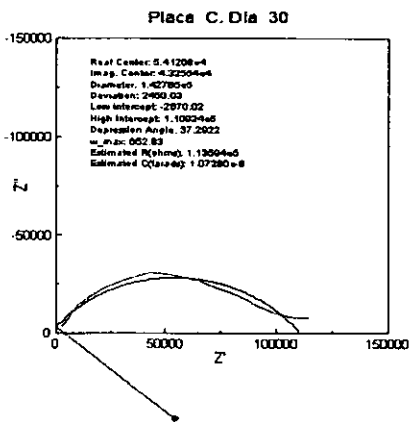
Placa (4). Sin convertidor de óxido, después de 30 días en inmersión.



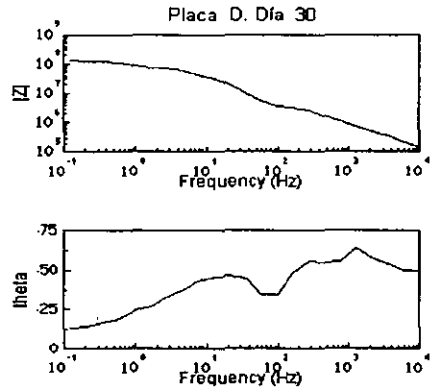
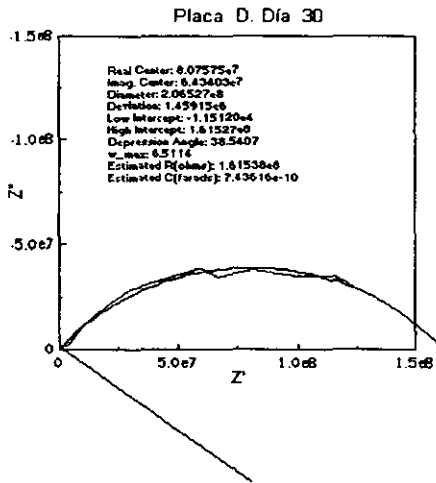
Placa (B) con convertidor después de 14 días.



Placa (C). Con convertidor de óxido después de 21 días



Placa (C), con convertidor de óxido después de 30 días



Placa (D), con convertidor de óxido después de 30 días.

Datos del estudio por medio del software Z view.

Tiempo (días)	Placas	Adherencia (lb / in ²)	Capacitancia (F / cm ²)	Resistencia (Ω / cm ²)	Ángulo de Fase. (Grados)
10	2	70	2.40E--10	3.14 E+6	52.86
22	4	25	4.26E--10	3.10 E+8	58.70
15	B	70	2.23E--10	2.20 E+7	30.05
22	C	30	2.54E--10	1.64 E+7	25.86
0	D	100	2.44E--11	2.02 E +9	29.74

Capítulo 4

Análisis de Resultados.

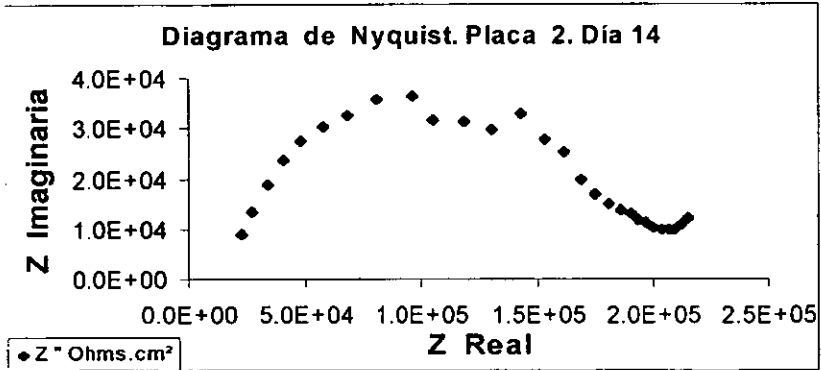
4.1- Análisis del Diagrama de Impedancia

4.1.1- Acero herrumbrado + pintura.

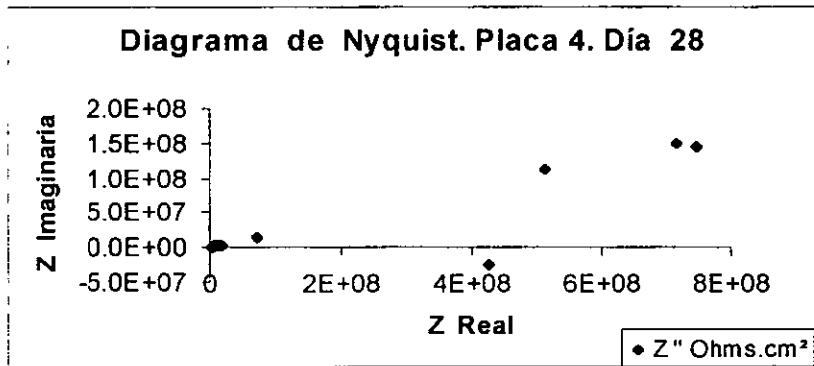
Se han colocado las placas en dos grupos, a un grupo se le ha aplicado un convertidor de óxido y el otro grupo se ha trabajado con la superficie herrumbrada; a ambos grupos se les han tomado lecturas de Impedancia Electroquímica a diferentes tiempos. Por supuesto, todas las placas han sido preparadas en la misma forma, por lo que cabe esperar que todo el conjunto de placas oxidadas y pintadas se comporten de la misma manera, lo mismo se puede esperar en las placas en las que se utilizó un convertidor de óxido. Sin embargo, se encuentra una diferencia entre los valores determinados, de donde se puede concluir la importancia ya conocida de la preparación de la superficie que es precisamente otro tema de este trabajo.

De los diagramas de Nyquist para las placas preoxidadas y pintadas con recubrimiento alquidático, sólo el diagrama del día 14 se ve muy bien definido, llama la atención el hecho de que es el diagrama que presenta valores de Impedancia más bajos. La tendencia en los diagramas de Bode es prácticamente la misma en todos los casos, desafortunadamente los diagramas de Ángulo de fase indican muy poco, pero parece existir un máximo a alta frecuencia, de donde cabría esperar un comportamiento capacitivo debido seguramente a la película del polímero, a baja frecuencia, por otra parte se encuentra un mínimo coincidente con una meseta en el diagrama de Bode lo cual implica un comportamiento resistivo.

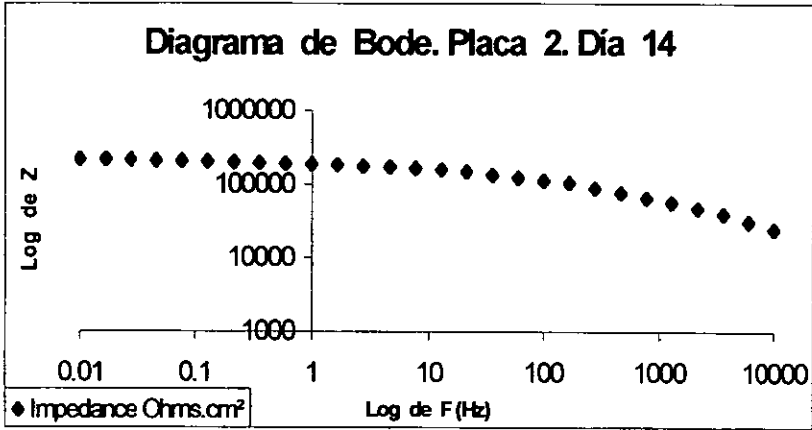
De este conjunto de diagramas puede notarse una clara disminución del valor de Impedancia empezando del orden de 10^8 Ohm-cm² disminuyendo 2 órdenes de magnitud a lo largo de 21 días, lo cual puede ser muy poco, sin embargo, cae dentro de los límites que el Dr. Leideiser³⁰ ha determinado para el buen comportamiento del recubrimiento protector. Por otra parte, en el día 21 se encuentra el ángulo de fase de prácticamente cero en todo el intervalo, de donde cabría pensarse en un comportamiento resistivo.



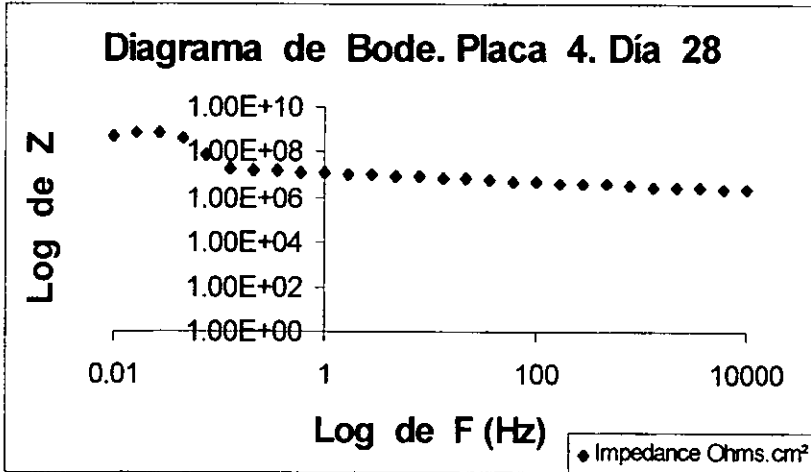
Gráfica 4.1



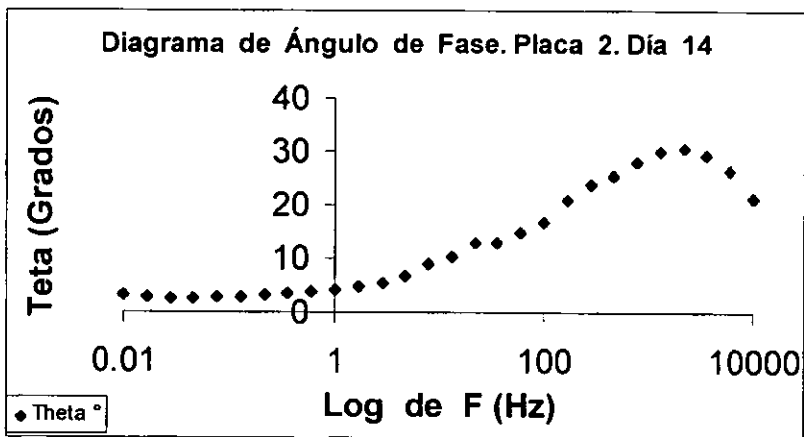
Gráfica 4.2



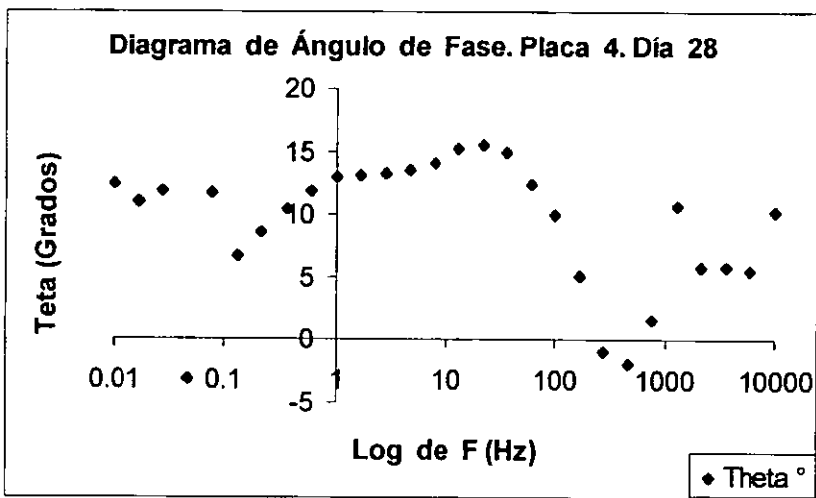
Gráfica 4.3



Gráfica 4.4



Gráfica 4.5.



Gráfica 4.6.

La dispersión que se ha encontrado en los diagramas obtenidos se ha visto reflejada en dificultades para la realización de la simulación de donde la obtención de parámetros electroquímicos a partir de ésta se vio impedida en muchos de los casos como se discutirá en incisos posteriores.

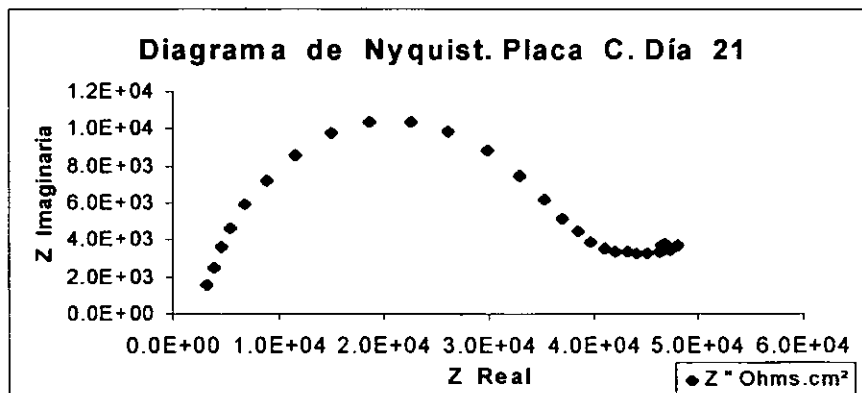
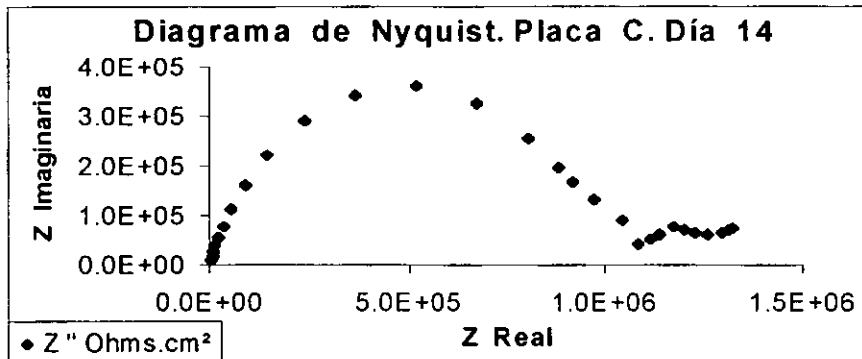
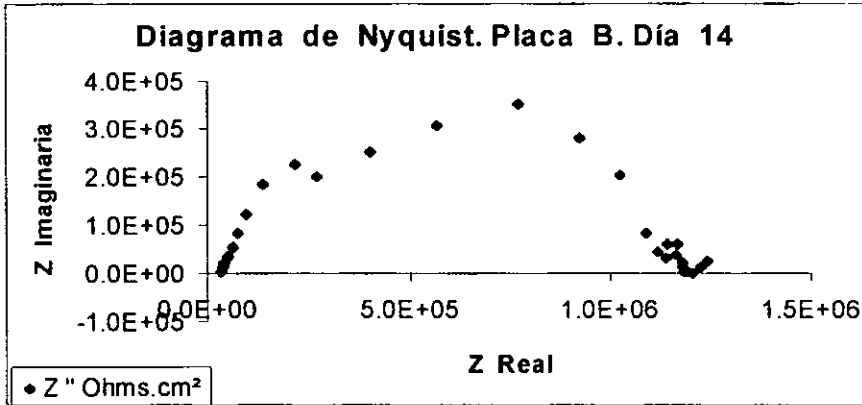
4.1.2.- Acero herrumbrado + convertidor de óxido + pintura.

La idea de este trabajo experimental es comprobar si los convertidores de óxido aplicados en las superficies herrumbradas pueden promover la adherencia de otros recubrimientos y mejorar las características anticorrosivas del sistema. Sin embargo, en el diagrama medido para el día 7 se aprecia que la impedancia se encuentra en el mismo orden que la encontrada para el sistema herrumbrado ; en el resto de la experimentación los valores se presentan por debajo de lo esperado, llegando alrededor de 1×10^6 desde el día 14, lo cual implica que el convertidor de óxido no sólo no mejora las propiedades, sino que además podría llegar a promover algún daño en la película.

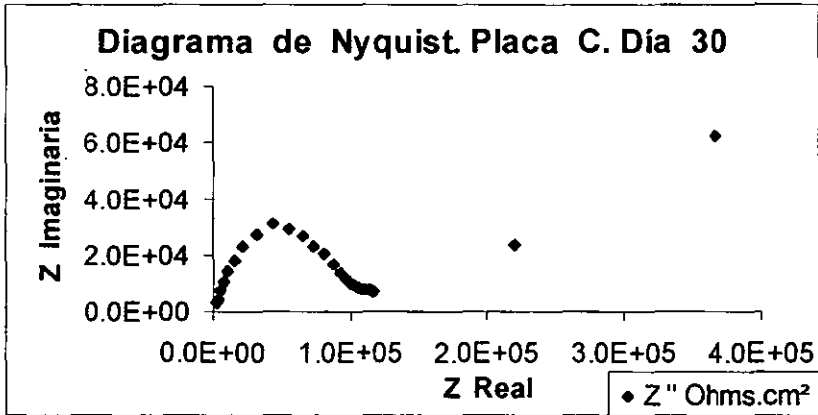
La evidencia de esta disminución en las bondades de la película se tiene en los diagramas de Nyquist, pues a lo largo de toda la experimentación se aprecian muy bien definidos, cuando se les compara con los obtenidos de las placas sin convertidor de óxido.

¿Podría ser que la naturaleza del óxido lleve a la deterioración presente en la primera serie de resultados y que el convertidor de óxido de alguna manera estabilice la herrumbre, obteniéndose diagramas mejor definidos?

En cualquier caso, se aprecia claramente un semicírculo a altas frecuencias y un segundo fenómeno en bajas frecuencias, que no está bien definido. Es notable que la respuesta para el día 28 representa la típica para un sistema que se le atribuye gran porosidad, pero para el día 30 no se ve respuesta, sino que aparecen dos puntos que podrían tomarse como un indicio de un fenómeno difusional a través de los poros creados desde el día 28, en el diagrama se trata de 2 puntos lo cual resulta muy arriesgado plantear una hipótesis a partir de ello.



Gráficas 4.7.



4.2.- Análisis de Ángulo de Depresión.

Por lo que se refiere al ángulo de depresión con respecto al tiempo, puede verse que tiene una tendencia a aumentar; sin embargo, esto debe tomarse con mucha precaución pues sólo se tienen dos valores, pasa de 52.86 a 58.7, es decir, se trata de un aumento muy pequeño a lo largo de prácticamente 2 semanas de inmersión. Por otra parte, cuando se trabajó con probetas que han tenido el tratamiento con un convertidor de óxido se encuentran valores pequeños del orden de 30, que disminuye a prácticamente 26, en este caso se trata de una disminución con el paso del tiempo.

El fenómeno que origina la depresión de los semicírculos en el diagrama de Nyquist aún no ha sido determinado, la hipótesis de trabajo intentaba relacionar al ángulo de depresión con la adherencia, es decir, con la cantidad de agua retenida reportada como una pérdida de la adherencia; sin embargo, como se verá más adelante esta relación parece no existir. Otra posibilidad para explicar el ángulo de depresión podría ser el aumento en la porosidad del recubrimiento, con lo cual debería analizarse la variación del ángulo de depresión con respecto a la resistencia en un inciso posterior, merece la pena mencionar que la porosidad en las probetas oxidadas es mayor que en las que se empleó el convertidor y lo mismo puede decirse del ángulo de depresión.

Tabla 4.1. Datos obtenidos con Zview.

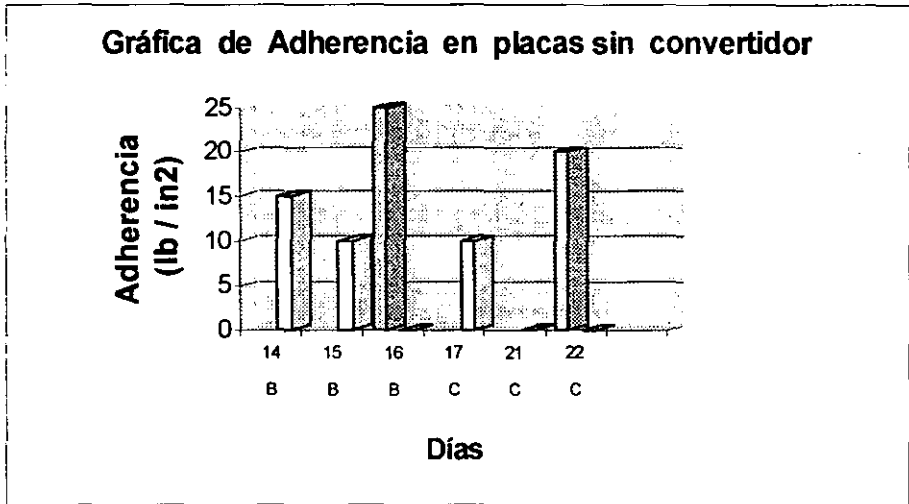
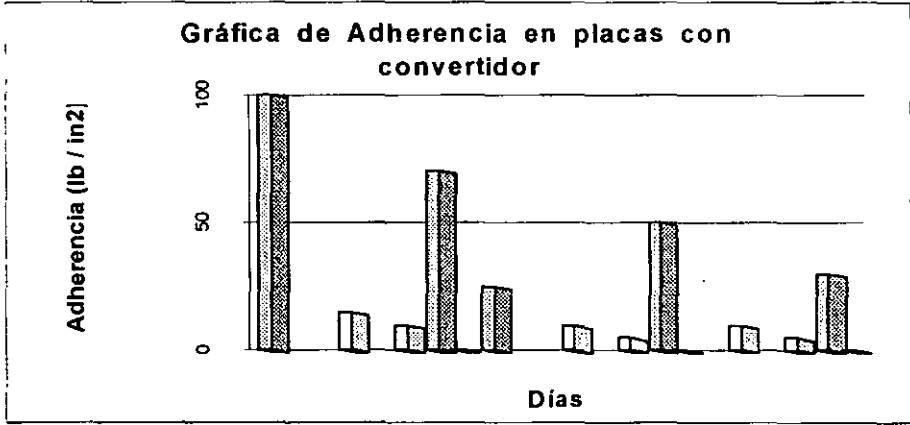
Tiempo (días)	Placas	Adherencia (lb / in ²)	Capacitancia (F / cm ²)	Resistencia (Ω / cm ²)	Ángulo de Fase (Grados)
10	2	70	2.40E--10	3.14 E+6	52.86
22	4	25	4.26E--10	3.10 E+8	58.70
15	B	70	2.23E--10	2.20 E+7	30.05
22	C	30	2.54E--10	1.64 E+7	25.86
0	D	100	2.44E--11	2.02 E +9	29.74

4.3.- Análisis de la Adherencia.

En la tabla 3.1.5 se presenta la variación de 2 tipos de adherencia con respecto al tiempo, la adherencia en húmedo, que es la pérdida de adherencia tomada 5 minutos como máximo después de retirar la probeta del recipiente contenedor. Se espera por lo tanto la existencia de una interfase acuosa que redunde en una disminución drástica del valor original, cabe esperar que este valor disminuya con respecto al tiempo, hasta alcanzar un valor estacionario, en ocasiones un valor estacionario es cero, es decir, se ha perdido completamente la adherencia.

Por otra parte, con respecto a los valores de adherencia en seco debe entenderse este valor como la adherencia recuperada, puesto que inmediatamente al secarse la película que ha retenido agua recupera un poco de la adherencia original, dándose el caso extremo de recuperar el 100% del valor original, aunque esto rara vez ocurre pues la presencia de electrolitos promueven la oxidación del metal base (substrato), lo cual impide la recuperación total de la adherencia.

Gráfica 4.9.



Azul = Adherencia en seco

Amarillo = Adherencia en húmedo

Gráfica 4.10

4.2. Tabla de Adherencia

Placa	Días	Adherencia en seco. (lb /in ²)	Adherencia en Húmedo. (lb /in ²)
1	3		
1	7		
1	8	100	
2	10		15
2	14		10
2	15	70	0
3	16	25	
3	17		10
3	21		5
3	22	50	0
4	24		10
4	28		5
4	29	30	0
D	1	90	
A	3		20
A	7		10
A	8	30	0
B	14		15
B	15		10
B	16	25	0
C	17		10

C	21		0
C	22	20	0

En las tablas 3.1.4 y 3.1.5 se reporta la adherencia como la resistencia a la tracción de una probeta adherida a la película de pintura conforme a la norma ASTM D 4541. Efectivamente, la adherencia en húmedo disminuye, llegando al caso de pérdida total pues no es posible realizar la medición ya que el recubrimiento ha sido desprendido. Esto concuerda muy bien con la evolución medida con el probador portátil.

Este fenómeno se aprecia en ambas series de placas con y sin convertidor de óxido. Llama la atención la variación de la adherencia en seco o recuperada cuando se comparan las series con y sin convertidor de óxido, el máximo de adherencia recuperada llega a 30 después de 22 días, este valor se alcanza en las probetas después de 14 días. Sin embargo, el convertidor puede promover la recuperación de la adherencia cuando la placa se seca, este efecto parece verse reflejado en la disminución gradual de la adherencia recuperada conforme pasa el tiempo, en tanto esta pérdida en las placas sin convertidor resulta drástica.

4.4- Análisis de la Evaluación Visual con respecto al tiempo.

En la tabla 3.1.3 se presenta la evaluación visual respecto al ampollamiento; las ampollas parecen ser estables después del día 10, manteniendo un valor de 4M de acuerdo a la norma ASTM D 714; es decir, son del tipo relativamente grande (1/8"), su densidad es media, continuando en este valor aproximadamente durante 10 días aumentando después de tamaño y de densidad, llegando a un valor de 2D, es decir, el valor más alto de acuerdo a esta norma; tal como se ha analizado en el inciso de la adherencia; se encontró una pérdida prácticamente total de esta propiedad para el mismo tiempo de evaluación, es decir, se aprecia una correlación en esta prueba. Por otra parte, las probetas con convertidor de óxido llegan a alcanzar el grado 4M después de 10 días, para

pasar en menos de 5 días a un grado superior donde la densidad queda prácticamente constante, pero las ampollas han progresado o aumentado de tamaño después de 21 días, continúa con una calificación de 2M, llegando al grado de 2D después de 29 días, es decir, parece que el convertidor de óxido impide la pérdida de adherencia drásticamente, pero no es capaz de eliminar por completo el fenómeno de ampollamiento.

Merece la pena mencionar que las posteriores ampollas en las placas sin convertidor de óxido ocurren en los bordes de las placas, sin embargo, estas ampollas no han sido consideradas en la evaluación final, pues es conocido que en los bordes es donde fallan los recubrimientos usualmente, debido a que en esta zona la pintura presenta espesores más bajos.

4.5.- Análisis de Resistencia con relación al tiempo.

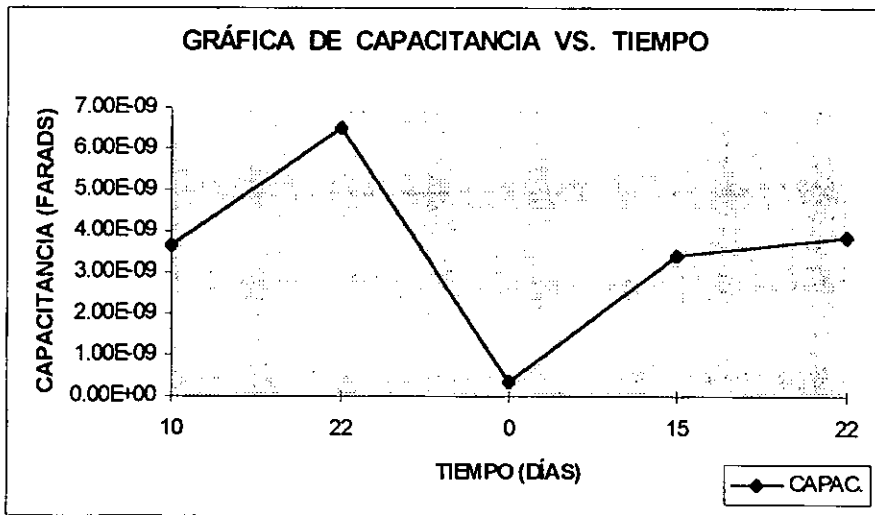
Pese a los pocos resultados que se han podido obtener debido a la disposición mencionada en muestras anteriores, se puede decir lo siguiente: los valores en el caso de la superficie herrumbrosa, pasan del orden de mega ohms a los de orden de 10^8 ohms lo cual implica una mejora del recubrimiento, esto no es razonable a la luz de la degradación de un material, sin embargo, se ha reportado en la literatura que el óxido formado por degradación de los metales es capaz de ocluir la porosidad intrínseca de algunas películas poliméricas, lo cual justificaría el aumento en la resistencia, que impide durante el periodo de la exposición la degradación acelerada del recubrimiento.

Por otra parte, cuando la herrumbre ha sido "estabilizada" se encuentra una resistencia muy alta ($2 \cdot 10^9$), pero rápidamente disminuye casi dos órdenes de magnitud, esto llevaría a pensar que al no existir el óxido de hierro que selle la película de recubrimiento, éste empieza a degradarse antes de que el metal sea capaz de producir un óxido que mejore las propiedades de la película. Puede verse en la tabla 4.1. arriba citada.

4.6.- Análisis de la Capacitancia con respecto al tiempo.

Los valores de capacitancia obtenidos son del orden de 10^{-9} y 10^{-10} lo cual se puede relacionar al buen comportamiento aislante (Chen establece que un buen recubrimiento asocia capacitancias de 10^{-10} faradios¹⁷. Se aprecia que la película se mantiene inalterable en sus propiedades aislantes durante los primeros 15 días, para después presentar una rápida degradación. Puede verse que la capacitancia del recubrimiento con convertidor de óxido aumenta al transcurrir los primeros días debido a la degradación del recubrimiento y/o absorción de agua en el polímero; sin embargo, después de dos semanas comienza a ser constante. Por lo contrario, la capacitancia del recubrimiento sin convertidor mantiene un comportamiento creciente, lo cual sugiere que dicho recubrimiento se degrada en la misma forma durante toda la experimentación.

Es necesario anotar que si la capacitancia del recubrimiento aumenta con respecto al tiempo y todas las demás variables (ϵ_0 , espesor y área del recubrimiento) permanecen constantes, el único parámetro que tendría que aumentar sería la constante dieléctrica del recubrimiento por la absorción de agua en la película. Esto puede notarse en la siguiente gráfica obtenida con los datos de la tabla 4.1.



Gráfica 4.11.

4.7.- Análisis de la Adherencia con respecto al tiempo.

La adherencia presenta un comportamiento semejante en las placas con convertidor y sin convertidor de óxido conforme pasa el tiempo. A medida que transcurren los días se ve una notable disminución en su valor. En lo referente a la adherencia húmeda es importante citar que después de 2 semanas ya no es posible realizar alguna medición. En la adherencia en seco, es después de la tercera semana que se torna muy difícil realizar una medición. Ver figura 4.9 y 4.10 anotadas anteriormente.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Capítulo 5

Conclusiones

CONCLUSIONES.

1.- De acuerdo a los resultados obtenidos mediante E.I.S. en la superficie de acero herrumbrado + convertidor de óxido + pintura en comparación con los resultados de la superficie herrumbrada pintada sin convertidor de óxido puede concluirse que el convertidor no mejora las propiedades de la película, los resultados que se obtuvieron conducen a la aseveración que no debe usarse en inmersión. Es posible que pueda promover la adherencia en seco.

2.- Como podía esperarse, el convertidor de óxido utilizado en inmersión no resulta benéfico para usarse en probetas de acero como un promotor de adherencia. De acuerdo con las normas ASTM D 4541 Y ASTM 780, y con los resultados obtenidos mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), es notable que la adherencia sólo pudo medirse durante las dos primeras semanas, manifestándose una pobre adhesión.

3.- Observando los valores de resistencia, capacitancia, así como de la evaluación visual, coinciden en que después de dos semanas la degradación del recubrimiento es notable. Una vez más se pone de manifiesto que el convertidor de óxido no promueve la adherencia.

4.- El grado de ampollamiento evaluado con la norma A S T M D714 es semejante en las placas con y sin convertidor de óxido, es muy significativo en las caras anteriores de la superficie herrumbrada pero es aun más severo en las caras posteriores que no fueron preparadas. Resulta evidente la importancia de la preparación de la superficie así como la naturaleza del recubrimiento.

5.- La técnica de E I S es una herramienta útil para conocer el estado del recubrimiento con el paso del tiempo.

BIBLIOGRAFÍA.**1.- Genescá, Joan / Ávila Javier M.**

"Mas allá de la Herrumbre". SEP, CFE. Vol. 1, Col. "La Ciencia desde México" No. 9. México 1996. Pags. 29,30,31 y 35.

2.-Ávila Javier M. / Genescá Joan.

"Mas allá de la Herrumbre". SEP,CFE. Vol. 2, Col. "La Ciencia desde México" No. 79. México 1997. Pags. 39 y 40.

3.- Bockris, J O' M & Reddig Amalya, k.N.

Electroquímica Moderna"
Editorial Reverté. Vol. 2
Barcelona, España. 1979. Pag. 899.

4.- Ávila Javier M. / Genescá Joan.

"Mas allá de la Herrumbre". SEP,CFE. Vol. 2, Col. "La Ciencia desde México" No. 79. México 1997. Pag. 39-42.

5.- Ávila Javier M. / Genescá Joan.

"Mas allá de la Herrumbre". SEP,CFE. Vol. 2, Col. "La Ciencia desde México" No. 79. México 1997. Pag.113.

6.-Svoboda, M. & Mleziva, j.

"Properties of Coatings Determined by Anticorrosive Pigments"
Progress in Organic Coatings. 1984. Vol. 12. Pags.251-267.

7.-- Molera, P.

"Recubrimientos de los Metales"
Ed. Marcombo
Barcelona, España. 1989. Pags. 102-103.

8.-Burns, R.M.

"Protective Coatings for Metals"
Ad. Reinhold Publishing Corporation.
3rd. Edition. 1983.

9.-Hare, C.H.

" The Basic Composition of Paint" en la serie "Anatomy of Paint"
Journal of Protective Coatings & Linings. 1989. Vol. 6. Pags.81-85.

10.-Munger , C. G.

"Corrosion Prevention by Protective Coatings"
National Association of Corrosion Engineers (NACE)
Houston, Texas. USA.

11.-Uribe, C.

"Introducción a los Recubrimientos Anticorrosivos", en Jornadas Técnicas Alternativas de Solución. Querétaro, Qro. Julio de 1995. ANAFAPyT.

12.-Varma- Mc Donald, D.D.

"Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Process" Chapter 11, en "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science" John Wiley & Sons Inc. 1991.

13.-Mc Donald, D. D., Real, S. & Urquidi-Mc Donald, M.

"Journal Electrochemistry Society, 1988. Vol. 35, Pag. 2410.

14.-Hladaky, K. , Callow, L. M. And Dawson, J. L.

"Corrosion Rates from Impedance Measurements : An Introduction" Br, Corrosion J. 1980. Vol. 15, No. 1. Pags. 20-25.

15.-Murray, J. N. , Hack, H. P.

"Testing Organic Architectural Coatings in ASTM Synthetic Seawater Immersion Conditions Using EIS"

16.-kending, M. & Scully, J.

"Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals" Corrosion J. 1990. Vol. 46. No. 1 Pag. 22.

17.-Chen, C. T. & Skerry, B. J.

"Assesing the Corrosion Resistance of Painted Steel by AC Impedance" Corrosion J. 1991. Vol. 47. No. 8. Pag. 598.

18.- Funke, W.,

" The Role of Adhesion in Corrosion Protection by Organic Coatings", en Corrosion Control by Organic Coatings. Leidheiser H. Jr. (Ed. Nace) 1984. Houston, Texas.

19.- Ramírez, C.

"Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación" ANAFAPyT. Pags. 128-131.

20.- Ramírez, C.

"Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación" ANAFAPyT. Pags. 129.

21.- Ramírez, C.

"Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pags. 128-130.

22.- Ramírez, C.

"Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pag. 130.

23.- Ramírez, C.

"Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pag. 29

24.- Ramírez, C.

"Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pag.30

25.- Ramírez, C.

"Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pag. 31

26.- Ramírez, C.

"Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pags. 31-32

27.- Ramírez, C.

"Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pags. 132– 134

28.- Houlett, Jr., J. J. , Dupuy, R.

"Ultrahigh-Pressure Water Jetting for Deposit Removal and Surface Preparation".
Material Performance. 1993. Vol. 32, No. 1. Pags. 38-43.

29.-Funke, W.

"Blistering of Paint Films and Filiform Corrosion"
Progress in Organic Coatings. 1981. Vol. 9. Pags. 29-46-

30.- Leidheiser, Jr. H.

"Corrosion of Painted Metals". A Review en "Corrosion Source Book"
Coburns, S. K. Ed. NACE. 3rd. Edition.1985.
Houston, Texas, USA.

31.-Schwenk, W.

"Adhesion Loss of Organic Coatings Causes and Consequences to Corrosion
Protection", en "Corrosion Control by Organic Coatings. Leidheiser, Jr. H.
Ed. NACE.1984.
Houston, Texas. USA.

32.- Ramírez, C.

Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pags. 30-31.

33.- Ramírez, C.

Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pags. 133-146.

34.-Castle, E.

"Cathodic Disbondment of Well Characterized Steel / Coating Interfaces"
en Corrosion Control by Organic Coatings. Leidheiser, Jr. H.
Ed. NACE. 1984
Houston, Texas. USA.

35.-Cortés Ruiz de Velasco, J. F.

"Evaluación de la Delaminación Catódica en Recubrimientos Alquidáticos y
Epóxicos mediante la Técnica de Impedancia Electroquímica".
Tesis. Facultad de Química. UNAM.1996.

36.-Rodríguez Gómez Francisco Javier.

"Corrosión Inducida por Contaminantes Hidrosolubles en la intercara Metal /
Pintura". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior
de Ingenieros Industriales. 1994.

37.-Ramírez , C.

Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pags. 138-144.

38.- Ramírez , C.

Recubrimientos Anticorrosivos, su selección y aplicación"
ANAFAPyT. Pags. 132, 133, 143 y 146.

**39.-Standard Method of Evaluating Degree of Blistering of Paints.
ASTM D 714.**

Annual Book of ASTM Standards. 1991.

**40.-Standard Test Method for Pull- Off Strength of Coatings Using Portable
Adhesion Tester. ASTM D 4541.**

Annual Book of ASTM Standards. 1991.

41.- Funke, W.

"The Role of Adhesion in Corrosion Protective by Organic Coatings"
J. Oil. Col. Chem. Assoc. 1985. Vol. 68. No. 9. Pags. 229-232.

42.- Keane, J.D. , Bruno, J. A. , Weaver, R. E. F.

"Performance of Alternate Coatings in the Environment (PACE)

"Steel Structures Paintings Council (SSPC). PITTSBURGH, USA.

TESIS CONSULTADAS:**1.- Albarrán Beltrán Óscar.**

"Evaluación de un Convertidor de Óxido Comercial sobre Placas de Acero
Herrumbradas".

Tesis. Facultad de Química. UNAM. 1997.

2.-Ortiz Ramírez ILEANA.

"Evaluación del Desempeño del Ácido Táxico como Estabilizador de Herrumbre
vía Electroquímica".

Tesis. Facultad de Química. UNAM. 1996

3.- Rodríguez Gómez Francisco Javier.

"Evaluación del Proceso de Corrosión en Acero Galvanizado Pintado"

Tesis de Maestría. Facultad de Química. UNAM. 1990.