



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**ESTUDIO DEL EFECTO DE UN PIGMENTO
INHIBIDOR FOSFATO DE ZINC-ALUMINIO (ZAP) EN
LOS MECANISMOS DE INHIBICIÓN DE LA
CORROSIÓN DEL ACERO MEDIANTE
RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA
P R E S E N T A :
MIGUEL ANGEL HERNÁNDEZ GALLEGOS**

ASESOR: Dr. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS





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:	Dr. Luis Salvador Hernández Hernández (UASLP)
Primer Vocal:	Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín (UAEMor)
Segundo Vocal:	Dr. José María Malo Tamayo (IIE)
Tercer Vocal:	Dr. Manuel Palomar Pardavé (UAM A)
Secretario:	Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez (FQ, UNAM)
Primer Suplente:	Dr. Yunny Meas Vong (CIDETEQ)
Segundo Suplente	Dr. Gerardo Zavala Olivares (IMP)

Sitio donde se desarrolló el tema:



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Edificio D
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Laboratorio de Corrosión
México, D.F.

Laboratoire de Métallurgie Chimique (LMCH),
Département de Matériaux,
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
(EPFL).
CH-1015 Lausanne EPFL,
Suisse

Supervisores Externos (EPFL): Prof. Dr. Dieter Landolt
Dr. Federico Galliano



M. en C. Miguel Ángel Hernández Gallegos
Sustentante



Dr. Juan Mendoza Flores



Comité Tutorial
Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín



Dr. Joan Genescá Llongueras

Dedicatoria

Este trabajo que con tanto esfuerzo ha llegado a su fin, fue producto de largas horas de trabajo, largas horas de esfuerzo y entrega, inclusive de enojos, cansancio, coraje, risa y desvelos, que han marcado la meta más grande a la que me he enfrentado en la vida. Todas las situaciones que se desarrollaron paralelamente con la realización de este trabajo, dejaron huellas trascendentales en el ámbito académico que son experiencias que se han transformado en conocimiento. Sin embargo, preciso decir que la huella más profunda que me ha dejado este largo caminar, no es el conocimiento científico adquirido, sino el conocimiento personal desarrollado en cada una de las situaciones a las que tuve que enfrentar para no haber dejado de luchar por este proyecto, que siempre creí posible desde un inicio.

Cuándo el camino pareció ser oscuro, lleno de una espesa neblina y un frío que calaba no solo los huesos sino el alma, tal pareciera que la vida se hubiera estancado y el haber seguido adelante hubiera parecido ser inútil. Sin embargo, al ir ascendiendo en ese camino escogido, hubo un momento en que al voltear, se vio que la tempestad que originaba desesperanza, apatía, inseguridad, miedos y envidias, había quedado por debajo, quedando tan solo un sol brillante con un horizonte claro y limpio, que alumbraba no solo el camino no recorrido, sino que dejaban entrever las nuevas esperanzas que venían por delante.

Con estas líneas resumo las condiciones que experimenté al emprender un proyecto que tuvo la suerte de ser realizado una muy buena parte en el extranjero, pero sin embargo, tuvo que vencer y enfrentar situaciones a los que no me imaginé que tendría que encarar antes, durante y después del mismo.

Con lo anterior, este trabajo está dedicado a la vida misma que sencillamente es maravillosa. A pesar de las situaciones adversas de la misma, lo más enriquecedor de mi vida ha sido la gente que me ha rodeado y que he encontrado durante mi caminar, ya que la gente verdaderamente valiosa nunca muere, nunca se va, por el contrario, se queda para siempre.

Agradecimientos

**Agradezco de antemano el apoyo, el soporte,
la confianza y el respeto de mi familia,
la cual representa el más grande orgullo de mi vida.**

**A cada uno de ellos agradezco enormemente el
haber estado ahí presente durante todo este tiempo.**

**Con un inmenso amor, este trabajo
es tan suyo como mío.**

Miguel Ángel Hernández Franco (Miguelito)

Verónica Hernández Gallegos

Hugo Hernández Gallegos

Vianey Torres de Hernández

Iván Hernández Gallegos

Dunia Gallegos Martínez

Miguel Ángel Hernández Cedillo

**Al mismo tiempo le agradezco inmensamente a
una persona muy especial que hizo posible
que muchos sueños que se hicieran
realidad. Muchas Gracias
*Iliana Morales B.***

**Agradezco por supuesto a todo el laboratorio de Metalurgia
Química de la Escuela Politécnica Federal
de Lausana (EPFL), sobre todo de forma muy especial
al *Prof. Dr. Dieter Landolt*, por sus enseñanzas
fuera y dentro de la EPFL.**

**A *Nadia Ruch* por todo el apoyo durante la
estancia en la EPFL ya que sin ella
la estancia hubiera sido muy complicada.
Y por supuesto al *Dr. Federico Galliano* por
toda la paciencia y el tiempo dedicado para
llevar a cabo los éxitos logrados fuera y dentro
de la EPFL**

**Je dois remercier au Prof. Dr. Dieter Landolt
pour tous les enseignements dans L'EPFL. Au même
temps je suis très reconnaissant avec
Mme. Nadia Ruch pour son aide pendant mon séjour
en Lausanne.**

**Merci beaucoup Federico pour ton
immense collaboration avec moi.
Finalement c'était un grand plaisir
de travailler avec le labo du LMCH. J'ai appris
beaucoup des choses avec vous, entre nous.**

**Agradezco infinitamente a la institución que me
ha dado todo cuanto ha sido posible, a mí
Universidad Nacional Autónoma
de México - UNAM**

**Dentro de la UNAM he tenido
el placer de no nada más trabajar
y colaborar con una persona grande en
todos los sentidos, sino de descubrir con él
esos detalles humanos que enriquecen y descubren
que la vida es infinitamente rica. A mi asesor y querido
amigo el *Dr. Joan Genescá Llongueras***

**Debo de agradecer y reconocer
la ayuda académica y personal de un
gran amigo fuera y dentro del grupo de
Corrosión que ha estado ahí cuando lo he
requerido, ¡claro!, la ayuda a veces llega algo
tardía pero siempre llega, que es lo importante.
Al *Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.***

**Debo de poner de manifiesto la
inmensa ayuda incondicional también
fuera y dentro del aspecto académico de un
gran amigo el *Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín,*
todo un personaje único. Muchas Gracias Dr. JUCH**

**Agradezco de forma muy especial
a todos los miembros del jurado por el
tiempo invertido en la revisión, en la corrección
y en la discusión de este trabajo tan extenso. Gracias
Dr, Luis Salvador, Dr. Manuel Palomar, Dr. José María, Dr. Yunny,
Dr. Gerardo y por supuesto a la ayuda inmensa y agotadora del Dr. Juan Mendoza.**

Finalmente agradezco la ayuda, la colaboración y las enseñanzas de: Carlos Rodríguez, Sandra y Alfonso Juárez, Estefanía de los Ángeles, Luisa. Fernanda, Carlos Alberto, Evelyn y Antonio Solís, Carlos Magaña (muchas gracias Carlos por tu infinita ayuda con el MEB), Gerardo farfán, Amylkar y Edgar Onofre.

Un agradecimiento muy especial a Flor de María Reyes, Erika Aguilar y Carmen Vadillo. Muchas gracias por su amistad y apoyo durante todo este tiempo.

Agradezco la colaboración del Dr. Victor Castaño y la Dra. Genoveva Hernández por su apoyo en los análisis Raman en FATA, Juriquilla, Qro.

Agradezco enormemente a DGEP, CONACyT y el apoyo del proyecto PAEP de DGEP para la realización de la estancia doctoral, de las becas y el apoyo de la realización de este trabajo. Muy en especial a la Ing, María Antonieta Teyssier por su paciencia y su cordial ayuda a lo largo de varios años.

De igual forma agradezco muy cordialmente al grupo de trabajo de control escolar de Posgrado de Paty Vargas. Gracias Gloria, Susana, Bety, Malena y muy afectuosamente al Dr. Guzmán por toda la ayuda brindada durante todos estos años.

Agradezco a Alejandro, Imelda y Ricardo Orozco, su apoyo, amistad durante todo este tiempo. Comparto este trabajo con ustedes.

Comparto con mi futuro ahijado Ángel Hernández junto con sus padres Mary y Noé Hernández este trabajo que les entrego con un enorme cariño.

A Barbara y Michael por su amistad y apoyo durante y después de Lausana. Espero verlos muy pronto. (Barbara et Michael, merci beaucoup pour votre amitié, j'espère et je vous attends là, on se voit tôt).

Para Angela, Sebastian, Carmen y José. Espero que disfruten este trabajo tanto como yo disfruto y comparto su amistad.

También comparto este trabajo con una amiga que me ha apoyado y brindado su amistad. Gracias Yira Jamileth Domínguez Delgado.

Con gran afecto comparto este trabajo con Mohamed Bentchikou y con Aitor Regadera, verdaderos amigos durante mi estancia en Lausana.

Un gran agradecimiento a Manuel Herrero Terán por su ayuda, apoyo y su valiosa amistad en cualquier momento.

Un profundo agradecimiento con el Dr. Artuto Chevaile por su apoyo brindado durante todos estos años. Muchas gracias Doctor.

Para ti que eres importante, comparto contigo este logro alcanzado y que estoy seguro que tú también así lo sientes. Recibe este trabajo con mucho cariño. Para ti, Lina Margarita Calles Arias (LMCA).

Abstract

An organic coating must provide an adequate barrier effect to water penetration, oxygen and/or ions and it should present a high resistance to delamination and blistering. When cathodic conditions prevail at the surface due to corrosion cells or from an externally imposed cathodic polarization, oxygen reduction at the metal-coating interface, according to $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$ can lead to a local rise in pH and to cathodic delamination. Zinc Phosphate (ZP) has extensively been used as anticorrosive pigment in coatings for the corrosion protection of low carbon steel. Generally, modified ZP pigments such as zinc-molybdenum phosphate (ZMP), zinc-aluminum phosphate (ZAP), zinc-manganese phosphate, etc. have shown improved metal protection and good compatibility with different organic binders.

The present work is aimed to the study of the cathodic delamination behavior in waterborne acrylic and epoxy coatings. The main goal of this work is to investigate the corrosion mechanism by which the ZPA pigment reacts at the metal coating interface when cathodic delamination conditions prevail in saline conditions (NaCl at 5 % wt.). Electrochemical and non-electrochemical techniques were used in order to characterize the ZAP effect on the protective properties of these coatings. Electrochemical noise and impedance techniques with mechanical pull-off tests measurements in conjunction with direct current techniques were carried out.

It was focused the study of the reactions at the metal coating interface in presence and absence of ZAP. Scanning acoustic microscopy (SAM), surface analysis by AES, XPS, SEM in conjunction with EDAX and Raman Spectroscopy were also used.

It was seen with the above techniques, that the addition of ZAP in the waterborne coatings, induced the formation of an initial oxide layer at the curing time of the coating with the substrate. This oxide layer promotes a local increment in the adhesive properties between the coating and the substrate. At the same time it was also achieved an enhancement in the cathodic delamination resistance and a reduction in the delamination front advancement. Electrochemical noise and cyclic voltammetry showed that this oxide layer was porous and did not protect the substrate against corrosion. It was obtained a localized attack along the entire test.

Electrochemical impedance also showed an increment in the protective properties (R_C) to the waterborne coatings when ZAP pigment was added, however there was no difference in the electrical properties of the coatings with or without the addition of ZAP pigment represented by the coating capacitance.

The Pull-off test demonstrated that the bond strength between the metal and the coating was improved with the addition of ZAP. The nature of failure of samples subjected to the adhesion test was also modified with the pigment. Pigmented coatings showed a cohesive failure; meanwhile non-pigmented coatings presented an adhesive failure.

The acoustic results revealed a reduction in the delaminated area and the delamination front advancement by the addition of the ZAP pigment. The ZAP showed a buffering response between 7 to 9 in pH under cathodic polarization conditions.

Through titration and solubility tests, it was showed that the ZAP pigment increases its solubility at high pH values. When alkaline conditions prevail at the metal-coating interface, the ZAP precipitates as a phosphate in the delaminated area. According to surface analysis results, the corrosion mechanisms involve dissolution – precipitation of Zn at the delamination front. It was detected the formation of orthorhombic $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (α -hopeite) as a protective layer with an average thickness between 20 to 60 nm. By the other hand, out of the blistered area, it was also detected an oxide film constituted by Zn and Na. This oxide layer arises from a chemical interaction between the ZPA pigment and the metal substrate at the curing time of the painting in NaCl with cathodic polarization conditions.

Resumen

Un recubrimiento orgánico debe de proveer un eficiente efecto barrera en contra de la absorción del agua, oxígeno y/o iones, presentando una alta resistencia a la delaminación y a la formación de ampollamiento. Cuando se desarrollan condiciones de tipo catódicas en la superficie metálica, producto de celdas de corrosión o por medio de una polarización catódica externa, la reacción de reducción del oxígeno, $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2 \text{OH}^-$ puede ocasionar un incremento local del valor de pH en la intercara metal-recubrimiento, que induzca el desarrollo de la delaminación catódica. El fosfato de zinc (FZ) ha sido extensamente utilizado como pigmento anticorrosivo en recubrimientos en contra de la corrosión en aceros al carbón. Generalmente, los pigmentos modificados de FZ tales como fosfato de zinc-molibdeno (FZM), fosfato de zinc-aluminio (ZAP), fosfato de cinc-manganeso, etc., han demostrado mejorar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos orgánicos así como mostrar una buena compatibilidad con diferentes resinas orgánicas.

El presente trabajo está enfocado al estudio del comportamiento de la delaminación catódica en recubrimientos epóxico y acrílicos base agua. El principal objetivo del trabajo, es el de investigar el mecanismo de protección, por el cual el pigmento inhibidor, ZAP, reacciona en la intercara metal-recubrimiento, en presencia de condiciones catódicas en medio salino (NaCl al 5 % en peso.). Técnicas electroquímicas y no electroquímicas han sido utilizadas para caracterizar el efecto del ZAP en las propiedades protectoras de estos recubrimientos. El uso de ruido e impedancia electroquímica así como la técnica de adherencia junto con técnicas de corriente directa han sido empleadas como primera parte del trabajo experimental. Se ha dado un interés especial al estudio de las reacciones interfaciales entre el metal y el recubrimiento en presencia y ausencia del pigmento inhibidor. La técnica de microscopia acústica de barrido (MAB), así como técnicas de superficie como espectroscopia de electrón Auger (EEA), espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (EFRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) junto con energía dispersiva de rayos - X (EDRX) y Espectroscopía Raman conformaron la segunda parte experimental de este trabajo.

Se observó mediante las técnicas anteriores, que la adición del pigmento inhibidor ZAP en los recubrimientos base agua, indujo la formación de una película base fosfatos durante el tiempo de curado del recubrimiento con el sustrato. Esta película promueve un incremento en las

propiedades locales de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato. Al mismo tiempo, se obtuvo un aumento en la resistencia a la delaminación catódica junto con una reducción en la avance del frente de delaminación. Las técnicas de ruido electroquímico y voltametría cíclica, mostraron que la película fosfatada desarrollada en el frente de delaminación bajo condiciones de polarización catódica, tuvo una morfología porosa que no protegió al sustrato contra la corrosión. Se observó un ataque de tipo localizado durante todo el ensayo. La película analizada fue protectora pero no pasivante,

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), también demostró un incremento en la resistencia de los recubrimientos (R_c) en presencia del pigmento ZAP. Sin embargo, no hubo ninguna diferencia entre las propiedades eléctricas de los recubrimientos con y sin la adición del pigmento tanto en los recubrimientos epóxicos como en los recubrimientos acrílicos. El ensayo de adhesión demostró que la fuerza de enlace entre el metal y el recubrimiento aumentó con la adición del pigmento. La naturaleza de la falla de las muestras en dichos ensayos, también fue modificada con el pigmento. Los recubrimientos pigmentados mostraron una falla de tipo cohesiva, mientras que los recubrimientos no-pigmentados, exhibieron una falla de tipo adhesiva.

Los resultados de la microscopía acústica revelaron que hay una reducción en el área delaminada y en el avance del frente de delaminación con la adición del pigmento ZAP. El ZAP demostró tener un efecto amortiguador a valores de pH mayores a 7 bajo condiciones de polarización catódica.

Por medio de los ensayos de solubilidad y curvas de titulación, se observó que el pigmento ZAP aumento su solubilidad a altos valores de pH. Cuando las condiciones alcalinas persisten en la intercara metal-recubrimiento, el pigmento ZAP precipita como fosfato en el área delaminada. De acuerdo con los resultados de las técnicas de análisis de superficie, los mecanismos de corrosión desarrollados en la intercara metal-recubrimiento, involucran la disolución y la precipitación del Zn en el frente de delaminación. Se detectó la formación de una fase ortorrómbica $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (α -hopeita) como película protectora con un espesor nominal entre 20 a 60 nm. Por otra parte, también se detectó una película de óxido fuera del área delaminada. Esta capa de óxido se constituye por un óxido de Zn y Na. Esta película de óxido surge de una interacción química entre el pigmento ZAP con el sustrato metálico durante el tiempo de curado de la pintura, en NaCl y con condiciones de polarización catódica.

OBJETIVOS

1. El objetivo de este trabajo es investigar el mecanismo por el cual un pigmento inhibidor comercial, Fosfato de Zinc-Aluminio (ZAP), reacciona en la intercara metal-recubrimiento, mejorando la resistencia a la delaminación catódica y retardando la formación del ampollamiento en medio salino.
2. Cuantificar el efecto de la adición del pigmento ZAP tanto en las propiedades protectoras como en las propiedades adhesivas de los recubrimientos base agua contra la corrosión.

Hipótesis

1. Con base a lo reportado en la literatura, se espera que la presencia del pigmento ZAP en la intercara metal-recubrimiento forme un óxido de base fosfatos, producto de la precipitación del ZAP en condiciones alcalinas. La película de fosfatos formada, se espera que incremente la resistencia a la delaminación catódica y disminuya la formación de ampollamiento en soluciones salinas. Adicionalmente, se espera que con la adición del pigmento ZAP, se incrementen las fuerzas de adhesión entre el metal y el recubrimiento, así como las propiedades protectoras del recubrimiento en contra de la corrosión.
2. Con base en la teoría de delaminación catódica, se espera obtener una alta concentración de cationes (Na^+ , OH^-), así como una capa de fosfato estable en la zona de delaminación. Por el contrario, lejos de la zona de delaminación se espera obtener básicamente compuestos de hierro, producto de la oxidación del sustrato con el recubrimiento durante el tiempo de curado del mismo.

METODOLOGIA

Para cumplir con los objetivos anteriores se ha realizado un estudio experimental de dos partes:

- a) La primera parte consiste en la caracterización de los diferentes recubrimientos base agua mediante técnicas electroquímicas y no electroquímicas, dónde a través de parámetros comparativos, como la resistencia del recubrimiento y la resistencia del ruido, se demostrará el desempeño de la pintura en la protección del sustrato metálico en contra de la corrosión. Se llevarán a cabo mediciones con las técnicas de impedancia y ruido electroquímico, técnicas de corriente continua (curvas de polarización y Voltamperometría cíclica), ensayo mecánico de adhesión y evaluaciones con la técnica de microscopía acústica de barrido.
- b) La segunda parte es un estudio químico-morfológico con técnicas de análisis de superficie donde se caracterizará el efecto del pigmento inhibidor ZAP en la intercara metal-recubrimiento. Se propondrán los mecanismos de corrosión que se desarrollan en condiciones de polarización catódicas que retardan la delaminación catódica de los recubrimientos. Para tal propósito se utilizarán técnicas de análisis como Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (EFRX), Espectroscopia de Electrones Auger (EEA), Microscopia Electrónica de Barrido en conjunto con Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos – X (EDRX) y Espectroscopia Raman..

Contenido

Abstract	I
Resumen	III
Objetivo, Hipótesis y Metodología.....	V
Contenido.....	VII

Capítulo 1. Bases Teóricas	1
1.1 Recubrimientos Orgánicos (Introducción General)	2
Generalidades.....	3
Técnicas de Evaluación Electroquímicas.....	4
Teoría de la Delaminación Catódica.....	5
Técnicas Alternas de Evaluación.....	6
Técnicas Electroquímicas	9
1.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica – EIE	11
1.2.1. Marco Teórico.....	11
1.2.2. Generalidades.....	12
1.2.3. Procesos de Transferencia de Carga y Difusión.....	15
1.2.4. Presentación de Resultados	19
1.2.5. Arreglos Experimentales..	20
1.3. Ruido Electroquímico – RE	21
1.3.1. Marco Teórico.....	21
1.3.2. Terminología de RE.....	21
1.3.2.1. Ruido en Potencial Electroquímico (RPE).....	21
1.3.2.2. Ruido en Corriente Electroquímica (RCE).....	22
1.3.2.3. Resistencia del Ruido Electroquímico (Rn).....	23
1.3.2.4. Densidad de Espectro de Potencia (DEP).....	23
1.3.2.5. Impedancia de Ruido Electroquímico (Zn).....	24
1.3.3. Series de Tiempo.....	24
1.3.4. Diseño de Celda en Ruido Electroquímico.....	25
1.3.5. Análisis en Ruido Electroquímico.....	26
1.3.6. Métodos de Estimación Espectral.....	27

1.4. Técnicas de corriente directa – CC	30
1.4.1. Marco Teórico.....	30
1.4.2. Curvas de Polarización (CP).....	30
1.4.3. Limitaciones de las técnicas de corriente continua en la evaluación de Recubrimientos Orgánicos.....	34
1.4.4. Voltamperometría (Voltametría) Cíclica – VC.....	37
1.4.4.1 Interpretación – Voltamograma.....	37
Técnicas de Caracterización (No Electroquímicas)	40
1.5. Mediciones de Adherencia	42
1.5.1. Marco Teórico.....	42
1.5.2. Tipos de Adhesión.....	42
1.5.3. Preparación de Superficie.....	43
1.5.4. Fuerzas de Adhesión.....	44
1.6. Microscopia Acústica de Barrido – MAB	47
1.6.1. Marco Teórico.....	47
1.6.2. Descripción General de la Microscopía Acústica.....	48
1.6.3. Principios Teóricos – MAB.....	49
1.6.4. Modos de Imagen.....	51
1.6.4.1. Imagen o Mapeo Sub-Pelicular.....	52
1.6.4.2. Imagen o Mapeo por Impedancia.....	52
1.6.4.3. Imagen o Mapeo por OAS.....	53
1.6.5. Resolución.....	53
1.6.6. Análisis Cuantitativo.....	54
1.6.7. Resumen.....	55
1.6.8. Glosario.....	56

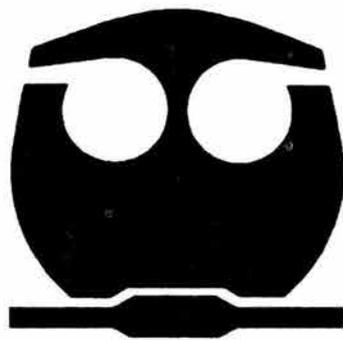
1.7. Técnicas de Análisis de Superficie	58
1.7.1. Introducción.....	58
1.7.2. Marco Teórico - Superficie.....	58
1.7.3. Definición de Superficie.....	59
1.7.4. Preparación y Limpieza.....	60
1.7.5. Espectroscopia de Electrones Auger – EEA.....	60
1.7.5.1. Introducción.....	60
1.7.5.2. Instrumentación.....	62
1.7.5.6. Límites de Detección.....	62
1.7.5.7. Decapado Iónico.....	64
1.7.5.8. Resumen.....	64
1.7.6. Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X: EFRX.....	65
1.7.6.1. Introducción.....	65
1.7.6.2. Marco Teórico – Foto-Emisión.....	66
1.7.6.3. Espectrómetro.....	67
1.7.6.8. Análisis Cuantitativo.....	68
1.7.6.9. Resumen.....	68
1.7.7. Microscopía Electrónica de Barrido.....	69
1.7.7.1. Introducción.....	69
1.7.7.2. Instrumentación del MEB.....	69
1.7.7.3. Electrones en el MEB.....	70
1.7.7.4. Aplicaciones.....	71
1.7.7.5. Resumen.....	72
1.7.8. Espectroscopía Raman.....	73
1.7.8.1. Introducción.....	73
1.7.8.2. Marco Teórico – Dispersión Raman	73
1.7.8.3. Estudio de Vibraciones de Superficies Colectivas (Fonones).....	74
1.7.8.4. Espectroscopía Raman para Superficies Metálicas...	75
1.7.8.5. Resumen.....	76

Capítulo 2. Desarrollo Experimental.....	77
2.1. Material (muestras).....	78
2.2. Caracterización del Pigmento ZAP en Solución.....	81
2.3. Técnicas.....	81
2.3.1. Primera Parte Experimental.....	81
2.3.2. Segunda Parte Experimental.....	82
Primera Parte Experimental	
2.4. Impedancia Electroquímica – EIE.....	84
2.5. Ruido Electroquímico – RE.....	85
2.6. Mediciones de Adherencia	86
2.6.1. Condiciones Secas.....	86
2.6.2. Condiciones Húmedas.....	87
2.7. Técnicas de Corriente Continua.....	88
2.7.1. Voltamperometría Cíclica – VC.....	88
2.7.2. Curvas de Polarización – CP.....	88
2.8. Microscopía Acústica de Barrido – MAB.....	89
Segunda Parte Experimental	
2.9. Análisis de Superficie.....	92
2.9.1. Muestras.....	92
2.9.10. Espectroscopia Electrónica Auger – EEA.....	92
2.9.11. Espectroscopia de Fotoelectrón de Rayos-X: EFRX.....	93
2.9.12. Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis de Energía Dispersiva de Rayos-X: MEB/EDRX.....	94
2.9.13. Espectroscopia Raman.....	94
Capítulo 3. Resultados Experimentales.....	96
3.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica – EIE.....	97
3.1.1. Resistencia del Recubrimiento - R_C	98
3.1.2. Capacitancia del Recubrimiento - C_C	99
3.1.3. Resistencia a la Transferencia de Carga (R_T) y Capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}).....	101
3.1.4. Pigmento inhibidor ZAP en solución.....	102

3.2. Ruido Electroquímico – RE.....	104
3.2.1. Series de Tiempo: Potencial/Corriente (V/I).....	104
3.2.1.1. Sistema Epóxico con ZAP: EZAP1-EZAP-2, EZAP-3..	104
3.2.1.2. Sistema Epóxico sin ZAP: E-1,E-2 y E-3.....	107
3.2.1.3. Sistema Acrílico con ZAP: AZAP1-AZAP-2, AZAP-3	110
3.2.2. Cálculos Estadísticos – Rn, I.L.....	112
3.2.2.1. Sistema Epóxico con ZAP EZAP;1-EZAP-2, EZAP-3.	113
3.2.2.2. Sistema Epóxico sin ZAP : E-1,E-2 y E-3.....	115
3.2.2.3. Sistema Acrílico con ZAP: AZAP1-AZAP-2, AZAP-3.	116
3.3. Mediciones de Adherencia.....	118
3.4. Técnicas de Corriente Continua – CC.....	123
3.4.1. Curvas de Polarización – CP.	123
3.4.2. Voltamperometría Cíclica – VC.....	126
3.5. Microscopía Acústica de Barrido – MAB.....	131
3.6. Análisis de Superficie.....	136
3.6.1. Espectroscopia de Electrón Auger – EEA.....	136
3.6.2. Espectroscopia de Fotoelectrón de Rayos-X: EFRX...	141
3.6.3. Microscopía Electrónica de Barrido – MEB.....	144
3.7. Tabla de Resumen de Resultados.....	148
 Capitulo 4. Análisis de Resultados.....	 149
4.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica – EIE.....	150
4.1.1 Resumen de EIE.....	157
4.2. Ruido Electroquímico – RE.....	159
4.2.1. Series de Tiempo – Ruido en Corriente y en Potencial.....	159
4.2.2. Análisis Espectral – Método de Transformada Rápida de Fourier “TRF”	162
4.2.3. Análisis de Rango por Reescalamiento (R/S) – Hurst.....	166
4.2.4. Resumen de Ruido Electroquímico.....	174
4.3. Mediciones de Adherencia.....	176

4.4. Técnicas de Corriente Continua – CC.....	179
4.4.1. Curvas de Polarización – CP.....	179
4.4.2. Voltamperometría Cíclica – VC.....	181
4.5. Microscopía Acústica de Barrido – MAB.....	185
4.6. Análisis de Superficie.....	193
4.6.1. Auger y EFRX.....	193
4.6.2. MEB.....	196
4.6.3. Espectroscopía Raman.....	199
Capítulo 5. Mecanismos de Corrosión.....	204
5.1. Mecanismos del pigmento Zn, Al, P (ZAP).....	205
5.2. Hopeita y Fosfofilita.....	210
Discusión Final.....	212
Capítulo 6. Conclusiones.....	215
Capítulo 7. Bibliografía.....	218
Capítulo 8. Producto del Trabajo de Tesis.....	226
Apéndice A - Contenido del Disco Compacto.....	227
Apéndice B – Tablas RE.....	230
Apéndice C – Lista de Acrónimos y Abreviaciones.....	233
Apéndice D – Artículo Publicado	239

Capítulo 1



Bases Teóricas

1.1 Recubrimientos Orgánicos (Introducción General)

Generalidades

Los recubrimientos orgánicos con pigmentos anticorrosivos han sido extensamente utilizados para la protección de los metales contra la corrosión. Los mecanismos de protección generalmente aceptados son: efecto barrera (fisicoquímico), efecto inhibidor, adhesión y efectos electroquímicos ^{1,2}. Los recubrimientos, generalmente tienen defectos que permiten el proceso de corrosión debido al acceso de agentes externos (O_2 , H_2O) en la intercara metal-recubrimiento, por tal motivo los pigmentos anticorrosivos son utilizados para neutralizar las especies activas en el proceso de corrosión. Muchos de estos pigmentos son ambientalmente tóxicos tales como rojo de plomo, cromato, Cr^{6+} , nitritos, etc ³, sin embargo, éstos son altamente eficientes en las propiedades protectoras conferidas al recubrimiento para evitar o disminuir el proceso de corrosión. Por esta razón se requiere reemplazar dichos pigmentos por sustancias menos tóxicas al medio ambiente ² como los pigmentos provenientes de aniones fosfatos, que han demostrado una buena compatibilidad con diferentes resinas orgánicas ^{4,5}. Estos pigmentos exhiben un buen desempeño cuando es considerada la formulación química del pigmento, la concentración de pigmento en volumen crítica (CPVC) dentro del recubrimiento ⁶, la naturaleza de los ligandos, y la resina utilizada ⁷.

El uso de pigmentos de fosfato de zinc (FZ) o pigmentos modificados de FZ con aluminio, molibdeno etc., ^{8,9} se han venido aplicando para incrementar la solubilidad de estos pigmentos en los recubrimientos base agua, y así poder incrementar la protección de sustratos metálicos contra la corrosión. Sin embargo, se debe tener mucho cuidado en la formulación de cada sistema en específico ^{10,11}. Los pigmentos anteriores protegen las áreas dañadas de los recubrimientos ya que inhiben o desaceleran las reacciones electroquímicas que dan origen a la corrosión. La necesidad de mejorar las propiedades protectoras de los recubrimientos con pigmentos inhibidores, ha llevado a una continua investigación en los mecanismos de protección de dichos pigmentos ¹².

Las aplicaciones que han demandado mayor exigencia en la formulación de tales recubrimientos son: sistemas de recubrimientos automotrices, sistema de protección de

ductos, recubrimientos en equipos de construcción, sistema de protección aeronáutica, recubrimientos para aplicaciones marinas, aplicaciones de interiores y exteriores (ornamental), plantas industriales, tanques de almacenamiento, etc.¹³. Dichas aplicaciones utilizan uno o más de los mecanismos de protección anteriormente mencionados, y la mayoría de ellos están desarrollados en base a sistemas de multicapas que proveen una mayor protección en contra de la corrosión.

Los recubrimientos que han demostrado mayor efectividad protectora son: epóxicos, poliuretanos, uretanos (depositados sobre epóxicos primarios), poliéster y algunos polímeros de melamina. El factor responsable de qué los recubrimientos anteriores hayan provisto una alta protección contra la corrosión, se debe a la habilidad que tienen éstos para mojar y adherirse a óxidos metálicos. Con lo anterior, se promueve una mayor adhesión, tanto en condiciones húmedas como secas de los recubrimientos sobre el sustrato metálico. Adicionalmente, la homogeneidad en espesor al momento de la aplicación junto con la característica de menos defectos posibles en el recubrimiento, han hecho posible incrementar la protección de los sustratos.

Si bien la formulación específica de cada recubrimiento es imprescindible para un buen desempeño contra la corrosión, cabe mencionar que uno de los factores de gran importancia es la adecuada limpieza superficial antes de la aplicación de cualquier sistema de pintura. Para ello, diferentes métodos y tratamientos han sido desarrollados que proporcionan durabilidad y un adecuado desempeño en las condiciones requeridas. Tratamientos como limpieza por plasma o química sol-gel se han aplicado para incrementar la eficiencia de los recubrimientos¹³.

Técnicas de Evaluación Electroquímicas

La evaluación del comportamiento de los recubrimientos es un continuo reto para caracterizar adecuadamente los efectos y las causas del proceso de corrosión en la intercara metal-recubrimiento. Esta evaluación es llevada a cabo mediante técnicas electroquímicas y no electroquímicas con el objetivo de entender el comportamiento de los mecanismos de corrosión en el lugar dañado. Entre estas técnicas se encuentra la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, el método del pulso galvanostático, la Voltamperometría de

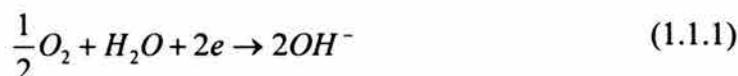
relajación, el ruido electroquímico para el estudio de las propiedades dieléctricas de los recubrimientos ¹⁴, etc. Sin embargo, al mismo tiempo se han desarrollado ensayos acelerados tales como la cámara de niebla salina y el ensayo de “Prohesion” que evalúan los comportamientos anticorrosivos de los recubrimientos ¹⁵. Por otro lado, la fuerza de adhesión ha sido evaluada mediante el ensayo de adhesión mecánico, adhesión de corte transversal, ensayo del rayado, etc. La combinación de las técnicas anteriores ha permitido una caracterización más detallada de los fenómenos que ocurren durante el funcionamiento de los recubrimientos.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se ha venido aplicado con diferentes propósitos para caracterizar las propiedades protectoras ^{35,36} de los recubrimientos orgánicos. Se han hecho análisis de tipo mecanístico en función del tiempo ³⁵, sin embargo, se han presentado dificultades de interpretación cuando empiezan a proponerse las explicaciones de los factores que causan los mecanismos de degradación ^{17,19}. EIE se ha utilizado para caracterizar las propiedades eléctricas ²⁰⁻²⁵ de los recubrimientos así como propiedades de pérdida de adhesión ²⁶⁻²⁸, estudiando con ello las causas y factores de la fallas de los mismos. Orazem ⁷² explica los conceptos teóricos de la técnica así como la validez de comparar los resultados de EIE con diferentes técnicas de corriente continua de un mismo sistema bajo estudio.

Respecto a la técnica de *Ruido Electroquímico* (RE), Eden y Skerry ²⁹ fueron los primeros en aplicarla para evaluar el comportamiento de los recubrimientos orgánicos sobre sustratos metálicos (1986). A medida que fueron avanzando con sus estudios se publicaron conferencias en forma de artículos ^{30,31}, los cuales dieron origen a la colaboración directa con otros laboratorios ³² para evaluar el desarrollo de los recubrimientos, y sobre todo para evaluar las propiedades resistivas de estos sistemas. El RE ha sido aplicado al estudio de sistemas como recubrimientos marinos, recubrimientos en líneas de ductos, recubrimientos en intercambiadores de calor, recubrimientos orgánicos electrodepositados y recubrimientos en aplicaciones de aviación entre otros. Eden ³³ y Agarwala et al., ³⁴ establecen en sus extensas revisiones en el área de ruido electroquímico las diferentes aplicaciones de la técnica no solamente en el estudio de los recubrimientos.

Teoría de la Delaminación Catódica

Se ha estudiado que la pérdida de adhesión resulta directamente a partir de las reacciones electroquímicas en la intercara metal-recubrimiento ³⁵ dando como resultado la falla del recubrimiento. Sin embargo, también se ha presentado el deterioro de los recubrimientos cuando se desarrollan condiciones catódicas en esta misma intercara; dichas condiciones catódicas son debidas a la formación de celdas de corrosión cerca del defecto o a partir de polarizaciones catódicas externas de una estructura recubierta. Estas condiciones catódicas generan iones hidroxilo y radicales intermedios en la formación de los OH⁻, que debilitan, por hidrólisis y saponificación, la fuerza adhesiva entre el metal y el recubrimiento, dando como consecuencia la formación de ampollamiento y la delaminación catódica ³⁶. Es generalmente aceptado que la generación de radicales OH⁻ en la intercara metal-recubrimiento es la fuerza motriz principal de los mecanismos de delaminación en un recubrimiento. La reducción del oxígeno (Ec. 1.1) ocasiona el incremento local del pH en las zonas catódicas, que acelera la delaminación catódica. La reacción de oxidación acoplada a la reacción de reducción del oxígeno generalmente es la del metal base.



Resulta necesario conceptuar que la delaminación en un recubrimiento, es la separación entre el recubrimiento con el sustrato debido a la falta de adhesión entre estos dos, provocado generalmente por condiciones alcalinas ocasionado por la producción local de iones OH⁻ de la reacción de reducción del oxígeno (Ec. 1.1.1). Aunque la delaminación es la extensión de un ampollamiento, es necesario indicar que este último puede ser ocasionado tanto por una pobre adhesión, como por una mala preparación de superficie o por contaminantes encontrados sobre la superficie. Por otra parte, el frente de delaminación es la zona de reacción donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas de la reducción del oxígeno, i.e., la producción de los radicales hidróxilo, principalmente.

El incremento de pH que se lleva a cabo en el frente de delaminación catódica está determinado básicamente por los siguientes factores ³⁷: velocidad de la reacción catódica,

forma del frente de delaminación, velocidad de difusión de los iones hidroxilo fuera del frente de delaminación y reacciones de tipo de amortiguamiento. .

Se ha encontrado que la generación de iones OH^- provoca que la difusión de cationes desde el seno de la solución hacia el frente de delaminación sea la etapa controlante en la cinética de delaminación^{37,38}. Basándose en estos resultados se ha originado un extenso estudio del efecto de la movilidad del catión^{36,37,39}, la movilidad del anión^{36, 40}, del oxígeno^{41,42}, el efecto de la concentración del electrolito³⁹⁻⁴¹, de la temperatura³⁹, del efecto de la polarización catódica³⁹ y el espesor de los recubrimientos^{39,43,44} en el proceso de delaminación.

Si bien el mecanismo de delaminación no ha sido completamente entendido, a través de diferentes investigaciones^{37,38} se ha propuesto que la formación de los iones OH^- solubiliza la delgada capa de óxido en la intercara metal-recubrimiento, formada previamente durante el proceso de curado del recubrimiento. La disolución de este óxido rompe los enlaces hierro-oxígeno-polímero en la intercara metal-recubrimiento y el incremento del pH da origen al ataque localizado en el metal, provocando el proceso de delaminación. Sin embargo, Wroblowa⁴⁵ ha encontrado que durante la reducción del oxígeno hay indicios de la formación de radicales intermedios de corta duración (peróxidos o superóxidos) que pueden llegar a ser más destructivos al enlace metal-recubrimiento que los iones hidroxilo, dando como resultado la aceleración de la pérdida de adhesión del polímero. Leng et al.⁴², comparan el efecto de estos radicales (Ec. 1.1.2 – 1.1.7) con el efecto del OH^- en la cinética de la delaminación catódica, encontrando efectivamente que la cinética de la delaminación es más rápida en estos radicales que la presentada por los iones OH^- .



Nota: Las especies que están denotadas con un asterisco en la parte superior derecha (*), indican que son radicales que no tienen una carga formalmente identificada, i.e, la carga puede estar ya sea en el oxígeno o en el hidrógeno, ya que son especies inestables (excitadas). Adicionalmente, estos radicales tienen un periodo de vida más corto que los aniones () que les suceden. Los aniones tienen la carga formalmente identificada y son especies estables.

Técnicas Alternas de Evaluación

Ante la necesidad de seguir estudiando este proceso de delaminación, se siguen aplicando diferentes técnicas para caracterizar dicho fenómeno. Técnicas convencionales de corriente alterna (CA) y corriente continua (CC) han demostrado la efectividad de los recubrimientos sin la presencia de defectos superficiales^{37,46-48}. Sin embargo, el fenómeno se modifica con defectos en la superficie del polímero. Para estudiar el proceso de delaminación en el defecto y debajo de éste, técnicas como Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), Electrodo Vibratorio de Barrido y la técnica de barrido de la sonda Kelvin^{33,35,49-53} deben conjuntarse para entender los procesos fundamentales de la corrosión. Así mismo, técnicas como Microbalanza de Cristal de Cuarzo y espectroscopia EITF son utilizadas para la investigación del transporte de especies iónicas a través del recubrimiento^{35,54}. Como herramienta auxiliar de las técnicas anteriores, el uso de técnicas de análisis de superficie son empleadas para cuantificar químicamente el frente de delaminación, donde los procesos de corrosión tienen lugar^{36,49}.

El estudio de la delaminación catódica ha cobrado interés en los últimos años. Diferentes investigaciones sobre los mecanismos de corrosión, así como las variables que retardan y/o aceleran la velocidad de propagación de la delaminación, como es el caso de pigmentos inhibidores, han conducido a conocer las variables de la cinética de delaminación⁵⁵⁻⁶⁰. Sin embargo, sí bien el estudio directo en el defecto o debajo de éste, ha sido llevado a cabo mediante electroquímicas, también se han utilizado técnicas no-electroquímicas que han permitido conocer el origen y la dirección del proceso de delaminación. La técnica de emisión acústica revela por medio de ondas de sonido el cambio en energía acústica de los fenómenos que suceden dentro del recubrimiento⁶¹⁻⁶³, ya que se identifican las diferentes propiedades mecánicas del polímero cuando se modifica la estructura química del recubrimiento. Así mismo, también se ha logrado investigar con esta técnica el estudio de la pérdida de adherencia⁶⁴ sobre el sustrato.

La microscopia acústica de barrido (MAB) entre sus múltiples usos, ha sido aplicada para el estudio de los procesos de delaminación, ya que al ser una técnica no destructiva, permite

directamente hacer evaluaciones de la superficie y debajo de ésta para estudiar defectos y fallas “in situ” de los recubrimientos orgánicos ^{65,66}; con esta ventaja se hace posible la evaluación directa del ampollamiento y de los procesos de delaminación.

A través de ondas acústicas se registran las propiedades elásticas del recubrimiento, que se convierten en imágenes digitalizadas y que permite observar los fenómenos de delaminación. En la literatura se encuentran las aplicaciones de esta técnica, así como los principios básicos de la misma ⁶⁷⁻⁶⁹.

Adicionalmente a la delaminación catódica, los recubrimientos presentan muy diversas formas de falla durante la protección del sustrato. Dichas fallas están sujetas a diversos factores que originan un desempeño pobre en el sistema de protección contra la corrosión. En la tabla 1 se presentan las fallas más comunes en un sistema metal-recubrimiento ⁷⁰.

Tabla 1. Tipo de fallas más comunes en el sistema metal-recubrimiento

Causas	Tipo de Falla en los sistemas metal-recubrimiento
Formulación del Recubrimiento	Agrietamiento, decoloración, arrugamiento
Mala selección del Recubrimiento	Rápido desprendimiento, baja protección
Naturaleza del sustrato	Incompatibilidad química metal-sustrato, baja adhesión
Preparación de Superficie	Ausencia o bajo perfil de anclaje, contaminación superficial, condensación
Aplicación + Preparación de Superficie	Espesor heterogéneo, defectos superficiales, acumulación de pintura, mal secado, mal curado
Adhesión	Ampollamiento, delaminación,
Diseño Estructural	Agrietamiento
Factores Ambientales	Degradación acelerada (factores climáticos, abrasión, impacto, intemperismo)

Como se puede observar en la tabla anterior, el buen funcionamiento de un recubrimiento depende de muchos factores antes y durante la aplicación del polímero, por lo tanto se debe de tomar en cuenta siempre las especificaciones del producto antes de ser utilizado.

Técnicas Electroquímicas

Con el propósito de llevar a cabo los objetivos e hipótesis planteados desde el principio y sin perder de vista que el primer punto central de la investigación es el de caracterizar electroquímicamente los recubrimientos epóxicos y acrílicos, se dio la tarea de buscar las técnicas convencionales de caracterización para recubrimientos orgánicos.

Como ya se ha descrito en la parte introductoria de recubrimientos orgánicos, la técnica electroquímica de mayor aplicación en este campo es la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). Por medio de esta técnica se permite discretizar un sistema metal-pintado en componentes electroquímicos y eléctricos in situ, ya sea a potencial de circuito abierto o potencial de corrosión y a potencial de polarización ⁷². Con lo anterior, la técnica de impedancia ofrece una amplia caracterización de sistemas electroquímicos pintados que evalúa el desempeño de recubrimientos de diferente naturaleza. Por tales motivos se recurrió a la aplicación de EIE para cuantificar las diferentes propiedades protectoras de los recubrimientos base agua con la adición de un pigmento inhibidor y sin la adición de éste en un medio agresivo como lo es el salino (NaCl).

Paralelamente a la aplicación de la técnica de EIE, la técnica de ruido electroquímico también ha venido incursionando en la evaluación de recubrimientos orgánicos. Se ha observado que a través de las fluctuaciones del potencial y de la corriente en el tiempo a potencial de corrosión, se pueden identificar eventos de transitorios individuales asociados al tipo de ataque desarrollado en la superficie de un sustrato metálico y/o en la intercara metal-recubrimiento sumergidos en solución. ⁹⁰ Se observó que al combinar los resultados de los ruidos en potencial y en corriente resulta más ventajoso caracterizar un sistema electroquímico que analizar los parámetros anteriores por separado, ya que estos dos por analogía eléctrica (ley de Ohm) se obtiene lo que se ha denominado resistencia del ruido, R_n , que bajo ciertas condiciones podría ser análoga a la resistencia de recubrimiento, R_c obtenida mediante la técnica de EIE. ^{33,24} Con el propósito de obtener no nada más una resistencia de ruido de los recubrimientos, sino también mecanismos de protección de los

recubrimientos, se recurrió a la aplicación de la técnica de ruido electroquímico para caracterizar los recubrimientos epóxicos y acrílicos con y sin la adición del un pigmento inhibidor.

La aplicación de técnicas de corriente continua en sistemas electroquímicos pintados mediante una polarización ya sea potencioestática o potenciodinámica, ha sido muy exitosa no nada más en la evaluación de velocidades de corrosión, sino también en la deducción de información mecanística del desempeño de los recubrimientos en distintas condiciones electroquímicas.* Existe una gama muy amplia de las técnicas de corriente continua aplicadas a recubrimientos, sin embargo hay que tener mucho cuidado en la selección de una técnica dependiendo del fenómeno bajo estudio. Se han seleccionado las técnicas de curvas de polarización y voltamperometría (voltametría) cíclica, ya que a través de ellas se logran identificar distintos procesos electroquímicos en función del potencial aplicado y equilibrios de óxido – reducción de reacciones de media celda de un sistema electroquímico^{103,104}, respectivamente. Para el caso que compete a los recubrimientos, es preciso identificar los distintos procesos electroquímicos que puede inducir o desarrollar un pigmento inhibidor en la intercara metal-recubrimiento bajo condiciones de polarización. Por ello la selección de los dos técnicas de corriente continua anteriormente mencionadas.

Con el propósito de tener una visión global de los métodos y técnicas electroquímicas en el estudio de la corrosión, se presenta en la tabla I una síntesis de las técnicas más comunes usadas en el campo de la corrosión.

Tabla I. Métodos y técnicas aplicadas al estudio de la corrosión ³⁴

<p>Métodos, Técnicas Electroquímicas</p>	<p>Técnica gravimétrica (pérdida de peso) Sensores Galvánicos Microsensores de capa delgada Ruido Electroquímico (RE) Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) Técnicas de polarización de DC (corriente conitua) Espectroscopia de Emisión Electroquímica (EEE) Análisis Harmónico</p>
---	---

* G. W. Walter. Corr. Sci. 26, 1 (1986) 39

1.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica - EIE

1.2.1. Marco Teórico

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) es una herramienta que caracteriza las propiedades electroquímicas de los materiales. EIE ha sido aplicada al estudio en diversos campos del conocimiento, tales como ⁷¹.

1. Baterías y Recursos Energéticos (Electrolitos sólidos, celdas de baterías)
2. Pasividad de Metales (óxidos, hidróxidos, etc)
3. Electro-cristalización de metales (deposición electroquímica)
4. Corrosión (localizada, uniforme, inhibición, etc)
5. Recubrimientos (propiedades dieléctricas)

La EIE propiamente puede ser definida como una técnica de corriente alterna, en la cual se aplica un estímulo de frecuencia variable (potencial o corriente) a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta a dicho estímulo en función del tiempo y a diferentes frecuencias.

Para interpretar los resultados de EIE en el estudio de recubrimientos, se han propuesto diferentes modelos ⁷² que ayudan a comprender de una mejor manera la respuesta de la técnica, por ejemplo:

1. El uso de modelos de circuitos eléctricos que calculen la resistencia a la polarización (R_p) del sistema bajo estudio. Dichos cálculos han sido correlacionados con el desempeño del recubrimiento con mediciones de pérdida de peso y por inspecciones visuales.
2. El desarrollo de modelos matemáticos basados en los circuitos eléctricos, relacionan elementos como capacitores y resistores, que permiten describir el fenómeno bajo estudio. Sin embargo, estos circuitos eléctricos no son la respuesta única de un solo sistema, i.e., un mismo modelo puede simular o representar distintos sistemas de

diferente naturaleza, por lo que se deben hacer mediciones independientes a EIE para verificar la validez de dicho circuito eléctrico.

3. Modelos basados en soluciones de ecuaciones en el dominio de la frecuencia variable. Este tipo de modelos generalmente se ha aplicado a sistemas de transferencia de masa y/o a series de reacciones electroquímicas dentro del sistema.

1.2.2. Generalidades

La impedancia eléctrica es la resistencia del sistema en su estado estacionario ya sea en potencial y/o corriente, cuando una perturbación externa de frecuencia variable (corriente alterna) es aplicada.

La resistencia de un circuito eléctrico de corriente continua se calcula a partir de la ley de Ohm (1.2.1), donde V es el voltaje e i es la corriente de la señal aplicada.

$$V = i \times R \quad (1.2.1)$$

para el caso de corriente alterna, se sustituye la resistencia por el parámetro característico de la impedancia, Z .

$$V = I \times Z_i \quad (1.2.2)$$

donde, Z_i es la reactancia de la impedancia. La reactancia de un capacitor y un inductor puede ser expresada en diferentes formas. Sin embargo, la más tradicional es con la notación compleja, de $j = \sqrt{-1}$ ⁷³, donde j significa la parte imaginaria de la expresión en cuestión.

Reactancia resistiva: $Z_R = R \quad (1.2.3)$

Reactancia capacitiva:
$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad (1.2.4)$$

Reactancia inductiva:
$$Z_L = j\omega L \quad (1.2.5)$$

donde, ω es la frecuencia angular dada por $\omega = 2\pi f$ (s), R es la resistencia (ohm), C es la capacitancia (faradios) y L es la inductancia (Henry).

La impedancia Z puede ser completamente definida al especificar la magnitud de la impedancia $|Z|$ con su respectivo ángulo. Con esta notación se hace posible representar cualquier reactancia como un vector en el plano real-imaginario en la forma del conocido diagrama de Argand ^{71,73} (Fig. 1.2.1a).

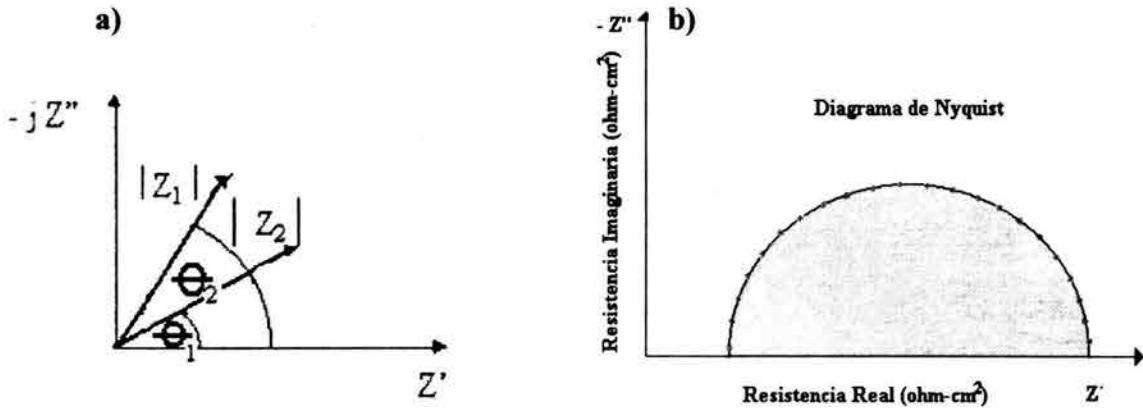


Fig. 1.2.1. a) Diagrama de Argand en el plano real-imaginario, b) Diagrama de Nyquist

La frecuencia angular de las reactancias inductivas y capacitivas varía conforme cambia la frecuencia de la señal aplicada, por consiguiente la magnitud y el ángulo del vector impedancia, que representan la respuesta de un circuito de elementos reactivos, también variaran con el tiempo. A dicha extensión del diagrama de Argand se le conoce como diagrama de Nyquist (Fig. 1.2.1b)

La impedancia, por lo tanto, al representarse a través de notación compleja puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Z'(\omega) = Z \cos \theta = \text{real} \quad (1.2.6)$$

$$Z''(\omega) = Z \sin \theta = \text{imaginaria} \quad (1.2.7)$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (1.2.8)$$

La impedancia total puede ser denotada como $Z(\omega)$ y ésta, en principio, puede ser descrita por medio de modelos de circuitos eléctricos. Un circuito eléctrico puede estar constituido de un número de elementos que tengan expresiones específicas para el cálculo de la impedancia, tal y como se muestra en la tabla 1.2.1.

Tabla 1.2.1. Expresiones de impedancia asociadas a circuitos eléctricos⁷¹ que simulan la respuesta de la EIE

Elemento	Símbolo	Expresión de la Impedancia
Resistencia	R	R
Capacitancia	C	$\frac{1}{j\omega C}$
Inductancia	L	$j\omega L$
⁽ⁱ⁾ Warburg	W	$\frac{Y_o}{\sqrt{j\omega}}$ (1); $\sigma = \frac{1}{Y_o \sqrt{2}}$ (2)
⁽ⁱ⁾ IDC (impedancia de difusión cerrada)	T	$\text{Coth} \frac{B_1}{Y_o} \frac{j\omega}{j\omega}$; $B_1 = \frac{\delta_N}{D}$ (3)
⁽ⁱ⁾ IDA (impedancia de difusión abierta)	O	$\text{Tanh} \frac{B_1}{Y_o} \frac{j\omega}{j\omega}$; $B = \frac{\delta_N}{D}$
EFC (elemento de fase constante) ⁷⁴	Q	$Y_o (j\omega)^n$; $-1 \leq n \leq 1$
⁽ⁱ⁾ Gerischer	G	$\gamma \sqrt{\omega} (p - jq)$ (4)

(1): Y_o = la frecuencia independiente en la parte de la admitancia, Y, ($Y=1/Z$)

(2): σ = El coeficiente de difusión de la impedancia⁷⁵ (Warburg)

(3): δ_N = Capa de difusión de Nernst; D = coef. de difusión en solución

(4): γ = Coeficiente de Gerischer; p y q son constantes de velocidad

(!) Este tipo de impedancias resultan o provienen a partir de procesos electroquímicos controlados por difusión

(i) Es una impedancia que resulta a partir de un proceso químico seguido o precedido de una reacción electroquímica

Para el caso específico de un sistema metal-solución, el circuito eléctrico equivalente está representado por la Fig. 1.2.2, donde R_{Ω} indica la resistencia de la solución, C_{dl} , la capacitancia de la doble capa electroquímica, R_T , la resistencia a la transferencia de carga y Z_w la llamada impedancia de Warburg* (difusión semi-infinita).

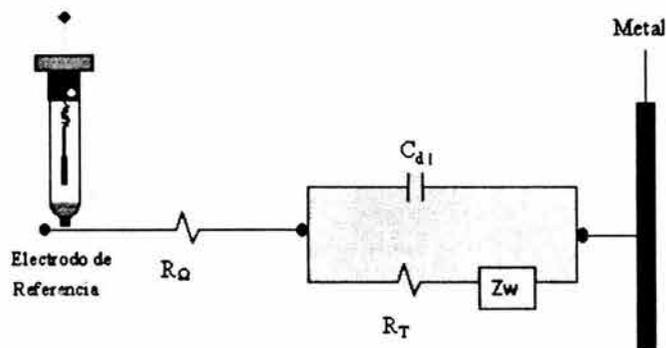


Fig. 1.2.2. Circuito equivalente representando la intercara metal-solución para un proceso mixto: transferencia de carga con difusión

1.2.3. Procesos de Transferencia de Carga y de Difusión

Los procesos de corrosión pueden estar controlados cinéticamente tanto por transferencia de carga en la intercara, como por transporte del reactante (O_2) o por un producto (un catión) del sistema.

En transferencia de carga, el modelo⁷⁶ que tiene lugar en el proceso de corrosión es el siguiente:



donde O es la especie iónica oxidada y R es el producto iónico reducido, siendo k_1 y k_2 las constantes de velocidad para el sentido catódico y anódico respectivamente. La difusión de estas especies en contacto con la superficie metálica en ausencia de electromigración o convección es descrita por las leyes de Fick.

* Véase apartado 1.2.3

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O^h}{\partial x^2} \quad (1.2.10)$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R^h}{\partial x^2} \quad (1.2.11)$$

Donde D_O y D_R son las difusividades, x es la distancia entre la superficie y el seno de la solución, C_O es la concentración inicial de la especie **O**, C_O^h es la concentración inicial en el seno de la solución de la especie **O**, C_R es la concentración inicial de la especie **R** y C_R^h es la concentración inicial en el seno de la solución de la especie **R**.

Estas ecuaciones deben resolverse con condiciones iniciales y con condiciones de frontera debidamente especificadas, que para este caso son:

$$t = 0, x > 0; C_O = C_O^h, C_R = C_R^h \quad (1.2.12)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty; C_O \rightarrow C_O^h, C_R \rightarrow C_R^h \quad (1.2.13)$$

$$t > 0, x = 0; \frac{I}{nFA} = D_O \frac{\partial C_O}{\partial x} \quad (1.2.14)$$

donde t es el tiempo, n es el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday, I es la densidad de corriente y A es el área en contacto con la solución electrolítica.

La solución de estas ecuaciones al aplicar la transformada de Laplace con condiciones estacionarias con perturbación sinusoidal, da como resultado una impedancia en el dominio de la frecuencia, siempre y cuando se sustituya s como $s = j\omega$; j es nuevamente $j = \sqrt{-1}$.

$$Z(\omega) = R_T + \sigma\omega^{-1/2} - j\sigma\omega^{-1/2} \quad (1.2.15)$$

Donde R_T , σ y Z_w son los mismos parámetros previamente en la página anterior. Sustituyendo la ecuación 1.2.15 en la expresión 1.2.8, las expresiones totales para $Z'(\omega)$ y $Z''(\omega)$ quedan determinadas como:

* S es un operador de la Transformada de Laplace que indica un cambio de dominio matemático

$$Z'(\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_T + \sigma\omega^{-1/2}}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_{dl})^2 + \omega^2 C_{dl}^2 (R_T + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (1.2.16)$$

$$Z''(\omega) = \frac{-\left(\omega C_{dl} R_T + \sigma\omega^{-1/2}\right)^2 + \sigma\omega^{-1/2}(1 + \sigma C_{dl} \omega^{1/2})}{(1 + \sigma\omega^{1/2}C_{dl})^2 + \omega^2 C_{dl}^2 (R_T + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (1.2.17)$$

Ahora bien, si se aproximan las componentes real e imaginaria a bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$), entonces las expresiones anteriores quedan como:

$$Z'(\omega \rightarrow 0) = R_{\Omega} + R_T + \sigma\omega^{-1/2} \quad (1.2.18)$$

$$Z''(\omega \rightarrow 0) = -2\sigma^2 C_{dl} - \sigma\omega^{-1/2} \quad (1.2.19)$$

Demostrando que al momento de graficar $-Z''(\omega)$ contra $Z'(\omega)$ el resultado es una línea recta de pendiente de $\pi/4$ (45°) tal y como se muestra en la figura 1.2.3, indicando que el proceso electroquímico está siendo controlado por transferencia de masa (difusión), σ .

Representación Gráfica de las Ecuaciones 1.2.18 y 1.2.19

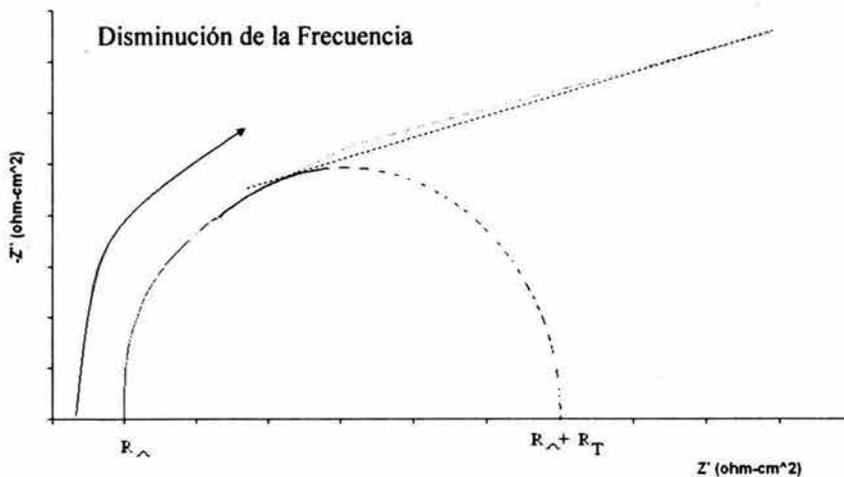


Fig. 1.2.3. Representación gráfica de las ecuaciones 1.2.18 y 1.2.19 de la aproximación de impedancia a bajas frecuencias: $R_{\Omega} = 100$ ohm, $R_T = 1 \times 10^5$ ohm, $C_{dl} = 1 \times 10^{-5}$ F, $f = 10$ KHz a 10 mHz.

Por el contrario, cuando se aproxima a altas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$), se obtiene:

$$Z'(\omega \rightarrow \infty) = R_{\Omega} + \frac{R_T}{1 + \omega^2 C_{dl} R_T^2} \quad (1.2.20)$$

$$Z''(\omega \rightarrow \infty) = -\frac{\omega C_{dl} R_T^2}{1 + \omega^2 C_{dl} R_T^2} \quad (1.2.21)$$

Arreglando las ecuaciones anteriormente descritas, acomodando del lado izquierdo las aproximaciones a baja frecuencia y del lado derecho las aproximaciones de alta frecuencia, se obtiene:

$$\left[Z'(\omega \rightarrow 0) - R_{\Omega} - \frac{R_T}{2} \right]^2 + [Z''(\omega \rightarrow 0)]^2 = \frac{R_T^2}{4} \quad (1.2.22)$$

De lo anterior, se observará que los datos de impedancia a altas frecuencias describen un semicírculo en el plano complejo, de diámetro, R_T , definido por:

$$R_T = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{C_o}^{-1} \quad (1.2.23)$$

La transferencia de carga, R_T , por analogía matemática es equivalente a la resistencia a la polarización lineal⁷⁷, R_p , siempre y cuando R_{Ω} sea muy pequeña. En este caso, se puede calcular la corriente de corrosión mediante la ecuación de Stern – Geary⁷⁸⁻⁸⁰ si se conoce el valor de R_T .

$$i_{corr} = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times R_p \quad (1.2.24)$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1.2.25)$$

Donde, b_a y b_c , son las pendientes anódica y catódicas de Tafel de la extrapolación lineal, conocida como extrapolación de Tafel*. En la ecuación 1.2.25 el parámetro B, que es una constante, sustituye el cociente de las pendientes descritas por la ecuación 1.2.24. Cuando existen limitaciones para llevar a cabo la extrapolación de Tafel y no se pueden obtener

* Ver bases teóricas de las técnicas de corriente continua (apartado 1.4).

gráficamente los valores de b_a y b_c , entonces se toma como una aproximación, de que B sea alrededor de 0.026 V.

1.2.4. Presentación de Resultados

Comúnmente los resultados de EIE son presentados en tres diferentes gráficas, 1) impedancia real (Z') vs. impedancia imaginaria (Z''), 2) logaritmo de la frecuencia ($\log f$) vs. logaritmo del modulo de impedancia ($|Z|$) y 3) logaritmo de la frecuencia ($\log f$) vs. Ángulo de fase (ϕ). A la primera gráfica se le denomina diagrama de Nyquist (Fig. 1.2.4a) mientras que al segundo diagrama de Bode del módulo de impedancia y el tercero, diagrama de Bode del ángulo de fase.

Esta misma representación suele aplicarse a los resultados de admitancia [$Y(\omega)$] tanto en Nyquist como en Bode, (Fig. 1.2.4).

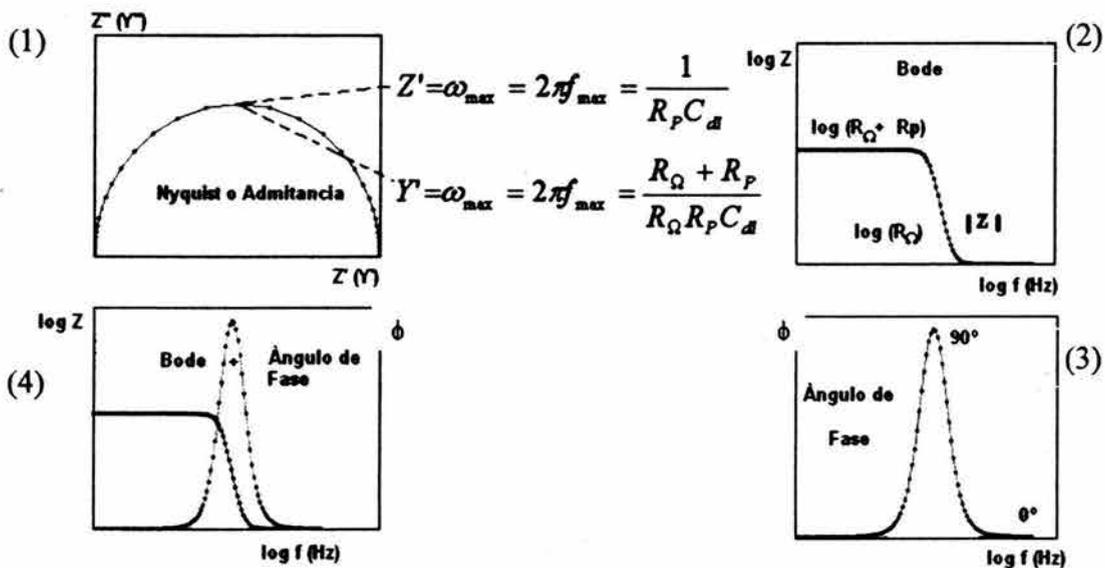


Fig. 1.2.4. Representación de los resultados de EIE. 1) Diagrama de Nyquist, 2) Diagrama de Bode del módulo de impedancia, 3) Diagrama de bode del ángulo de fase y 4) Diagrama de Bode del módulo de impedancia empalmado con el ángulo de fase referido al diagrama de Nyquist.

1.2.5. Arreglos Experimentales

Los arreglos experimentales en EIE generalmente se hacen con dos y con tres electrodos dentro de la misma celda electroquímica ⁸¹, tal y como se muestran en las Figuras 1.2.5a y 1.2.5b. Estos arreglos asumen un potenciostato de cuatro terminales, que suelen ser los más comunes.

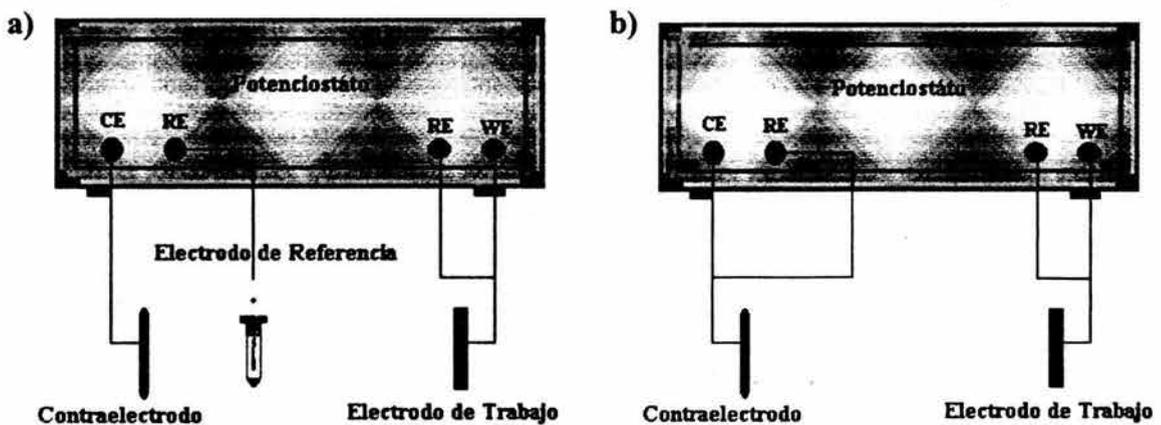


Fig. 1.2.5. a) Arreglo de 3 electrodos y b) arreglo de 2 electrodos en EIE

Cuando se usa el arreglo electrónico de tres terminales (Fig. 1.2.5a) la corriente y el potencial son medidos internamente por medio del potenciostato y después la señal es mandada al analizador de AC donde se genera el barrido de la frecuencia. Este tipo de arreglo es el más usado en las mediciones de EIE.

La diferencia entre estos dos tipos de arreglos experimentales es que en el segundo caso no se utiliza un electrodo de referencia ya que éste a altas frecuencias y en soluciones poco conductoras, suele ocasionar interferencia con el sistema (ruido), originando errores en el espectro de EIE. Un arreglo bi-electrónico mide la suma de las impedancias de los dos electrodos y únicamente es útil si los dos electrodos tienen impedancias idénticas (en la práctica no existen electrodos iguales). La ventaja del sistema con dos electrodos es que éste puede realizar las mediciones de EIE en ambientes corrosivos de alta temperatura sin la necesidad de utilizar el electrodo de referencia, ya que este último no debe utilizarse en condiciones térmicas, porque por una parte, el error experimental en las mediciones es alto, y por otra, que no están diseñados para dichas evaluaciones.

1.3 Ruido Electroquímico – RE

1.3.1. Marco Teórico

El RE al igual que la EIE, se ha venido aplicando a diferentes campos de la electroquímica ocupando un lugar preponderante en la ingeniería electroquímica^{20,21}. Si bien el RE ha sido incorporado a la clasificación de técnicas electroquímicas, éste ocupa un sitio aparte dentro de las mismas técnicas, pues ya que el RE no aplica ningún tipo de señal (estímulo) y por consecuencia no existe respuesta alguna del sistema bajo estudio (tabla I).

De la tabla I se puede observar la diversidad de métodos y/o técnicas para evaluar y estudiar los fenómenos electroquímicos que se llevan a cabo en la corrosión. El proceso de la corrosión se manifiesta por medio de fluctuaciones ya sea en corriente y/o potencial (i,V), las cuáles poseen una determinada frecuencia de repetición en el tiempo. Dichas fluctuaciones al generar cambios en los pulsos de carga eléctrica en la corriente, permiten identificar los distintos procesos que se van presentando en el sistema. Es a partir de estos cambios de corriente y/o potencial de donde surge la técnica de RE o también conocida técnica “Ruido Electroquímico 1/f”⁸².

El Ruido Electroquímico, al ser un proceso estocástico⁸³ no determinístico (naturaleza no gaussiana), debe de emplear un tipo de análisis estadístico para la interpretación de los resultados obtenidos. Para usar este tipo de herramientas, es necesario definir previamente conceptos que introduzcan los términos más comunes de esta técnica⁸¹.

1.3.2. Terminología de RE

1.3.2.1 Ruido en Potencial Electroquímico (RPE).

Es la fluctuación del valor del potencial a través del tiempo cuando éste es medido respecto a un electrodo de referencia conocido. Para tal propósito, la medición del potencial puede hacerse mediante dos maneras.

1. El potencial del electrodo de trabajo es medido con un electrodo de referencia de bajo ruido.
2. El potencial se mide entre dos electrodos de trabajo nominalmente *idénticos*. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que para este caso, los dos electrodos generarán igual cantidad de ruido, provocando que la desviación estándar del potencial sea de $\sqrt{2}$ veces mayor que la correspondiente a un solo electrodo.

Para el segundo caso, la desviación estándar del ruido en potencial podrá reducirse o incrementarse dependiendo de la forma en que cómo se conecten los dos electrodos. Si los dos electrodos están conectados en serie, entonces la desviación estándar del ruido en potencial se incrementará. Sin embargo, si el área de un electrodo es mayor que la del otro y ambos electrodos están conectados en paralelo, entonces la desviación estándar del ruido en potencial se reducirá.

1.3.2.2 Ruido en Corriente Electroquímica (RCE)

De forma análoga al caso anterior, el RCE se define como la fluctuación de la corriente referida a uno o a dos electrodos de trabajo en el tiempo. Al igual que la medición de RPE, existen también dos formas de medir el ruido en corriente.

1. Empleando un control de tipo potencioestático se miden las fluctuaciones instantáneas en el flujo de corriente que tienen lugar en un solo electrodo de trabajo.
2. O bien, el flujo de corriente generado puede medirse entre dos electrodos nominalmente idénticos.

El uso de un método u otro dependerá de las necesidades de estudio. El primer método es el indicado cuando se quiere estudiar transitorios de corriente individuales, como estudios de iniciación de picado. Mientras que la segunda opción se usa cuando se quiere registrar simultáneamente el ruido en potencial y el ruido en corriente, siempre y cuando los electrodos sean nominalmente *idénticos*. Benish et al ⁸⁴ han encontrado resultados

interesantes cuando existe una pequeña diferencia de potencial entre un electrodo y otro. Dichos resultados indican que el electrodo más activo se predispone a ser atacado más severamente que el otro, ya que el flujo de corriente que pasa del metal más catódico al más anódico, proviene de un ataque de picado intenso. Por supuesto, dichos electrodos deberán estar cortocircuitados a través de un potenciostato de resistencia cero (PRC).

1.3.2.3 Resistencia del Ruido Electroquímico (R_N)

Es la resistencia análoga a la resistencia a la polarización (R_p) obtenida por técnicas de CC, pero en este caso obtenida a través del ruido electroquímico. Ésta se obtiene al dividir la desviación estándar del ruido en potencial entre la desviación estándar del ruido en corriente.

$$R_N = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (1.3.1)$$

El cálculo de la R_N está bajo la consideración de electrodos simétricamente idénticos. Sin embargo, en los diseños de laboratorio por lo general se tienen electrodos asimétricos, por ello, Aballe et al.,⁸⁵ han estudiado el efecto cuando se trabajan con dos electrodos no-simétricos, llegando a obtener que efectivamente la corrosión de uno de los electrodos es distinta al otro, por lo que se propone trabajar con un electrodo inerte de bajo ruido.

1.3.2.4 Densidad de Espectro de Potencia (DEP)

Es la potencia presente en la señal a cada frecuencia dada. La DEP puede obtenerse tanto en corriente como en potencial, y ésta se calcula por medio de diferentes métodos de estimación a partir de las series de tiempo originales. Entre los métodos más comunes se encuentra la Transformada Rápida de Fourier (TRF). Las unidades del DEP pueden ser V^2/Hz o A^2/Hz . Sin embargo, también es común graficar no la potencia de la corriente y/o potencial en función de la frecuencia, sino la amplitud en función de la frecuencia y esta amplitud es la raíz cuadrada de la DEP, por lo que sus unidades son V / \sqrt{Hz} o A/\sqrt{Hz} .

1.3.2.5 Impedancia de Ruido Electroquímico (Z_N)

Es la impedancia análoga a aquella calculada por medio de la técnica de EIE del diagrama de Bode del modulo de impedancia. La impedancia de ruido se calcula a partir de la raíz cuadrada del cociente del DEP en potencial entre el DEP en corriente para cada frecuencia; las unidades son ohm, y la impedancia de ruido se representa por medio de la Z_N .

$$Z_N = \sqrt{\frac{DEP_{Potencial}}{DEP_{Corriente}}} \quad (1.3.2)$$

1.3.3 Series de Tiempo

Las series de tiempo representan las fluctuaciones en corriente y/o potencial en un tiempo dado. Las variables que definen una serie de tiempo son, la 1) *frecuencia de muestreo entre cada punto de medición* y 2) *duración de la serie de tiempo*.

En la primera variable, el intervalo de muestreo dependerá del proceso de corrosión que se quiera estudiar. Existen casos en que el fenómeno bajo estudio requiere de un muestreo rápido. Hay dos criterios de selección de la frecuencia de muestreo. La primera es probablemente la que la mayoría de los investigadores utilizan y es una frecuencia de muestreo de 1 Hz, que puede ser registrada con potencióstátos sencillos o inclusive con voltímetros digitales. El segundo criterio considera una frecuencia de muestreo entre 10 a 30 Hz.

Ya sea un criterio u otro, lo que si es importante es definir el tipo de muestreo, ya que un muestreo a una velocidad alta, si no es la adecuada, obtiene datos redundantes de poca información, por el contrario, a una velocidad baja de muestreo los datos contendrán componentes de alta frecuencia difíciles de analizar en el dominio de la frecuencia.

Para el segundo criterio de muestreo, la duración de la serie de tiempo puede llegar a ser cuasi-infinita, sobre todo con los equipos modernos de cómputo, sin embargo, para un análisis específico se debe tomar tan solo un segmento de toda esa serie y proceder a los cálculos estadísticos correspondientes. Por conveniencia, la serie de tiempo más empleada

corresponde al segmento entre 1024 a 4096 puntos. Se han utilizado series de tiempo secuenciales de 1024 puntos con un número total de mediciones de 600,000 datos, permitiendo con ello, estimar una impedancia de ruido electroquímico por debajo de 1×10^{-6} Hz.⁸⁶

La frecuencia máxima⁸⁷ obtenida en una serie de tiempo se calcula por:

$$f_{max} = \frac{1}{2\Delta t} \quad (1.3.3)$$

Esta frecuencia es conocida como Frecuencia de Nyquist o frecuencia de corte. Ésta corresponde a la más alta frecuencia límite obtenida en espectro de potencia.

Por el contrario, la mínima frecuencia obtenida, también en el espectro de potencia se define, como:

$$f_{min} = \frac{1}{N\Delta t} \quad (1.3.4)$$

Donde, Δt es el intervalo entre cada punto de medición (segundos) y N es el número total de muestras.

1.3.4. Diseño de Celda para Ruido Electroquímico

El diseño del tipo de celda para ruido electroquímico básicamente dependerá del fenómeno bajo estudio, aunque cualquier arreglo experimental debe tener los mismos principios electroquímicos.

Eden³³ ha especificado un número considerable de casos de estudio para ruido electroquímico, como: *corrosión general, corrosión bajos esfuerzos, corrosión por picadura, corrosión por crevice (resquicios o hendiduras), estudios de degradación de recubrimientos, corrosión microbiológica, corrosión en ambientes de baja conductividad (corrosión atmosférica), corrosión a alta temperatura y corrosión por fragilización.*

En cada uno de los casos anteriores se propone un cierto dispositivo de estudio para ruido electroquímico, pero como se mencionó, los fundamentos del arreglo experimental son los mismos para cada uno de ellos, es decir, una celda de ruido electroquímico podrá consistir

ya sea de uno, dos o tres electrodos nominalmente idénticos, o bien una combinación entre electrodos similares con un electrodo de referencia y/o electrodo auxiliar.

1.3.5. Análisis en Ruido Electroquímico

Para analizar un sistema electroquímico a partir de las series de tiempo es conveniente examinar varios dominios de análisis. Estos dominios proporcionan información equivalente, sin embargo son distintas formas de analizar una misma información y cada uno de ellos tiene ventajas y desventajas, como por ejemplo:

- ✓ Las *series de tiempo* consideran las fluctuaciones instantáneas de corriente y potencial en función del tiempo. Esta es la forma más común de visualizar los cambios de procesos a través del tiempo. Los transitorios, la frecuencia de repetición y la amplitud de señal son las variables más comúnmente analizadas en una serie de tiempo.
- ✓ El *dominio de la frecuencia* (Hz) examina las señales en términos de la potencia precisamente en función de la frecuencia obtenida. Aunque el ruido en potencial o el ruido en corriente cambien a lo largo de una serie de tiempo, al momento de transformar esta señal a los espectros de potencia (DEP), las oscilaciones de ambas variables se mantendrán pero en función de una frecuencia.
- ✓ El *dominio s o el dominio de Laplace* puede ser visto como una extensión del dominio de la frecuencia. Este dominio es el más usado en el análisis de los circuitos eléctricos, porque permite el tratamiento simultáneo de los comportamientos estacionarios con los comportamientos de distintos transitorios. Sin embargo, éste no ha sido usado ampliamente en la interpretación de ruido electroquímico.

Como se ha descrito, el análisis de Ruido Electroquímico, al no aplicar ecuaciones lineales en su interpretación, se recurre a herramientas de tipo estadístico. Entre los parámetros estadísticos más usados, aparte de la R_N , se presentan en la tabla 1.3.2.

Tabla 1.3.2 Definición de las variables estadísticas usadas en el análisis de RE

Media	Es el promedio de los valores de la serie de tiempo tanto en corriente como en potencial.	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
Varianza	Es la medida del promedio de la energía de AC en la señal; ésta tiene unidades de V ² o A ² y usualmente es referida como potencia de ruido.	$V = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_n)^2$
Desviación Estándar	Es la raíz cuadrada de la varianza. Ésta es ligeramente más intuitiva que la varianza y se relaciona con el ancho de banda de la serie de tiempo.	$\sigma = (V)^{\frac{1}{2}}$
Raíz Cuadrada Media	El valor de la rcm es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del valor de potencial o corriente (con tendencia). En términos prácticos es una medida de la potencia disponible de la señal, incluyendo el efecto de cualquier valor medio de potencial o corriente de <i>dc</i> .	$rcm = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i)^2}$
Sesgo	Es una medida de la simetría de la distribución. Este valor es adimensional; un valor de cero indica que la distribución es simétrica respecto a la media.	$S_s = \frac{m_{3,n}}{(m_{2,n})^{\frac{3}{2}}}$
Kurtosis	La <i>Kurtosis</i> es una medida de la forma de la distribución comparada con la distribución normal. De igual forma este valor es adimensional. Una “ <i>Kurtosis</i> ” de cero implica que la distribución tiene una figura similar a la distribución normal. Una <i>Kurtosis</i> positiva implica una distribución puntiaguda, mientras que un valor negativo indica una distribución más plana.	$K = \frac{m_{4,n}}{(m_{2,n})^2}$
Coefficiente de Variación	Es la desviación estándar dividida por la media y es una medida del nivel de ruido de la señal comparada con su valor medio.	$coef. var. = \frac{\sigma}{\bar{x}}$
Índice de Localización	Aquí se refiere a la desviación estándar del ruido en corriente dividida por la raíz cuadrada media (rcm) de ésta. Este valor oscila entre 0 y 1, correspondiendo el primer valor a corrosión de tipo localizada y el segundo a corrosión general.	$I.L.. = \frac{\sigma_i}{i_{rcm}}$

1.3.6. Métodos de Estimación Espectral

Antes de analizar los datos obtenidos de la serie de tiempo es necesario un tratamiento previo a dicha información. Este consiste en la remoción de la tendencia de los datos de la contribución de la corriente directa que se obtiene en las series de tiempo. Para remover esta sobre-valoración se han desarrollado varios métodos que eliminan dicha contribución de los datos originales. Sin embargo, se debe de tener mucho cuidado pues ya que puede eliminarse información útil o bien crear errores que distorsionan la información del proceso bajo estudio. En la literatura se encuentran diferentes métodos alternativos para remover dicha tendencia⁸⁸⁻⁹⁰ señalando ventajas y desventajas de cada uno de ellos.

Después del tratamiento anterior los datos procesados se transforman a los dominios del tiempo y de la frecuencia para producir los llamados *densidad de espectro de potencia* (DEP) tanto para potencial como para corriente. También los DEP suelen ser connotados con la unidad tradicional del decibel o el dB. Como ya se explicó en el apartado 1.3.2.4, los datos del DEP pueden representarse tanto en amplitud de ruido como en potencia de ruido, sin embargo para la amplitud suele definirse la siguiente ecuación:

$$dB = 20 \log(\text{relación de voltaje}) \quad (1.3.5)$$

Los dB están representados en escala logarítmica tal y como lo están las DEPs. Una amplitud de 1 volt se define arbitrariamente como 0 dB; las equivalencias de los dB se presentan en la tabla 1.3.3.

Tabla 1.3.3 Equivalencia de dB a Voltaje ⁸⁷

dB	Voltaje
0	1 V
-20	100 mV
-40	10 mV
-60	1 mV
-80	1 μV

Los espectros DEP permiten determinar a partir de la señal original de ruido (V, i vs t) la amplitud de las frecuencias presentes en la señal. Para este propósito existen numerosos algoritmos matemáticos que hacen esta determinación, tales como ⁸¹: *el Modelo de Movimiento Promedio (MVP)*, *el Modelo Autorregresivo (MA)*, la combinación de los dos anteriores da origen al *Modelo de Movimiento Autorregresivo (MMA)*, *la transformada de Wavelet*, *el Modelo Mecánico General de Halforf* ⁹¹, *la Transformada Rápida de Fourier (TRF)* y *el Método de Máxima Entropía (MME)*.

Los dos últimos métodos son los que han tenido mayor aplicación en los últimos años, esto es, debido a la relativa facilidad de aplicación y la no muy complicada interpretación de los espectros. La TRF produce un espectro ruidoso mientras que el MME produce un espectro más plano (liso). El nivel de ruidosidad de los espectros de los métodos anteriores puede modificarse al variar el orden de magnitud usado en el algoritmo matemático al momento

del cálculo, i.e., se puede obtener un espectro de MME con un alto nivel de ruido y un espectro más estable en la TRF.

A continuación se mencionan las características más generales de ambos métodos.

✓ TRF

1. La máxima frecuencia analizada generalmente corresponde a la frecuencia de Nyquist.
2. La resolución de la frecuencia está limitada por la duración de la serie de tiempo.

La expresión matemática ⁽¹⁾ que define el algoritmo de la TRF es la siguiente:

$$H(f) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{j\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) (\text{sen } \omega t + j \text{cos } \omega t) dt \quad (1.3.6)$$

Donde, H(f) es el operador matemático que define al DEP en la TRF, h(f) es la función matemática que depende de la frecuencia, ω la frecuencia angular, t es el tiempo y **j** l anotación compleja de la parte imaginaria de la expresión.

✓ MME

1. Este método alisa los espectros ruidosos de FFT
2. Puede distribuir errores uniformes sobre el plano de la frecuencia lineal de PSD.

$$DEP = \frac{a_0}{1 + \sum_{k=1}^m a_k z^k} \quad (1.3.7)$$

Donde, a_0 hasta a_k son los coeficientes del MME, **m** es el orden de magnitud del MME y **z** es un operador de frecuencia compleja similar del término s de la transformada de Laplace.

(1) El desarrollo completo de estas expresiones se encuentra reportado en la literatura ⁸¹

1.4 Técnicas de Polarización de Corriente Continua (CC)

1.4.1. Marco Teórico

Los métodos electroquímicos se han desarrollado y aplicado al estudio de los metales y/o aleaciones, para conocer su comportamiento frente a medios agresivos que provocan el proceso de corrosión. Las ventajas principales de éstos son el corto tiempo de medición, reproducibilidad y el control del proceso que se quiera efectuar ⁽¹⁾. Sin embargo, dichos métodos de corriente continua, al aplicar un estímulo o perturbación externa pueden generar cambios irreversibles en la estructura superficial, que alteran la química y la electroquímica del sistema.

Las técnicas de C.C. más comúnmente empleadas en el estudio de la corrosión son: Resistencia a la Polarización (R_p), Extrapolación de Tafel, Curvas de Polarización, Voltamperometrías cíclicas y polarización potenciodinámica cíclica.

Si bien el principio teórico en cada una de las técnicas anteriores es el mismo, la aplicación de éstas difiere, dependiendo del proceso electroquímico a estudiar. Existen revisiones completas de las variables y los factores que se deben tomar en cuenta para el uso de las técnicas de corriente continua., ⁹⁶⁻¹⁰⁰ así como las normas que especifican la metodología de aplicación de éstas ¹⁰¹⁻¹⁰².

1.4.2. Curvas de Polarización (C.P.)

La extrapolación de la relación lineal entre el potencial, V , con el logaritmo de la densidad de corriente, $\log(I)$, a potencial de corrosión, E_{corr} , corresponde a una reacción de corrosión controlada por la transferencia de carga, permitiendo de esta forma, determinar la corriente de corrosión, i_{corr} , tal y como se muestra en la Figura 1.4.1.

A partir de la corriente de corrosión, i_{corr} , se puede calcular la velocidad de corrosión (Ec. 1.4.1) acuerdo a la ecuación sugerida por la norma ASTM G102 en su apartado 4.7.

(1) No hay que olvidar que este tipo de métodos no son del todo válidos para materiales metálicos pintados. Véase apartado 1.3.3

$$V_{CORR} = K_1 \times \frac{i_{CORR}}{\rho} \times PE \quad (1.4.1)$$

$$PE = \frac{PM}{n} \quad (1.4.2)$$

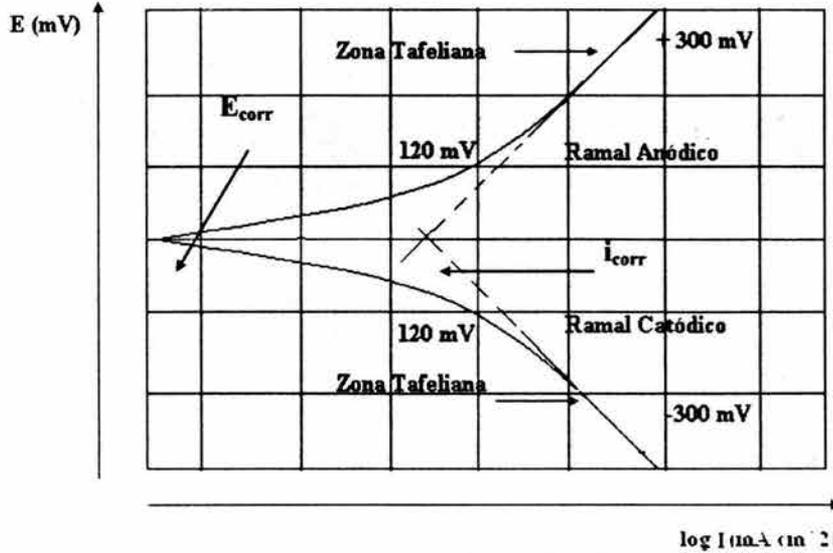


Fig. 1.4.1. Diagrama representativo de la técnica de Extrapolación de Tafel

Dónde, V_{CORR} es la velocidad de corrosión en mm/año, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en $\mu A/cm^2$, K_1 es una constante expresada en 3.27×10^{-3} , mm g / μA cm año, ρ es la densidad en g/cm^3 del material, PE es el peso equivalente, para estos cálculos se considera adimensional, PM es el peso molecular del elemento en cuestión, n es el número de electrones requerido para oxidar un átomo del elemento dentro del proceso electroquímico, i.e., valencia del elemento

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log \frac{I}{I_{corr}} \quad (1.4.3)$$

$$\eta = b(\log I \pm \log I_{corr}) \quad (1.4.4)$$

siendo b la pendiente de Tafel.

La ecuación anterior corresponde al modelo general de una recta ($y = mx + a$). La representación gráfica de la ecuación 1.4.4, sobrepotencial, $\eta^{(2)}$ vs. $\log I$, es la de una recta de pendiente b y ordenada en el origen de $b \log(I_{corr})$. Las pendientes de Tafel anódica y catódica, b_a y b_c , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica η vs. $\log I$. Se expresan las pendientes de Tafel en $mV/decada$.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de la ecuación de Butler-Volmer (Ec. 1.4.5) para una reacción electroquímica de óxido-reducción controlada por el proceso de transferencia de carga.

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta_c}{RT}\right) \right\} \quad (1.4.5)$$

Dónde, i es la corriente neta (A), i_0 es la corriente de intercambio (A), α es el Factor de Simetría (≈ 0.5), n es el número de equivalentes, F es la constante de Faraday (96500 C/eq), η_a es sobrepotencial anódico, η_c es el sobrepotencial catódico, R es la constante universal de los gases (1.987 cal/°mol) y T es la temperatura en °K.

Para un $\eta^{(2)} > 120$ mV, se tiene:

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right) \quad (1.4.6)$$

$$\log i_a = \log i_0 + \frac{\alpha n F \eta_a}{2.303 RT} \quad (1.4.7)$$

despejando, η_a

$$\eta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log \frac{i_a}{i_0} \quad (1.4.8)$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (1.4.9)$$

El método anterior está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollada por Wagner y Traud⁽³⁾.

(2) η es el sobrepotencial aplicado = $E_{aplicado} - E_{corr}$

Respecto a las curvas de polarización, éstas pueden obtenerse en estado estacionario o bien en estado no estacionario, al igual que en condiciones galvanostáticas ⁽⁴⁾ o potencioestáticas ⁽⁴⁾. Dichas polarizaciones se llevan a cabo en el electrodo de trabajo hasta sobrepotenciales, $\eta \gg RT/F$.² Debido a esta polarización aplicada al electrodo de trabajo, es posible que tengan lugar cambios irreversibles sobre éste.

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso. Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente al potencial de corrosión está determinada por el proceso de reducción del oxígeno, el cual está controlado por difusión, como se muestra de forma ejemplificada en la siguiente ecuación con su respectiva gráfica.

$$I_{E_{corr}} = I_{anódica} \left(\text{cuando: } E_{Trabajo} = E_{corr} \right) = I_{ldO_2} \quad (1.4.10)$$

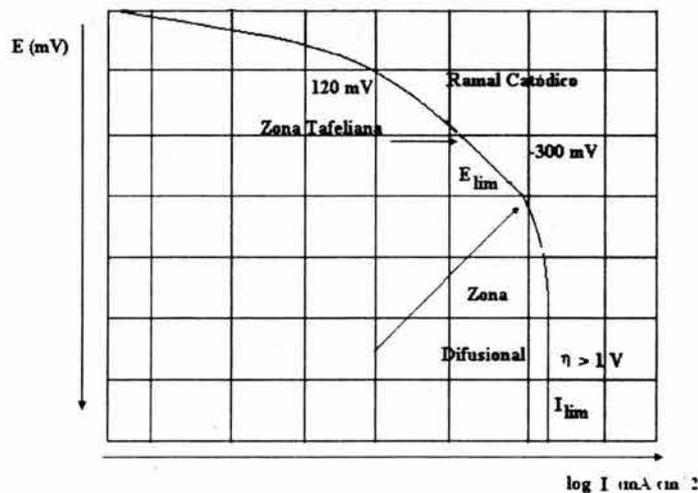


Fig. 1.4.2. Diagrama representativo del mecanismo por control difusional

dónde, I_{l,dO_2} es la densidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno.

(3) C. Wagner., W. Traud. Zhurnal Elektrochemie., 44 (1938), 391

(4) Galvanostático, se refiere al control de perturbación dónde la variable independiente es la corriente y la variable dependiente es el potencial, caso contrario con el control potencioestático.

Es importante mencionar que la velocidad de barrido durante una curva de polarización es de mucha relevancia, ya que una buena selección de ésta, permitirá obtener información electroquímica exclusiva del fenómeno. Para tal motivo, Siebert¹⁰⁰ ha analizado el efecto que tiene la velocidad de barrido sobre la información mecanística de las curvas de polarización. Él encontró que para la obtención de las curvas de polarización anódicas, éstas podrán generarse a partir de dos métodos electroquímicos.

1) Una velocidad de barrido alta de 60 V/h generalmente es usada, para indicar las regiones donde se desarrolla una intensa actividad anódica, mientras que una 2) velocidad de barrido lenta indicaría posible regiones de actividad anódica. Un barrido rápido minimiza la formación de una capa pasiva, observándose que la corriente de salida es cada vez mayor, por el contrario, una velocidad de barrido cercana a cero promoverá una estabilidad electroquímica en la superficie metálica, siempre y cuando el ambiente corrosivo no modifique las condiciones del metal.

La norma ASTM G5¹⁰² describe el procedimiento de cómo debe de llevarse a cabo una polarización. Esta norma es una referencia obligada cuando se quiere polarizar con una velocidad de barrido lenta, sobre todo cuándo se quieren obtener curvas de polarización en condiciones reproducibles.

1.4.3. Limitaciones de las técnicas de corriente continua en la evaluación de Recubrimientos Orgánicos

Los métodos de evaluación de los metales pintados contra la corrosión pueden dividirse en dos grupos, en técnicas electroquímicas y en técnicas no-electroquímicas. Las primeras son las técnicas que se han venido desarrollando en este capítulo de técnicas de corriente continua, mientras que las segundas corresponderían a los apartados 1.5, 1.6 y 1.7 de este trabajo. Las técnicas electroquímicas son utilizadas con el propósito de evaluar el proceso de corrosión de un sustrato metálico cuándo éste se recubre con una película de pintura. Las características que deben cumplir estas técnicas electroquímicas son: ser métodos *sencillos de aplicación, reproducibles y no destructivos*.⁽⁵⁾

De lo anterior se podrá obtener información mecanística y patrones de comportamiento del metal pintado antes de que la pintura falle por completo.

(5) G. W. Walter. Corr. Sci. 26, 1 (1986) 39

Dentro de las técnicas electroquímicas utilizadas se encuentran los métodos de *potencial contra tiempo*, *resistencia de corriente continua*, *curvas de polarización*, *resistencia a la polarización y corriente galvánica*, *relajación dinámica dieléctrica* y métodos de corriente alterna como *la espectroscopia de impedancia electroquímica*. En esta revisión solo se contemplan los métodos de corriente continua.

El método de *potencial contra tiempo* es un método que cumple con los tres requisitos anteriormente mencionados, ya que el estudio consta de medir las fluctuaciones del potencial del metal pintado en función del tiempo de inmersión. El estudio más provechoso de este método lo realizaron Wormwell y Brasher ⁽⁶⁾, donde concluyen que la curva de potencial contra tiempo se caracteriza por tres zonas: una caída de potencial, una alza de potencial seguida finalmente por otra caída de potencial. Estos cambios de potencial están relacionados con la pérdida de masa del sustrato. Este método no provee información de la degradación de la pintura antes de la falla sin embargo es un ensayo no destructivo.

El método de resistencia de corriente continua mide la resistencia del recubrimiento al aplicar una perturbación de 1 Volt al sistema y registrar la corriente suministrada por el mismo, para calcular de esa forma la resistencia del recubrimiento. La perturbación es considerada extremadamente alta para ser un ensayo no destructivo. De hecho, los resultados obtenidos corresponden a películas que han sido desprendidas por la perturbación y no corresponden precisamente al comportamiento de la pintura, sino en una muy buena parte a la resistencia a la polarización del sustrato metálico. ⁽⁷⁾ Aunque Sussex y Scantlebury ⁽⁸⁾ aseguraron que las mediciones de corriente continua representan un solo punto en un diagrama de impedancia ($F = \omega C$), por lo cual, las técnicas de corriente continua no miden la verdadera resistencia del recubrimiento, Mills y Mayne ⁽⁹⁾, rebatieron sus resultados, al establecer que ellos utilizaron un recubrimiento de gran espesor (125 μm) y que esta técnica es más conveniente para espesor menores entre 25 a 40 μm . Aunado a lo anterior, Mills y Mayne coincidieron que aunque con este método se mide tan solo un punto de un diagrama de impedancia, este punto es el más importante de todos, el cual provee la verdadera resistencia del recubrimiento. La mayor aplicación de este método radica en la información mecanística del transporte de los iones a través de la pintura bajo un gradiente de potencial.

(6) F. Wormwell., D. M. Brasher. J. Iron Steel. Inst. 162 (1949) 129

Aunque el método de la *curva de polarización* sigue las generalidades ya descritas en el apartado 1.4.2, es necesario indicar que la situación se torna diferente para metales pintados. Con éstos, la curva de polarización tan solo provee información cualitativa dependiendo de la forma de las curvas anódica y catódica. Este método no es reproducible y es destructivo ya que contribuye a la degradación de la muestra. Si se utilizan pinturas muy delgadas (1 – 6 μm), la película aislante se vuelve conductora a potenciales negativos y tiende a perforarse por la salida de corriente registrada ⁽¹⁰⁾. Por otro lado, si se utilizan películas muy gruesas se registra una caída óhmica de potencial enmascarando el verdadero potencial del sustrato metálico. Aunque se han compensaciones a esta caída óhmica, los resultados no han sido satisfactorios.

El método de *resistencia a la polarización* (R_p) solo se aplica a reacciones controladas por transferencia de carga o en casos especiales controlados por difusión en ausencia de una caída óhmica de potencial. De lo contrario, el potencial del sustrato pintado puede tardar varios minutos para alcanzar un estado estacionario, y éste no precisamente corresponderá a la respuesta del estímulo suministrado. Walter ⁽⁵⁾ ha demostrado que las mediciones de resistencia de pseudo-polarización, sin ninguna corrección o compensación de la caída óhmica, en aceros galvanizados en NaCl al 5 % en peso, decrecen en función del tiempo de inmersión, indicando una degradación del metal pintado. Mikhailovskii et al., ⁽¹¹⁾ calculó que solo el 20 % del cambio de potencial puede atribuirse a la caída óhmica del potencial en la pintura. Este método, la R_p , es más útil que el anterior porque las polarizaciones se extienden a algunas décimas de milivolts, guardando con ello una cercanía estrecha con el potencial de corrosión. Este método podría considerarse no destructivo.

El último método llamado de *corriente galvánica* consiste en cortocircuitar la placa pintada con otro material ya sea más anódico o más catódico para inducir una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo y registrar la corriente galvánica entre estos dos. Los cambios de la corriente galvánica en función del tiempo de inmersión se han interpretado en términos del transporte iónico a través de la pintura junto con las reacciones electroquímicas que suceden en la intercara metal-recubrimiento. Este método no cumple con el requisito de ensayo no destructivo y está enfocado principalmente a obtener información mecanística del sistema más que a la evaluación de velocidades de corrosión.

(7) D. T. Mills., J. E. O. Mayne. Corr. Control by Org. Coat. (H. Leidheiser, Jr. ed.) NACE, Houston (1981) 12

(8) G. A. M. Sussex., J. D. Scantlebury. JOCCA 66, (1983) 142.

Con lo anterior, se da un panorama general de las complicaciones que surgen al evaluar el comportamiento de un metal pintado mediante técnicas de corriente continua. En la mayoría de ellos hay que recurrir a la compensación de la caída óhmica ⁽¹²⁾ tomando en cuenta los errores de cálculo en dichas evaluaciones. Con ello, las técnicas de corriente alterna no son las mejores técnicas para evaluar el comportamiento de un metal pintado.

(9) D. J. Mills., J. E. O. Mayne. JOCCA 67 (1984) 49

(10) N. D. Tomashov., Yu. N. Mikhailovskii., V. V. Leonov. Corrosion 20 (1964) 125t

(11) Yu. N. Mikhailovskii., V. V. Leonov., N. D. Tomashov. Korr. Met and Spanov. British Lending Library Translation 202 (1965).

(12) Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Editor. Juan Genescá Llongueras. UNAM 2002

1.4.4 Voltamperometría (Voltametría) Cíclica - VC

Para el caso específico de esta técnica de corriente continua, cabe mencionar que la Voltamperometría cíclica (VC) ha sido utilizada para distintos campos de estudio como:
103-107

- ✓ Estudio de la electroactividad de distintos componentes, particularmente en moléculas biológicas (reacciones biosintéticas)
- ✓ Reacciones químicas para determinar mecanismos y velocidades de las reacciones de óxido-reducción
- ✓ Estudio de superficies de electrodo
- ✓ Estudios de catálisis de enzimas

La VC es un método directo para medir el potencial oxido/reducción de una reacción de media celda cuándo, tanto las especies oxidadas como reducidas, son estables durante el tiempo que dura el ensayo electroquímico. ¹⁰³⁻¹⁰⁴

1.4.4.1 Interpretación - Voltamograma

Los resultados de la voltametría se registran en los llamados voltamogramas, los cuales se generan a partir de un barrido de polarización, dónde se grafica la corriente contra el

potencial aplicado. Esta representación indica el comportamiento de transferencia de electrones durante una sucesión de reacciones de óxido-reducción a lo largo de todo el espectro electroquímico, ya sea en la parte anódica como en la región catódica. La figura 1.4.3 muestra un voltamograma característico del O_2 .

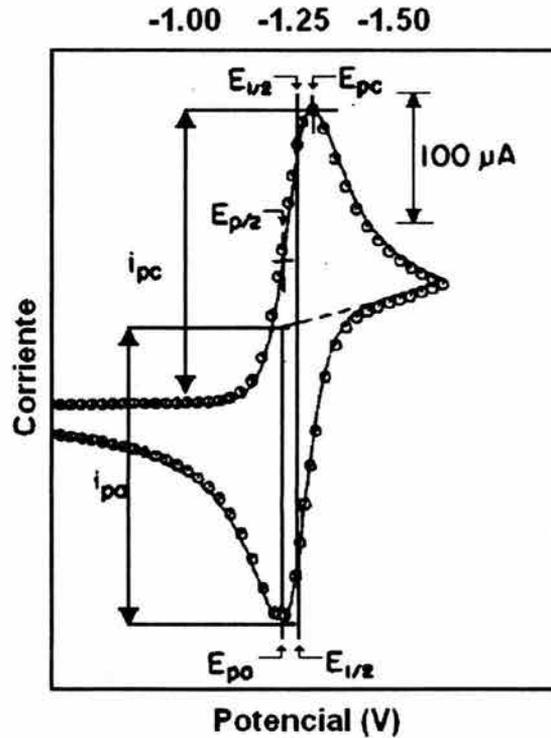


Fig. 1.4.3. VC para la reducción del O_2 ¹⁰⁶

El voltamograma se empieza a generar al medir el potencial de corrosión, seguido de una polarización catódica y una polarización anódica. Después de atravesar la región de potenciales de pasivación de la zona anódica, la dirección del barrido es invertido hasta llegar al punto inicial de partida. Este proceso suele repetirse por un cierto número de ciclos para verificar reproducibilidad, aunque en muchos casos los ciclos sucesivos son parecidos al inicial, sin embargo, los cambios que suelen aparecer en cada barrido cíclico sirven para obtener información acerca de los mecanismos de de óxido/reducción.

Un voltamograma es caracterizado por varios parámetros importantes (Fig. 1.4.3):

1. Los picos de potencial anódico (E_{pa}) y catódico (E_{pc})
2. Los picos de corriente anódica (i_{pa}) y catódica (i_{pc})
3. El potencial de medio-pico catódico ($E_{p/2}$) y el potencial de media-pico anódico ($E_{1/2}$)

La altura de los medios-picos de la corriente puede ser usada para determinar la concentración del reactante en el seno de la solución, sin embargo hay que determinar primero el potencial de medio pico.

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{28.0}{n} mV \quad (1.4.11)$$

A medida que se hace el barrido del potencial en dirección negativa, la corriente se incrementa hasta un máximo para después caer de forma regular. La corriente depende de dos etapas durante todo el proceso, a) el transporte de especies activas del seno de la solución hasta la superficie, y b) la reacción de transferencia de electrones. La velocidad de transferencia de electrones para un proceso de reducción, k_{fc} , es una función del potencial y puede ser descrita como:

$$k_{fc} = k^0 \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT} (E - E^0)\right) \quad (1.4.12)$$

Dónde, k^0 es la constante de la velocidad de transferencia de carga, n , es el número de electrones transferidos por molécula, F , es la constante de Faraday, R , es la constante universal de los gases, T , la temperatura (K), E^0 es el potencial estándar de reducción y α , es el factor de simetría de la ecuación de Butler-Volmer (Ec. 1.4.5).

De manera análoga la constante de la velocidad de transferencia de electrones para la oxidación, k_{fa} , está descrita como:

$$k_{fa} = k^0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E^0)\right) \quad (1.4.13)$$

Técnicas de Caracterización (No Electroquímicas)

Siguiendo con el planteamiento inicial de los objetivos y de las hipótesis de la caracterización de los recubrimientos con propiedades no-electroquímicas como la fuerza de adhesión, la resistencia a la delaminación catódica, el avance del ampollamiento en el frente de delaminación y la caracterización químico-morfológico en la intercara metal-recubrimiento, resulta necesario introducir técnicas de caracterización que evalúen cuantitativamente las propiedades anteriores.

Para tal propósito se ha recurrido al ensayo mecánico de adhesión para evaluar cuantitativamente y cualitativamente el efecto del pigmento ZAP en la fuerza de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato metálico. Existen diversas metodologías para evaluar la fuerza de adhesión de un recubrimiento siendo los principales los métodos de indentación⁹³, los métodos de agrietamiento^{65,94} y los métodos conocidos como adhesión mecánica. Para este último existe el método conocido por su designación en inglés llamado Pull-Off test * estandarizado por la norma ASTM D4541 de origen estadounidense. El ensayo de origen Europeo similar al anterior lo describe la norma ISO 4624⁹⁵. Debido a la disponibilidad del ensayo ISO, se utilizó este ensayo mecánico para evaluar la fuerza de adhesión de los recubrimientos,

Para evaluar las fallas de los recubrimientos sobre la superficie y debajo de ésta, existen diversos métodos que ayudan a cuantifican dichas propiedades. En la tabla II se presentan los métodos más comunes de inspección para sistemas de metales pintados, ya sea para recubrimientos orgánicos como para recubrimientos inorgánicos. Dentro de estos métodos se tuvo la disponibilidad del uso del microscopio acústico de barrido (MAB), que al ser una técnica no destructiva aplicada in situ, permitió hacer evaluaciones en la intercara para estudiar las propiedades de la resistencia a la delaminación y el avance del ampollamiento en el frente de delaminación en medio salino. Las causas o fallas por la que un recubrimiento presente un mal desempeño en una situación dada, están sintetizadas en la tabla 1 del apartado introductorio de los recubrimientos orgánicos.

* ASTM Standard D 4541 – 95. Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, , Philadelphia, Pennsylvania

Para poder hacer una caracterización química-morfológica en la intercara metal-recubrimiento, es prescindible hacer uso de técnicas de análisis de superficie, que por una parte identifiquen composiciones elementales y por otra detecten fases desarrolladas en el lugar de interés. Existen diversas técnicas con distintas aplicaciones en el estudio químico de los materiales. La tabla 1.7.1 resume las técnicas más comunes en los análisis de superficie.

Ante la necesidad de caracterizar los productos de corrosión formados en la intercara metal-recubrimiento así como el de identificar las características de la película formada, se usó la técnica de espectroscopía Auger para hacer un perfil de composición en función de la distancia y detectar el espesor desarrollado en dicha intercara. Así mismo, basándose en las intensidades de los elementos detectados se recurrió a la técnica de espectroscopía de fotoelectrón de Rayos X, para encontrar perfiles de composiciones en las áreas de interés. Para identificar la distribución de los elementos analizados en las zonas seleccionadas y para obtener micrografías de los productos de corrosión formados, se recurrió a la técnica de microscopía electrónica de barrido en combinación con la técnica de energía dispersiva de Rayos X. Finalmente para identificar los tipos de fases desarrolladas en dichos productos de corrosión se hizo uso de la técnica de espectroscopía Raman.

En la tabla II se resumen los métodos y/o técnicas de caracterización más comunes en el estudio de la corrosión.

Tabla II. Métodos y técnicas aplicadas al estudio de la corrosión ³⁴

Métodos de Inspección	Métodos Visuales Métodos Acústicos y/o Ultrasónicos: Métodos Radiográficos (Rayos – X) Imagen o Mapeo Térmico Emisión acústica (EA) Microscopía Acústica de Barrido (MAB)
Métodos Electromagnéticos	Magnetómetros y Di-electrómetros Instrumento de interferencia fotónico (IIF) Técnicas de Flujo magnético
Métodos de Resistencia eléctrica	Técnica de resistencia eléctrica Métodos de mediciones in situ (cupones, muestras)

1.5 Mediciones de Adherencia

1.5.1. Marco Teórico

La adhesión puede definirse de varias formas dependiendo del campo de estudio al que se refiera. Desde el punto de vista químico se define como, la energía liberada cuándo dos superficies separadas coalicionan para formar una intercara. Sin embargo, desde el punto de vista físico o ingenieril, la adhesión puede definirse, como la fuerza de adhesión máxima aplicada cuándo dos materiales adherentes son separados ¹³¹. Por otro lado, desde el punto de vista mecánico se define a la adhesión como la interacción de las cadenas poliméricas en sitios irregulares de un metal rugoso para formar una intercara ⁷¹. Por lo tanto, entre superficies porosas tales como madera, papel y concreto, la adhesión que suele llamarse adhesión mecánica es el principal mecanismo de unión entre distintos materiales. .

El recubrimiento, al momento de ser aplicado, debe fluir y anclarse en las porosidades o rugosidades del sustrato desplazando el aire ocluido encontrado en el perfil de anclaje. Sin embargo, no siempre sucede así, ya que en recubrimientos altamente viscosos y de rápido secado, el aire presente en el perfil de anclaje llega a ser atrapado, formando burbujas de aire debajo del polímero. Así mismo, cuando el recubrimiento se polimeriza se presenta una contracción de las cadenas poliméricas causando agrietamiento en o debajo del polímero, provocando una prematura pérdida de adhesión. Un perfil de anclaje se define como, la rugosidad de una superficie formada por picos y valles en el sustrato ⁷⁰.

1.5.2. Tipos de Adhesión

Se puede especificar que existen diferentes fuerzas de adhesión dependiendo del tipo de sustrato y de recubrimiento empleado. Existen básicamente tres tipos de fuerzas de adhesión ⁷⁰.

1. **Fuerza de Adhesión Química.** Ésta se origina a partir de una reacción química entre el recubrimiento y el sustrato, siendo ésta la fuerza de adhesión más efectiva que se conoce.

2. **Fuerza de Adhesión Polar.** Este es el tipo de adhesión más conocido sobre todo en recubrimientos orgánicos, la cual resulta a partir de la atracción de la molécula de la resina hacia el sustrato. La resina actúa como magneto débil atrayendo los grupos opuestos del sustrato.
3. **Fuerza de Adhesión Mecánica.** Este tipo de adhesión está asociado con la rugosidad de la superficie o el perfil de anclaje. Algunos recubrimientos de baja adhesión interna requieren de un alto perfil de anclaje para proveer una buena adhesión.

Sin importar el tipo de fuerza de adhesión presentada en un sistema metal-recubrimiento, lo que es más importante, es que la fuerza de adhesión sea lo suficientemente alta para evitar la formación de ampollamiento, corrosión filiforme, agrietamiento etc. Con una alta adhesión, el recubrimiento podrá resistir factores como abrasión, impacto, flexión (expansión, contracción), humedad, condiciones salinas, condiciones con reactivos químicos, microorganismos, etc. Para obtener una adecuada fuerza de adhesión, es necesario preparar la superficie del sustrato para obtener un perfil de anclaje idóneo que permita obtener la máxima adhesión del sistema en cuestión.

1.5.3 Preparación de Superficie

La preparación de superficie tiene dos objetivos: 1) remover material impropio que se encuentra sobre el sustrato, así como el de eliminar óxidos depositados sobre la superficie que inhiban el proceso de adherencia, y, 2) incrementar tanto el área superficial como el perfil de anclaje del sustrato metálico mediante limpieza de tipo mecánica.

Respecto al *primer* punto, normalmente suelen usarse técnicas de limpieza químicas que disuelvan las impurezas depositadas sobre el sustrato metálico. A continuación se muestran las técnicas de limpieza más comunes utilizadas hoy en día ⁹².

1. **Solubilización.** El uso de solventes de sales inorgánicas disueltas en agua o solventes orgánicos, como los aceites, disueltos en solventes polares.
2. **Emulsificación.** Solventes orgánicos e inorgánicos disueltos en soluciones alcalinas.
3. **Saponificación.** Soluciones hidrolizantes que provean al agua propiedades no solubles para disolver esteres y sales.
4. **Quelación y Secuestración.** Agentes que remuevan al calcio y al magnesio del agua dura, del hierro y de otros óxidos metálicos mediante mecanismos de quelación.
5. **Defloculación.** Sustancias húmedas que rodeen las partículas contaminantes, provocando una suspensión de los residuos y previniendo la contaminación en la superficie.

Respecto al *segundo* punto es necesario usar técnicas mecánicas de limpieza, como limpieza con abrasivos y la llamada limpieza con chorro de arena, que son técnicas de limpieza mecánicas a presión, que por medio de partículas abrasivas remueven las impurezas presentes en la superficie e incrementan el llamado perfil de anclaje.

1.5.4 Fuerzas de Adhesión

La fuerza de adhesión entre un recubrimiento con un sustrato metálico surge a partir de un sistema complejo de fuerzas en conjunto en un mismo lugar.

Un enlace metálico se puede formar entre aleaciones y metales, siempre y cuando ambos elementos o formen una solución sólida, o bien, cuando las fuerzas de Van Der Waals ⁽¹⁾ interactúen o se presenten entre los átomos de los dos materiales. Cuando se llegan a combinar los metales con otros tipos de compuestos no metálicos, se pueden originar enlaces de tipo iónico o covalente. El tipo y el grado de enlace entre los materiales establecen las propiedades de adhesión entre éstos. El ensayo ideal para evaluar la fuerza de enlace entre los materiales debe de considerar los siguientes factores ⁹³.

(1) La fuerza de Van Der Waals son fuerzas intermoleculares, de corto alcance, entre átomos o moléculas

1. Se debe evaluar cuantitativamente la fuerza de enlace entre diferentes combinaciones de materiales. Al mismo tiempo, debe de medirse el efecto del espesor de los materiales en las fuerzas de enlace.
2. Ofrecer la posibilidad de evaluar los especímenes, no solo en muestras ya preparadas bajo condiciones controladas, sino en piezas reales de trabajo mediante ensayos no destructivos.
3. Hacer una rápida y fácil evaluación de las muestras
4. Hacer posible la automatización de los métodos de ensayo, para obtener resultados reproducibles con baja desviación estándar.

Entre los métodos más comunes para evaluar la fuerza de adhesión entre un recubrimiento y un sustrato, se encuentran los métodos de indentación.⁹³ los cuales se basan en la aplicación de la fuerza necesaria para romper el enlace adhesivo metal-recubrimiento. Dichos métodos aplican una carga estática hecha por un indentador que agrieta longitudinalmente la muestra (ensayo de agrietamiento^{65,94}). Este ensayo está bajo la especificación de la norma ASTM D2197-98⁽²⁾. Así mismo, la norma ASTM D 3359⁽³⁾ evalúa la fuerza de adhesión intermolecular de la matriz polimérica. Con base en los resultados de estos métodos, se evalúa el tipo de ruptura presentada que puede ser de tipo adhesiva o tipo cohesiva⁽⁴⁾.

Adicionalmente a estos ensayos, existe el conocido método de adhesión mecánica, el cual usa un medidor portátil de adhesión que mide directamente la fuerza de desprendimiento de un recubrimiento al aplicarse una fuerza perpendicular de tensión. Este método está estandarizado por la norma ASTM bajo la designación D 4541⁽⁵⁾. Hay que mencionar que este ensayo aplica una fuerza tensil y no un esfuerzo cortante⁽⁶⁾ como en los métodos anteriores, por lo que los resultados entre todos estos métodos no son comparables entre sí.

Los ensayos mecánicos llevados a cabo en este trabajo siguieron las especificaciones descritas por la norma ISO 4624⁹⁵, en dónde se utilizó una maquina de tensión para determinar la fuerza de adherencia entre el metal y el recubrimiento (Fig. 1.5.1) No se utilizó el medidor portátil de adhesión sugerido por la norma ASTM D 4541.

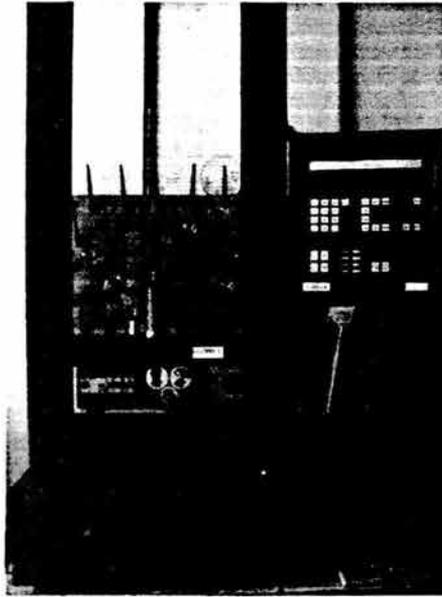


Fig. 1.5.1. Máquina de tensión para ensayos mecánicos de la EPFL de acuerdo bajo la especificación ISO 4624⁹⁵

- (2) ASTM Standard D 2197 – 98. Standard Test Method for Adhesion of Coatings by Scrape Adhesion, Philadelphia, Pennsylvania
- (3) ASTM Standard D 3359 – 97. Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test, Philadelphia, Pennsylvania
- (4) Falla adhesiva, es cuando la ruptura tiene lugar en la intercara metal-recubrimiento. Falla cohesiva, es cuando la ruptura tuvo lugar dentro o en la pintura.
- (5) ASTM Standard D 4541 – 95. Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, , Philadelphia, Pennsylvania
- (6) El esfuerzo tensil surge de la aplicación de una fuerza perpendicular constante al recubrimiento, mientras que un esfuerzo de corte ocurre, cuando un mismo recubrimiento es deformado en direcciones opuestas al mismo tiempo.⁹²

1.6 Microscopia Acústica de Barrido - MAB

1.6.1 Marco Teórico

En la ciencia de los materiales y en el campo de estudio de la biología, el microscopio se ha vuelto una necesidad y una herramienta insustituible para el estudio de estructuras extremadamente pequeñas. Los microscopios ópticos y electrónicos son los equipos de mayor utilidad para revelar esos detalles tan pequeños. Sin embargo, existen otro tipo de microscopios, que sí bien no son tan comunes como los dos anteriores, sí han ayudado a revelar características microscópicas de diferentes materiales. Entre ellos, la microscopia infrarroja, microscopio de barrido Auger, microscopia Raman, microscopia de barrido láser, microscopia iónica, microscopia de Rayos-X, microscopio de efecto túnel, etc. Cada una de las microscopías anteriores tienen sus características únicas, sus ventajas y desventajas, sin embargo, en conjunto, ofrecen una gama de posibilidades para el estudio del mundo microscópico. El microscopio acústico de barrido es un miembro reciente de esta familia, el cual promete ser una de las herramientas más útiles en el estudio de las propiedades elásticas⁽¹⁾ de los materiales. Esta microscopia tiene la versatilidad de obtener imágenes de la superficie o estructuras sub-películas, de acuerdo a las variaciones de sus propiedades elásticas.

Históricamente, la microscopía acústica empezó a desarrollarse en el año de 1936, cuando el científico ruso S.Y. Sokolov⁶⁸ identificó que las longitudes de onda del sonido a altas frecuencias podrían ser usadas para construir un microscopio con una resolución comparable a la de los microscopios ópticos. Una onda acústica a comparación de otro tipo de radiación, se propaga a través del material midiendo directamente todas las propiedades elásticas del material y no se concentra en un solo espacio (puntual). Sin embargo, por aquellas fechas, no se conocían técnicas lo suficientemente desarrolladas para producir ondas de sonido de muy alta frecuencia. Por ello, propiamente la microscopía acústica no se desarrolló como tal sino hasta mitades de los años 70's y no fue hasta 1985 que la Universidad de Stanford, con la dirección de C.F. Quate¹⁰⁸⁻¹¹⁰ desarrolló el primer

(1) Ver el glosario del MAB en el apartado 1.5.8

microscopio acústico de barrido – MAB. Desde entonces, solamente unos cuantos microscopios han sido construidos incluyendo aquellos que son unidades comerciales. En la tabla 1.6.1., se presentan las instituciones académicas que actualmente poseen un microscopio acústico de barrido.

Institución	Dependencia	País
Univ. de Oxford	Depto. de materiales	Inglaterra
Univ. de Bremen	Inst. de Investigación de Materiales	Alemania
Univ. de Witwatersrand	Depto. de Física	Sudáfrica
Univ. de Arizona	Depto. de Ing. Civil	E.U.A
Univ. de Stanford	Depto. de Geofísica	E.U.A
Inst. Fraunhofer de Ensayos No Destructivos		Alemania
Univ. de Leipzig	Grupo de MAB	Alemania
Univ. de California	Lab. de Sistemas de Imagen	E.U.A
Univ. Penn State	Centro para Acústica y Vibración	E.U.A
Univ. de Génova	Lab. de Bioelectrónica	Italia
EPFL	Ingeniería Atómica	Suiza
Univ. del estado de Ohio	Centro de Invest. de Materiales	E.U.A
Univ. del Hospital de Skejby	Lab. Aarhus del MAB	Dinamarca
Inst. Fraunhofer para Biomedicina Técnica		Alemania
Centro de Inv. Nacional de Microelectrónica		Irlanda
Univ. del Estado de Iowa	Centro para Evaluación No destructiva	E.U.A
Lab. Nal. Lawrence Livermore	Inspección Ultrasonica / Microscopía Acúst.	Inglaterra
Inst. Nal de Estándares y Tecnología		E.U.A
Univ. Técnica del Estado de Yaroslavl		Rusia
Univ. de Illinois		E.U.A

Tabla 1.6.1 Instituciones académicas que poseen actualmente un MAB

1.6.2 Descripción General de la Microscopia Acústica

La caracterización de las propiedades superficiales de los materiales es una evaluación importante de la integridad estructural de todo componente. Para llevar a cabo dicha evaluación, se recurren a técnicas o métodos no destructivos de evaluación como son las técnicas acústicas. Las ondas acústicas de superficie (OAS) son usadas frecuentemente para este propósito, ya que son muy sensibles a las heterogeneidades superficiales. Como ya se ha descrito, el MAB ha sido aplicado para este propósito, ya que la habilidad de las ondas ultrasónicas para penetrar los materiales que son opacos a otro tipo de radiación permite

obtener mapeos sub-peliculares de las estructuras de los materiales. Las constantes elásticas de los materiales y la velocidad de fase, junto con la atenuación de las OAS excitadas sobre la superficie de los especímenes, pueden ser cuantitativamente examinadas a través del método conocido como técnica $V(z)$ (véase apartado 1.6.6)⁶⁶. Las propiedades mecánicas como las constantes elásticas y los esfuerzos residuales, así como las propiedades adhesivas y espesores de película también pueden ser evaluados a partir de las propiedades de dispersión de las OAS mediante el MAB. Al mismo tiempo, las aplicaciones del MAB se han extendido a varios campos de estudio, tales como cerámicos, polímeros, composites, metales y materiales semiconductores. En el apartado 1.6.8 se presenta un glosario de los conceptos utilizados en esta sección de MAB.

1.6.3 Principios Teóricos - MAB

El MAB es un sistema complejo en donde, además de los componentes acústicos, se combinan componentes mecánicos de alta precisión y componentes electrónicos de avanzada tecnología.

El corazón del MAB es el lente u objetivo acústico, su diseño y la geometría dependen de la frecuencia de operación y del tipo de fluido de trabajo. El lente está constituido de una barra de zafiro orientada exactamente en el eje cristalográfico C del zafiro¹¹¹. Éste es un excelente material debido a su alta impedancia acústica ($Z_a = 44.5 \text{ Mrayl}$) y su baja atenuación acústica que no distorsionan las ondas acústicas generadas por el lente (Fig. 1.6.1)

En la parte superior del lente de zafiro está un transductor piezoeléctrico epitaxial de óxido de cinc colocado entre dos electrodos de oro, cuyo propósito es el de convertir las oscilaciones eléctricas en ondas acústicas y viceversa. En el otro extremo del lente está una pequeña cavidad esférica cuyo tamaño depende del diseño y de la frecuencia de operación del lente acústico. Esta cavidad es sumergida en el fluido de trabajo para poder hacer contacto con el espécimen bajo estudio.

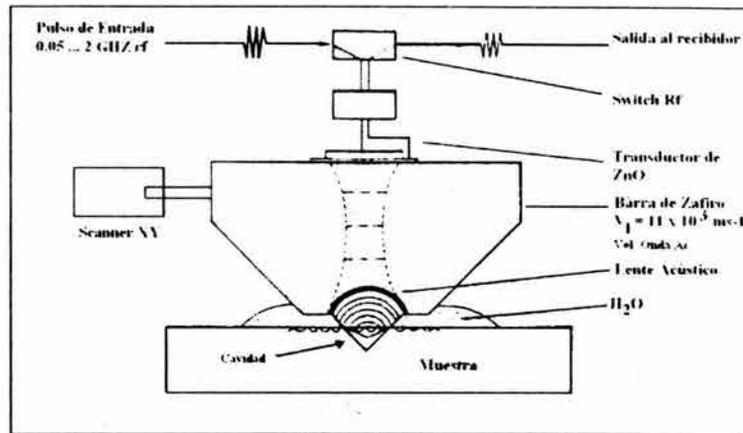


Fig. 1.6.1. Elementos principales del lente acústico

Generalmente el fluido de trabajo es agua destilada, debido a sus buenas propiedades de mojado, su relativa baja atenuación acústica y sus propiedades inertes a muchos materiales. La atenuación de las ondas acústicas en el agua se incrementa con el cuadrado de la frecuencia usada, por lo que las mediciones a altas frecuencias son difíciles de cuantificar. Para incrementar la frecuencia es necesario reducir la cantidad del líquido entre el lente y el espécimen, lo que significa que la longitud focal del lente y por consecuencia su radio de curvatura, deberán de ser muy pequeños. En la tabla 1.6.2 se presentan algunos fluidos de trabajo que disminuyen la atenuación acústica.

Tabla 1.6.2 Agentes líquidos de trabajo para el lente acústico

Fluido	Características
Agua destilada a 60°	Para el uso de frecuencias mayores a 1.5 GHz
Agua destilada + Molibdato de Na	Para materiales ferrosos que inhiben la corrosión con $f > 1.5 \text{ GHz}$
Metanol	Aplicado a muchos materiales con una f no mayor de 1.3 GHz
Fluidos Criogénicos (Helio, Galio, Mercurio)	Su uso es peligroso y delicado; a f de 8 GHz se ha obtenido resoluciones de $0.025 \mu\text{m}$ (comparable con SEM)

El transductor de ZnO es excitado por una onda de pulso continua modulada, producida por un oscilador en conjunto con un varactor⁶⁹. Las ondas acústicas planares viajan a lo largo del lente de zafiro enfocándose después de que éstas han sido reflejadas en la cavidad del lente. La muestra que se encuentra en el plano focal debajo el objetivo provoca la reflexión

de la onda acústica, la cual sigue la misma trayectoria de la onda acústica inicial llegando nuevamente al transductor, el cual convierte la onda en señal eléctrica. Mientras tanto, el sistema cambia a modo receptor y la señal eléctrica recién convertida es mandada a la entrada de un receptor sensible por medio de un contacto de tipo *RF pin*. La forma de producir una imagen en la pantalla fluorescente de alta resolución, es mediante un barrido en dirección *X-Y*. La intensidad de cada píxel de la imagen representa el esfuerzo de la señal reflejada a una cierta posición determinada de la muestra.

Para producir una imagen a alta frecuencia, todo el dispositivo del lente hace un barrido dentro de un campo mecánico muy pequeño y muy preciso; de esta forma se obtienen magnificaciones entre 100 y 2000 veces por arriba del tamaño real. Por el contrario, cuando se trabaja a bajas frecuencias (100 MHz o menos) es necesario hacer un barrido de largo campo en ambas direcciones *X* y *Y* para poder obtener magnificaciones alto rango.

Las velocidades de barrido más comunes para formar una imagen con 512 líneas con un escáner de pequeño campo son entre 25 y 50 Hz en un intervalo entre 10 a 20 segundos. La velocidad de barrido para un área de mayor tamaño puede tardar varios minutos. El MAB en un sistema confocal, lo que significa, que tanto las ondas incidentales como las ondas reflejadas son concentradas en el mismo punto del espécimen ¹¹². Esta característica le da al MAB la eliminación de reflexiones fuera de foco al momento del barrido

1.6.4 Modos de Imagen

En un mismo sólido se pueden producir distintos tipos de ondas acústicas que contribuyen a la propagación de la energía acústica. Adicionalmente a estas ondas, que son longitudinales y cortantes, existen las ya mencionadas OAS (apartado 1.6.2) o también conocidas ondas de Rayleigh. Todos estos tipos de ondas acústicas interaccionan con las propiedades elásticas de los materiales de una forma muy compleja para dar los contrastes que transportan la información de interés. Esta interacción puede clasificarse en tres distintas formas o modos de imagen.

1.6.4.1 Imagen o Mapeo Sub-Pelicular: En este modo, la interacción es debida a que las ondas internas del material son enfocadas por refracción hacia el interior del espécimen. Por lo tanto, las características sub-peliculares proveen una reflexión que por contraste se forma la imagen. La resolución interna así como la profundidad de penetración dependen del índice de refracción de la intercara fluido-especimen.

Como ejemplo de aplicación este modo de mapeo, es el estudio de las discontinuidades que presentan los recubrimientos cuando éstos fallan, especialmente cuando se presenta el proceso de la delaminación.

1.6.4.2 Imagen o Mapeo por Impedancia: La impedancia acústica (Z_a) de un medio puede ser expresada como el producto de la velocidad de la longitud de onda con la densidad.

$$Z_a = c\rho \quad (1.6.1)$$

La reflexión de una onda que incide en la intercara entre dos fases está descrita por el coeficiente de reflexión R_C .

$$R_C = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \quad (1.6.2)$$

donde, Z_1 y Z_2 son las correspondientes impedancias acústicas de los medios en estudio. Se define la energía reflejada de una muestra como el cuadrado de R_C .¹¹¹ Una vez que el microscopio esté enfocado sobre la superficie, entonces, se puede detectar cualquier variación en impedancia acústica presente en la muestra.

Este tipo de modo es aplicable a materiales de baja densidad tales como polímeros y compósitos. Se pueden identificar diferentes fases de los materiales. Sin embargo, este modo no es apropiado para detectar variaciones en impedancia acústica de materiales de alta densidad, tales como metales, cerámicos y semiconductores.

1.6.4.3 Imagen o Mapeo mediante OAS: Las ondas Rayleigh son una mezcla de ondas longitudinales y transversales las cuales decrecen exponencialmente hacia el interior del espécimen. Su velocidad es ligeramente menor a la velocidad de las ondas transversales, que aproximadamente es la mitad de la velocidad longitudinal. El grado de excitación de las ondas Rayleigh está gobernada por la ley de Snell. El ángulo crítico de excitación está controlado por la relación C_w/C_τ , que son las velocidades del fluido y de las OAS, respectivamente. La propagación de las ondas Rayleigh son muy sensibles a las variaciones de las propiedades elásticas de los materiales, dónde por medio de imágenes de diferente contraste se obtienen los defectos sub-peliculares. Si se cambia la posición de los lentes se puede mejorar el contraste de la imagen obtenida. Por tal motivo, se puede obtener micro-estructuras, tamaño de grano y orientación cristalográfica sin la necesidad de atacar químicamente la superficie del espécimen.

Otro ejemplo de aplicación de este modo son los ensayos ultrasónicos no destructivos, como, la detección de grietas en o debajo de la superficie¹¹¹. No importa que tan pequeños sean los defectos a analizar, ya que cualquier imperfección puede ser detectada.

1.6.5 Resolución

Ya que las aberraciones acústicas en el MAB son pequeñas, la resolución de un lente acústico (R_s) está determinada únicamente por las limitaciones de difracción, siendo:

$$R_s = 0.51 \frac{\lambda_w}{N.A.} \quad (1.6.3)$$

Donde, λ_w es la longitud de onda del sonido en el fluido, y N.A. es la apertura numérica del lente acústico.

Para lentes muy pequeños, el N.A., puede ser de 1, dando como resultado una resolución de $0.5 \lambda_w$. Un lente acústico bien diseñado puede obtener un diámetro aproximado al tamaño de un punto focal, cuando se usa una longitud de onda acústica de $0.4 \mu\text{m}$ a 2 GHz en agua. La resolución de un microscopio acústico puede ser determinada por medio de un mapeo, es decir, la superficie de la muestra se divide finamente con una malla de referencia del MAB que secciona de forma cuadrangular toda superficie; después, se evalúa la distancia entre cada cuadrado cuando se hace el barrido con el lente acústico, y se calcula la resolución del microscopio.

Como la resolución es proporcional a la longitud de onda del sonido en el fluido, λ_w , la forma de mejorar la resolución es haciendo que la longitud de onda sea cada vez más pequeña. Como λ_w , depende de la velocidad del sonido en el líquido, v_w , y de la frecuencia, entonces, si se usa una frecuencia cada vez grande, se podría obtener una λ_w

$$\lambda_w = \frac{v_w}{f} \quad (1.6.4)$$

cada vez más pequeña, sin embargo, como ya se describió en el apartado 1.6.3, el uso de frecuencias muy altas se restringe por la atenuación acústica presentada por el fluido de trabajo. Para poder utilizar una frecuencia alta, o bien, se cambia el tipo de fluido de trabajo o se utiliza un lente acústico con un radio de curvatura especial para esas condiciones.

1.6.6 Análisis Cuantitativo

Este tipo de análisis es otra forma de obtener información del MAB, ya que se miden ciertos parámetros acústicos relacionados con las propiedades elásticas de los materiales. Esto se lleva a cabo cuando la salida eléctrica del transductor (V) depende de la distancia del lente, el cual es movido a lo largo del eje z . Cuando se aproxima el lente hacia el espécimen se producen los desenfoques negativos, sin embargo, cuando se aleja el objetivo de la muestra se generan los desenfoques positivos. Este modo o técnica es conocida como $V(z)$ y el resultado se representa por medio de una curva característica, donde se grafica la salida eléctrica del transductor en función de la distancia de trabajo (Fig. 1.6.2).

La curva $V(z)$ es de gran importancia para aquellos materiales en donde las ondas Rayleigh pueden ser excitadas con facilidad, ya que se obtiene la distancia óptima de trabajo. Las oscilaciones en la región de desenfoque negativo son características del material y son el producto de interferencias entre los rayos reflejados geoméricamente con las ondas Rayleigh. La periodicidad es característica del material y está dada por:

$$\Delta p = \frac{\lambda_w}{2(1 - \cos \theta_R)} \quad (1.6.5)$$

donde, λ_w , nuevamente es la longitud del sonido en el fluido y θ_R el ángulo de Rayleigh¹¹³. Por lo tanto, a partir de la curva $V(z)$ se puede evaluar la velocidad de Rayleigh con la atenuación acústica. Para una medición más precisa de las curvas $V(z)$ se ha desarrollado un tipo de lente cilíndrico¹¹⁴ que produce un haz lineal más que un haz puntual como lo hacen los lentes tradicionales esféricos del MAB.

Briggs et al.,¹¹⁵ ha aplicado el uso de la técnica de pulso de tiempo-resuelto para poder diferenciar las reflexiones de las diferentes superficies de los especímenes, pudiendo evaluar espesor de película, densidad, velocidad acústica y atenuación.

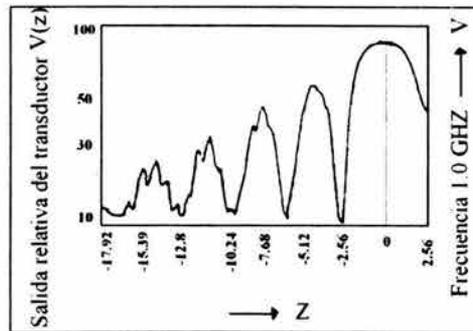


Fig. 1.6.2 Curva $V(z)$ usada como referencia para análisis cuantitativo en el MAB

1.6.7 Resumen

El MAB es una técnica poderosa para poder evaluar propiedades elásticas de los materiales. Su capacidad para obtener imágenes superficiales y sub-peliculares así como la evaluación

cuantitativa de dichas propiedades lo hacen único en el campo de la microscopia. El uso del MAB debe estar complementado con la microscopia óptica y electrónica para una caracterización más completa de las propiedades de los materiales.

Existen revisiones y publicaciones del MAB, dónde se desarrollan los aspectos matemáticos en los que está basado el principio de la técnica ^{66-69,116-120}. Aquí se presentó una breve sinopsis de los conceptos más relevantes del uso y de la aplicación del MAB, ya que su uso no es común debido a la falta de disponibilidad del equipo no solo en la UNAM, sino en el país mismo. El MAB es una herramienta auxiliar y complementaria para el estudio de las heterogeneidades superficiales de los materiales. Sus alcances y limitaciones están dadas por las características acústicas del fluido de trabajo, junto con el desarrollo tecnológico de los lentes acústicos del microscopio. El uso del MAB en el estudio de los defectos de los materiales presenta ventajas únicas, cómo es la evaluación del proceso de delaminación in situ de recubrimientos orgánicos, por ello, la trascendental importancia del MAB en este trabajo de investigación.

1.6.8 Glosario

Concepto	Definición
Aberraciones acústicas	Defectos en las imágenes producidas mediante la reflexión de las ondas acústicas de la muestra de la muestra hacia el transductor ultrasónico.
Angulo crítico de excitación	El ángulo máximo de incidencia para provocar el mayor grado de excitación de las ondas Rayleigh al momento de hacer contacto en el sólido.
Apertura numérica	Es también llamada radio de curvatura, y corresponde a la cavidad semiesférica encontrada en uno de los extremos del lente acústico, dónde se hace contacto entre el transductor y el espécimen
Atenuación acústica	Nivel de distorsión (ruido) provocado por el paso de las ondas acústicas dentro del sólido
Constantes o propiedades elásticas	Las propiedades elásticas son aquellas que son medidas mediante la perturbación de una onda acústica dentro de un sólido. Entre las propiedades elásticas se encuentran, la reflectancia, el coeficiente de atenuación de las OAS, variaciones topográficas de la superficie, etc.

Contacto tipo RF pin	Es un circuito eléctrico que permite cambiar el modo de recepción de la señal eléctrica proveniente de la reflexión de las ondas acústica de superficie, que origina la formación de la imagen acústica.
Desenfoques negativos	Distancia cercana de medición entre el lente acústico y la muestra bajo estudio
Desenfoques positivos	Distancia lejana de medición entre el lente acústico y la muestra bajo estudio
Dispersión Elástica	Dispersión de partículas en la que se conserva la energía cinética total
Escáner de pequeño campo	Barrido milimétrico del lente acústico sobre la muestra de evaluación en las coordenadas X,Y.
Grado de excitación	Es la magnitud con que son excitadas las longitudes de onda Rayleigh para penetrar en un sólido
Impedancia acústica	De un medio acústico en una superficie dada, y para un frente de onda, es el cociente complejo de la presión acústica (fuerza por unidad de superficie) sobre dicha superficie, por el flujo (velocidad volumétrica o lineal, multiplicado por la superficie) que pasa por ella. La Imp. Acust., puede expresarse como una impedancia mecánica que sea igual a la impedancia dividida por el cuadrado de la superficie considerada.
Ley de Snell	También llamada ley de la refracción o ley de Descartes, según la cual los rayos luminosos incidentes y refractados respecto a la normal de la superficie refractante están en un mismo plano, y los ángulos de incidencia (i) y de refracción (r) cumplen la relación: $n_1 \text{sen} i = n_2 \text{sen} r$, siendo n_1 y n_2 los índices de refracción de los medios en que se propagan el rayo incidente y el refractado, respectivamente.
Longitud focal del lente	Distancia entre la cavidad del lente acústico con la superficie de la muestra de evaluación
Ondas Acústicas de Superficie	Es un modo de propagación de la energía elástica a lo largo de una superficie de un sólido, en donde las amplitudes de propagación decaen exponencialmente con la profundidad de penetración.
Ondas Acústicas Planares	Onda mediante la cual se propaga el sonido a través de un medio elástico en un frente plano. Este tipo de ondas están, caracterizadas por su velocidad, frecuencia, y amplitud
Oscilador	Circuito electrónico capaz de generar ondas periódicas de tensión o de corriente
Propiedades de Dispersión	Las propiedades de dispersión de un sólido surgen de la variación de la velocidad de fase de una onda acústica al cambiar su frecuencia ultrasónica.
Radio de Curvatura	Ver apertura numérica
Varactor	Circuito electrónico que produce ondas continuas moduladas con ayuda de un oscilador
Velocidad de Fase	Es la velocidad de la onda de Rayleigh filtrada, como resultado de la incidencia de un haz acústico en una intercara líquido-sólido, en el ángulo de Rayleigh.

1.7 Análisis de Superficie

1.7.1 Introducción

Este apartado de análisis de superficie muestra y explica los conceptos básicos de las técnicas de análisis usadas en este trabajo de investigación. El campo teórico de cada técnica llega a ser tan extenso como así se quiera, tratados, libros y volúmenes completos del uso y aplicación de cada una de ellas puede ser encontrado en la literatura, sin embargo el propósito de este apartado no es explicar a detalle ninguna técnica de análisis, sino únicamente poner las bases teóricas fundamentales para entender las técnicas de análisis de superficie usadas en este trabajo de investigación,

1.7.2 Marco Teórico “Superficie”

La ciencia de superficies ha tomado un camino muy importante en los últimos años, ya que numerosas propiedades de los sólidos están directamente determinadas por el estado de la superficie del espécimen. El considerable desarrollo de métodos físicos de análisis de superficie constituye un progreso importante en el dominio del estudio de los materiales. Dichas técnicas permiten analizar la naturaleza química de las especies presentes en las primeras capas de superficie de un material. De tal manera, el análisis cuantitativo y la determinación de perfiles de concentración por las técnicas abrasivas, como el decapado iónico, permiten acceder a las capas más profundas y a las intercaras internas mediante equipo de laboratorio sofisticado.

Una superficie puede ser definida por medio de cuatro componentes principales ¹²¹

1. **La superficie geométrica.** Es aquella que por una parte toma en cuenta a la rugosidad y por otra parte a la topología, siendo esta última la que engloba a la estructura y a la textura de la pieza. Las microscopias de efecto tunel de barrido y la microscopia de fuerza atómica son capaces de proveer dicha información.

2. **Características estructurales.** Éstas precisan la posición de los átomos en la superficie. Su entendimiento ha sido y es todavía el objeto de numerosos métodos de estudio, por ejemplo la difracción electrónica de baja energía y la difracción electrónica de alta energía de reflexión, son métodos para el estudio de dichas propiedades.
3. **La Termodinámica.** Ésta permite obtener las características de tensión superficial de un líquido que modifica los valores de energía de la superficie de la pieza. Varios modelos son disponibles para estudiar esta energía de superficie.
4. **Las Características Químicas.** Éstas definen la composición química y las relaciones entre los átomos. Los métodos de espectroscopia de electrón para análisis química, espectroscopia de electrón de Auger y la espectroscopia de masa de ion secundario, son técnicas para evaluar dichas características.

1.7.3 Definición de “Superficie”

Una superficie puede definirse como la parte exterior de un sólido ¹²¹. Dicha definición es la terminología usada por los metalurgistas, los físicos y los químicos. Un sólido al encontrarse en un ambiente dado en contacto con otro medio forma una nueva superficie, a esta superficie suele llamarse una intercara: por ejemplo sólido-gas, sólido-líquido o sólido-sólido.

La superficie corresponde a una discontinuidad dentro del arreglo periódico de los átomos del sólido ¹²¹. La configuración de los átomos superficiales depende de la orientación de la superficie, por lo que un cierto número de propiedades, entre ellas la reactividad, van a depender de esta orientación. Adicionalmente, la orientación, el tamaño y el número de los granos en una estructura metalográfica tendrán cinéticas de reacción diferentes dentro de un medio dado. Estas características imponen a los especialistas a trabajar con superficies adecuadas, poniendo en juego técnicas experimentales sofisticadas como ultra vacío, limpieza superficial etc., que permiten caracterizar adecuadamente a las muestras bajo estudio.

El análisis de superficie puede hacerse con base en diferentes mecanismos de interacción de partículas primarias como los electrones, fotones, iones, neutrones, con la materia

condensada. Después de la aplicación de un campo eléctrico, E_l , o magnético, E_m , en una superficie, la variación de la temperatura, T , o de la fuerza entre dos átomos, F_a , que emanan de dicha perturbación son capaces de caracterizar una superficie dada. En la tabla 1.7.1 se resumen los tipos de perturbación utilizada en distintos métodos de análisis de superficie basándose en la perturbación de entrada con el tipo de perturbación de salida. Ver el Apéndice C para el significado de cada abreviatura que se encuentra traducida al español.

1.7.4 Preparación y Limpieza

Como ya se comentó, antes de trabajar es necesario preparar las muestras para los análisis de superficie. Una buena preparación de superficie contiene la información requerida de los productos de interés a analizarse. Hay que eliminar todas las impurezas y los contaminantes que provean información equivocada. Al mismo tiempo, tiene que verificarse, si la presión de vapor del sólido es compatible con la del vacío dentro de la cámara de análisis y de otras muestras ya presentes en la misma. Las principales técnicas de preparación de muestras para un adecuado análisis de superficie son: *Decapado mecánico*, *decapado iónico*, *desengrasado* y *decapado químico*.

1.7.5 Espectroscopia de Electrones Auger - EEA

1.7.5.1 Introducción

La espectroscopia Auger representa hoy, el método más importante de análisis químico de superficie para materiales conductores. Esta técnica está basada en la excitación de los electrones Auger. En 1923 Pierre Auger describió la emisión de rayos β a partir de la ionización de un gas, por un haz de rayos X.¹²² La ionización de átomos se induce mediante un haz de fotones, como lo hizo P. Auger. Para lograr una interacción con los electrones primarios⁽¹⁾ es necesario una energía entre 3 keV y 30 keV con el espécimen, ya que los electrones de Auger son inducidos a partir de la relajación de átomos excitados.

(1) Ver Fig. 1.7.1

Tabla. 1.7.1 Métodos de Análisis de Superficie: (1) Ver apartado 1.7.8.3 de la espectroscopía Raman. (2) **E, M, T** y **F** significan: campo eléctrico, campo magnético, por variación de temperatura y fuerza entre dos átomos, respectivamente.

Sonda de Entrada	Tipo de sonda de salida					
	hν	é	neutron	i ±	Fonones	E/M/T/F ⁽¹⁾
hν	ELL AERXEF RES EITF EMOSS RMN Raman	EEAQ/EFRX ASERXEF EFU	MML	AMMML		
é	ME	EEA/MAB DEBE DEAER MEB EBTE	DEE	DEEI		
Neutrones	ERIN			BRA		
i ±	ERXPI EODB			EDMB AMMI EDI ARN ERR EMIS EMSN		
Fonones ⁽¹⁾	EEE	ETI	DF		MOSA	
E/M/T/F ⁽²⁾	EL	METB MEC	MDC	MCI		MFA DPC CS

Estos electrones Auger son utilizados para el estudio de las capas atómicas más superficiales de los materiales, siendo parte de los electrones secundarios con una energía entre 20 eV y 2000 eV (Fig. 1.7.1). Los electrones Auger proveen información sobre la composición de los primeros planos atómicos de una superficie o de una intercara interna. La Fig. 1.7.1 esquematiza el proceso de emanación de los electrones de Auger. Hay que remarcar que la zona analizada generalmente es más grande que el tamaño del haz primario de excitación. Hay que hacer notar que la energía de un estado energético está determinado por los cuatro niveles cuánticos de energía, siendo, n , (número cuántico principal), l , (número cuántico azimutal), s , (número cuántico de spin) y j_a que corresponde al momento angular total debido a la interacción del orbital spin ($j_a = l + s$). Este número adquiere valores entre $j_a = l \pm 1/2$ y $j_a = -1/2$. El procedimiento para el cálculo de la energía cinética de los picos Auger está reportado en la literatura ¹²¹⁻¹²³.

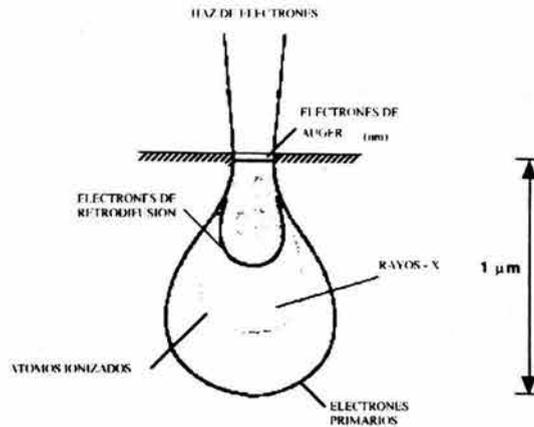


Fig. 1.7.1 Representación del análisis de Auger

1.7.5.2 Instrumentación

Los espectrómetros Auger están constituidos de un cañón que provee los electrones primarios mono-energéticos y de un analizador de carga para efectuar la discriminación en energía de los electrones emitidos por la muestra. Todo lo anterior está colocado dentro de un cámara a ultra-vacío ($\leq 10^{-8}$ Pa) para evitar la contaminación de la superficie durante la medición o el decaído iónico¹²⁴⁻¹²⁶. La Fig. 1.7.2 muestra un analizador de espejo cilíndrico (AEC) con el cañón de electrones que se encuentran al centro del analizador. Este analizador permite obtener picos Auger hasta 2000 eV. El diagrama de la Fig. 1.7.2 esquematiza como a partir de la medición de los electrones Auger, se obtiene un espectro con las energías Auger, las cuales son convertidas a un perfil de concentración en porcentaje en peso. Es de esta forma en cómo se obtienen los resultados en el análisis Auger.

1.7.5.3 Límites de Detección

La microscopía (M) y la espectroscopia (S) agrupan cuatro tipos de análisis o modos de adquisición¹²⁷:

1. Análisis de uno o varios puntos en la superficie (M.S)
2. Perfiles de profundidad (M.S)
3. Análisis en línea de la distribución de un elemento (M)
4. Cartas de distribución elemental (M)

Los límites de detección del analizador tipo AEC, dependerán del modo adquisición seleccionado. Con el analizador tipo AEC es más fácil identificar los picos Auger de elementos ligeros que de elementos pesados, ya que para estos últimos la complejidad de los espectros obtenidos, suele distorsionar los picos de energía y causar errores en los cálculos de medición.

Los límites de detección están determinados por la relación señal/ruido, S/R, que se da en las mediciones de EEA:

- ✓ **Concentración límite detectada.** $C_{\min} \geq 0.1 - 1 \%$ de la capa analizada correspondiente a la concentración mínima detectada $C_{\min} \approx 10^{18}$ átomos/cm³
- ✓ **Masa mínima detectada.** Ésta se encuentra dentro de un volumen de análisis de diámetro de 1 μm con un espesor de 1 nm: $m_{\min} = 10^{-16} - 10^{-15}$ g
- ✓ **Número mínimo de átomos detectado.** $N_{\min} \approx 10^{13}$ átomos/cm²

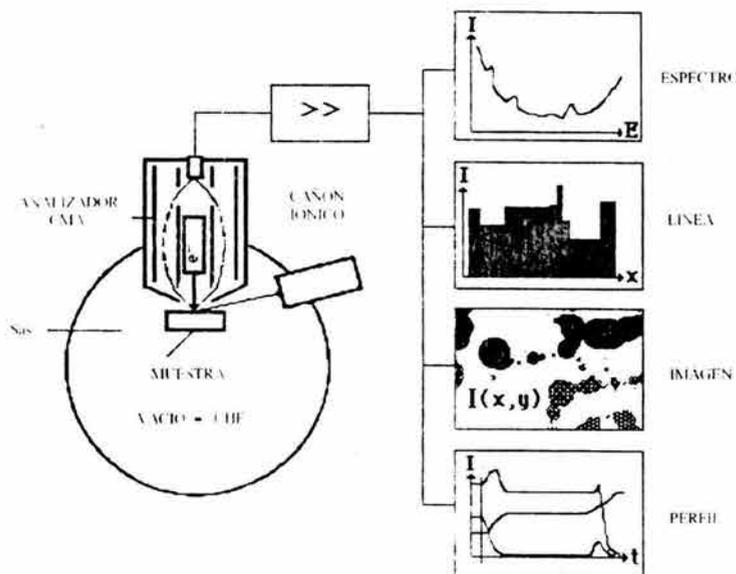


Fig. 1.7.2. Analizador de espejo cilíndrico (AEC)

1.7.5.4 Decapado Iónico

Para el estudio de la composición de capas delgadas donde el espesor no sobrepase los 3 nm, se combina el bombardeo electrónico con un decapado iónico para poder remover sustancialmente la masa del espécimen. La resolución en profundidad, Δz_p , indica la precisión con la cual se puede medir una intercara. En general, la resolución Δz_p se disminuye proporcionalmente con la profundidad de análisis, z . Las capas con una estructura cristalina tienen una resolución inferior comparadas con las capas de una estructura amorfa.

El objetivo de obtener un perfil en profundidad es el de determinar la concentración elemental en función de la distancia de penetración, así, como el de convertir el eje del tiempo en eje de distancia en profundidad.

1.7.5.5 Resumen

Entre los métodos de análisis de superficie, la espectrometría Auger es el método más utilizado por las muestras conductoras. Con excepción del H y del He, todos los elementos pueden ser detectados. El tiempo de adquisición de un espectro para el análisis cualitativo es de algunos minutos. La profundidad nominal de análisis es de 1-3 nm. Con esta técnica se miden el número de los electrones Auger característicos emitidos, producto de un bombardeo de los electrones primario de energía entre 2-30 keV. Para determinar la composición elemental de la superficie, se utilizan factores de sensibilidad relativos que permiten obtener una precisión entre 5%-30%. Gracias a la posibilidad de enfocar el haz a una distancia entre 50 a 100nm, se pueden medir las espectros de concentración de la superficie con una profundidad de análisis de 1-3 nm. El límite de detección se sitúa hacia 0.1 – 1 a 1% de una mono-capa. Éste corresponde a $10^{-15} - 10^{-16}$ g sobre un punto de análisis de 1 μm . En particular, la sensibilidad de los elementos ligeros (C,O,N) es muy elevada. Combinando el análisis Auger con un decapado iónico, se obtienen perfiles de profundidad que permiten poner en evidencia la variación de la composición en función de la profundidad. Estos perfiles representan la aplicación más importante del análisis Auger.

Las desventajas de EEA, radica en que no se puede analizar superficies de capas delgadas aislantes. Además, el haz de electrones puede ser destructivo, cuando se enfoca sobre una superficie pequeña. Al igual que otros métodos de análisis de superficie, la cuantificación está limitada por la precisión de factores de sensibilidad. No se conoce con precisión la eficiencia del decaído iónico entre compuestos químicos, sino únicamente con elementos puros. Las mediciones se pueden referir a una fuente estándar de Ta_2O_5 sobre **Ta** de espesor conocido. Sus principales aplicaciones se encuentran en la preparación y caracterización de capas delgadas, micro-electrónica y semi-conductoras, así como, tratamiento de superficies, metalurgia, tecnología de materiales, química, corrosión, desgaste y catálisis.

1.7.6 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos-X - EFRX

1.7.6.1 Introducción

La espectroscopia de fotoelectrones de Rayos-X (EFRX) se desarrolló desde los años 50's por Siegbahn et al ¹²⁸. El método está basado en la determinación de la energía de enlace de los electrones por efecto fotoeléctrico sobre la radiación de un rayo X (Einstein 1905). Como fuente de energía primaria, se utiliza la radiación de la línea K_{α} del magnesio, del aluminio o de otros elementos de transición (tabla 1.7.2)

Tabla 1.7.2. Fuentes de R-X utilizados en (EFRX)

Radiación	Energía (eV)	Resolución en Energía (eV), ΔE
Ni L_{α}	851.5	2.5
Mg $K_{\alpha 1,2}$	1253.6	0.70
Al $K_{\alpha 1,2}$	1486.6	0.85
Si K_{α}	1739.5	1.0
Zr L_{α}	2042.4	1.7
Ti K_{α}	4510.0	2.0

El interés de esta técnica resulta de las variaciones de las energías de enlace de los átomos fotoionizados en función del ambiente químico con su grado de oxidación. El EFRX es una de las principales herramientas en análisis de superficie, ya que provee análisis cuantitativo, así como información sobre la naturaleza del enlace químico de los elementos que lo rodean. El límite de detección del método lo establece la resolución lateral del instrumento, la cual es por arriba de algunos micrones.

1.7.6.2 Marco Teórico – Foto-emisión

La emisión de electrones de una superficie bajo la irradiación de rayos X tiene como origen dos etapas principales:

1. El rayo X es absorbido por el átomo y un fotoelectrón es liberado (Fig. 1.7.3). Así, el átomo residual está ionizado, presentando una vacancia sobre el orbital del fotoelectrón que se desplazó. La relajación de este estado ionizado puede efectuarse mediante una transición de un electrón. Este proceso correspondería a la segunda etapa.
2. Una fluorescencia X dónde se emite un fotón, o,
3. Una des-excitación por efecto Auger: es la física cuántica que describe la probabilidad de estas transiciones.

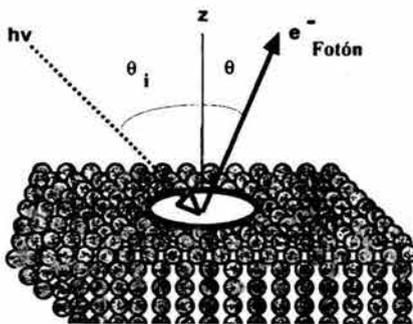


Fig. 1.7.3. Proceso del EFRX

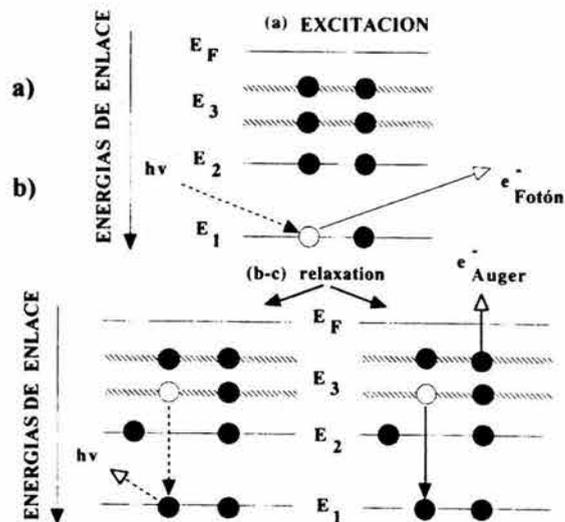


Fig. 1.7.4. Mecanismos de Excitación de un fotoelectrón y de un electrón Auger

En EFRX se determina la energía cinética de los fotoelectrones, sin embargo, también se obtiene la energía cinética de los electrones Auger (Fig. 1.7.4b), ya que las transiciones de los estados de relajación de los fotoelectrones y electrones Auger, son medidas en el mismo espectro (Fig. 1.7.4b).

1.7.6.3 Espectrómetro

El analizador más comúnmente utilizado en EFRX, es el analizador concéntrico hemisférico (ACH) que tiene un sistema de transferencia electro-óptico de fotoelectrones (Fig. 1.7.5). Este analizador se encuentra dentro de un sistema de ultravacío (UV) a presiones entre 10^{-8} a 10^{-11} mbar. El bombardeo de los rayos-X no monocromáticos y no enfocados, que tienen un diámetro de haz primario entre 1 a 2 mm de longitud, provoca la emisión de los fotoelectrones. A la entrada del analizador se encuentra un sistema de lentillas electrostáticas, de un diafragma y un filtro de energía que define:

- ✓ El área vista por el analizador (lentilla I), A_I
- ✓ La precisión del ángulo de emisión, $\Delta\theta$
- ✓ La resolución en energía de los fotoelectrones. El sistema de lentillas II reduce la energía cinética, E_{cin}

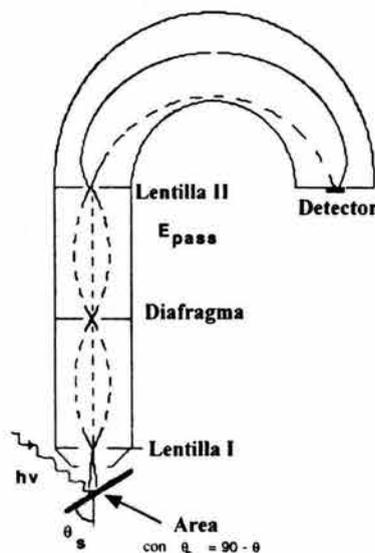


Fig. 1.7.5. Analizador concéntrico hemisférico (ACH)

El punto focal del analizador está determinado por la intensidad de los fotoelectrones medidos por el detector. La posición de la muestra puede ser desplazada en la dirección de los tres ejes, X, Y, Z. Al desplazar la muestra se puede variar el punto de análisis y así poder obtener información de la composición química a través de una línea o superficie. El diámetro de la superficie analizada, A_d , está determinada por la selección de los diafragmas situados a la entrada del sistema electro-óptico, por la lentilla I de focalización, encontrado en el interior del analizador (Fig. 1.7.5).

1.7.6.4 Análisis Cuantitativo

EL EFRX detecta todos los elementos con excepción del H y el He, con un límite de sensibilidad másica de 0 a 1 % de los átomos contenidos dentro del volumen analizado. En términos de sensibilidad de superficie, el límite de detección es de 0.1 a 1% de monocapa, correspondiendo entre 10^{12} y 10^{13} átomos/cm².

1.7.6.5 Resumen

La espectroscopia de fotoelectrones es un método de análisis químico de superficie donde la profundidad de análisis es de 1 a 5 nm correspondiendo entre 4 a 20 monocapas atómicas para las muestras sólidas de Litio a Uranio. El volumen de análisis varía entre 10^5 y $100 \mu\text{m}^3$ con un límite de detección entre 0.1 a 1 % atómico de ese volumen, donde 0.1 y 1 % de la monocapa corresponde entre 10^{12} y 10^{13} átomos/cm². El desarrollo tecnológico permite tener una resolución en energía de 0.3 eV y una resolución lateral de 5 – 150 μm , la cual está limitada por la fuente de rayos-X. Para la respuesta de señal/ruido (S/R), el EFRX está favorecido por la respuesta de los electrones Auger. La precisión del análisis cuantitativo absoluto está limitada por los efectos superficiales, particularmente por la contaminación por adsorción de gas y el conocido fenómeno de electro-carga. Sin embargo, cuando se utilizan estándares recomendados o cuando se hace una comparación entre dos muestras similares, se permite obtener un grado de precisión del 5 %. Sus principales aplicaciones se enfocan a los análisis cuantitativos y a la determinación de formas químicas, como estados de oxidación de superficie. Su campo de aplicación se extiende a

todos los materiales, tanto aislantes como conductores, la metalurgia, la fisicoquímica, electroquímica, la química de los polímeros, bio-materiales, cerámicos, los catalizadores y la electrónica.

1.7.7 Microscopia Electrónica de Barrido - MEB

1.7.7.1 Introducción

El microscopio electrónico de barrido, MEB, es un instrumento versátil para el análisis microestructural de objetos sólidos. La principal razón de la aplicación del MEB radica en la resolución tan grande que llega a obtenerse, de 1 nm (10 Å) en los microscopios comerciales. Con esta resolución se llega a examinar la distancia de enlace de los átomos con magnificaciones mayores a 100, 000 X. Tales magnificaciones suelen compararse con las obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (MET).

Otra característica importante del MEB es la apariencia tridimensional de las imágenes que se pueden obtener. Este aspecto tridimensional se logra, gracias a una extensa profundidad de análisis. Aún y cuando al momento del análisis se observan diferentes planos, al estar éstos enfocados al mismo tiempo, se logra producir el efecto tridimensional. Con esta característica se obtiene más información que con el tradicional microscopio óptico aún y con magnificaciones similares.

1.7.7.2 Instrumentación del MEB

La Fig. 1.7.6 muestra un microscopio moderno de emisión de campo, que consiste de una columna de electrón óptica que genera y enfoca el haz de electrones, dónde se hace el barrido superficial del espécimen. Esta columna opera a bajo vacío porque a diferencia de la luz, los electrones son absorbidos en el aire. La pistola de electrones es la fuente generadora de electrones, la cual puede ser de filamento de tungsteno (*W*) o hexaboruro de Lantano (LaB_6). La fuente de electrones más brillante, la cual produce las imágenes de más alta resolución, opera usando una pistola de electrones de emisión de campo a ultra vacío dentro de la cámara de la pistola.

La fuente de luz en el microscopio óptico o en el MET, ilumina toda el área del espécimen, sin embargo en el MEB, el haz de electrones es enfocado a un área muy fina, la cual es barrida para producir la imagen. Los lentes condensadores (Fig. 1.7.6a) son usados para producir un haz fino de electrones de un tamaño menor a 10^{-5} cm (1000 Å, 100 nm). Los lentes son capaces de enfocar el haz de electrones a áreas cada vez más pequeñas. Desgraciadamente, la corriente en el haz de electrones, la cual determina el esfuerzo de la señal y la calidad de la imagen, disminuye a medida que se reduce el tamaño del área a analizar. En la práctica se utilizan tanto el W como el LaB₆ para el análisis de las áreas del orden de 7 nm (70 Å), mientras que para áreas de 1 a 2 nm (10-20 Å) se utilizan las pistolas de emisión de campo.

La resolución final del MEB depende de que tan pequeña pueda enfocarse el área a analizar, ya que la cantidad de corriente generada en ella determina la definición de la imagen obtenida. El voltaje de la pistola de electrones se incrementa al aumentar la resolución.

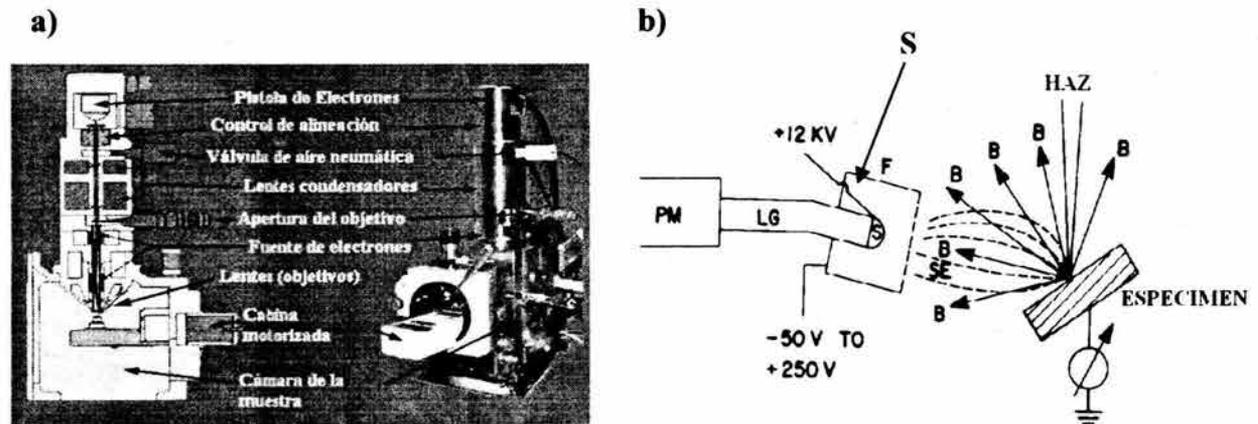


Fig. 1.7.6. a) Microscopio electrónico de barrido y b) detector de electrones Everhart-Thornley

1.7.7.3 Electrones en el MEB

El espécimen es colocado en una cabina llamada gonómetro, ¹³⁰ que permite un ajuste vertical (Z_v) y horizontal (X,Y). La muestra tiene la ventaja de poder ser rotada dentro de la

cámara de vacío. Existen dos tipos de electrones que son generados a partir del barrido horizontal, X - Y , de la muestra:

- a) Electrones secundarios de baja energía (**SE**) de menos de 10 eV que provienen de las capas más superficiales de la muestra ($\approx 50 \text{ \AA}$)
- b) Electrones de alta energía, los cuales son retrodispersados (**B_E**) con una profundidad nominal de $\approx 0.5 \text{ }\mu\text{m}$

Los electrones de retrodispersión de alta energía son generados a partir de mayores profundidades que los electrones secundarios. Los electrones secundarios revelan características de la topografía superficial, mientras que los electrones retrodispersados son proporcionales al número atómico de la muestra.

Estos dos tipos de electrones, **SE** y **B_E**, son medidos por los detectores de electrones que se encuentran dentro de la cámara de vacío. La Figura 1.7.6b muestra un detector de electrón Everhart-Thornley para medir de forma más precisa los **SE**. Los electrones acelerados pierden su energía en el brillantador (**S**) y la luz emitida por éste se dirige al tubo fotomultiplicador (**PM**). La detección de los **SE** provenientes de todas las direcciones permite la apariencia tridimensional del espécimen.

Desgraciadamente algunos electrones retrodispersados de alta energía que se mueven en la dirección del brillantador son también detectados. Estos electrones forman una señal secundaria en la imagen final afectando la apariencia de la misma.

1.7.7.4 Aplicaciones

El número de aplicaciones del MEB en el campo de los materiales es infinito, por ejemplo el estudio en geología, polímeros, cerámicos, metales, composites, semiconductores, etc. Así mismo el MEB permite examinar la estructura en el interior de los especímenes para determinar fases y componentes de un cierto material. Adicionalmente, debido a que el interior de la cámara de vacío del MEB es ligeramente grande, se pueden colocar

especímenes mayores de 10 a 15 cm de diámetro, lo que permite construir cabinas que puedan calentar, enfriar, doblar o tensionar las muestras bajo estudio.

Adicionalmente, en el MEB se puede estudiar la cristalografía del espécimen y los defectos cristalográficos como las dislocaciones. Este tipo de estudio se hace con los electrones B_E .

130

1.7.7.5 Resumen

El microscopio electrónico de barrido combina aplicaciones del microscopio electrónico de transmisión con las del microscopio óptico. En el primero, se utilizan conceptos de resolución y de operación analítica para desarrollar los límites de detección del MEB, mientras que del segundo microscopio, se utilizan conceptos de operación e interpretación para el manejo del MEB.

Se pueden producir imágenes con el MEB de materiales como metales, cerámicos, semiconductores y polímeros. Todos estos materiales pueden ser examinados con electrones secundarios de baja energía que muestran la topografía superficial de la muestra, mientras que con los electrones retrodispersados de alta energía se producen imágenes atribuidas a heterogeneidades químicas dentro de la muestra. La alta profundidad de análisis de las imágenes del MEB lo hace especial para el estudio de fracturas de superficie y microestructuras complejas como las que se pueden encontrar en los composites. Todas las imágenes del MEB se toman en tiempo real debido a la accesibilidad que tiene éste para estudiar los fenómenos *in situ*.

Bajo el modo de operación de *patrón de canal de electrón*, el MEB puede determinar no nada más una estructura cristalina sino orientaciones y el grado de perfección de una estructura. Esta información que proviene de áreas del orden de micrómetros es comparable con la que se puede obtener con el MET bajo el modo de difracción de área seleccionada. Finalmente, se puede obtener un microanálisis químico a través del uso de la energía dispersiva de rayos-X (EDRX). De lo anterior, el MEB ofrece diversas aplicaciones para caracterizar materiales de distinta naturaleza.

1.7.8 Espectroscopia Raman

1.7.8.1 Introducción

La Espectroscopia Raman se ha convertido en una técnica de análisis complementaria a Espectroscopia Infrarroja (EI), ya que Raman es sensible a los modos de vibración que no son observados por EI. El efecto Raman se basa en la polarización de una nube electrónica que describe un enlace químico mediante un campo eléctrico de radiación electromagnética, que induce un momento dipolar, y que depende de la vibración de los átomos que forman el enlace. El grado de polarización en Raman, es decir, la *polarisabilidad*, es más importante que el momento dipolar para determinar las intensidades Raman.

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión, y puede ser considerado como un proceso análogo a la técnica de Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrón, en donde precisamente se analiza la energía perdida. En este caso, se utilizan los fotones más que los electrones para detectar las vibraciones moleculares. El uso de los fotones se considera un efecto débil, ya que solo 1 en 10^{11} fotones son inelásticamente dispersados en un proceso típico de vibración; por esta razón se utilizan fuentes de alta luminosidad como instrumentos con energía láser.

La técnica Raman puede ser aplicada al estudio de muchos materiales incluyendo superficies sólidas. El uso del láser como fuente de excitación, también permite analizar áreas pequeñas dentro de la muestra, y para este propósito, se utilizan instrumentos de micro-análisis Raman, que permiten hacer mapeos superficiales en áreas muy pequeñas.

1.7.8.2 Marco Teórico – Dispersión Raman

La descripción de la mecánica cuántica del proceso de dispersión conocido como el efecto Raman, involucra un proceso de “pseudo-absorción”, que quiere decir, que la radiación incidente es absorbida en un estado electrónico virtual de la molécula, seguida por una retro-emisión al primer estado de excitación vibracional (Fig. 1.7.8a).¹⁸⁶

La diferencia en energía entre la radiación incidente y emitida es igual a 1 quantum de energía vibracional y los fotones emitidos son llamados fotones Stokes. Una situación alterna se describe en la Fig. 1.7.8b, donde la vibración molecular está descrita por $\nu = 1$ y, en la retro-emisión, se generan fotones de mayor energía que la energía original de excitación. Estos son conocidos como los fotones anti-Stokes¹⁸⁶. El estado virtual no es una generalidad de un estado electrónico verdadero de la molécula, pero sí una función que involucra todos los posibles estados de movimiento (rotacional, vibracional y electrónico). Cuando la energía de la radiación incidente coincide con un verdadero estado molecular, la sección transversal del proceso de dispersión Raman se incrementa enormemente. Esta situación que es llamada Resonancia de Efecto Raman, incrementa los niveles de dispersión de un factor de 10^6 comparada con la dispersión convencional Raman.

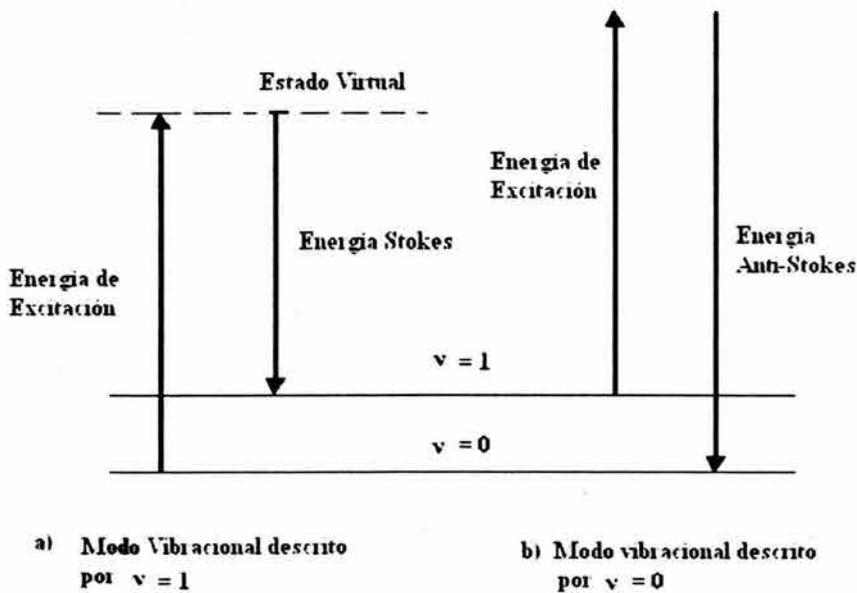


Fig. 1.7.8. Descripción del efecto vibracional Raman

1.7.8.3 Estudio de Vibraciones de Superficie Colectivas (Fonones)

Al igual que con EI, existen una amplia variedad de la aplicaciones de la espectroscopía Raman al estudio de procesos de superficie. Una aplicación se ilustra en la Fig. 1.7.9. En esta figura, se muestra que con el uso de filtros múltiples monocromáticos junto con

sistemas de detección sofisticados, es posible detectar vibraciones de muy baja frecuencia, i.e., frecuencias cercanas a aquellas que se originan de las frecuencias de excitación del láser. Las vibraciones particulares como resultado de las oscilaciones colectivas de los átomos en las capas superficiales son conocidas como Fonones. La frecuencia de un fonon de superficie es una función de la estructura de la capa superficial y de las dimensiones de cualquier simetría superficial. En la Fig. 1.7.9, se observa que a medida que la película de In se incrementa, las bandas de los fonones del InSb comienzan a incrementarse, indicando la naturaleza reactiva del In con el sustrato de Sb. El ancho de las bandas de los fonones es una medida del grado del orden de la superficie.

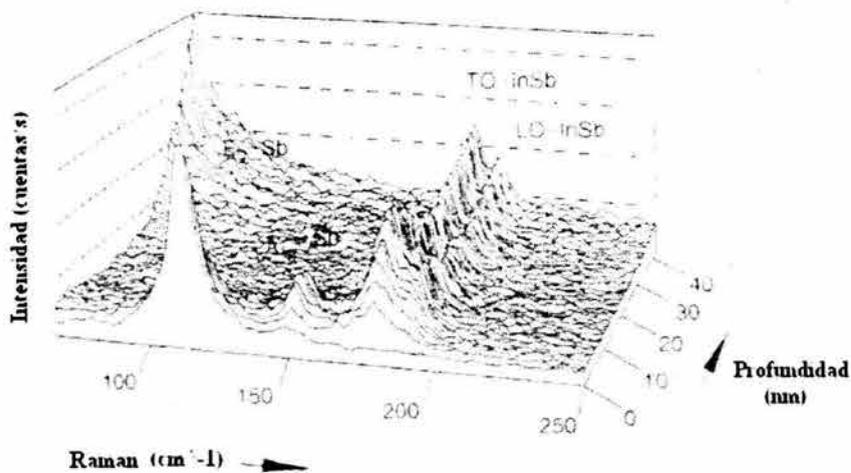


Fig. 1.7.9. Espectro Raman de la superficie Sb (111) como una función del espesor del In^{186}

1.7.8.4 Espectroscopía Raman para Superficies Metálicas

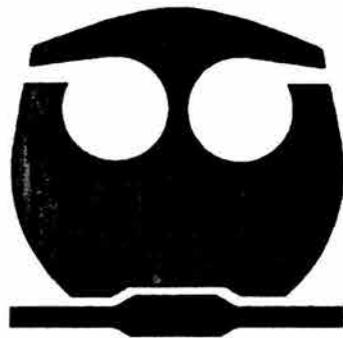
La aplicación de Raman en superficies metálicas involucra el fenómeno conocido como espectroscopía Raman de superficie incrementada (ERSI). Fleischmann et al.,¹⁸⁷ fueron los primeros en demostrar el efecto ERSI al obtener espectros vibracionales de superficies de electrodos de plata sumergidos en soluciones de KCl y pirridina como sustancia activa en solución. Para incrementar la sensibilidad de la técnica, el electrodo de plata se oxidó y se

redujo por varios ciclos in situ, para proveer un área superficial 10 veces mayor a la obtenida a la de una superficie pulida a espejo. Los resultados fueron, que con los espectros obtenidos, se pudo cuantificar de manera precisa la cantidad de pirridina adsorbida, que comparada con la tradicional espectroscopía de Raman, la primera resultó ser más eficiente que la segunda. Se han hecho estudios con otros materiales como cobre, oro y sistemas electroquímicos, en donde al aumentar el área superficial de los electrodos, los análisis mediante ERSI son de mayor precisión. Se han postulado numerosos mecanismos para explicar el efecto al incrementar el área superficial, entre los cuales se encuentran los fenómenos de resonancia que son similares a los procesos de resonancia convencionales Raman, sin embargo, se involucran teorías complejas de superficie, relacionadas a los ciclos de oxido/reducción aplicados a los electrodos bajo estudio.

1.7.8.4 Resumen

La espectroscopía Raman es una herramienta muy poderosa que se utiliza en técnicas analíticas para determinaciones tanto convencionales como complejas de análisis. Raman puede ser usado para mediciones tanto cualitativas como cuantitativas en materiales orgánicos e inorgánicos. Al mismo tiempo se ha empleado para determinaciones de estructuras químicas, gases, vapores, aerosoles, líquidos y sólidos. Todo lo anterior ha sido llevado a cabo tanto a temperatura ambiente así como a temperatura criogénica o alta temperatura tanto en laboratorio como in situ. Así mismo, se han adaptado fibras ópticas para mediciones de proceso. La espectroscopía Raman toma ventaja respecto a otras técnicas de análisis por la variedad de configuraciones instrumentales que pueden ser adaptadas, ya que abarca desde sistemas dispersivos hasta sistemas interferométricos, de esquemas mono-canales hasta sistemas multi-canales y adicionalmente por la variedad de opciones de los sistemas láser como fuente de iluminación y de excitación.

Capítulo 2



Desarrollo
Experimental

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

2.1 Material (Muestras)

Diferentes paneles de acero al carbón fueron pintados con dos tipos de recubrimientos base agua, resina epóxica-amina modificada y resina poliacrílica. Las tablas 2.1 y 2.2 presentan sus respectivas formulaciones. Ciba Speciality Chemicals, Inc, Basel, Suiza donó, los sistemas de recubrimientos para este proyecto de investigación.

Tabla 2.1 Constituyentes de la Pintura Epóxica

Constituyentes – Pintura Epóxica	Sin ZAP	Con ZAP
Endurecedor Beckopox EH 623 W	14.4	14.4
Agua destilada	29.2	29.2
Talco AT Extra	13.8	13.8
Bayferrox 130 M	12.0	12.0
Millicarb	27.3	13.5
Bentona SD 2	0.7	0.7
Additol XL 270	0.9	0.9
Borchigel L 75	1.7	1.7
Heucophos ZAP	–	13.8
Total 1	100.0	100.0
Endurecedor		
Beckopox EP 384	63.09	63.0
Beckopox EP 075	3.7	3.7
Total 2	166.7	166.7
Agua destilada adicional	20	20

Tabla 2.2 Constituyentes de la Pintura Poliacrílica

Constituyentes – Pintura Acrílica	Sin ZAP	Con ZAP
Synaqua 3510 L	24.7	24.7
AMP - 90	1.1	1.1
Byk 020	0.5	0.5
Bentona EW (10% con Agua dest)	7.0	7.0
Bayertitan R-KB-2	8.0	8.0
Oxido de Cromo verde GN-M	4.0	4.0
Blanc Fixe Micro	18.0	10.0
Talco	14.4	8.0
Heucophos ZAP	–	12.5
Agua Destilada	22.4	22.4
Byk 346	0.8	0.8
EFKA 34 (10%)	1.0	1.0
Total 1	101.9	100.0
Endurecedor		
Bayhydur LS 2980	15.0	15.0
Proglyde DMM	1.0	1.0
Total 2	117.9	116
Agua destilada adicional	??	??

Los paneles de acero al carbón fueron manufacturados por la compañía Q-Panels Lab Products con número de catálogo S 48 con dimensiones de 0.8 × 102 × 203 mm. Para el proceso de pintado se usó un rizador de acero inoxidable a velocidad constante impulsado por un contrapeso fijo, tal y como se muestra en la Fig. 2.1. Las muestras pintadas quedaron como las que se muestran en la Fig. 2.2

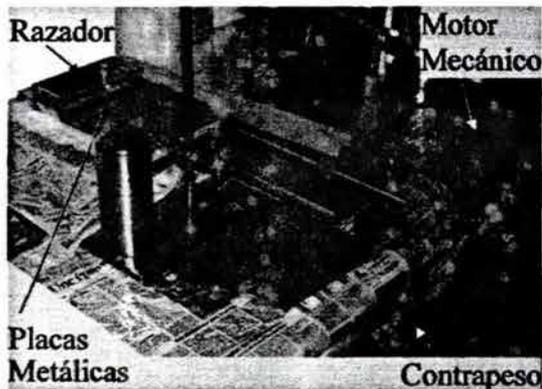


Fig. 2.1. Sistema de pintado



Fig. 2.2. Paneles pintados - Epóxica

El procedimiento de pintado así como el proceso de curado para la pintura poliacrílica se llevó a cabo a temperatura ambiente, sin embargo para la pintura epóxica el curado final se realizó dentro de un horno de inducción a 40 ° C por 30 minutos, de acuerdo a las especificaciones de la hoja técnica del proveedor. Se obtuvo un espesor nominal promedio de $58 \pm 5 \mu\text{m}$ para todos los paneles pintados. Dicha evaluación se llevó a cabo mediante un perfilómetro de láser UBM Messtechnik, UBC.

Los paneles fueron cuidadosamente cortados con una cizalla mecánica tanto en forma circular (25 mm de diámetro) como en forma cuadrangular (25 × 25 mm) para las mediciones electroquímicas y mecánicas, respectivamente. Finalmente, se hizo una inspección visual con un microscopio óptico como control de calidad para aceptar o rechazar las muestras finales.

El pigmento inhibidor fosfato de cinc-aluminio con marca registrada PC-63-3369 Heucophos ZAP, tuvo un tamaño de partícula nominal de 2.5 μm . Dicho pigmento fue adicionado tanto en los recubrimientos epóxicos como acrílicos. Se generaron 2 pinturas para cada recubrimiento, una con ZAP y otra sin ZAP. La tabla 2.3 presenta la nomenclatura usada en estos sistemas durante todo este trabajo. Las propiedades físicas y químicas del pigmento inhibidor ZAP se presentan en la tabla 2.4

Tabla 2.3. Sistemas de trabajo de las Pinturas Epóxico y Acrílico

Formulación	Acrílico	Epóxico
Sin ZAP	A	E
Con ZAP	AZAP	EZAP

Tabla 2.4. Propiedades del ZAP de acuerdo a Heubach/Heucotech LTD ¹³²

Código	ZAP
Contenido de Cinc como Zn %	40
Contenido de Fosfato como PO ₄ %	54
Contenido de Aluminio como Al %	5
Contenido de Plomo como Pb max. %	0.001
Contenido de Cadmio como Cd max. %	0.001
Cloruros solubles en agua ppm	< 250
Sulfatos solubles en agua ppm	< 500
pH	6
Conductividad mS/cm	150
Pérdida en ignición % @ 1100°F	11
Tamaño de partícula promedio (μm)	2.5
Absorción de aceite g/100g	40
Gravedad específica g/ml	3.1
Línea del Producto	Heucophos - Ortofosfato
Proveedor	Heubach/Heucotech LTD

2.2 Caracterización del Pigmento ZAP en Solución

Se prepararon soluciones con 5 gramos de ZAP en un litro de agua destilada con agitación continua durante 24 horas. Posteriormente se utilizó un filtro cerámico (# 4.4.3) para remover el exceso de pigmento no solubilizado. Para la curva de titulación volumétrica, primero se añadió HCl al 0.001 M para ajustar el pH a 5, y después se agregaron dosis de 2 mililitros de NaOH a 0.1 M para modificar el pH hasta un valor alcalino (≈ 11). Al llegar al pH de 11 se volvió a agregar HCl para obtener la curva inversa de pH y así poder observar el comportamiento amortiguador del ZAP en solución.

Para determinar la curva de solubilidad del pigmento en solución se prepararon otras soluciones con 5 g/l de ZAP también a agitación constante por 24 horas seguida de una filtración. Se ajustó de igual manera con HCl y NaOH al valor de pH deseado seguido de una evaporación total en un horno de inducción a 150 ° C. Al término de la evaporación, el residuo final se pesó, substrayéndole la correspondiente cantidad de NaOH agregada para los pH alcalinos. Posteriormente se dividió el peso final, que correspondió al ZAP solubilizado, entre la cantidad de agua evaporada. De esta manera se determinó la solubilidad en gramos sobre mililitros en función del pH.

2.3 Técnicas Experimentales

2.3.1 Primera Parte Experimental

Para caracterizar a los sistemas de pinturas mostrados en la tabla 2.3 se emplearon tanto técnicas electroquímicas como no electroquímicas. La primera parte experimental consistió en:

El uso de Impedancia Electroquímica para la evaluación de las propiedades protectoras de los recubrimientos, así como el uso de la técnica de ruido electroquímico para detectar los mecanismos de corrosión desarrollados en la intercara metal-recubrimiento. Se llevó a cabo la técnica de adherencia, en condiciones secas y húmedas para la evaluación de la fuerza de

adhesión. Se emplearon las técnicas de corriente continua para caracterizar las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión así como para cuantificar el efecto del ZAP en la densidad de la corriente límite (reducción de O₂). Las técnicas de C.C., fueron la Voltamperometría cíclica (VC) y curvas de polarización (C.P.). Para evaluar la resistencia a la delaminación catódica y la formación del ampollamiento bajo condiciones de polarización catódica se utilizó la microscopia acústica de barrido (MAB) junto con análisis de imagen en NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C).

2.3.2 Segunda Parte Experimental

Para la caracterización químico-morfológica se utilizaron las siguientes técnicas de análisis: Espectroscopia electrónica Auger (EEA) para identificar la composición superficial entre 5 – 10 Å de profundidad, Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (EFRX) para la identificación de las energías de enlace entre 50 – 100 Å de profundidad, Microscopía electrónica de barrido (MEB) en conjunto con análisis de energía dispersiva de rayos X (EDRX) para la caracterización química en el frente de delaminación y Espectroscopia Raman para identificar las fases desarrolladas en el frente de delaminación.

En las tablas 2.5 y 2.6 se resumen el procedimiento experimental llevado en este trabajo para la primera y segunda parte experimental, respectivamente.

Tabla 2.5. Propiedades generales de los ensayos electroquímicos y mecánicos – Primera parte

Propiedad Evaluada	Soluciones Buffer NaCl	Técnicas	Parámetros calculados	Duración de ensayo (h)
Resistencia del Recubrimiento	E, EZAP A, AZAP	EIE	R _p , R _t , C _{dl} , C _c	400 – 500
Mecanismos de Corrosión	EZAP	RE	R _n , I.L., Hurst	200 – 500
Adherencia	E, EZAP A, AZAP	Adhesión	Fuerza de enlace y área desprendida	0 – 240
Grado de protección de los productos de corrosión	E, EZAP	VC y C.P.	Corriente límite del O ₂ , porosidad	200 – 500
Delaminación catódica y formación de ampollamiento	E-buffer A-buffer E, EZAP A, AZAP	MAB	Área y máxima distancia delaminada	200 – 500

Tabla. 2.6. Propiedades generales de los análisis de superficie – Segunda parte

Técnica	Composición	Condiciones Generales (mediciones)
Auger	C, O, Zn, Al, P, Fe, Na, Cl	Normal: Sin decapado (condiciones de calibración)* Decapado: Haz iónico (perfil de composición)
EFRX	C, O, Zn, Al, P, Fe, Na, Cl	Normal: Sin decapado (condiciones de calibración)* Decapado: Haz iónico (perfil de composición)
MEB con EDRX	C, O, Zn, Al, P, Fe, Na, Cl	Normal: Sin decapado (condiciones de calibración)*
Raman	Fases químicas	Condiciones de calibración

* Mediciones de acuerdo a la calibración estándares de los microscopios

En el diagrama 2.1 se muestra una esquematización del procedimiento experimental llevado a cabo durante toda la investigación.

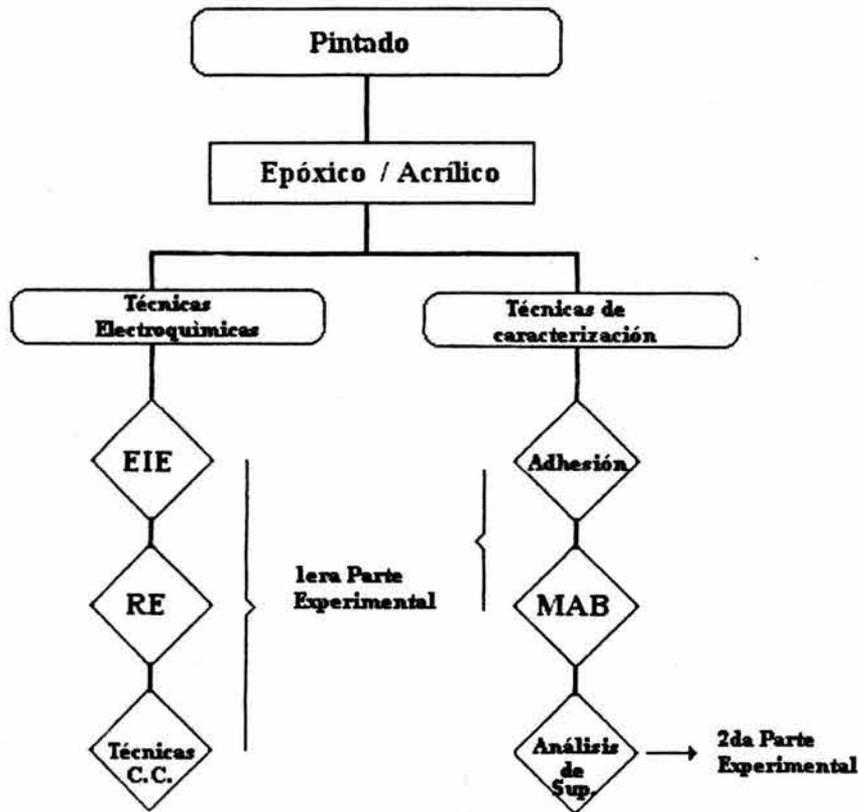


Diagrama 2.1. Esquematización de las técnicas llevadas a cabo en el desarrollo experimental

Primera Parte Experimental

2.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica - EIE

Se conectó un potenciostato Gamry PC TM a una interfase de 8 canales ECM8 para las mediciones secuenciales de EIE. Las celdas electroquímicas consistieron en muestras circulares pintadas de 25 mm de diámetro montadas en un dispositivo de teflón presionadas por un empaque de tipo circular con un área de exposición de 20 mm en diámetro. Dichas muestras fungieron como electrodo de trabajo junto con un electrodo de calomelanos y un alambre de platino como electrodos de referencia y contra-electrodo, respectivamente. Las celdas electroquímicas fueron introducidas en contenedores de vidrio cilíndricos de 1500 ml en volumen; la solución para todos los casos fue cloruro de sodio al 5 % en peso., a temperatura ambiente, 21° C (Fig. 2.3)

En todas las mediciones de EIE se utilizó una amplitud sinusoidal de 10 mV con un barrido de frecuencias de 10 kHz a 100 mHz con 10 puntos por década, bajo condiciones de potencial de circuito abierto. Las mediciones de EIE se hicieron cada 24 horas durante un periodo de exposición de 21 días. Se introdujeron 4 muestras circulares de cada sistema de pintura para verificar la reproducibilidad.

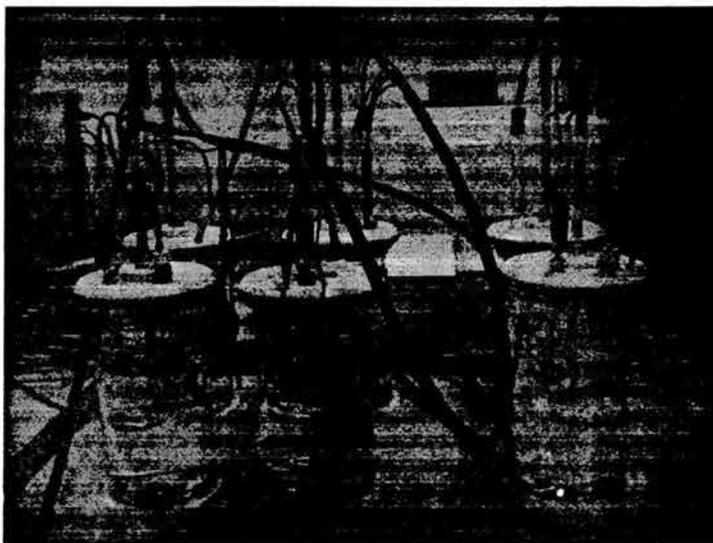


Fig. 2.3 Dispositivo de EIE

2.5 Ruido Electroquímico - RE

A través de un potenciostato Gill ACM Instruments se llevaron a cabo las mediciones de RE. Las muestras cuadradas de 25 mm de longitud que fueron conectadas eléctricamente por la parte trasera fueron sumergidas horizontalmente en un contenedor de plástico de 1500 ml en volumen. Para evitar contacto entre el sustrato metálico y la solución, se aplicó un adhesivo epóxico comercial de marca *Araldite Rapid*, alrededor y detrás de la muestra para aislarla completamente del medio salino. La celda electroquímica consistió de 2 placas metálicas como electrodos de trabajo, un electrodo de referencia de calomelanos y un alambre de platino como contra-electrodo; de igual forma se utilizó NaCl al 5 % en peso., a temperatura ambiente (21 °C).

Para evaluar los mecanismos de corrosión por medio de las señales de RE, se montaron tres diferentes dispositivos electroquímicos que fungieron como electrodos de trabajo: 1er arreglo - *2 probetas sin incisión*, 2do arreglo - *1 muestra con incisión y 1 sin incisión*, 3er arreglo - *2 muestras con incisión*.. La figura 2.4 y la tabla 2.7 muestran este tipo de arreglos y la nomenclatura usada, respectivamente. Hay que recalcar que en la Fig. 2.4 los arreglos mostrados fueron conectados por separado. Las conexiones a las terminales de los electrodos de trabajo (ET), electrodo de referencia (ER) y contraelectrodo (CE) se hicieron de forma individual para cada arreglo.

La adquisición de datos de RE fue llevada a cabo mediante series de tiempo en corriente y en potencial con 4096 puntos con una frecuencia de muestreo de 0.5 segundos. Los dispositivos anteriores fueron polarizados catódicamente a -1.1 V (ECS) ⁽¹⁾ durante 24 horas. Con la polarización aplicada se realizaron las mediciones de RE para monitorear el cambio del ruido en corriente bajo condiciones catódicas; al término de estas mediciones se desconectó la polarización y después de 30 minutos de estabilización, se evaluaron los dispositivos a potencial de circuito abierto para ruido en corriente y ruido en potencial. Al término de las mediciones se cambió la solución para tratar de evitar la alcalinización local dentro del frente de delaminación. Finalmente se volvió a conectar la polarización.

(1) Justificación de la polarización ver apartado 2.8

Tabla 2.7 Sistemas de RE

Arreglos	Epóxico con ZAP	Epóxico sin ZAP	Acrílico con ZAP
1er Arreglo	EZAP-1	E-1	AZAP-1
2do Arreglo	EZAP-2	E-2	AZAP-2
3er Arreglo	EZAP-3	E-3	AZAP-3

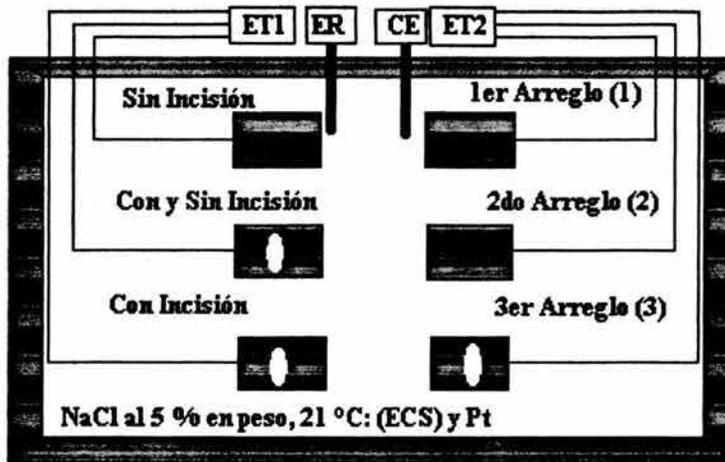


Fig. 2.4 Dispositivo de RE

2.6 Mediciones de Adherencia

2.6.1 Condiciones Secas

Los ensayos de adherencia fueron llevados a cabo tanto en condiciones húmedas como en secas. Para la condición húmeda, diferentes placas pintadas cuadradas fueron colocadas entre pistones de aluminio de 15 mm en diámetro y 20 mm de altura, los cuales fungieron como cabezales de tracción. Las placas fueron pegadas a los pistones mediante el adhesivo epóxico – Araldite recomendado por la norma ASTM D 4541 – 95. Los pistones fueron lijados con papel de carburo de silicio comercial (SiC – 180), lavados con agua destilada y desengrasados en un baño ultrasónico de una mezcla de etanol y acetona 1:1 por 15 minutos. Una vez pegadas las placas a los pistones, se dejó un tiempo de curado de 24

horas con una presión constante de 0.35 kPa (Fig. 2.5). El contenido excedente de pegamento que rodeaba al pistón superior (único cabezal móvil) fue cuidadosamente removido para evitar contribuciones externas de la medición de la fuerza de adhesión del polímero (Fig. 2.6). Se utilizó una máquina de tensión comercial – Lloyd 2000R conectada a una interfase personal de análisis de datos – Logiciel Versión 4.41 con una velocidad de tracción constante de 2 mm/min.

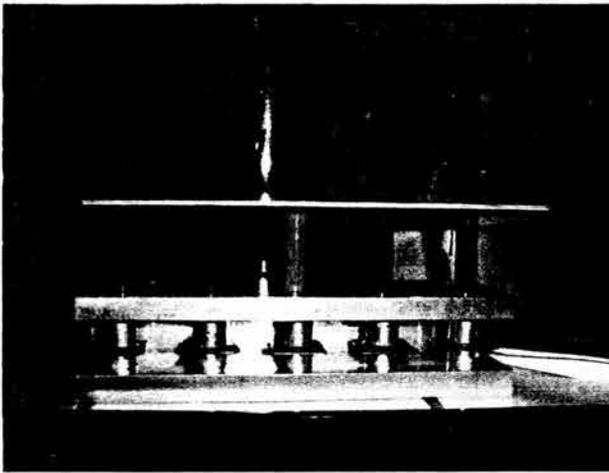


Fig. 2.5 Montaje de las muestras del ensayo de adhesión



Fig. 2.6 Dispositivo de Tracción

2.6.2 Condiciones Húmedas

Para estas condiciones, varias muestras fueron sumergidas en NaCl al 5 % en peso., a temperatura ambiente. Los bordes y las esquinas de cada muestra fueron aislados con el adhesivo comercial para evitar cualquier penetración de agua entre el recubrimiento y el sustrato. Al momento de retirar las muestras de la solución, éstas fueron secadas con una toalla absorbente de papel. El montaje descrito para las condiciones secas fue el mismo para este caso. Al menos 5 muestras fueron medidas con el objetivo de verificar reproducibilidad. Las muestras estuvieron sumergidas por 10 días en la solución de NaCl al 5 % en peso. Se escogieron diferentes días para llevar a cabo las mediciones (1,3, 7 y 10).

2.7 Técnicas de Corriente Continua

2.7.1 Voltamperometría Cíclica - VC

Con el objetivo de caracterizar las propiedades de los productos de corrosión desarrollados en el frente de delaminación, se empleó la técnica de VC en una solución de NaCl al 5 % en peso., a temperatura ambiente (21 °C). Para ello, se seleccionaron muestras pintadas con pintura Epóxica que fueron escindidas (5 mm) en el centro de la muestra. De la misma manera en que fueron selladas las muestras para el ensayo de adhesión con el adhesivo epóxico, también se hizo con las muestras para VC. Dichas muestras fueron sumergidas en posición vertical con una polarización catódica de -1.1 V (ECS) ⁽¹⁾ durante 24 horas. Al momento de hacer la VC se desconectó la perturbación externa y se hizo la medición con electrodo de calomel y barra de grafito como electrodos de referencia y contra-electrodo, respectivamente. Al término del ensayo, se volvió a aplicar la polarización hasta el día siguiente. Cabe mencionar que se utilizaron en todo momento las mismas muestras durante toda la experimentación (22 días).

Las condiciones de la VC fueron: un barrido potenciodinámico cíclico de - 2000 mV a +1500 mV (ECS) durante 3 ciclos de barrido a una velocidad de 100 mV/s. Las mediciones de VC se llevaron a cabo durante 22 días.

2.7.2 Curvas de Polarización – C.P.

Para evaluar el efecto de la densidad de corriente límite de la reacción de reducción del oxígeno, se llevaron a cabo curvas de polarización catódica en muestras con pintura Epóxica con y sin la adición del pigmento ZAP.

El método de preparación de las muestras fue el mismo que en el caso anterior, sin embargo las condiciones de la técnica cambiaron. Se aplicó un barrido anódico de 100 mV sobre el E_{corr} hasta un barrido catódico de -2000 mV debajo del E_{corr} , con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

2.8 Microscopía Acústica de Barrido - MAB

Para las mediciones de la delaminación catódica y la evaluación del ampollamiento se utilizó un microscopio Honda Scanning Ultrasonic Flaw con procesador de imagen HA-711 (Fig. 2.7) con un transductor ultrasónico piezo-polimérico enfocado (TUPPE) con frecuencia de centro de 80 Hz con radio de curvatura de 2 mm (Fig. 2.8)). La resolución vertical final del MAB fue alrededor de 15 μm .



Fig. 2.7 Microscopio Acústico de Barrido (MAB), EPFL, Suiza



Fig. 2.8 Lente (objetivo) acústico - PVDF

Cuatro muestras rectangulares del mismo sistema de pintura fueron preparadas para el ensayo de delaminación. Como en las mediciones anteriores, se utilizó NaCl al 5 % en peso. Las cuatro muestras fueron cuidadosamente cortadas con un filoso escalpelo haciendo una incisión de 5 mm de longitud en la parte central de la muestra. Dichas muestras fueron colocadas horizontalmente en un contenedor de acrílico de 1500 ml de solución salina. El área expuesta o en contacto con la solución de cada muestra fue de 400 mm^2 .

En estas mediciones se utilizaron dos tipos de soluciones, cloruro de sodio al 5 % en peso., (NaCl al 0.85 M) y tetraborato de sodio como solución de tipo amortiguadora (0.85 M NaCl + 0.11 M H_3BO_3 + 0.034 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_3$, pH 8) a temperatura ambiente. La nomenclatura de experimentación se presenta en la tabla 2.8.

Tabla 2.8. Nomenclatura de los sistemas del MAB

Solución	Formulación	Pintura Acrílica	Pintura Epóxica
NaCl 5 % en peso	Sin ZAP	A	E
NaCl + Tetraborato de Na	Sin ZAP	A-buffer	E-buffer
NaCl 5 % en peso	Con ZAP	AZAP	EZAP

Como se ha establecido en la literatura, para acelerar la formación del ampollamiento y la propagación de la delaminación catódica, se aplicó una polarización catódica ¹³³⁻¹³⁷ de -1.1 V (ECS) con un potencióstato Amel 500, por 24 horas durante 21 días. Al momento de hacer las mediciones con el MAB la polarización catódica fue desconectada, ya que el TUPPE podría ser dañado debido el campo eléctrico generado en la solución por la perturbación externa (ondas acústicas).

El procedimiento para la adquisición de los datos del MAB fue el siguiente: Se colocó cuidadosamente el transductor ultrasónico en la cabina automática donde a través de la interface computarizada se ajustaron las posiciones X, Y, Z de las muestras. De esta forma se obtuvo una superficie completamente perpendicular al transductor y una distancia óptima de trabajo. Este transductor se excitó por medio de un generador de pulso para producir ondas ultrasónicas que fueron emitidas hacia la muestra durante un barrido en el plano X, Y . Las ondas ultrasónicas de la muestra fueron recogidas nuevamente por el transductor donde convirtió dichas ondas en señales eléctricas. Para hacer un mapeo de la intercara metal-recubrimiento se seleccionó la amplitud de pico correspondiente a dicha intercara. La adquisición de la imagen fue llevada a cabo con el modo "gate/hold" que permitió obtener tanto la imagen de la impedancia acústica del recubrimiento como el perfil topográfico de la superficie; dicha topografía superficial dependió de la amplitud de pico seleccionada en la escala de tiempo del microscopio.

El MAB detectó cambios en la impedancia acústica de las distintas intercaras presentes en la superficie. En las mediciones de este trabajo se presentaron dos amplitudes de señales en forma de picos en la escala de propagación de tiempo. La primera resultó de la intercara

solución-recubrimiento y la segunda de la intercara recubrimiento-sustrato (Fig. 2.9). Se seleccionaron las dos amplitudes de señales para poder observar las diferencias en la topografía del recubrimiento, pudiéndose observar que para los sistemas epóxicos resultó más conveniente la segunda amplitud de pico (más pequeña) mientras que para los recubrimientos acrílicos fue la primera amplitud de pico.

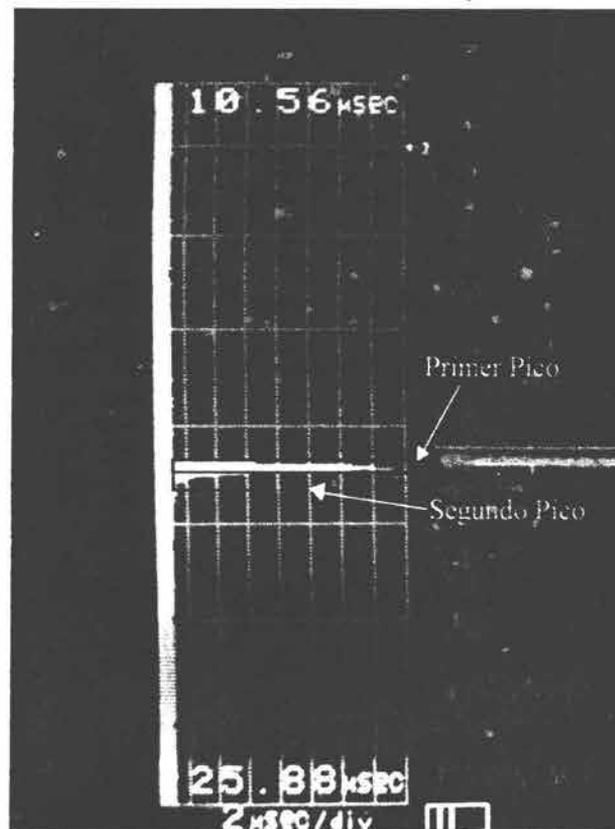


Fig. 2.9. Escala de tiempo de vuelo - MAB

Segunda Parte Experimental

2.9 Análisis de Superficie

2.9.1 Muestras

Basándose en los resultados de MAB se repitieron las condiciones de polarización catódicas tan solo para las muestras EZAP. Estas muestras se dejaron durante 10 días inmersas en NaCl al 5 % en peso., a -1.1 V (ECS). La solución fue cambiada diariamente. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua destilada y se secaron con flujo de argón. Después se removió el recubrimiento con un filoso escalpelo que levantó cuidadosamente la pintura del sustrato metálico sin tocar la superficie de éste. Todas las muestras ya sin recubrimiento fueron almacenadas en desecadores antes de los análisis correspondientes. Con la polarización catódica de 10 días, se aseguraba que la máxima distancia de delaminación respecto a la incisión era de tan solo de 2.43 mm de distancia, quedando el resto de la muestra libre de ampollamiento o delaminación del recubrimiento.

2.9.10 Espectroscopia Electrónica de Auger - EEA

Los análisis Auger fueron llevados a cabo con microscopio Perkin Elmer PHI 660 (Fig. 2.10a) con una energía de haz primaria de 3 keV con una corriente de 20 nA. La presión parcial de argón dentro de la cámara de ionización fue de 10 mPa y la presión dentro de la cámara de vacío fue de 2×10^{-9} Torr. Junto con el microscopio Auger, se utilizó un haz iónico decapante que permitió hacer un perfil de composición en función de la profundidad, a una velocidad de decapado de 4 nm/min referenciado al estándar Ta₂O₅/Ta. El tamaño del área analizada fue establecido de 80 × 80 μm. El software de análisis de superficie usado fue el PHI Multipak V. 6.0 (Physical Electronics). La evaluación cuantitativa del perfil de composición en términos de concentración elemental, puede ser afectado por el decapado preferencial y por los factores de sensibilidad del microscopio producto de los efectos de matriz de la muestra¹³⁸; por estas razones, se presentan tanto los

perfiles de concentración en función de la profundidad de decapado, así como los datos semi-cuantitativos basados en las mediciones de intensidad.

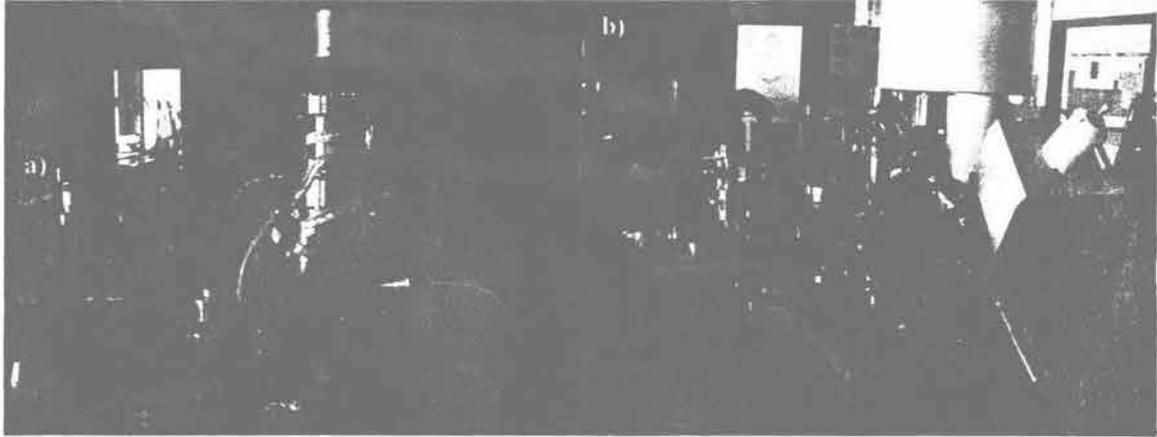


Fig. 2.10. a) Microscopio Auger, b) Microscopio XPS – EPFL, Suiza

2.9.11 Espectroscopia de FotoElectrones de Rayos X - EFRX

Los espectros de EFRX fueron obtenidos con una fuente de R-X monocromada de Al K α usando un sistema Kratos Vaxis Ultra a 15 kV con una fuente de energía de 150 Watts (Fig. 2.10b). Para espectros de alta resolución se uso una energía de paso de 20 eV a una frecuencia de 0.1 eV/intervalo con ángulos de incidencia a 90 °. Para comparar las energías de los picos, las energías de enlace fueron corregidas por carga con el pico de contaminación C 1s tomado a 284.8 eV. Después de la identificación de cada pico, el espectro fue ajustado con el procedimiento Gausiano-Lorenziano basado en la teoría de Shirley de substracción de datos. Junto con las mediciones estándares de EFRX, se decapó la superficie analizada con un haz iónico a una velocidad de decapado entre 2 – 3 nm/2min sobre una área de 400 × 400 μ m.

2.9.12 Microscopía Electrónica de Barrido / Análisis de Energía Dispersiva de Rayos -X – MEB / EDRX

El instrumento del MEB de la EPFL fue un microscopio de barrido Philips XL 30. Los análisis del MEB fueron llevados a cabo con un voltaje de aceleración de 20 kV con ángulos de incidencia de 41.8°. La superficie analizada fue de $10 \times 10 \mu\text{m}$ con una profundidad de penetración de 2 μm . El EDRX también utilizó un voltaje de aceleración de 20 kV enfocado a 4 mm de distancia. El MEB de la UNAM fue un microscopio JEOL-5600 LV también con un voltaje de aceleración de 20 kV con ángulos de incidencia a 45°. La superficie analizada dependió de la magnificación seleccionada, con un límite de detección de 1 μm . La distancia de trabajo entre la salida del haz detector con la muestra fue de 18 mm.

2.9.13 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos en la región de 70 a 3400 cm^{-1} utilizando un equipo FT-Raman 910 Nicolet con un láser de He-Ne con una excitación de longitud de onda de 1064 nm con una resolución de 2 cm^{-1} . El láser tuvo un diámetro entre 2 – 3 mm. El equipo utilizó nitrógeno líquido para enfriar el detector de Ge. La incertidumbre de medición fue de $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$.

La tabla 2.9 resume las condiciones experimentales llevadas a cabo por las técnicas anteriores. En la Fig. 2.11 se muestra una esquematización de lo referido en la tabla anterior con lo denominado distancia cerca y distancia lejana de análisis.

Tabla 2.9 Condiciones experimentales para los análisis de superficie

Técnica	Distancia Analizada a partir de la incisión	Diámetro del Haz iónico (superficie analizada)	Profundidad Analizada	Tiempo Ciclos (min)
Auger	Cercana 0.4 mm	Área = $80 \times 80 \mu\text{m}$ Área = $80 \times 80 \mu\text{m}$	Normal: 5 – 10 Å Decapado: 4 nm/min	2 mediciones – (2) 20 mediciones – (20)
	Lejana: 4.0 mm	Puntual = 3000 Å	Normal: 5 – 10 Å Decapado 4 nm/min	2 mediciones – (2) 5 mediciones – (5)
EFRX	Cercana 0.4 mm	Puntual = 100 μm Área = $400 \times 400 \mu\text{m}$	Normal: 50 – 100 Å Normal: 50 – 100 Å	1medición – (1) 1medición – (1)
	Lejana: 4.0 mm	Puntual = 100 μm Puntual = 100 μm Área = $400 \times 400 \mu\text{m}$ Puntual = 100 μm	Decapado 2-3 nm/2mi Normal: 50 – 100 Å Normal: 50 – 100 Å Decapado 2-3 nm/2mi	1medición – (1) 1medición – (1) 1medición – (1) 1medición – (1)
MEB/EDRX	Cercana 0.4 mm	Puntual = $10 \times 10 \mu\text{m}$	Normal: 1 μm	Varias
	Lejana: 4.0 mm	Puntual = $10 \times 10 \mu\text{m}$	Normal: 1 μm	Varias
FT-Raman	Cercana 0.4 mm	Puntual = 2 – 3 mm	Normal: 2 cm^{-1}	Varias
	Lejana: 4.0 mm	Puntual = 2 – 3 mm	Normal: 2 cm^{-1}	Varias

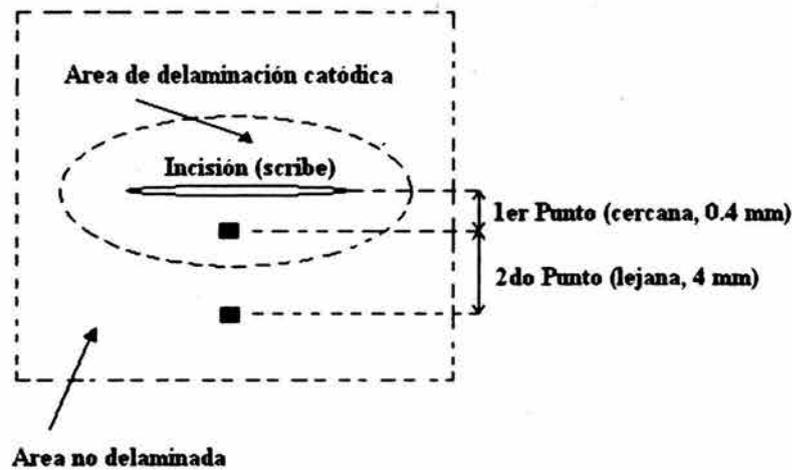
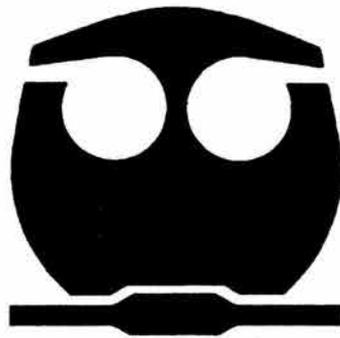


Fig. 2.11. Representación de las distancias cercana y lejana en los análisis de superficie

Capítulo 3



Resultados

Capítulo 3. Resultados Experimentales

3.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica - EIE

En esta sección se presentan los parámetros obtenidos a partir de las pruebas de impedancia como son, la resistencia del recubrimiento (R_C), capacitancia del recubrimiento (C_C), resistencia de transferencia de carga (R_T) y la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) con sus respectivas desviaciones estándar.

Para los recubrimientos con ZAP (**EZAP** y **AZAP**) los resultados de EIE fueron característicos de un solo semicírculo (Fig. 3.1.2a - Nyquist) representado por un comportamiento capacitivo que indica un sistema libre de defectos. Para estas pinturas pigmentadas se empleó el circuito eléctrico equivalente propuesto por la literatura^{18,147}, que consta de la resistencia del electrolito (R_Ω), la capacitancia del recubrimiento (C_C) y la resistencia del recubrimiento (R_C). Este circuito se muestra en la Fig. 3.1.1a.

Sin embargo, para los resultados de los recubrimientos sin ZAP (**E**, **A**), que fueron los de un sistema con defectos superficiales en el recubrimiento (Fig. 3.1.2b), se utilizó el tradicional circuito eléctrico equivalente para metales recubiertos^{16,18,139,147} con defectos superficiales (Fig. 3.1.1b). Este circuito también se constituyó de los parámetros de R_Ω , C_C , R_C junto con los de la doble capa electroquímica, C_{dl} , en paralelo con la resistencia de transferencia de carga, R_T .

Cabe mencionar que los espectros de EIE mostrados en la Fig. 3.1.2 corresponden a un comportamiento representativo de la secuencia experimental de cada sistema.

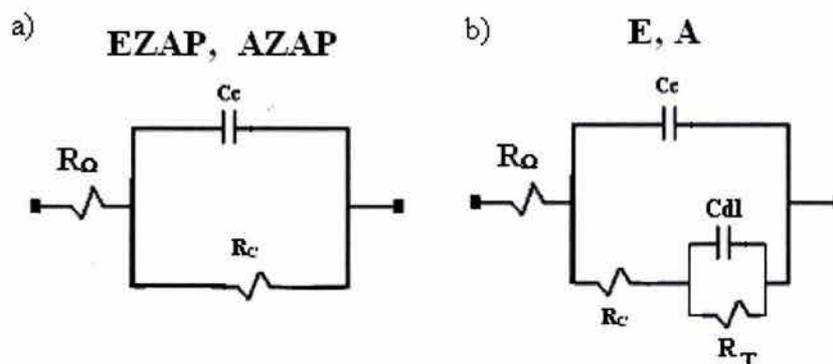


Fig. 3.1.1 Circuito eléctrico equivalente., a) Recubrimientos con ZAP, b) Recubrimientos sin ZAP

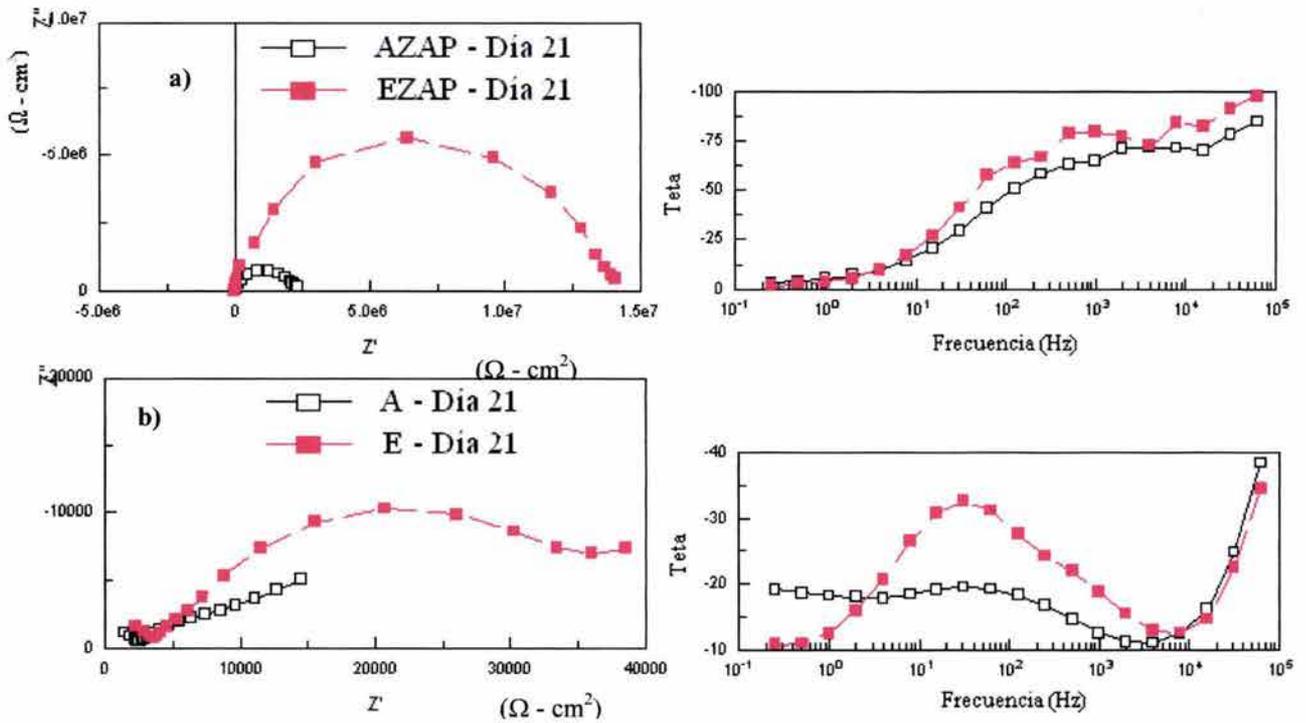


Fig. 3.1.2 Diagramas de Nyquist: a) Muestras con ZAP, b) Muestras sin ZAP. Pruebas realizadas a temperatura ambiente (21 °), con un electrodo de referencia de calomel y un alambre de platino como contraelectrodo. Se aplicó un barrido de frecuencias de 10 kHz a 100 mHz con una amplitud de 10 mV rms, a potencial de circuito abierto en solución de NaCl al 5 % en peso

3.1.1 Resistencia del Recubrimiento - R_C

En las Fig. 3.1.3a y 3.1.3b se pueden observar los valores de R_C con sus desviaciones estándar respectivamente para E, EZAP, A y AZAP. Estos sistemas (Fig. 3.1.3a) presentan una tendencia general de menores valores de R_C respecto al tiempo. Durante las primeras 144 horas de inmersión los cuatro recubrimientos mostraron un decremento pronunciado en la resistencia del recubrimiento, sin embargo a partir de 168 horas de ensayo ésta tiende a permanecer constante hasta el último día del ensayo (504 h).

Se puede apreciar con claridad los distintos valores de R_C entre los recubrimientos con y sin ZAP. La más alta protección fue dada por el EZAP seguida por AZAP, A y E.

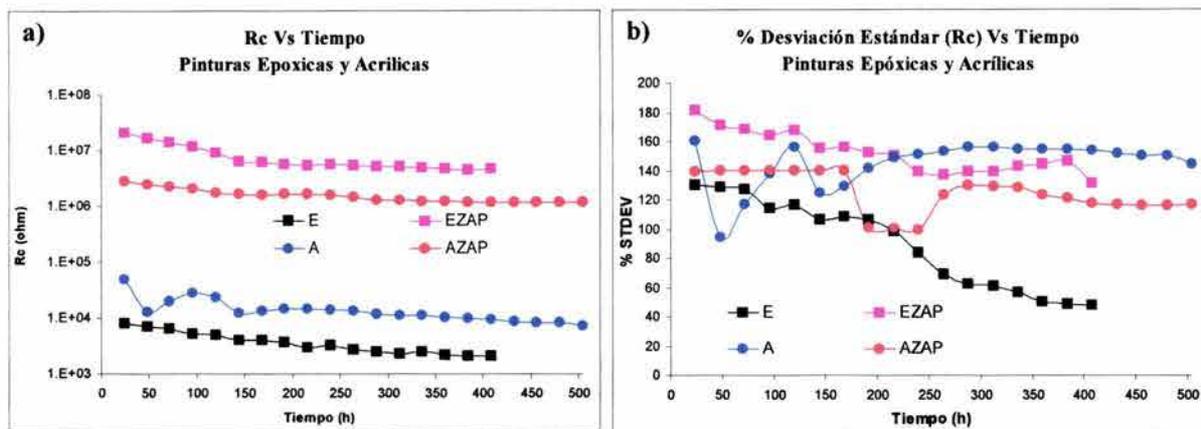


Fig. 3.1.3 Resistencia del recubrimiento, a) R_C y b) % de desviación estándar. Estos valores fueron calculados a partir de los circuitos eléctricos mostrados en la Fig. 3.1.1.

Hay que recalcar que la selección de los circuitos eléctricos equivalentes de los recubrimientos con ZAP como para aquellos sin el pigmento, se basó en la morfología que presentaron los resultados de EIE durante toda la experimentación. Ambas pinturas presentaron los diagramas característicos de la Fig. 3.2.4 en cada medición de EIE. En ningún momento los diagramas de la Fig. 3.1.2a evolucionaron a la morfología presentada por los de la Fig. 3.1.2b y viceversa. Lo que si se apreció en cada medición de EIE, es que se registraron cambios en la amplitud de los semicírculos obtenidos durante el transcurso de la secuencia experimental.

3.1.2 Capacitancia del Recubrimiento - C_C

Respecto a la respuesta de la capacitancia se ha aceptado que el cambio de ésta es debido a un incremento en el contenido de agua absorbida por la película polimérica¹⁴⁰⁻¹⁴¹. De acuerdo con los modelos propuestos de la fracción de agua absorbida en el polímero, hay un consenso general de que ésta se puede definir mediante tres fases¹⁸⁴. 1) Inicialmente se presenta una rápida difusión de agua en todo el recubrimiento, 2) después se presenta una saturación de la matriz polimérica con un valor constante de la capacitancia en función del

tiempo de inmersión (zona de equilibrio) y finalmente, 3) se presenta de nuevo un incremento en el contenido de agua debido a una acumulación de agua en el recubrimiento.

De acuerdo con este criterio se puede observar que los resultados de C_C (Fig. 3.1.4a) mostraron un comportamiento casi constante después de las primeras 24 horas de inmersión, lo que significaría que se presentó la primera fase en menos de 1 día de ensayo. Durante estas primeras 24 horas los recubrimientos absorbieron tal cantidad de agua que la matriz polimérica se saturó completamente de agua, alcanzando esa zona de estabilidad mencionada en la fase 2. A tiempos mayores de 150 horas parecería haber un incremento en los valores de la C_C , sin embargo, éstos fueron muy pequeños como para poder hacer una distinción de una nueva fase de absorción de agua.

Con los resultados anteriores no resultó indispensable el cálculo de la fracción de agua absorbida, ya que ésta sucedió en su mayor parte durante las primeras horas de inmersión.

Es de llamar la atención que los recubrimientos con ZAP mostraran un efecto similar de absorción de agua que en aquellos sin el pigmento. Para el caso AZAP y A se registraron variaciones durante las primeras 150 horas de inmersión, sin embargo la pintura E tuvo una tendencia de obtener mayores valores de C_C , alcanzando un máximo en las 324 horas de inmersión. Por otro lado, la pintura EZAP mostró una zona de estabilidad a lo largo de todo el ensayo, inclusive a 504 horas de inmersión.

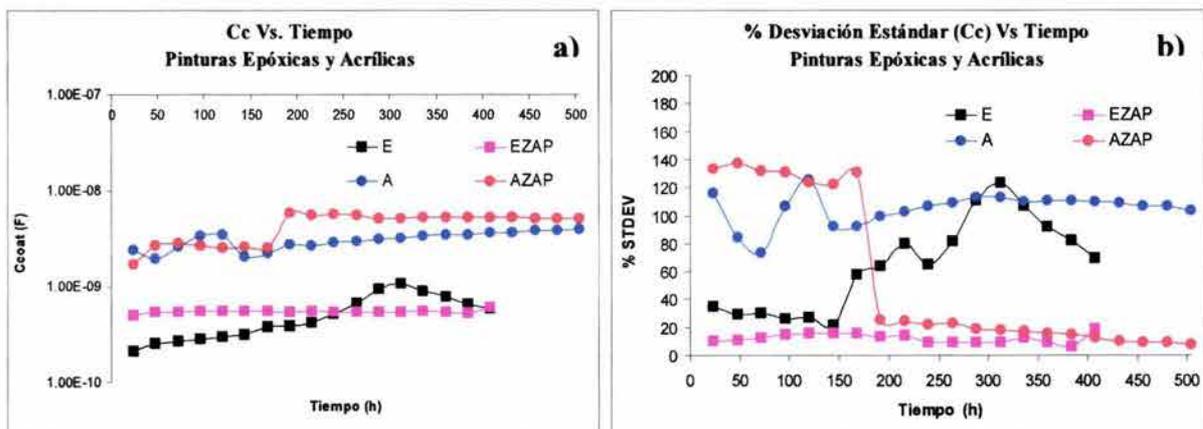


Fig. 3.1.4 Capacitancia del recubrimiento, a) C_C y b) % de desviación estándar. Estos valores fueron calculados a partir de los circuitos eléctricos mostrados en la Fig. 3.1.1.

3.1.3 Resistencia a la Transferencia de Carga (R_T) y Capac, Doble Capa (C_{dl})

De acuerdo a la simulación eléctrica llevada a cabo por el circuito de la Fig. 3.1.2, los recubrimientos sin ZAP (E y A) dieron valores de R_T muy bajos (Fig. 3.1.5a) comparados con aquellos reportados en una investigación previa ¹³³ bajo condiciones similares de experimentación, dónde se obtuvieron valores promedio de R_T entre 10^7 y 10^8 para las primeras 200 horas de inmersión, y entre 10^6 y 10^7 para 600 horas de ensayo. ¹³³

Los valores obtenidos de R_T y C_{dl} de los sistemas E y A, estuvieron del orden entre $10^4 - 10^5$ ohm y 10^{-5} F, respectivamente (Fig. 3.1.5a y 3.1.5c). Con estos valores se sugiere que el proceso de corrosión al provenir directamente del sustrato metálico, fue más favorecido para los recubrimientos epóxicos que para los acrílicos. Esta correlación entre los valores de R_T y C_{dl} mostraron consistencia con lo observado para estas muestras, donde se apreció no nada más una corrosión considerable, sino la formación de ampollamiento sobre las mismas muestras. La alta desviación estándar presentada por los recubrimientos acrílicos indicó un sistema con un comportamiento no constante con baja reproducibilidad.; por el contrario, el sistema epóxico mostró un comportamiento más uniforme desde el principio del ensayo.

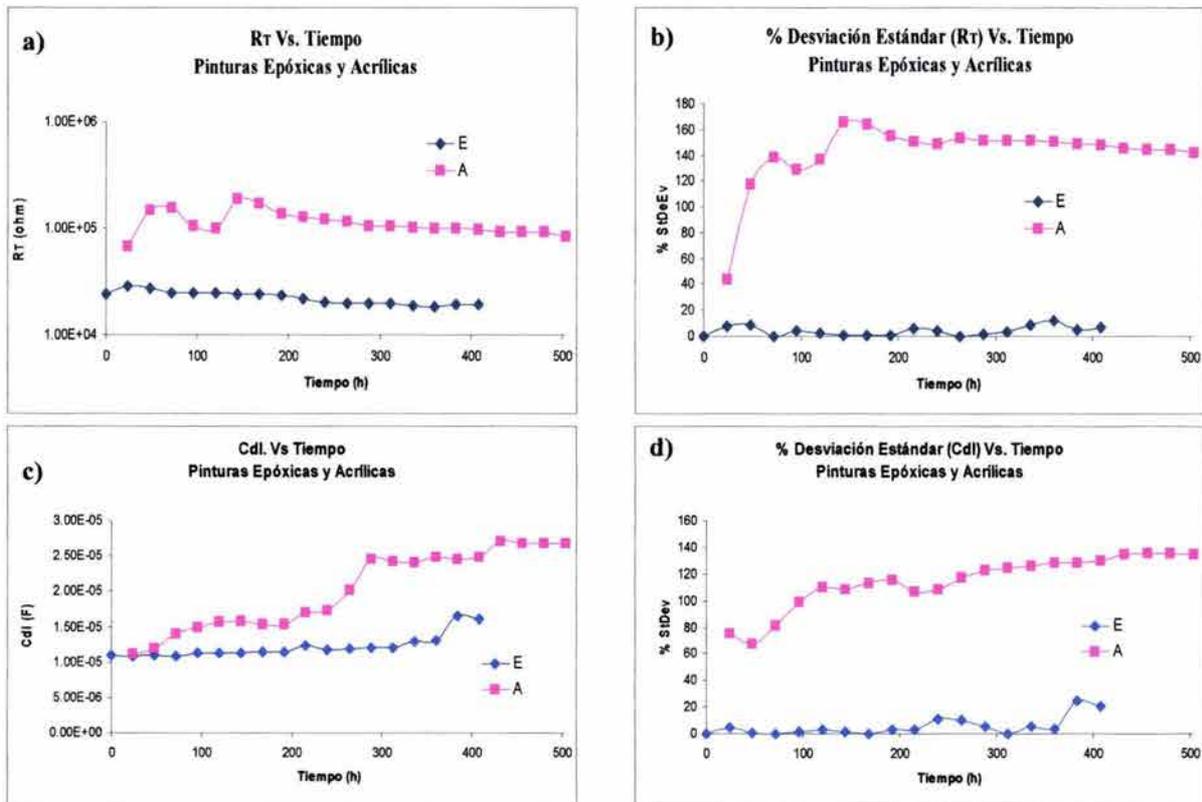


Fig. 3.1.5. a) R_T , b) % de desviación estándar (R_T), c) C_{dl} y d) % de desviación estándar (C_{dl}). Estos valores fueron calculados a partir de los circuitos eléctricos mostrados en la Fig. 3.1.1.

3.1.4 Pigmento inhibidor ZAP en Solución

La curva de titulación (Fig. 3.1.6) llevada a cabo con 5 g/l del pigmento ZAP mostró una transición en el intervalo de pH entre 7.67 y 8.67. De acuerdo con los datos obtenidos, el valor centrado es de **8.16**. Lo que indica este punto de inflexión en la curva de titulación es la aparición de una especie de fosfato por el incremento de las condiciones alcalinas del medio.

La curva de solubilidad del pigmento (Fig. 3.1.7) muestra una zona de baja solubilidad en el intervalo de pH entre 6 y 8, sin embargo para condiciones extremas de acidez o bien de basicidad la solubilidad se incrementa notablemente. Este tipo de respuesta es el característico y el esperado para pigmentos fosfatados tal y como lo reporta Schauer ¹⁴².

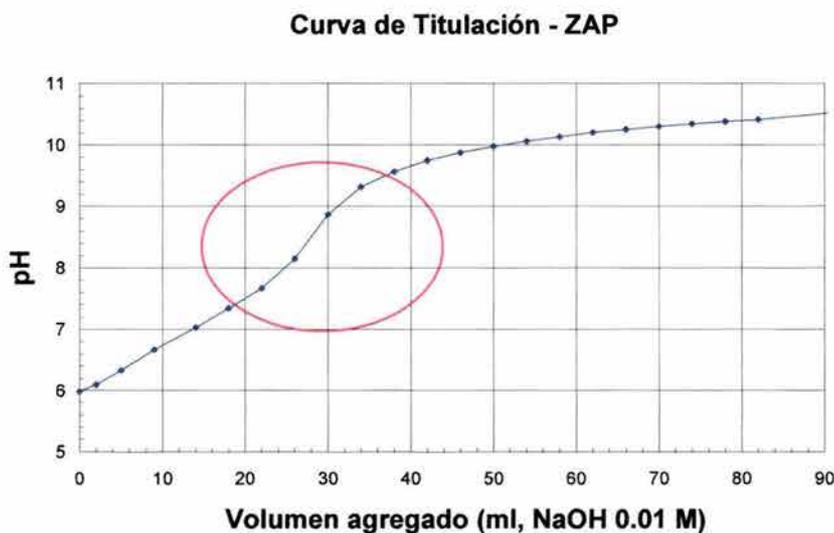


Fig. 3.1.6 Curva de Titulación del ZAP. Estos resultados se obtuvieron a partir de una disolución de 5 g/l del inhibidor ZAP ajustando el pH con soluciones de HCl y NaOH al 0.001 M y 0.1 M, respectivamente. Antes de variar el valor de pH, la disolución del pigmento en agua destilada se dejó con agitación constante durante un periodo de 24h, seguido de una sucesión de filtraciones para remover el pigmento no solubilizado.

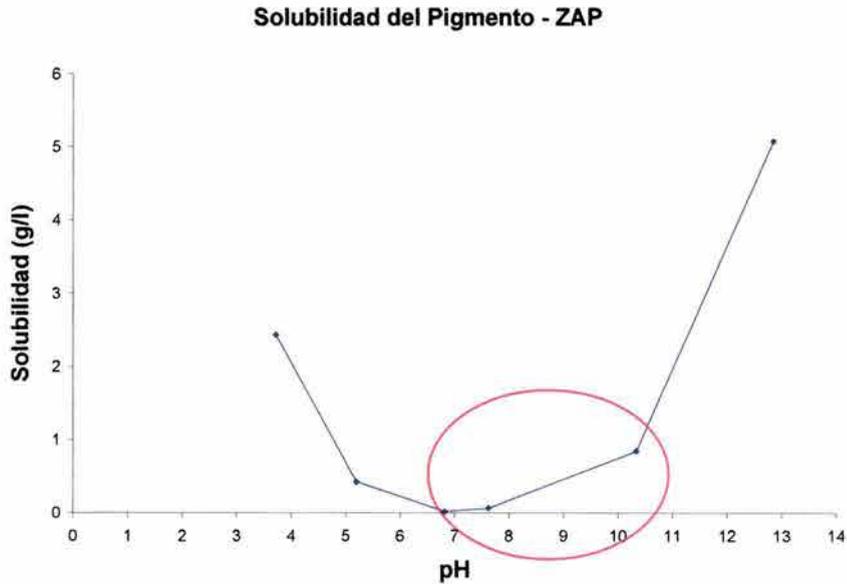


Fig. 3.1.7 Curva de Solubilidad del ZAP. De igual forma que en el caso anterior, se prepararon diferentes soluciones de 5 g/l del pigmento ZAP en agua destilada durante agitación constante por 24 h a temperatura ambiente (21 °C). A cada solución se le ajustó el pH deseado antes de dejar la agitación constante por 1 día. Al final del tiempo establecido, se filtraron las soluciones para remover el pigmento no solubilizado. La solución remanente se calentó a 150 °C, dejando evaporar toda la solución y pesando al final el residuo obtenido. Se sustrajo la cantidad añadida de NaOH para los pH alcalinos y el peso final se dividió entre la cantidad de solución evaporada.

3.2 Ruido Electroquímico – RE

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos por la técnica de ruido electroquímico; para ello, esta sección está dividida básicamente en dos apartados: *series de tiempo (V,I)* y *cálculos estadísticos* (Rn y I.L.). Lo anterior es con el objetivo de caracterizar lo más preciso posible el efecto del pigmento ZAP en la intercara metal-recubrimiento.

3.2.1 Series de tiempo – Potencial/Corriente (V/I)

Es preciso recordar que las mediciones de ruido electroquímico se llevaron a cabo en diferentes condiciones electroquímicas, i.e., a potencial de circuito abierto (E_{corr}) y durante una polarización continua de -1.1 V (ECS).

Siguiendo la nomenclatura propuesta por la secuencia experimental se analizará primero el sistema epóxico con ZAP, seguido del epóxico sin ZAP y finalmente el acrílico con ZAP a E_{corr} y a $E = -1.1$ V, respectivamente. Se ha omitido el sistema acrílico sin ZAP (A) porque basándose en los resultados de EIE éste presentó un desempeño menor y una falta de reproducibilidad (alto % desv. est.) que reflejó una alta incertidumbre en los cálculos obtenidos.

3.2.1.1 Sistema Epóxico con ZAP: EZAP-1, EZAP-2 y EZAP-3

Durante toda la secuencia experimental (22 días), el arreglo 1 registró que a E_{corr} la señal, tanto en potencial como en corriente, fue muy estable y básicamente consistió de pequeñas fluctuaciones de alta periodicidad con una amplitud de décimas de milivolts o de algunos micros-amperes en corriente. La amplitud de dichas fluctuaciones se hizo aún más pequeña a partir del día 13 donde se obtuvo un comportamiento básicamente lineal. La Fig. 3.2.1a muestra una serie de tiempo representativa de esta secuencia; el ruido en potencial promedio fue alrededor de -604.95 mV mientras que la corriente promedio fue de -2.85×10^{-3} mA.

Por otra parte, la señal de corriente a **-1.1 V** (ECS) registró durante los primeros días un transitorio con una velocidad baja de repetición quizás atribuida a un mecanismo de picado, sin embargo a partir del día 13 y hasta el último día de ensayo la señal se volvió más estable, disminuyendo la amplitud de los transitorios pero aumentando la velocidad de repetición. La corriente promedio fue de 9.75×10^{-5} mA (Fig. 3.2.2b).

Respecto al arreglo **2** (Fig. 3.2.1b) se registró que el E_{corr} desarrollado fue muy similar al presentado por el sistema **1**, sin embargo la respuesta en potencial fue muy distinta. Se apreció que a lo largo de los 22 días de experimentación, la señal varió constantemente presentando diferentes tipos de mecanismos de un día para otro. De forma general se puede establecer que durante los primeros días de ensayo, se presentaron transitorios de mediana velocidad de repetición que pudieran estar asociados a corrosión de la llamada de tipo mixta ¹⁴³ (ataque localizado con ataque uniforme), sin embargo para los últimos días de ensayo (14-21) la señal se tornó estable con pequeñas oscilaciones de evento de tipo localizado (Fig. 3.2.1b). El valor promedio de ruido en potencial fue de -610.42 mV.

El comportamiento del ruido en corriente siguió muy de cerca a lo obtenido por ruido en potencial, sin embargo los cambios de los transitorios que están asociados a eventos locales son más claros en ruido en potencial. El valor promedio de ruido en corriente para **2** fue de 1.12×10^{-4} mA (Fig. 3.2.1b).

Ahora bien, el ruido en corriente a **-1.1 mV** fue constante y tuvo en todo momento el mismo patrón durante toda la experimentación. La señal consistió de transitorios de mediana velocidad de repetición con una amplitud de centésimas de mili-amperes durante toda la serie de tiempo. No hubo ningún cambio que demostrara que bajo estas condiciones se pudiera presentar otro tipo de mecanismo como no haya sido el de un moderado pero constante ataque de tipo localizado. El ruido en corriente promedio fue de -2.42×10^{-5} mA (Fig. 3.2.2b)

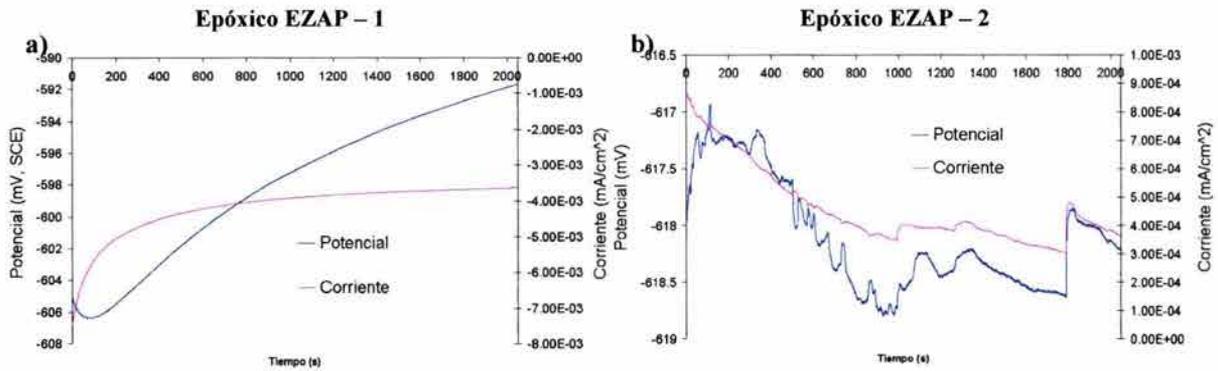


Fig. 3.2.1. Ruido en V/I, epóxico EZAP, a) Series de tiempo del arreglo 1, b) Series de tiempo del arreglo 2 – día 22. Las series de tiempo en corriente y en potencial fueron obtenidas a potencial de circuito abierto, con electrodo de referencia de calomel y alambre de platino como contraelectrodo en NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C). La frecuencia de muestreo fue cada 0.5 segundos con 4096 puntos totales. Como electrodos de trabajo fueron las dos placas nominalmente idénticas. El arreglo 1 utilizó 2 placas sin incisión, mientras que el arreglo 2 tuvo nada más una placa escindida.

Para el arreglo 3 (Fig. 3.2.2a) se observó que el valor del ruido en potencial se volvió ligeramente más anódico que para los casos anteriores y que éste fue similar durante toda la experimentación, el valor promedio fue de -643.35 mV. Del mismo modo, el ruido en corriente permaneció constante todo el tiempo con un valor promedio de -5.59×10^{-4} mA. También de forma general, se registró que durante los primeros 12 días de ensayo la señal se comprendía de prolongados transitorios que oscilaron a lo largo de toda la series de tiempo. Sin embargo, del día 13 hasta el último día de ensayo la amplitud de los transitorios aumentó, denotando un incremento en la intensidad de ataque, i.e., el ataque de tipo localizado se acrecentó. El ruido en corriente presentó de una forma más clara el desarrollo de estos eventos localizados a lo largo de tiempo (Fig. 3.2.2a).

En la Fig. 3.2.2b se demuestra la diferencia entre los tres arreglos (1,2, 3) cuando se trabajan con condiciones de polarización. Se puede apreciar como el ruido en corriente del arreglo 2 fue más pequeño que la presentada por los arreglos 1 y 3. Los transitorios locales de picado son similares entre los arreglos 1 y 3, mientras que para el 2 la señal es más estable. El valor promedio del ruido en corriente para el arreglo 3 bajo estas condiciones fue de -3.21×10^{-4} mA.

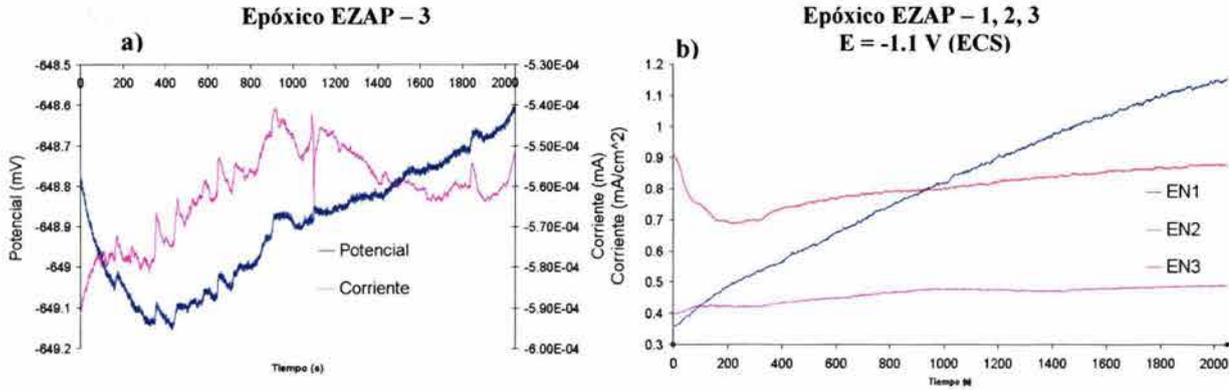


Fig. 3.2.2. a) Series de Tiempo en V/I del arreglo 3 al día 22, b) Series de tiempo en I a -1.1 V para los arreglos 1, 2 y 3 al día 20. Las series de tiempo en corriente y en potencial de la Fig. 3.2.2a, fueron obtenidas a potencial de circuito abierto, con electrodo de referencia de calomel y alambre de platino como contraelectrodo en NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C). La frecuencia de muestreo fue cada 0.5 segundos con 4096 puntos totales. Sin embargo las series del ruido en corriente de la Fig. 3.2.2b, fueron obtenidas bajo una polarización catódica de -1.1 V (ECS). Como electrodos de trabajo fueron las dos placas nominalmente idénticas. En el arreglo 3 se utilizaron 2 placas escindidas.

3.2.1.2 Sistema Epóxico sin ZAP: E-1, E-2 y E-3

Los resultados para el mismo sistema epóxico, pero sin la adición del pigmento inhibidor fueron distintos respecto a los obtenidos con anterioridad. La primera característica fue que el ruido en potencial, con el paso del tiempo, se volvió más anódico (más activo) llegando a tener una diferencia de -100 mV entre el valor de los últimos días (18,21) respecto a los primeros. El valor promedio de ruido en potencial para el arreglo 1 fue de -680.49 mV. Para el caso del ruido en corriente, éste manifestó un aumento respecto al sistema **EZAP-1** con un valor promedio de -1.19×10^{-3} mA (Fig. 3.2.3a).

En estos resultados (Fig. 3.2.3a) se observó que ahora es el ruido en corriente quien demostró con mayor detalle los cambios electroquímicos del sistema a lo largo de la serie de tiempo. Se puede decir que la corriente es el parámetro controlante y el potencial representó la respuesta general de todo el sistema. Si bien el ruido en potencial y el ruido en corriente siguieron la misma tendencia, es este último que exhibió con mayor claridad los transitorios locales entre un evento y otro. Al no haberse formado una película protectora

en el frente de delaminación, la señal del ruido en corriente provino de los procesos de corrosión que sucedieron en el sustrato metálico con el paso del tiempo.

Se pudo apreciar que la tendencia general de la señal en corriente, fue la de presentar una corrosión de tipo mixta debido al desarrollo de transitorios de mediana amplitud con velocidades medianas de repetición. Estos eventos son característicos de los procesos de ruptura y repasivación de película muy posiblemente formados en los defectos del recubrimiento (productos de corrosión). Estas fluctuaciones se desarrollaron en sentido anódico durante toda la medición (Fig. 3.2.3a).

Con el efecto de polarización catódica la salida de corriente promedio fue de 7.52×10^{-2} mA. La morfología de estos espectros fue muy similar a la obtenida para **EZAP-1**, presentando los mismos transitorios con la misma periodicidad a lo largo de la serie de tiempo.

Respecto al arreglo **2** (Fig. 3.2.3b) cabe mencionar que las señales de corriente y potencial fueron constantes y estables a lo largo del ensayo, las cuales estuvieron estrechamente correlacionadas en todo momento. La tendencia del sistema fue la de desplazarse hacia el sentido catódico y esto lo demuestra la diferencia del ruido en potencial del día 22 respecto al día 2 que fue de 130 mV más negativo. El valor promedio del ruido en potencial fue de -604.67 mV y del ruido en corriente de $+1.30 \times 10^{-2}$ mA. Este valor promedio de ruido en corriente fue **116** veces mayor que lo obtenido para el caso **EZAP-2**.

Para este sistema también se obtuvieron los resultados a -1.1 V (Fig. 3.2.4b). Las series de tiempo presentaron pequeñas fluctuaciones a lo largo del espectro. El ruido en corriente promedio fue de -0.75 mA.

Concerniente al arreglo **3** se registró en todo momento una señal estable en dirección anódica (Fig. 3.2.4a). No hubo cambio considerable en la señal que indicara eventos de tipo localizado. El promedio del ruido en potencial fue de -669.55 mV, mientras que para ruido en corriente fue de $+5.321 \times 10^{-4}$ mA.

Con condiciones de polarización catódica la respuesta del ruido en corriente fue muy similar a la obtenida por **EZAP-3** (Fig. 3.2.2b), i.e., una señal con pequeños transitorios de

amplitud pequeña con baja periodicidad de repetición. El ruido en corriente promedio fue de -0.78478 mA.

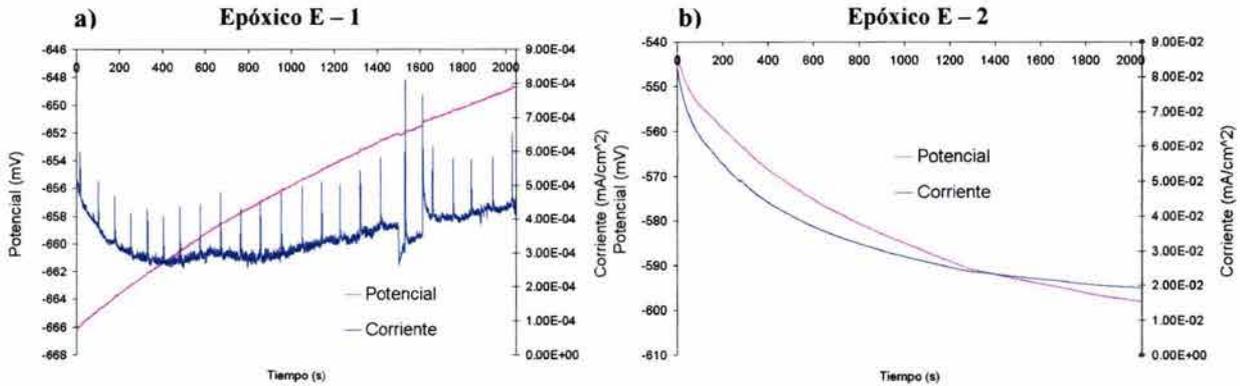


Fig. 3.2.3 Ruido en V/I, epóxico sin ZAP a) Series de tiempo del arreglo 1, b) Series de tiempo del arreglo 2 – día 9. Las series de tiempo en corriente y en potencial fueron obtenidas a potencial de circuito abierto, con electrodo de referencia y alambre de platino como contraelectrodo en NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C). La frecuencia de muestreo fue cada 0.5 segundos con 4096 puntos totales. Como electrodos de trabajo fueron las dos placas nominalmente idénticas. El arreglo 1 tuvo 2 placas sin incisión, mientras que el arreglo 2 consistió nada más de 1 una placa escindida.

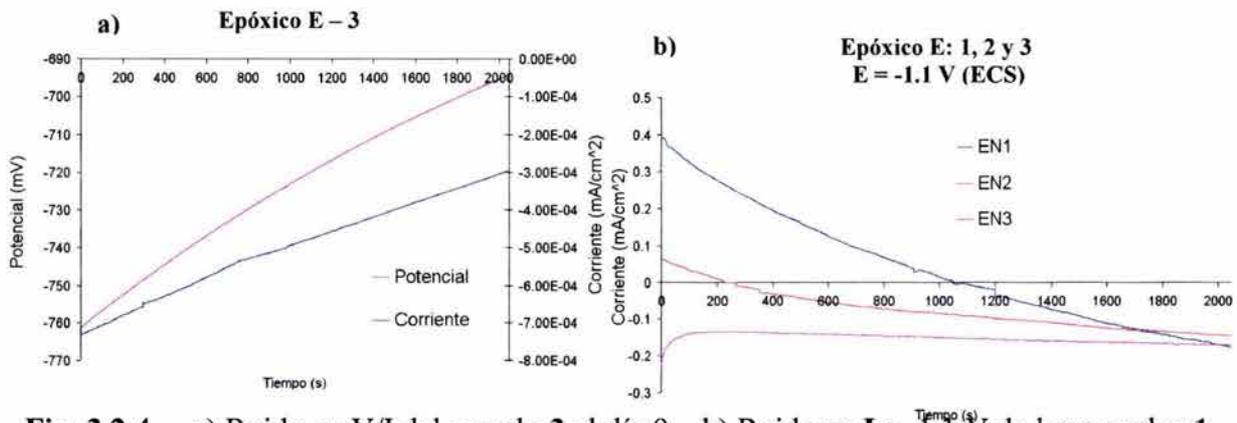


Fig. 3.2.4. a) Ruido en V/I del arreglo 3 al día 9, b) Ruido en I a -1.1 V de los arreglos 1, 2 y 3 al día 21. Las series de tiempo en corriente y en potencial de la Fig. 3.2.4a, fueron obtenidas a potencial de circuito abierto, con electrodo de referencia y alambre de platino como contraelectrodo en NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C). La frecuencia de muestreo fue cada 0.5 segundos con 4096 puntos totales. Sin embargo las series del ruido en corriente de la Fig. 3.2.4b, fueron obtenidas bajo una polarización catódica de -1.1 V (ECS). En el arreglo 3 se utilizaron 2 placas escindidas.

La Fig. 3.2.4b presenta un diagrama representativo del ruido en corriente de los tres sistemas epóxicos sin ZAP a -1.1 V (ECS). Se aprecia que los arreglos 1 y 3 registraron un comportamiento similar durante la experimentación, por el caso contrario el arreglo 2 mostró ser más activo que los otros dos.

3.2.1.3 Sistema Acrílico con ZAP: AZAP-1, AZAP-2 y AZAP-3

La situación cambió completamente para el sistema acrílico, observándose que desde un inicio, tanto el ruido en corriente como en potencial registraron fenómenos de alta amplitud con alta velocidad de repetición sobre todo para el arreglo 1. Este tipo de señales son características de mecanismos de ataque mixto, tal y como se ha reportado en la literatura¹⁴³ para acero al carbón (Fig. 3.2.5a). El ruido en potencial promedio fue de -689.94 mV y el ruido en corriente fue de -1.017×10^{-3} mA.

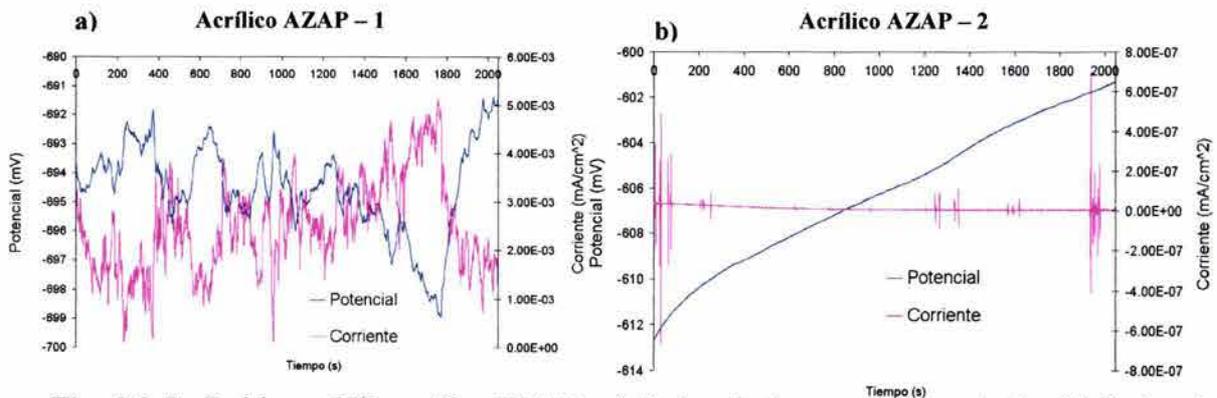


Fig. 3.2.5 Ruido en V/I, acrílico EZAP. a) Series de tiempo del arreglo 1, b) Series de tiempo del arreglo 2 – día 21. Las series de tiempo en corriente y en potencial fueron obtenidas a potencial de circuito abierto, con electrodo de referencia y alambre de platino como contraelectrodo en NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C). La frecuencia de muestreo fue cada 0.5 segundos con 4096 puntos totales. Como electrodos de trabajo fueron las dos placas nominalmente idénticas. El arreglo 1 tuvo 2 placas sin incisión, mientras que el arreglo 2 consistió nada más 1 placa escindida.

Caso contrario fueron las señales a potencial de -1.1 V donde se registraron en todo momento oscilaciones muy pequeñas y constantes a lo largo de la series de tiempo. El valor promedio del ruido en corriente fue de 0.635 mA (Fig. 3.2.6b).

Respecto al arreglo 2 se observaron ciclos repetitivos en las señales. Se registró durante toda la experimentación que el patrón de comportamiento cambio de ataque de tipo generalizado a tipo mixto y finalmente a ataque localizado sobre todo para los últimos días de ensayo. Los promedios de ruido en potencial y en corriente fueron de -679.89 mV y 1.44×10^{-3} mA, respectivamente.

La respuesta a -1.1 V también fue constante a lo largo de toda la experimentación presentando transitorios muy pequeños de una alta velocidad de repetición. El ruido en corriente promedio fue de 0.8528 mA (Fig. 3.2.6b).

Finalmente el arreglo 3 desde un inicio mostró transitorios de gran amplitud de picado en combinación con oscilaciones de ataque mixto. Sin embargo, con el paso del tiempo (>día 11) aumentó la amplitud de estos transitorios con una velocidad mediana de repetición. Las amplitudes de éstos, tanto para el ruido en corriente como para ruido en potencial, tuvieron un sentido anódico y están asociados a la corrosión por picado pero más precisamente a corrosión de tipo “crevice”, donde el voltaje representó que el sistema sufrió una polarización anódica (oxidación) dando como consecuencia un aumento local en la salida de corriente ¹⁴⁴ (Fig. 3.2.6a).

Para los últimos días de ensayo la señal fue discreta y constante, sin embargo fue muy clara la evidencia de esos transitorios de picado (Fig. 3.2.6a). La señal de ruido en corriente y la señal de ruido en potencial tuvieron una estrecha correlación entre los eventos localizados de un día para otro. Los valores promedio de ruido en corriente y en potencial fueron de 2.97×10^{-3} mA y -679.46 mV, respectivamente.

La respuesta del ruido en corriente a -1.1 V tuvo transitorios de picado de pequeña amplitud, los cuales se presentaron en todo momento (Fig. 3.2.6b). La amplitud de éstos y la frecuencia de repetición aumentaron respecto a los dos sistemas anteriores, con un valor promedio de ruido en corriente de 1.064 mA

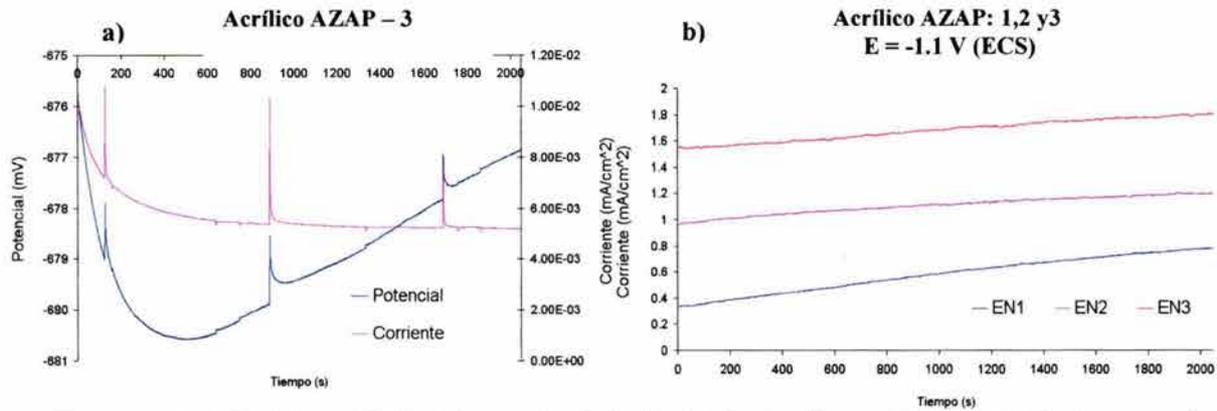


Fig. 3.2.6. a) Ruido en V/I del arreglo 3 al día 21, b) Ruido en I a -1.1 V de los arreglos 1, 2, y 3 al día 21. Las series de tiempo en corriente y en potencial de la Fig. 3.2.6a, fueron obtenidas a potencial de circuito abierto, con electrodo de referencia y alambre de platino como contraelectrodo en NaCl al 5 % en eso a temperatura ambiente (21 °C). La frecuencia de muestreo fue cada 0.5 segundos con 4096 puntos totales. Sin embargo las series del ruido en corriente de la Fig. 3.2.6b, fueron obtenidas bajo una polarización catódica de -1.1 V (ECS). Como electrodos de trabajo fueron las dos placas nominalmente idénticas. En el arreglo 3 se utilizaron 2 placas escindidas.

Se aprecia en la Fig. 3.2.6b la diferencia tan marcada para los tres sistemas estudiados. El mayor ruido en corriente registrado fue para el arreglo 3 (más noble), el cual presentó una señal con mayores oscilaciones respecto a los otros dos; por el caso contrario, el arreglo 1 exhibió el menor ruido en corriente con una señal constante en todo momento (más activo).

3.2.2 Cálculos Estadísticos – R_n , I.L.

La, R_n , resistencia del ruido, es un parámetro que ha sido comparado con la llamada resistencia a la polarización, R_p , obtenida por las técnicas de corriente directa (dc)⁸¹, la cual provee información de tipo mecánica al considerar el proceso general de corrosión uniforme del sistema bajo estudio, por ello la importancia de este parámetro en los resultados de RE. La ecuación que evalúa la R_n a partir de las series de tiempo es la presentada por la ecuación 1.3.1. Por otro lado el índice de localización, I.L., es un parámetro estadístico que sugiere el tipo de mecanismo de corrosión desarrollado en el sistema, de acuerdo al tipo de ataque presentado⁽¹⁾. En la tabla 1.3.2 se define y explica la relación del índice de localización.

(1) Todos los cálculos se hicieron con la modalidad de tendencia removida de las series de tiempo

3.2.2.1 Sistema Epóxico con ZAP: EZAP-1, EZAP-2 y EZAP-3

En la Fig. 3.2.7a se muestran los resultados obtenidos del cálculo de la R_n del sistema **EZAP** para los tres arreglos utilizados. Se puede apreciar que el arreglo con mayores valores de R_n fue el **2**, seguido por el **3** y al final por el arreglo **1**. Se puede apreciar que los valores de R_n del arreglo **2** oscilaron periódicamente entre 1×10^4 y 1×10^9 ohm. Aún y cuando el comportamiento del arreglo **3** también osciló durante los primeros días de ensayo, éste se volvió más estable para los últimos días de la experimentación. Por otro lado el arreglo **1** mostró un comportamiento relativamente constante en todo momento. Hay que mencionar que los tres arreglos para los días **14** y **15** incrementaron su R_n de manera inesperada alcanzando valores entre 1×10^8 y 1×10^9 ohm. Para este cambio tan repentino, sobre todo que se dio en los tres sistemas, puede estar asociado a la formación de productos de corrosión en la intercara metal-recubrimiento, que incrementó la resistencia de ruido por acción de efecto barrera. Como se verá más adelante en los resultados de corriente continua, entre los días 11 y 14 se presentó el desarrollo máximo de los productos de corrosión que abatieron la densidad de corriente, sugiriendo que éstos protegieron parcialmente y que podrían ser los responsables del incremento sustancial de R_n mostrado por los tres arreglos en la Fig. 3.2.7a.

De estos mismos resultados se observó que la tendencia general de los tres arreglos durante los 21 días de experimentación fue similar y que fue la de obtener menores valores de R_n en función del tiempo de inmersión.

Respecto al índice de localización, Fig. 3.2.7b, se observó que el tipo de ataque presentado por los tres arreglos fue el de corrosión mixta. Por un lado el arreglo **2** llegó a desarrollar en ciertos días de experimentación un ataque de tipo localizado (picado) mientras que el arreglo **3** presentó en ciertos momentos corrosión de tipo uniforme. Este tipo de correlación entre el índice de localización y el tipo de ataque presentado se basa en la clasificación propuesta por Eden et al. ¹⁴⁵ en sus estudios para determinar la velocidad de corrosión. La tabla 3.2.1 muestra esta clasificación.

Tabla 3.2.1. Correlación entre el parámetro del I.L. y el mecanismo de corrosión

Índice de Localización – I.L.	Tipo de Mecanismo
$0.001 < I.L. < 0.01$	Corrosión uniforme
$0.01 < I.L. < 0.1$	Corrosión Mixta
$0.1 < I.L. < 1.0$	Corrosión localizada

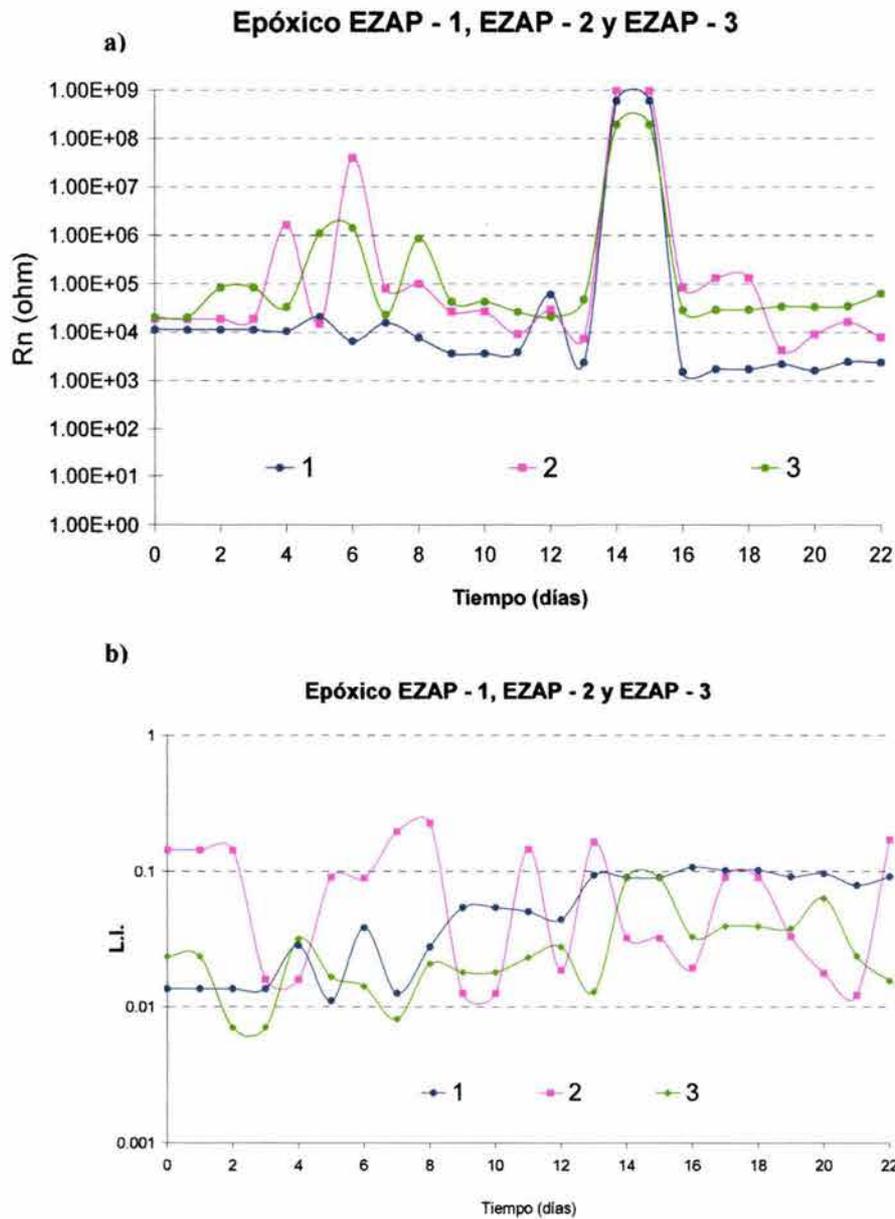


Fig. 3.2.7. a) Cálculos de R_n , y b) Cálculos del I.L.. – Sistema Epóxico EZAP. Los cálculos anteriores fueron obtenidos a partir de las series de tiempo en corriente y potencial para cada arreglo.

3.2.2.2 Sistema Epóxico sin ZAP: E-1, E-2 y E-3

Se apreció que sin la adición del pigmento las propiedades protectoras del sistema **E** disminuyeron ligeramente respecto al EZAP, especialmente para el arreglo **2**. En los primeros 8 días de ensayo los tres arreglos siguieron una misma tendencia, sin embargo a partir del día 9, se registraron oscilaciones llegando a alcanzar valores de 1×10^6 ohm, sobre todo para el arreglo **3**. El arreglo **2** presentó en todo momento un comportamiento estable y constante, mientras que el arreglo **1** tuvo una ligera oscilación en los días 11 al 13. Los arreglos **1** y **2** registraron una misma tendencia lineal al final del ensayo con valores promedio de R_n entre 1×10^3 y 1×10^4 ohm, respectivamente, indicando una misma estabilidad electroquímica (similar efecto barrera).

Los cálculos del I.L., registraron con mayor sensibilidad el tipo de ataque desarrollado en la intercara metal-recubrimiento. Nuevamente, el arreglo **3** mostró una mayor inestabilidad exhibiendo desde un ataque de tipo generalizado hasta un mecanismo completamente de tipo localizado para los últimos días de experimentación. Por otro lado, los otros dos arreglos (**1**, **2**) exhibieron un comportamiento casi constante a lo largo de la experimentación, con mecanismos de tipo localizado (Fig. 3.2.8b).

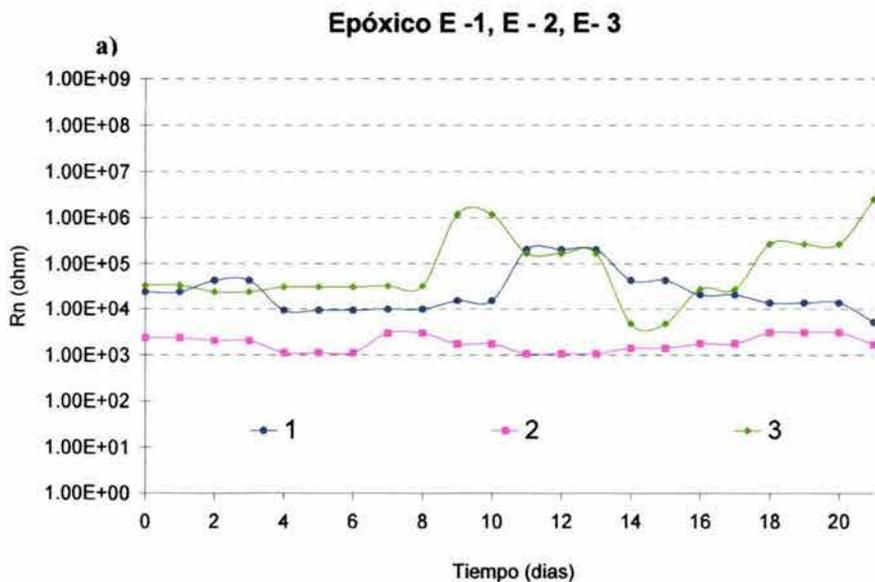


Fig. 3.2.8. a) cálculos de R_n , y b) del I.L.. – Sistema Epóxico **E**. Los cálculos anteriores fueron obtenidos a partir de las series de tiempo en corriente y potencial para cada arreglo

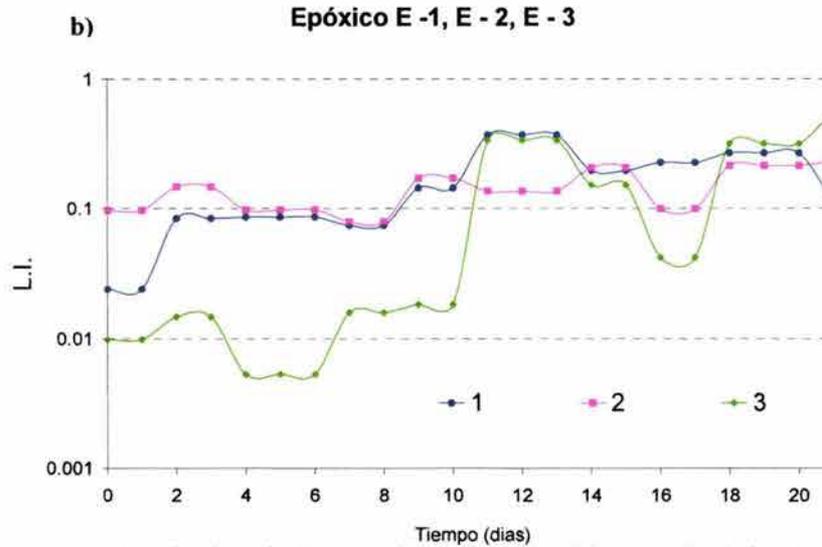


Fig. 3.2.8 (cont) a) cálculos de R_n , y b) del I.L.. – Sistema Epóxico E. Los cálculos anteriores fueron obtenidos a partir de las series de tiempo en corriente y potencial para cada arreglo

3.2.2.3 Sistema Acrílico con ZAP: AZAP-1, AZAP-2 y AZAP-3

Se observó que la R_n de los tres arreglos tuvo un comportamiento constante y similar en todo momento. Se puede señalar que no existió diferencia alguna en las propiedades protectoras entre los tres arreglos. Los valores de R_n (Fig. 3.2.9a) fueron semejantes a los obtenidos por el sistema epóxico, pero sin la adición del ZAP, lo cual indicaría un pobre efecto barrera de la pintura acrílica, aún y con la presencia del pigmento. La tendencia final de los tres arreglos fue la de exhibir menores valores de R_n en función del tiempo de inmersión (Fig. 3.2.9a)

Por otro lado, los resultados de I.L., demostraron que durante toda la experimentación los mecanismos presentados fueron el de tipo mixto y localizado, siendo este último el de mayor predominancia. Los tres arreglos mostraron cambios en el tipo de ataque desarrollado, sin embargo no se presentó una clara evidencia de la tendencia a seguir, pero lo que si se descarta es que el sistema se haya atacado de forma general o uniforme (Fig. 3.2.9b).

Con los resultados anteriores se pudo observar que no hubo diferencia alguna entre los sistemas con incisión y aquellos sin incisión.

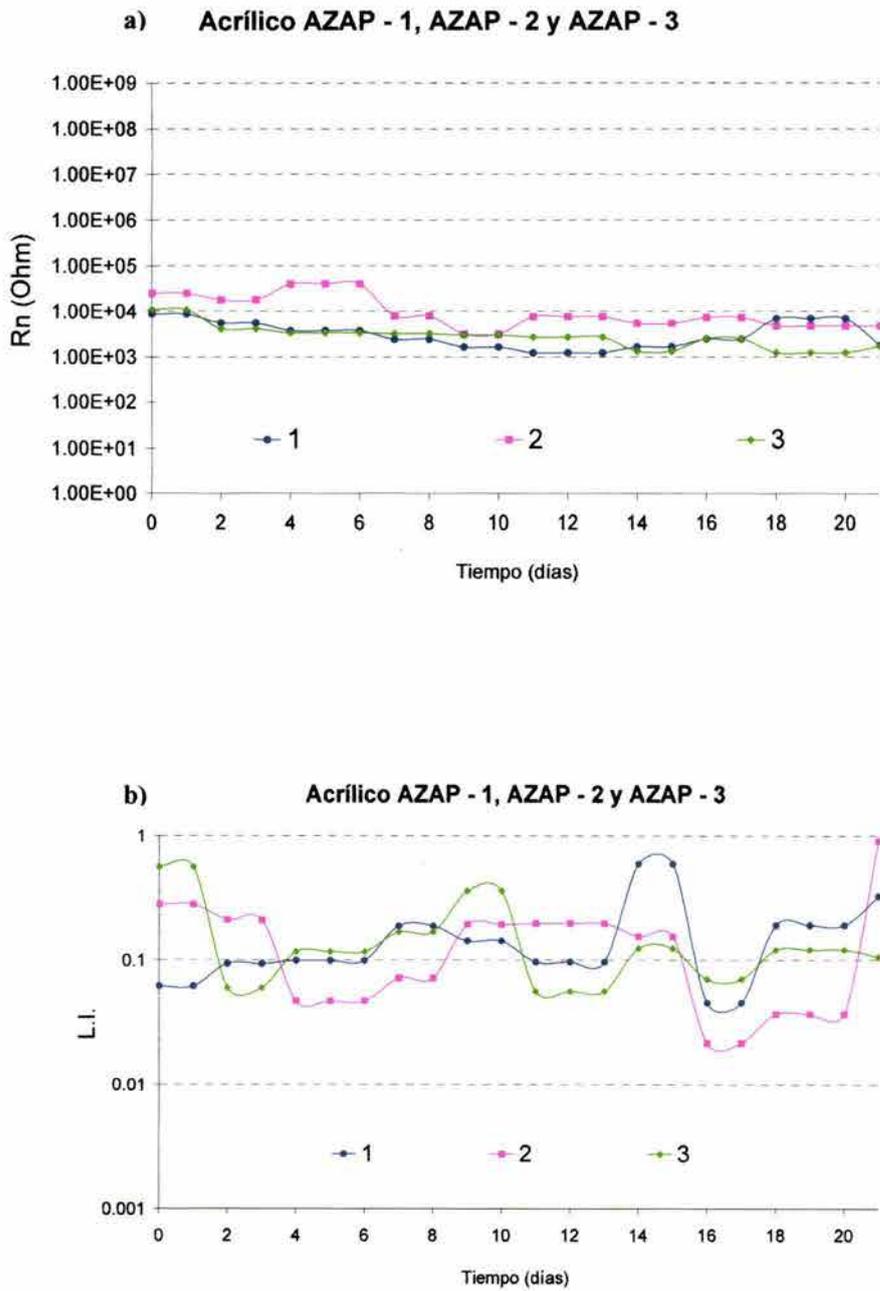


Fig. 3.2.9. a) cálculos de R_n , y b) del I.L.: – Sistema Acrílico AZAP. Los cálculos anteriores fueron obtenidos a partir de las series de tiempo en corriente y potencial para cada arreglo

3.3 Mediciones de Adherencia

En la Fig. 3.3.1 se muestran los resultados obtenidos por la técnica de adherencia, tanto para los recubrimientos epóxicos como acrílicos. Se puede observar que la tendencia general fue la de disminuir la fuerza de enlace en función del tiempo de inmersión. Si bien era de esperarse un aumento en la fuerza de adherencia con la adición del pigmento ZAP tanto en los recubrimientos epóxicos como acrílicos, lo que resultó inesperado, fue que la fuerza de enlace de estos dos tipos de recubrimientos haya sido también similar sin la adición del ZAP. Basándose en los resultados de EIE, la permeabilidad de los recubrimientos con y sin el pigmento ZAP fue diferente. Con ello se esperaba que la mayor fuerza de adherencia haya sido provista por el sistema menos permeable que fue el epóxico, sin embargo no fue así. Análogamente, al haber obtenido distintas permeabilidades para las pinturas sin ZAP, **A** y **E**, también se esperaba que la fuerza de adherencia hubiera sido diferente para estas pinturas, sin embargo tampoco no fue así. Al parecer, la capacitancia no sería un parámetro indicativo que estuviera correlacionado con la fuerza de adherencia de estos recubrimientos.

Los resultados de la Fig. 3.3.1, indicaron que los sistemas acrílicos y epóxicos fueron similares a lo largo de todo el ensayo.

El sistema epóxico (Fig. 3.3.1a) presentó una alta desviación estándar. Estos datos dispersados reflejaron una baja reproducibilidad durante las primeras 24 horas de ensayo, sin embargo el sistema se volvió más reproducible a mayores tiempos de inmersión. Precisamente a la alta desviación estándar obtenida durante los primeros días de inmersión, se le podría atribuir el valor ligeramente más alto de la fuerza de adherencia a 24 horas que al día 0 para la pintura **E**

La tendencia final de la pintura epóxica fue la de presentar casi los mismos valores de fuerza de adherencia, con y sin la presencia del pigmento.

El sistema acrílico mostró ser un sistema más homogéneo con mayor reproducibilidad, reflejándose en la baja desviación estándar obtenida (Fig. 3.3.1b). El efecto del ZAP no se vio cuantificado con la fuerza de adherencia de este sistema, ya que las muestras con y sin el pigmento registraron similares fuerzas de adherencia casi durante todo el ensayo.

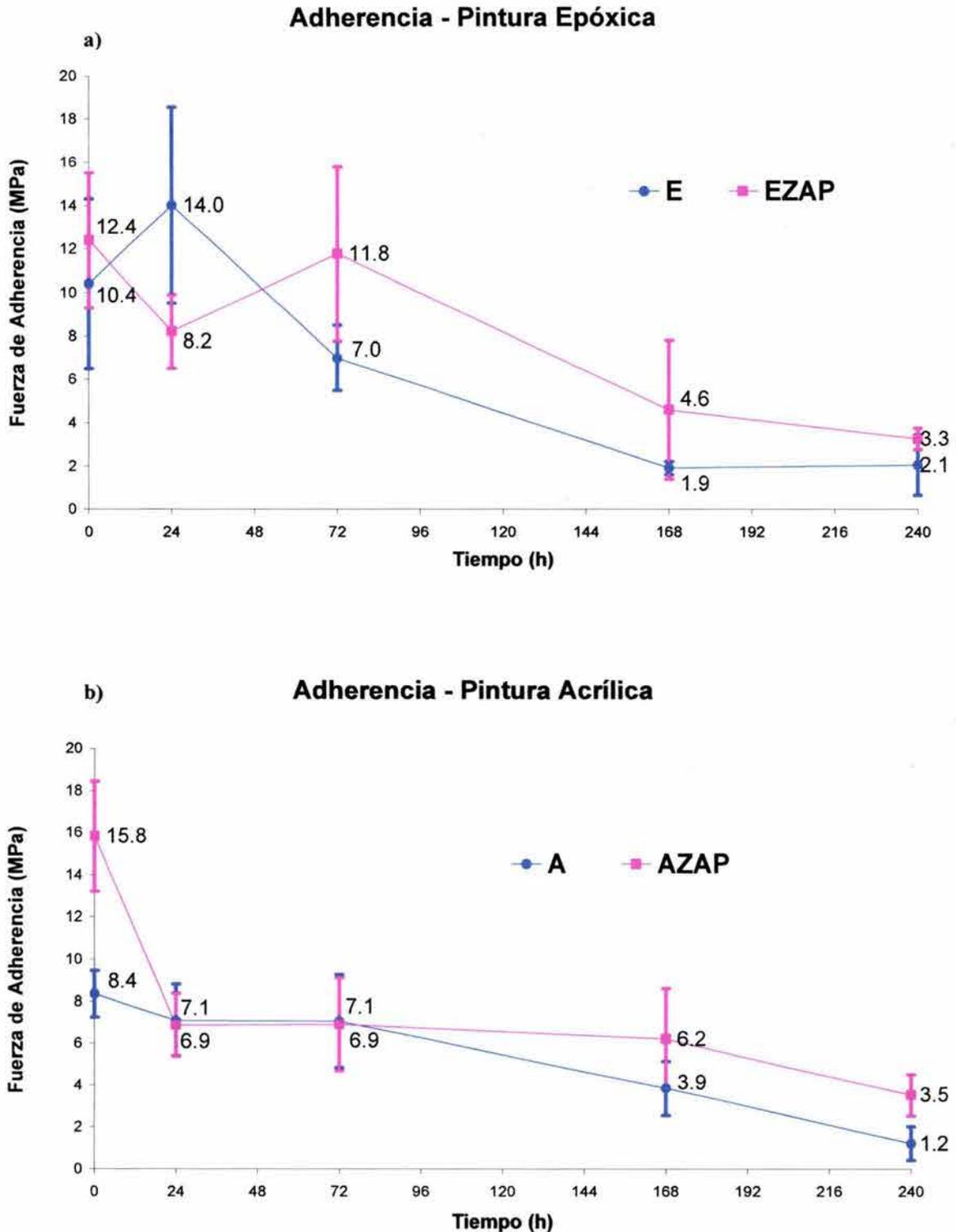


Fig. 3.3.1 Resultados del ensayo de adherencia , a) Epóxico, b) Acrílica. Basándose en la norma ASTM D 4541, se hicieron los ensayos de adhesión en condiciones secas y húmedas. El pegamento comercial recomendado por la norma fue el epóxico Araldite. Las muestras en condiciones húmedas estuvieron sumergidas en NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C) por 1, 3 7 y 10 días de inmersión. La velocidad de tracción durante el ensayo fue de 2 mm/min.

Al momento de hacer la corrección de la fuerza de adherencia con el área efectiva de desprendimiento ⁽¹⁾ para cada día de evaluación, los resultados variaron respecto a las gráficas anteriores. Lo que se puede observar para ambas pinturas (Fig. 3.3.2) es que con la adición del ZAP, efectivamente la fuerza de adherencia se incrementó notablemente respecto a los que no tuvieron el pigmento. El comportamiento ya sea entre las pinturas pigmentadas como en las no pigmentadas, se observó que fue similar durante toda la experimentación.

Hay que tener mucho cuidado con esta evaluación, ya que aún y cuando se ha hecho la corrección de la fuerza obtenida entre el área efectiva de desprendimiento, se pudo observar que hubo desprendimiento del polímero, pero sin que éste haya sido total, i.e., hubo partes en donde se presentó el desgarramiento de la pintura, pero no llegó al grado de dejar al metal desnudo y, en principio, esta contribución debería de ser tomada en cuenta para la corrección del área. Sin embargo, resultaría muy difícil cuantificar la proporción de la fuerza de adherencia empleada para desprender ligeramente la parte más externa (superficial) de la pintura (Fig. 3.3.2 derecha).

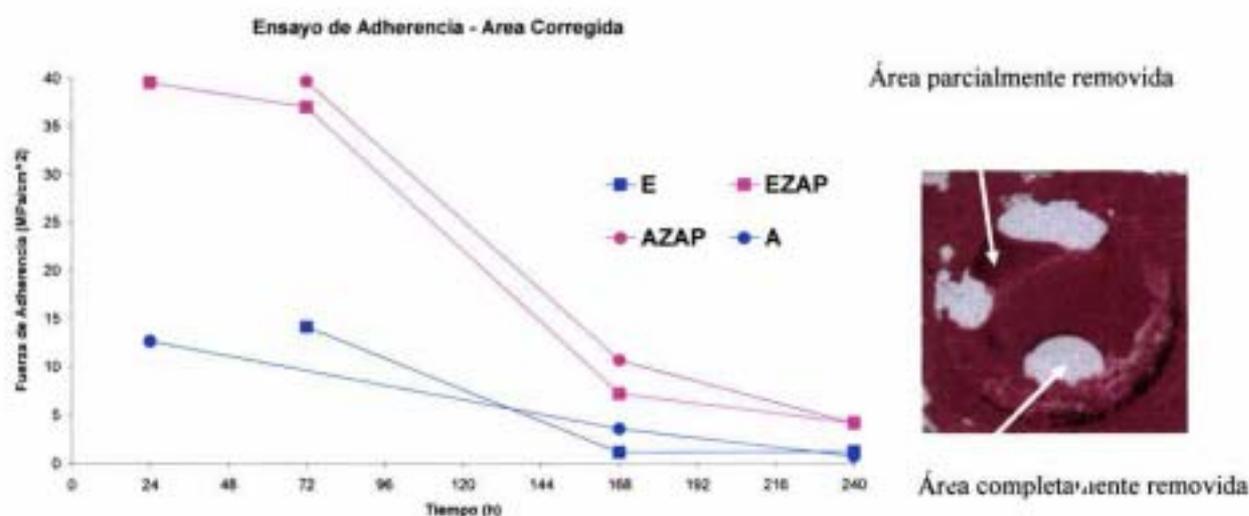


Fig. 3.3.2 Corrección entre la fuerza de adherencia con el área efectiva de desprendimiento. Estos resultados surgen del tratamiento de datos de la Fig. 3.3.1 entre la fuerza de adherencia con el área real desprendida del recubrimiento al momento del ensayo de adherencia

(1) La norma ASTM D 4541 propone en el apartado 8.2, que la fuerza de adherencia deberá ser corregida en función del área que estuvo sometida al esfuerzo ténsil

Para poder obtener más información de los resultados de adherencia se procedió a hacer el siguiente tratamiento de datos. En la Fig. 3.3.3 se presenta el porcentaje del área desprendida en función del tiempo, donde 0 % significa que la falla (ruptura) ocurrió completamente dentro o en la pintura (**falla cohesiva**), mientras que al 100 %, la ruptura tuvo lugar en la intercara metal – recubrimiento dejando al metal desnudo (**falla adhesiva**). Esta evaluación, al igual que para el caso anterior (Fig. 3.3.2), fue llevada a cabo por un software de análisis de imagen, el cual a partir de imágenes digitalizadas de los pistones y de las placas (dispositivo experimental), permitió evaluar cuantitativamente la superficie efectiva de desprendimiento. Esta evaluación también se propone en la norma ASTM D 4541 en el apartado 8.3 y en la norma ISO 4624.

Considerando que la adherencia es una propiedad muy importante de la intercara metal – recubrimiento, se puede observar en la Fig. 3.3.3 como la tendencia general fue la de presentar una ruptura o falla adhesiva a mayores tiempos de inmersión. En las primeras 72 h los cuatro recubrimientos presentaron un comportamiento muy similar, sin embargo, los datos dispersados obtenidos de la desviación estándar muestran una muy baja reproducibilidad.

A partir de 168 h de inmersión los recubrimientos sin ZAP, **E** y **A**, presentaron más rápidamente la falla de tipo adhesiva, mientras que los recubrimientos con el pigmento, **EZAP** y **AZAP**, presentaron más la falla de tipo cohesiva.

Cuando los recubrimientos son sumergidos en solución, se presenta rápidamente la absorción del agua dentro del polímero. Con este fenómeno se inducen esfuerzos compresivos higroscópicos dentro del recubrimiento ^{92,146} debido a una expansión (hinchazón) de la matriz polimérica. Si junto con este proceso se toma en cuenta la acumulación del agua en la intercara metal-recubrimiento, entonces se induce a que la adherencia se debilite entre el recubrimiento y el sustrato. Como consecuencia la falla adhesiva se vuelve más probable a mayores tiempos de inmersión, permitiendo también mayores áreas de desprendimiento.

Es notorio que los sistemas **EZAP** y **AZAP** hayan presentado porcentajes similares de áreas de desprendimiento, inclusive a 240 h de inmersión. Si los recubrimientos hubieran

vido pinturas altamente pigmentadas (CPV > 60%), se explicaría que la adherencia estuviera modificada por la adición del ZAP más que por el tipo de formulación o resina empleada, sin embargo no fue así. Los recubrimientos utilizados tuvieron un CPV no mayor a 13.8, por lo que se les considera como pinturas “estándares” ⁽²⁾. Por lo anterior, se sugeriría que posiblemente el ZAP interactuó químicamente con la resina Epóxica y Acrílica, lo que permitió haber obtenido un incremento local en las propiedades de adherencia en la intercara metal-recubrimiento.

(2) Véase capítulo 4, apartado 4.3

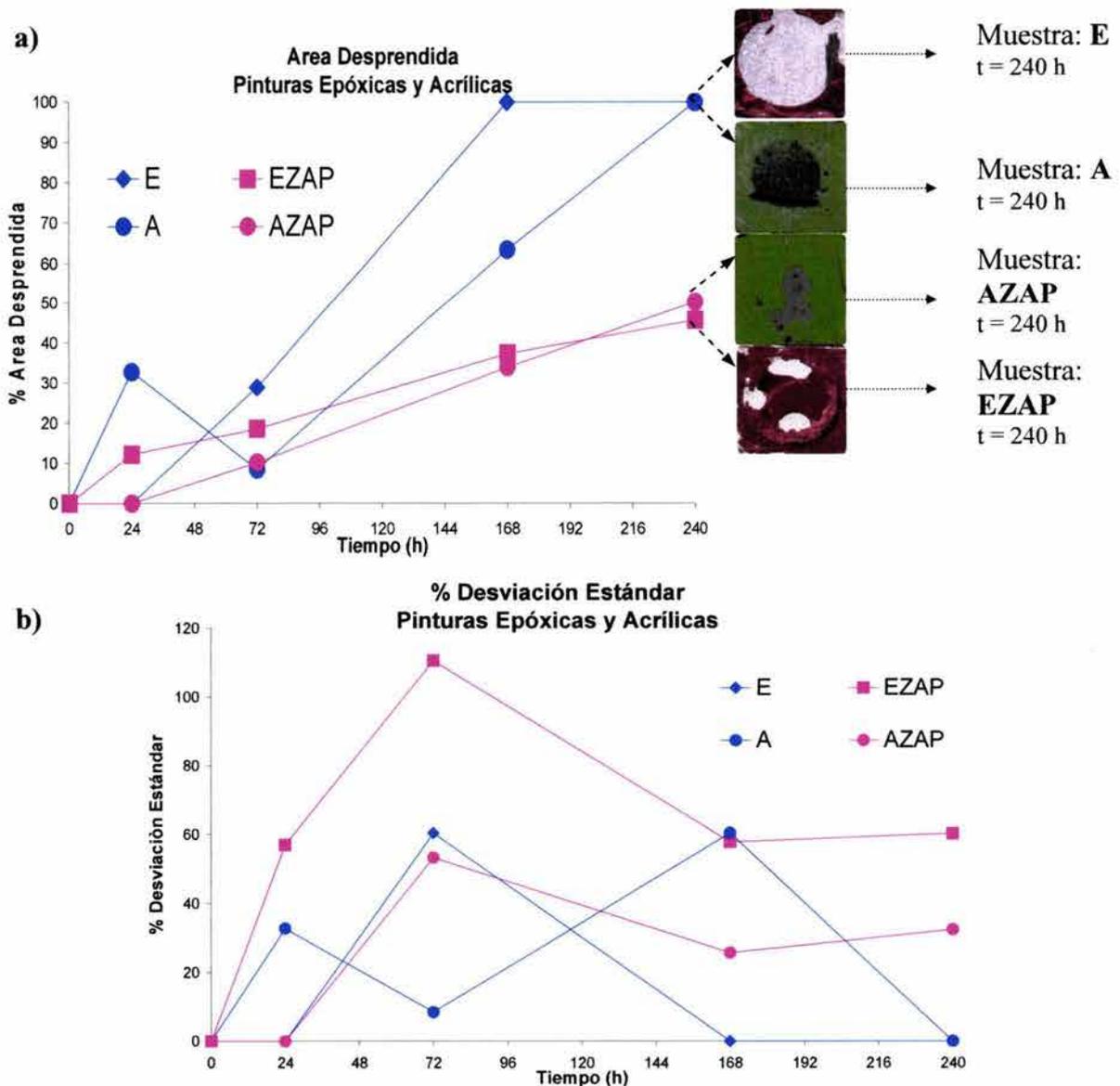


Fig. 3.3.3 Área desprendida en función del tiempo, a) Porcentaje de área desprendida y b) Porcentaje de desviación estándar. Estos resultados surgen de la evaluación cuantitativa del porcentaje real del área desprendida después del ensayo de adherencia.

3.4 Técnicas de Corriente Continua - CC

3.4.1 Curvas de Polarización - CP

En la Fig. 3.4.1 se presentan las curvas de polarización de la pintura epóxica, con y sin ZAP (EZAP, E); se muestran los días 2, 4, 7, 13 y 17 que son representativos de toda la experimentación. Como se planteó desde un inicio, el objetivo de utilizar las técnicas de CC fue con el propósito de caracterizar las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión formados en la intercara metal-recubrimiento.

En la Fig. 3.4.1a se observa que al principio del ensayo (día 2) se presentaron 3 comportamientos distintos en la zona catódica, reflejados en los cambios de la densidad de corriente. La primera es la llamada zona activacional (transferencia de carga) que abarca desde el potencial de corrosión, -0.645 V (ECS) hasta ≈ -0.71 V, la segunda zona de transición comprende de -0.71 hasta ≈ -1.47 V y finalmente la tercera zona difusiva (corriente límite) desde -1.47 hasta ≈ -2.0 V. En la 2da zona ligeramente se presentó una pequeña transición entre -1.01 V a -1.05 V.

Sin embargo, después del día 2 el potencial de corrosión, E_{corr} , se modificó drásticamente volviéndose más catódico con valores entre -1.1 a -1.125 V, el cual permaneció dentro de este rango hasta el último día del ensayo. A partir de este momento, la transición presentada en la 2da zona se hizo más pronunciada abarcando aproximadamente 0.2 mV de amplitud, la cual se volvió más evidente hasta el día 12. Del día 13 al 15 ésta se atenuó y del día 16 hasta el último día del ensayo (22) se volvió a desarrollar, pero sin llegar a manifestarse tan extensamente como en los primeros días.

La llamada 3ra zona permaneció relativamente constante y su comportamiento no sufrió una modificación tan notoria como en la caso de la 2da zona. Los valores finales de densidad de corriente límite se mantuvieron casi constantes (≈ 10 mA/cm²) a lo largo de toda la experimentación, inclusive las pendientes de las mismas fueron similares en todo

momento. Se refiere a esta zona como un control de tipo difusional por el tipo de pendientes obtenidas, que están asociadas a un mecanismo de transporte de masa (difusión) de especies iónicas. Sin embargo, las pendientes de la 2da zona electroquímica fueron mayores a las obtenidas por la 3era zona, por lo que también se debe de referir a mecanismos difusivos dentro de esta zona de transición, que, probablemente son atribuidos a la presencia física de un producto de corrosión en la intercara que haya limitado el libre transporte de las especies iónicas entre la solución y el sustrato metálico.

Por el contrario, la pintura **E** (Fig. 3.4.1b) presentó un comportamiento estable a lo largo de toda la experimentación. A partir del día 2 también se apreció ese cambio más catódico en el E_{corr} , sin embargo éste varió en todas las mediciones. Cómo se puede apreciar en la Fig. 3.4.1b, resultó claro que el E_{corr} desarrollado en esta pintura tuvo un carácter más anódico (noble) que el presentado por la pintura EZAP. La variación de la densidad de corriente límite se mantuvo dentro de un mismo rango ($1 - 10 \text{ mA/cm}^2$) hasta el día 22. No se apreció en ningún momento la presencia de la 2da zona de transición como en la pintura **EZAP**. El E_{corr} desarrollado en toda la experimentación estuvo comprendido entre -0.55 y -0.71 mV.

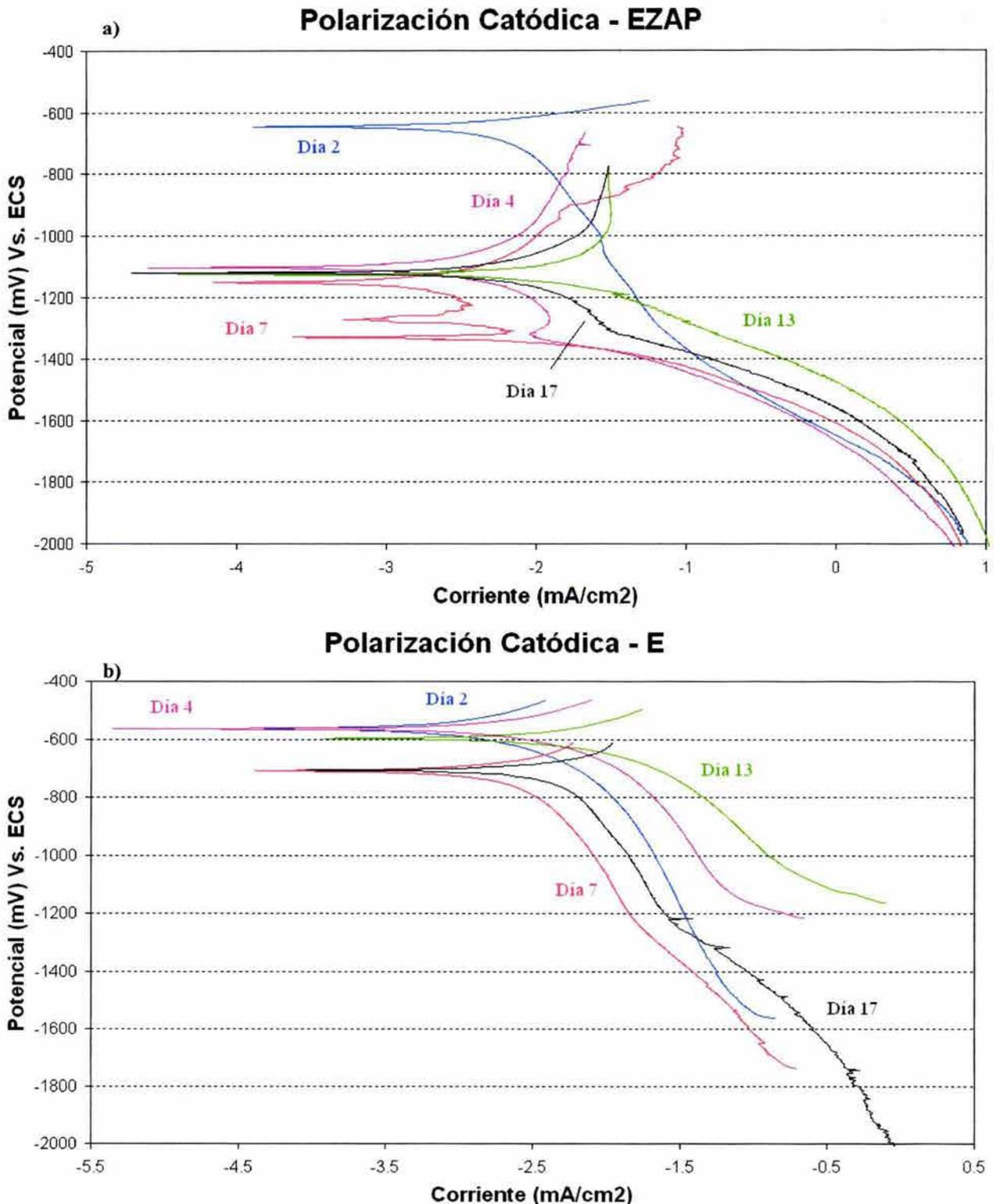


Fig. 3.4.1. Curvas de Polarización – a) EZAP, b) E. Estas curvas se generaron a partir de una polarización de 0.1 V en sentido catódico sobre el E_{corr} , seguido de una polarización de -2.0 V por debajo del E_{corr} . La velocidad del barrido fue de 0.1 V/s. Se utilizó NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C). Como electrodo de trabajo se utilizaron probetas pintadas con una incisión de 5 mm de longitud en el centro de la misma. Se usó un electrodo de calomel saturado y una barra de grafito como electrodos de referencia y contraelectrodo, respectivamente.

3.4.2 Voltamperometría Cíclica – V.C.

Las Fig. 3.4.2a y 3.4.2b muestran los voltamogramas de la pintura **EZAP** para los días 1,5, 11 y 13, y, 16 y 20, respectivamente. Para los primeros días se pudo apreciar que durante el barrido en la dirección catódica - anódica (“ida”) se observaron diferencias electroquímicas durante todo el ensayo, i.e., se presentaron cambios de proceso a medida que se fue modificando el sobrepotencial aplicado. De -2.0 a -1.3 V (ECS) se apreció una estabilidad en el sistema que perduró en todas las mediciones (1era zona), sin embargo, de -1.3 a -0.5 V se obtuvo un cambio de pendiente (vertical) que no sufrió modificaciones considerables en las mediciones (2da zona), y, finalmente de -0.5 a +0.1 V se registró otro cambio de pendiente que sí varió de una medición a otra (3era zona). Los tres procesos anteriores indican reacciones de reducción, oxidación y procesos de transpasivación, respectivamente, que se presentaron durante toda la experimentación, sin embargo las situaciones fueron distintas para el barrido anódico-catódico (“inverso”).

En este barrido inverso se identificó lo que se ha denominado la *cuarta zona* electroquímica comprendida entre +0.1 a - 0.5 mV, la *quinta zona* de -0.5 a -1.3 mV y la *última* entre -1.3 a -2.0 V (sexta zona).

El comportamiento general de este barrido inverso cambió para los últimos días de experimentación (Fig. 3.4.2b) ya que se presentó de forma general una misma tendencia lineal en todo el voltamograma. Aún y cuando para el día 16 se pudo observar que en los extremos anódicos y catódicos se presentó una distorsión (ruido) notable, es claro que para los otros días (13, 20) los voltamogramas fueron estables y casi lineales. Es preciso hacer notar que el ruido mostrado en el extremos catódicos de los voltamogramas de los primeros días, se presentó de forma más intensa durante el barrido de catódico – anódico “ida” que en el barrido inverso.

De forma general se puede establecer que durante el barrido catódico-anódico (ida), el comportamiento de las tres diferentes zonas no cambiaron su morfología durante los primeros días de ensayo, sin embargo éstas sí sufrieron cambios para los últimos días de experimentación. La tendencia final fue la de obtener un espectro casi lineal a lo largo de toda la medición, tal y como se presenta en la Fig. 3.4.2b.

Y por otro lado, durante el barrido anódico-catódico se observó que durante los primeros días de ensayo (Fig. 3.4.2a) la llamada *cuarta zona electroquímica* denotó inestabilidad en el comportamiento electroquímico, la cual terminó por presentar una tendencia lineal, sobre todo para los días 19 - 21. En la *quinta zona* se apreció la formación de una protuberancia que aumentó su amplitud con el paso del tiempo, alcanzando un máximo en los días 11 y 12, para el día 13 ésta comenzó a disminuir hasta desaparecer completamente para los últimos días de ensayo. La *sexta zona*, localizada en la región catódica, mostró un comportamiento lineal al día 0, sin embargo a partir del día 1 se comenzó a presentar señales distorsionadas las cuales aumentaron su amplitud (corriente) conforme pasó el tiempo, llegando a un nivel máximo de distorsión para los días 11 y 12. Después de este día las distorsiones disminuyeron hasta el último día de ensayo. Para todos los casos esta zona de distorsión siempre se presentó a partir de -1.25 V en dirección catódica.

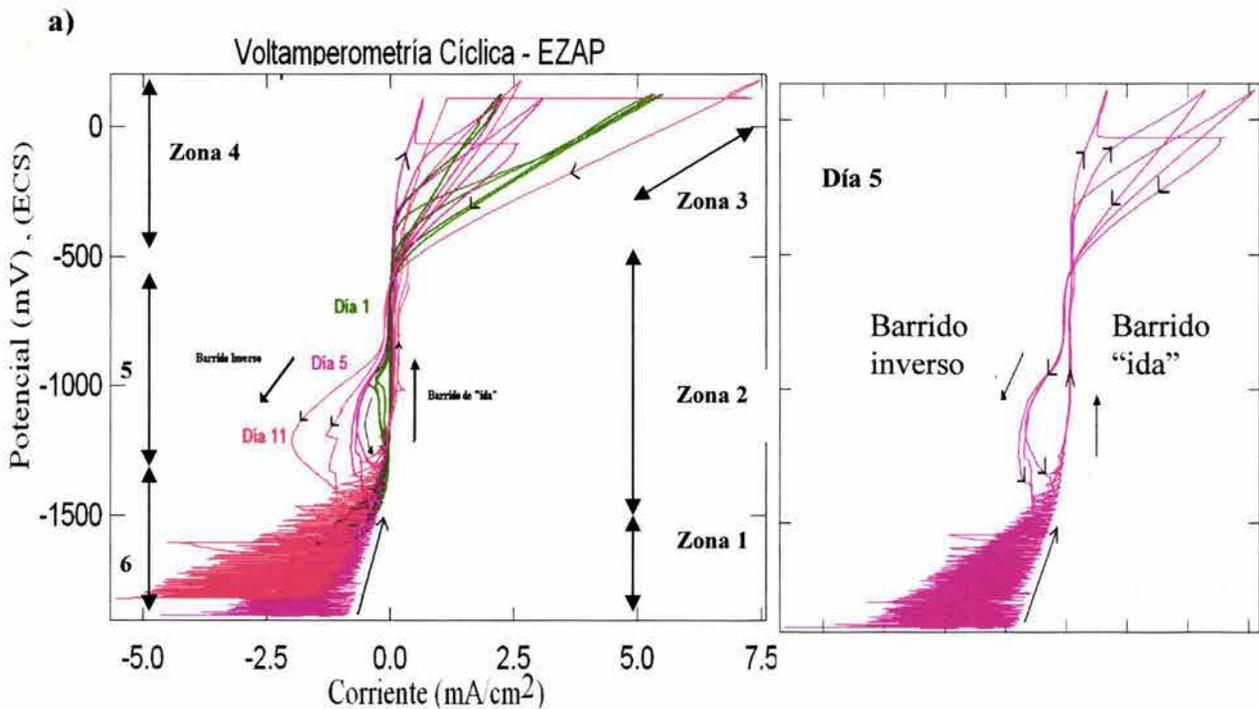


Fig. 3.4.2a. Voltamperometría Cíclica – EZAP: a) días 1,5,11 y b) 13,16,20. Estas curvas se generaron a partir de un barrido potenciodinámico cíclico de -2.0 V a $+1.5$ V (ECS) durante 3 ciclos de barrido a una velocidad de 0.1 mV/s. Se utilizó NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C). Como electrodo de trabajo se utilizaron probetas pintadas con una incisión de 5 mm de longitud en el centro de la misma. Se usó un electrodo de calomel saturado y una barra de grafito como electrodos de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Las muestras estuvieron polarizadas a -1.1 V (ECS) antes y después del ensayo (Véase apartado 2.7.1).

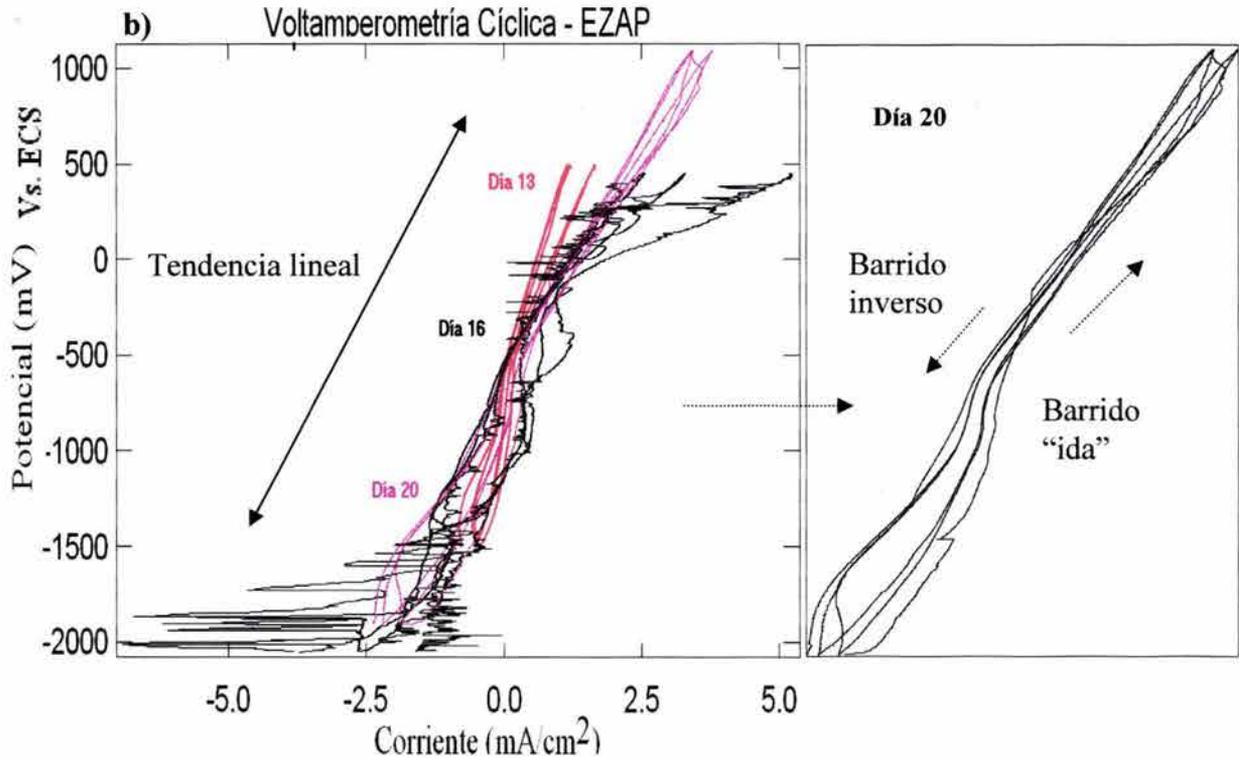


Fig. 3.4.2b (cont). Voltamperometría Cíclica – EZAP: a) días 1,5,11 y b) 13,16,20. Estas curvas se generaron a partir de un barrido potenciodinámico cíclico de -2.0 V a + 1.5 V (ECS) durante 3 ciclos de barrido a una velocidad de 0.1 V/s. Se utilizó NaCl al 5 en peso a temperatura ambiente (21 °C). Como electrodo de trabajo se utilizaron probetas pintadas con una incisión de 5 mm de longitud en el centro de la misma. Se usó un electrodo de calomel saturado y una barra de grafito como electrodos de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Las muestras estuvieron polarizadas a -1.1 V (ECS) antes y después del ensayo (Ver apartado 2.7.1).

La Fig. 3.4.3 presenta los resultados para la pintura **E** para los días 4, 8, 16 y 21. Nuevamente de forma general se pueden identificar distintas zonas de estabilidad en estos voltamogramas.

Haciendo el recorrido de estos voltamogramas en dirección catódica-anódica, se pudo apreciar que a potenciales negativos se presentó un parte lineal prolongada de -2.0 a -1.45 V (*primera zona*), posteriormente un cambio de pendiente denotó la oxidación del sistema de -1.45 a + 0.2 mV (*segunda zona*), después otro cambio de proceso se manifestó entre +0.2 a + 1.0 V (*tercera zona*) la cual si bien presentó variaciones en su trayecto podría decirse que tuvo una tendencia lineal.

Respecto al barrido anódico-catódico se presentó un pico anódico (*cuarta zona*) cuya amplitud varió a lo largo de todo el ensayo desarrollándose entre 0 y -1.2 V. La última zona (5ª) correspondería con la misma primera zona del barrido catódico-anódico, ya que se empalmaron.

La *primera zona* no sufrió grandes variaciones de un día para otro y se puede establecer que la tendencia fue lineal con algunas distorsiones menores. La *segunda zona* desarrolló varios picos anódicos (valles) que se fueron modificando con el paso del tiempo. Durante los primeros 12 días de ensayo estos picos se fueron convirtiendo en uno solo para alcanzar una amplitud máxima de salida de corriente de 0.16 mA/cm^2 para el día 12. A partir del día 13 y hasta el último día de ensayo, se presentó la ocurrencia de dos picos anódicos con mayores salidas de densidades de corriente (día 21). La tercera región, localizada en esta misma parte anódica mantuvo su forma lineal durante los 16 primeros días de ensayo, sin embargo a partir del día 17 se presentaron ligeras distorsiones, sobre todo a potenciales mayores de +0.5 mV. La pendiente de esta región se mantuvo constante a lo largo de toda la experimentación.

El desarrollo del pico (cresta) presentado en la polarización inversa (*cuarta zona*) tuvo un crecimiento muy variado pues ya que aumentaba y disminuía su amplitud de un día para otro, sin embargo se puede establecer como tendencia general que con el paso del tiempo esta amplitud aumentó, obteniendo cada vez mayores salidas de corriente, tal y como se observa en la Fig. 3.4.3.

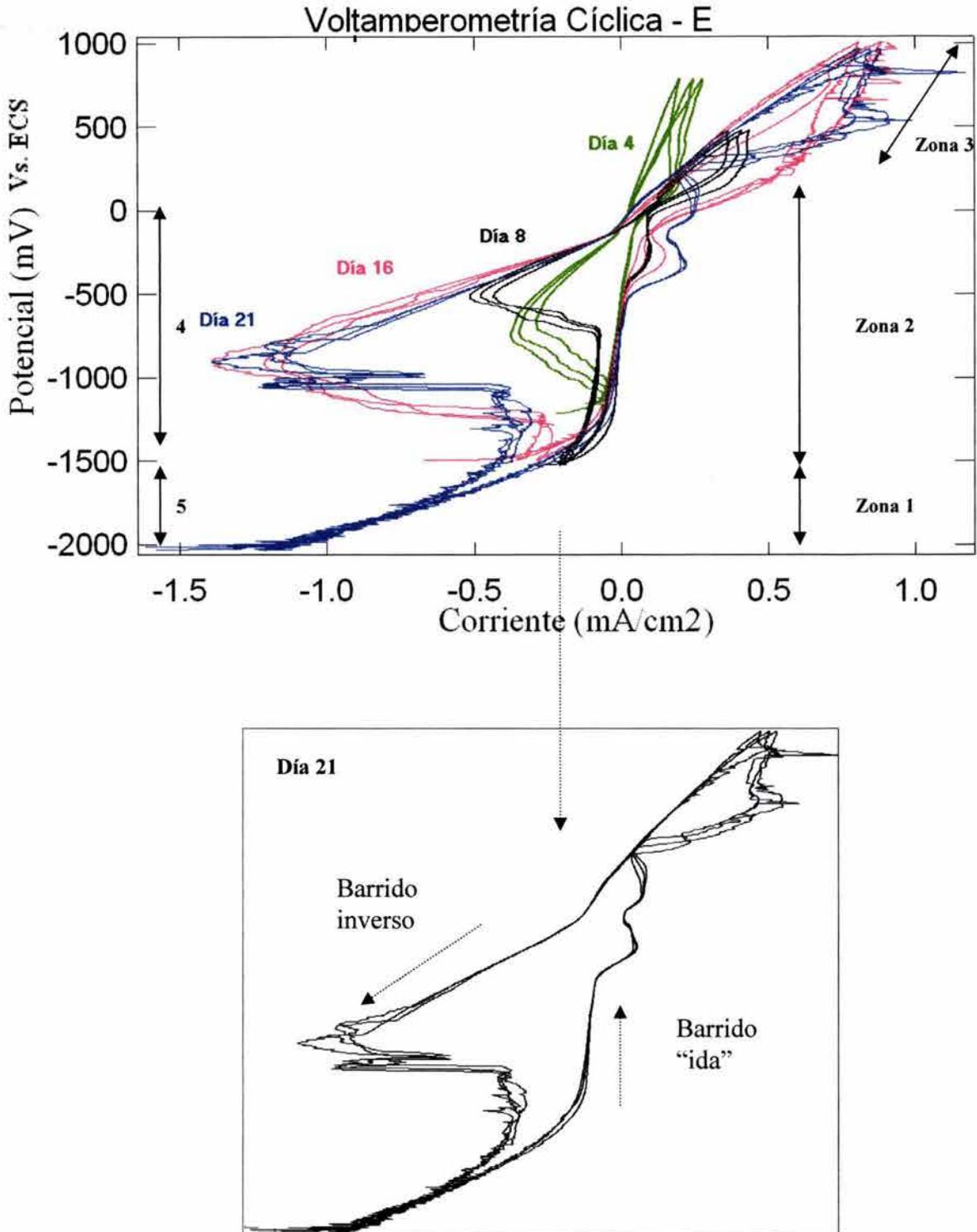


Fig. 3.4.3. Voltamperometría Cíclica – E: días 4, 8, 16,21. Estas curvas se generaron a partir de un barrido potenciodinámico cíclico de -2.0 V a +1.5 V (ECS) durante 3 ciclos de barrido a una velocidad de 0.1 V/s. Se utilizó NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente (21 °C). Como electrodo de trabajo se utilizaron probetas pintadas con una incisión de 5 mm de longitud en el centro de la misma. Se usó un electrodo de calomel saturado y una barra de grafito como electrodos de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Las muestras estuvieron polarizadas a -1.1 V (ECS) antes y después del ensayo (Ver apartado 2.7.1).

3.5 Microscopía Acústica de Barrido - MAB

En la Fig. 3.5.1 se muestran los resultados del área delaminada (**AD**) y de la distancia máxima delaminada (**MDD**), tanto para el sistema epóxico como para el acrílico. La **AD** se puede definir como el área desprendida del recubrimiento debido al proceso de delaminación catódica, mientras que la **MDD**, sería la máxima distancia de propagación del ampollamiento tomando como referencia a la incisión.

Como ya previamente se ha definido, durante esta experimentación se utilizaron 2 tipos de soluciones para cada sistema. A partir de estas gráficas se observa el claro efecto del pigmento inhibidor y del papel desarrollado por la solución de tipo amortiguadora en el comportamiento del crecimiento del ampollamiento y del avance en el frente de delaminación. La polarización catódica aplicada indujo la propagación del ampollamiento en la vecindad de la incisión.

Como una tendencia general los recubrimientos sin ZAP (**E,A**) presentaron una región de intensa delaminación catódica con una propagación de ampollamiento aleatoria durante toda la experimentación, mientras que los resultados con la solución borato tipo amortiguadora, mostraron dos diferentes zonas con distintas velocidades de ampollamiento. En la primera zona, el frente de delaminación avanzó muy lentamente presentado una gran reproducibilidad (baja desviación estándar), mientras que en la segunda zona, la **AD** se incrementó rápidamente con la aparición de ampollas (defectos) sobre toda la muestra (aparición y crecimiento de ampollamiento aleatorio). Finalmente las muestras con ZAP (**EZAP** y **AZAP**) exhibieron una degradación constante y homogénea durante todo el ensayo. En estos recubrimientos no se pudo detectar la presencia de diferentes etapas de deterioro, sino que fue una sola zona durante los 21 días de experimentación.

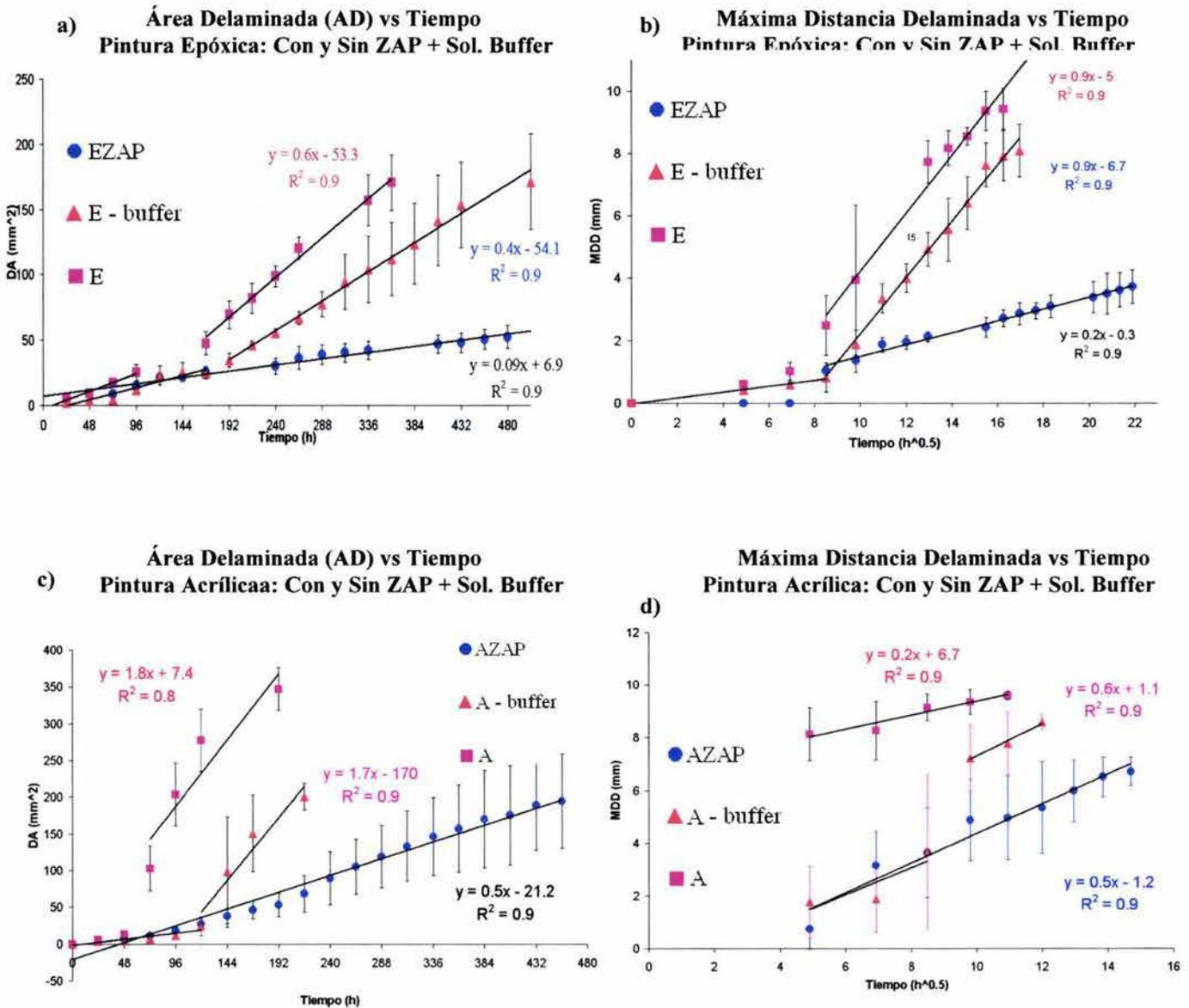


Fig. 3.5.1 Resultados de MAB:

- a) Área delaminada – Epóxico, b) Máxima distancia delaminada – Epóxico,
- c) Área delaminada – Acrílico, d) Máxima distancia delaminada – Acrílico.

Las muestras escindidas tanto epóxicas como acrílicas estuvieron sumergidas en las correspondientes soluciones de trabajo con una polarización de -1.1 V durante 24 horas a temperatura ambiente (21 °C). Al momento del ensayo se retiró dicha polarización y se prosiguió con la evaluación del MAB. Para la adquisición de datos del MAB ver apartado 2.8

La tabla 3.5.1 indica y resume las velocidades de propagación de las distintas zonas de deterioro para cada sistema. Hay que recordar que la nomenclatura utilizada en esta tabla sigue a lo establecido por la tabla 2.9 del desarrollo experimental del MAB.

Tabla 3.5.1 Parámetros de delaminación catódica para sistemas Epóxicos y Acrílicos. Estas evaluaciones se obtuvieron a partir de las Figuras 3.5.1.

Muestra	AD (mm/h)		MDD (mm / h ^{0.5})	
	I	II	I	II
E	0.28	0.63	---	0.93
E – buffer	0.19	0.46	0.09	0.9
EZAP	0.09	---	0.19	---
A	---	1.87	---	0.26
A – buffer	0.17	1.78	0.51	0.61
AZAP	0.47	---	0.56	---

De esta tabla se puede observar que los recubrimientos sin ZAP (E,A) presentaron la más alta velocidad en el AD, que indicaría una mayor rapidez en la degradación del recubrimiento, mientras que el ampollamiento estuvo limitado o desacelerado por la acción de la solución de tipo amortiguadora. En este último, ambas pinturas (E-buffer, A-buffer) presentaron una muy similar AD en la zona I, sugiriendo algún tipo de daño similar que tuvo lugar en la intercara metal – recubrimiento; sin embargo la formación y el crecimiento del ampollamiento se aceleró de forma sustancial en la zona II, siendo más rápido para los recubrimientos acrílicos.

Para los casos de los recubrimientos con ZAP (EZAP, AZAP) se observó una constante y progresiva velocidad de deterioración durante todo el ensayo, indicando que el pigmento inhibidor redujo notablemente la cinética de delaminación catódica.

En las Fig. 3.5.1b y 3.5.1d son presentados los resultados de la evolución de la MDD de los sistemas epóxicos y acrílicos, respectivamente. Los recubrimientos E y A tan solo presentaron la ocurrencia de la zona II, lo que significa que el crecimiento del

ampollamiento fue desarrollado intensamente lejos de la incisión. Este ampollamiento se desarrolló de manera preferencial en sitios localizados (defectos, porosidad, etc.) de la intercara metal-recubrimiento, que por medio de la presión osmótica desarrollada en ésta, se da origen a la deformación del polímero provocando un desprendimiento preferencial (mecanismo de ampollamiento osmótico ⁹²). Se debe hacer notar que en el caso de la pintura acrílica (**A**) la ocurrencia del ampollamiento se dio muy cerca del borde de la muestra, lo que significa que el comportamiento lineal presentado por la Fig. 3.5.1d (0.2 mm/h^{0.5}) estuvo influenciado por el tamaño de la probeta (20 × 20 mm).

Los recubrimientos con las condiciones de la solución tipo amortiguadora (**E-buffer**, **A-buffer**) presentaron también estas dos zonas de propagación. Aún y cuando ambas pinturas exhibieron el mismo tiempo de transición entre la zona I y la zona II (72 h), el comportamiento obtenido por la MDD fue distinto. Para los recubrimientos acrílicos la **MDD** alcanzada en tan solo 96 horas de inmersión fue de **7.22 mm** de longitud, mientras que para las pinturas epóxicas se desarrolló tan solo **1.89 mm** de **MDD**. Finalmente, los recubrimientos **EZAP** y **AZAP** también exhibieron la presencia única de la zona I, con un constante y lento crecimiento de ampollamiento a partir de la incisión. Cabe mencionar que para el **AZAP** la velocidad de propagación de la **MDD** fue dos veces más grande que la presentada por las muestras **EZAP**.

En la Fig. 3.5.2 se muestra un ejemplo del criterio de evaluación llevado a cabo para la evaluación del **AD** y de la **MDD**. Inicialmente (Fig. 3.5.2a) se detectó la degradación del recubrimiento alrededor de la incisión (**AD**). Ésta fue delineada y rellenada con tinta negra para hacer la distinción entre la marca de la incisión con el área degradada. Este procedimiento se llevó a cabo en un acetato transparente que tuvo que hacerse para cada día de evaluación. Las Fig. 3.5.2b y 3.5.2c muestran la evaluación del daño del recubrimiento a mayores tiempos de inmersión. Simultáneamente fue medida la **MDD** a partir de la incisión en ambas direcciones (perpendicular a la incisión) obteniéndose dos valores, **MDD1** + **MDD2**. Finalmente se obtuvo un promedio final de **MDD**. Nuevamente se utilizó el software de análisis de imagen para evaluar cuantitativamente el área dañada en cada caso.

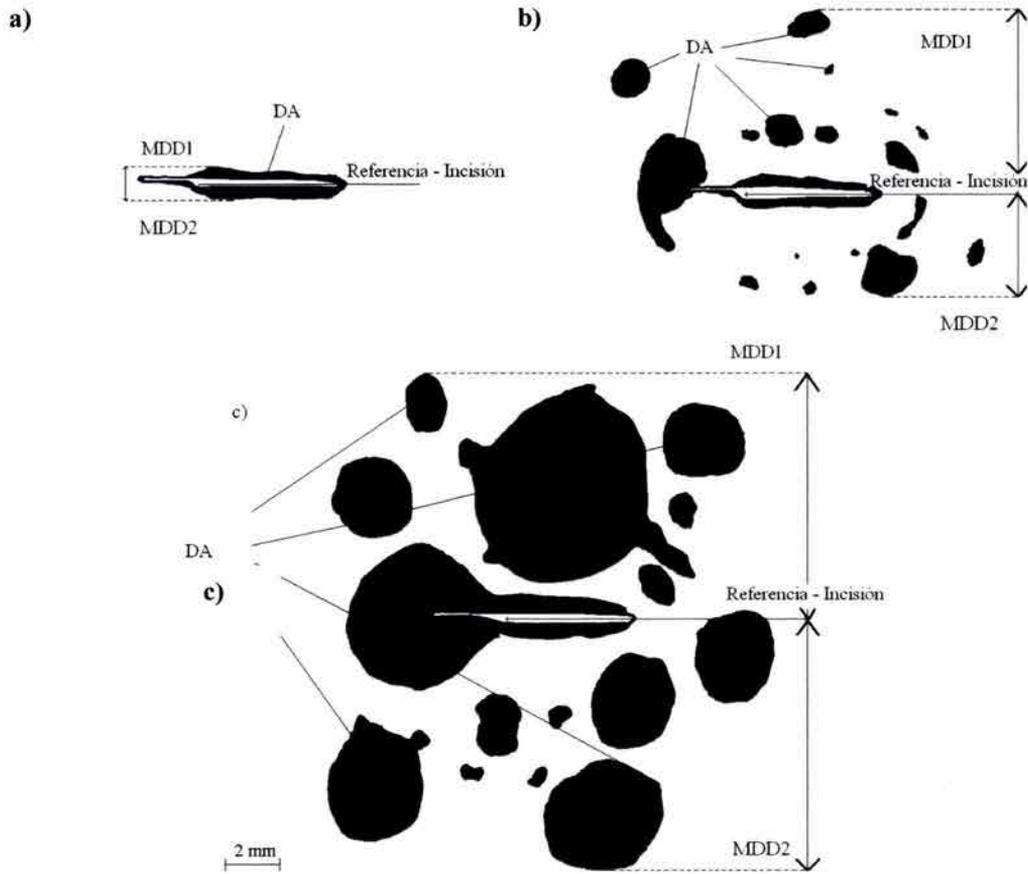


Fig. 3.5.2 Evaluación del AD y de la MDD: a) día 1 de inmersión, b) día 8 de inmersión y c) día 21 de inmersión

3.6 Análisis de Superficie

3.6.1 Espectroscopía de Electrón Auger - EEA

Como se mencionó en el procedimiento experimental, diferentes muestras epóxicas (EZAP) con incisión de 5 mm en NaCl al 5 % en peso., fueron sometidas a una polarización catódica de -1.1 V (ECS) durante 240 h de inmersión continua. Esto se llevó a cabo con el propósito de elucidar las reacciones interfaciales que ocurrieron durante el proceso de delaminación. Después de lavar y secar las muestras con flujo de Argón se removió el recubrimiento cuidadosamente con un escalpelo para no modificar la superficie del sustrato.

En la Fig. 3.6.1 se presenta una imagen obtenida por el MEB del sustrato después de la remoción de la pintura. Se puede identificar la incisión en medio de la muestra, la cual está rodeada por un área elíptica donde se presentó el ampollamiento y el frente de delaminación. En la parte más alejada (más oscura), el recubrimiento no presentó deterioro visible de acuerdo a lo obtenido por las imágenes del MAB. El tiempo de inmersión (240 h) se escogió con base a los resultados obtenidos en la evaluación de la MDD del MAB (Fig. 3.5.1b), donde se podría asegurar que a este tiempo de inmersión la distancia máxima delaminada estaría entre 2 y 2.5 mm de distancia respecto a la incisión, asegurándose que el resto de la muestra estuviera sin daño alguno (zona no delaminada). Fue en estas dos zonas en donde se hicieron los análisis de superficie.

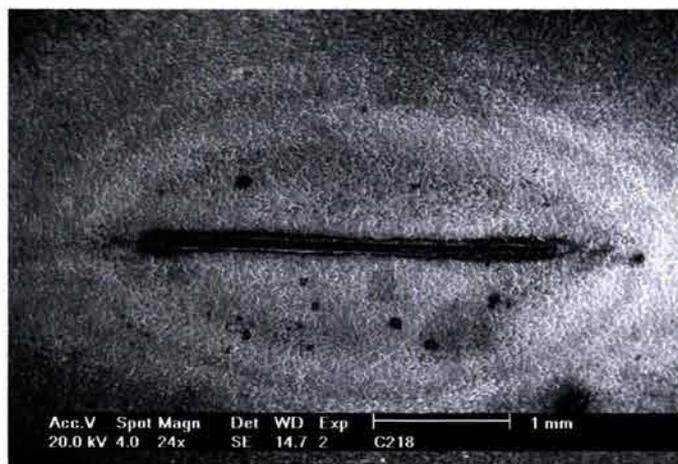


Fig. 3.6.1 Imagen del sustrato metálico obtenida por MEB después de 216 h de inmersión bajo condiciones de polarización catódica. Esta micrografía fue tomada con el microscopio de la EPFL.

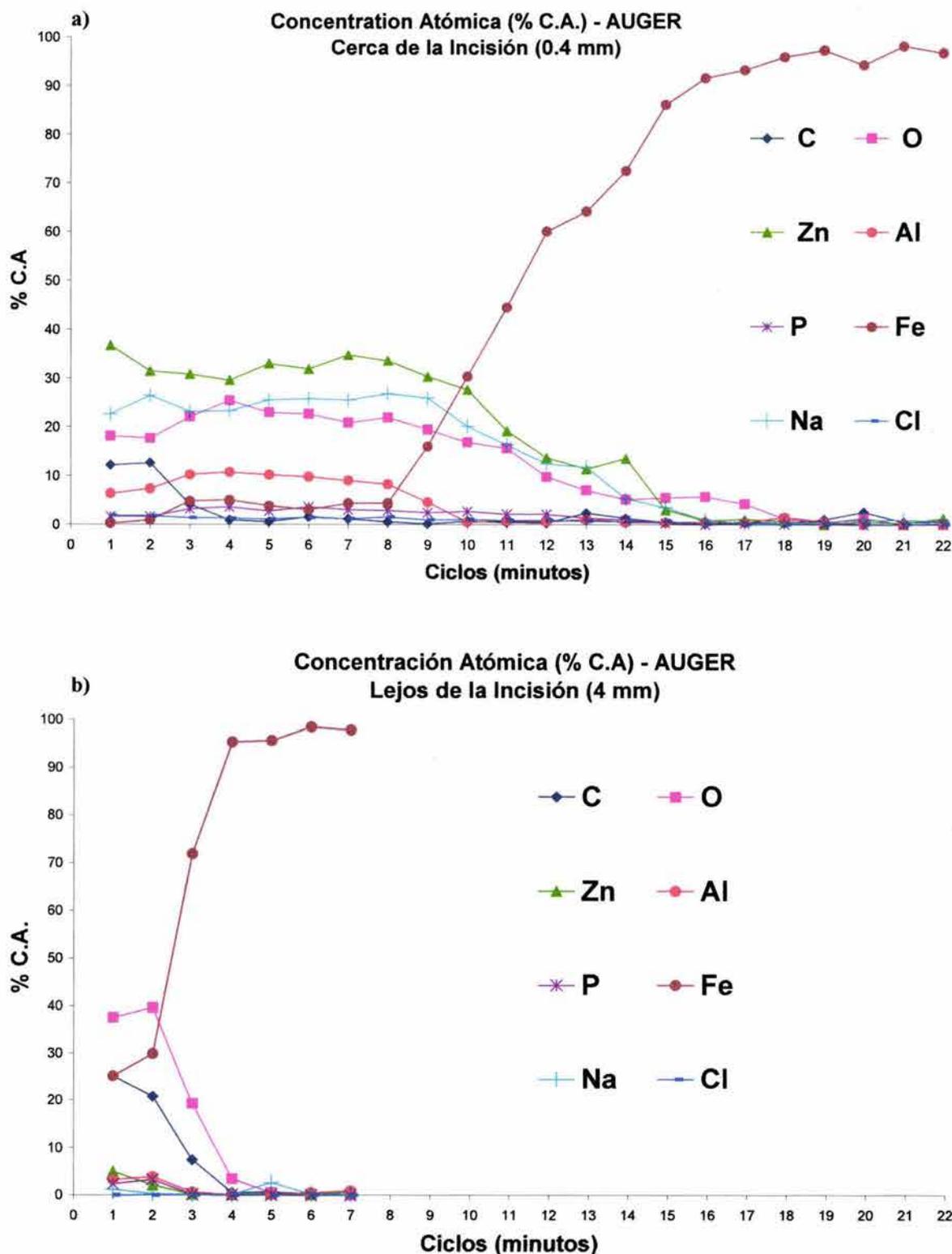


Fig. 3.6.2 Perfil de Concentración en % C.A para EZAP – Auger. a) 0.4 mm, b) 4.0 mm. Se utilizó una energía de haz primaria de 3 keV con una corriente de 20 nA. La presión parcial de argón dentro de la cámara de ionización fue de 10 mPa y la presión de la cámara de vacío fue de 2×10^{-9} Torr. La velocidad de decaído del haz iónico fue de 4 nm/min referenciado al estándar Ta₂O₅/Ta. El tamaño del área analizada fue de 80 × 80 μm.

En la Fig. 3.6.2 se muestran los resultados del porcentaje de la concentración atómica (% C.A) en función del número de ciclos de medición, **minutos** en Auger. Las Fig. 3.6.2a y 3.6.2b muestran los análisis llevados a cabo a 0.4 mm y a 4 mm de distancia a partir de la incisión, respectivamente.

En la Fig. 3.6.2a se muestra el perfil de composición en función de la profundidad analizada. Los dos primeros ciclos correspondieron al análisis estándar hecho por el microscopio con profundidad nominal entre 5 y 10 Å en una área de análisis de 80 × 80 μm. A partir del ciclo 3 se empezó con el decapado superficial a una velocidad de penetración de 4 nm/min; se hicieron en total 20 ciclos de decapado.

Por otro lado, la Fig. 3.6.2b, muestra que las 2 primeras mediciones correspondieron también al análisis estándar hecho por Auger sin decapado; las 4 mediciones siguientes correspondieron a los decapados superficiales. En estos últimos se hicieron pocos ciclos de decapado porque se observó que la concentración atómica cayó inmediatamente después del segundo ciclo, leyendo básicamente la concentración elemental del sustrato.

En el análisis de la distancia cercana se obtuvo que la composición de mayor a menor concentración (%C.A.) estuvo dada por los picos espectrales del **Zn1, Na1, O1, Al1, Fe3, P1, Cl1** y **Cl1**. Los primeros cuatro elementos conforman básicamente la composición predominante de los productos de corrosión. Durante 7 ciclos de decapado la composición de éstos se mantuvo relativamente constante por lo que se puede referir a una película de espesor nominal de 28 nm, sin embargo no se alcanzó a analizar completamente el sustrato metálico sino hasta después de 15 ciclos de decapado, lo que indicaría que se desarrolló una capa superficial entre **56 y 64 nm** de espesor.

Por otro lado, para la distancia lejana (4 mm) se obtuvo un perfil de composición constituido básicamente por **O, Fe** y **C**. Los demás elementos *Zn, Al, P, Na* y *Cl* se presentaron en cantidades menores al 5 % en peso. Al momento de hacer el primer decapado la composición bajó drásticamente para todos los elementos, saliendo en mayores proporciones el **Fe**, como era de esperarse. Estos resultados indicaron que en esta zona no se desarrolló una película superficial prominente como en el caso anterior. Con base al perfil de profundidad se puede decir que la película indentificada, tuvo un espesor nominal

menor a **10 nm**. Al no haberse presentado el proceso de delaminación catódica, la formación de esta delgada película, provendría del proceso de oxidación del metal base con la pintura al momento de curado de ésta. Inicialmente, con estos resultados parecería coincidir con lo planteado en las hipótesis de trabajo.

Como se ha introducido con anterioridad en las bases teóricas de Auger en la sección 1.7.5.6, existen diferentes modos de presentar el análisis Auger, entre ellos el de la composición atómica en función de los ciclos de decapado; sin embargo, otra forma de presentación es la de graficar la amplitud de los picos Auger (unidades arbitrarias) contra el tiempo de decapado iónico. De esta forma se pueden identificar las intensidades de las señales de cada elemento presentes en la zona de análisis. En la Fig. 3.6.3 se presenta el análisis de Auger en función de la intensidad.

Para el primer caso (Fig. 3.6.3a) que corresponde al análisis del área delaminada, se observó que el espectro de intensidades estuvo conformado en primera instancia por **O**, **Na**, **Zn**, **Al**, **P**, **C**, **Cl** y **Fe**, siendo los primeros cinco elementos los de mayor intensidad. En la llamada *zona I* se apreció que estos elementos mantuvieron las amplitudes Auger relativamente constantes durante los 6 primeros ciclos de decapado. El oxígeno es decapado más rápido que el metal, por ello el cambio drástico en su intensidad a partir del segundo ciclo decapante. La variación de las intensidades Auger en la zona I representó una reducción química dentro de la capa analizada ¹²¹. La *zona II* representó la intercara productos de corrosión – metal donde se observó la zona de transición antes de penetrar al metal. Aquí la señal del oxígeno empezó a desaparecer junto con la disminución del resto de los elementos. Finalmente la *zona III* representó la superficie metálica donde se encontró básicamente la señal del **Fe3**.

Los resultados anteriores sugieren la presencia de una película con composición constante.

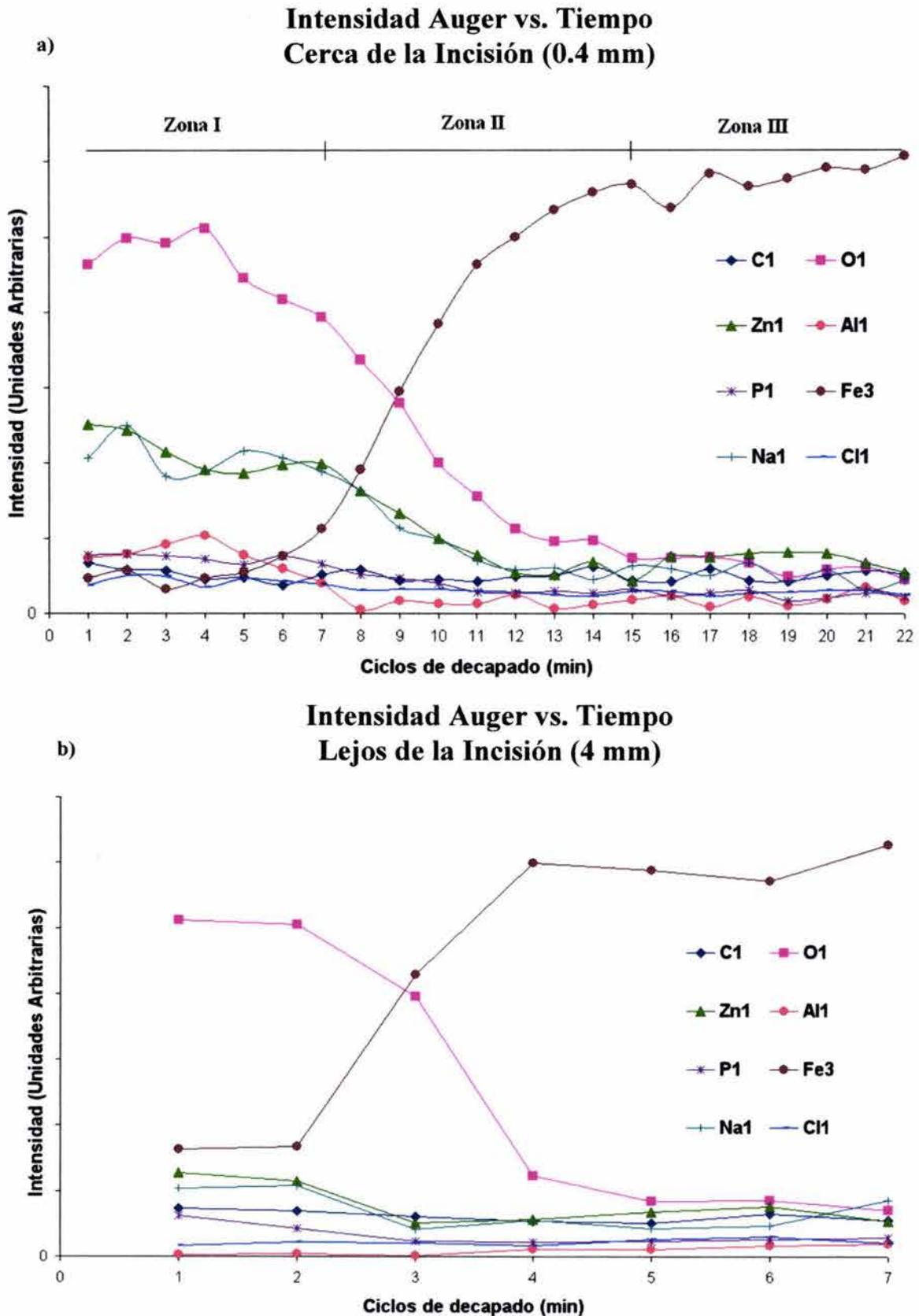


Fig. 3.6.3. Perfil de Intensidades para EZAP– Auger. a) 0.4 mm, b) 4.0 mm. Estos resultados fueron obtenidos simultáneamente con los de la concentración atómica de la Fig. 3.6.2.

Por otro lado la Fig. 3.6.3b muestra una situación diferente a la del caso anterior. Las amplitudes Auger provinieron de las intensidades del **O, Fe, Zn, Na, C, P, Cl** y **Al**. Al igual que en la Fig. 3.6.2b, a partir del primer decapado, las intensidades de los elementos decrecieron considerablemente, indicando la presencia del metal base.

3.6.2 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos - X: EFRX

En la Fig. 3.6.4 se presentan los perfiles de concentración para ambas distancias obtenidos por EFRX. Tanto en la primera distancia como en la segunda, se hizo un primer punto de medición de 100 μm de diámetro con una profundidad de análisis entre 50 y 100 \AA . Posteriormente, se repitió el mismo análisis pero aumentando el área de análisis a 400 μm^2 , para poder observar si había diferencia en la composición al variar el área analizada. Finalmente se hizo tan solo un decapado para observar la variación de la composición a una profundidad entre 2 – 3 nm. Cabe remarcar que se utilizó en todo momento la misma muestra para todos los análisis de superficie.

En la Fig. 3.6.4a el análisis estuvo encabezado por **O, C, Na, Zn, P, Al, Cl** y **Fe**, siendo los primeros 5 elementos los de mayor predominancia. En las primeras dos mediciones se registró un pequeño cambio en la composición atómica al aumentar el área de análisis, sin embargo ésta disminuyó inmediatamente al momento de hacer el decapado. Por otro lado la Fig. 3.6.4b muestra que la composición estuvo constituida de mayor a menor por el **O, Fe, C, Zn, P, Cl, Al** y **Na**.

Nuevamente, estos análisis sugieren la presencia de una película de espesor considerable en la zona de delaminación y una película más delgada en la zona fuera de delaminación.

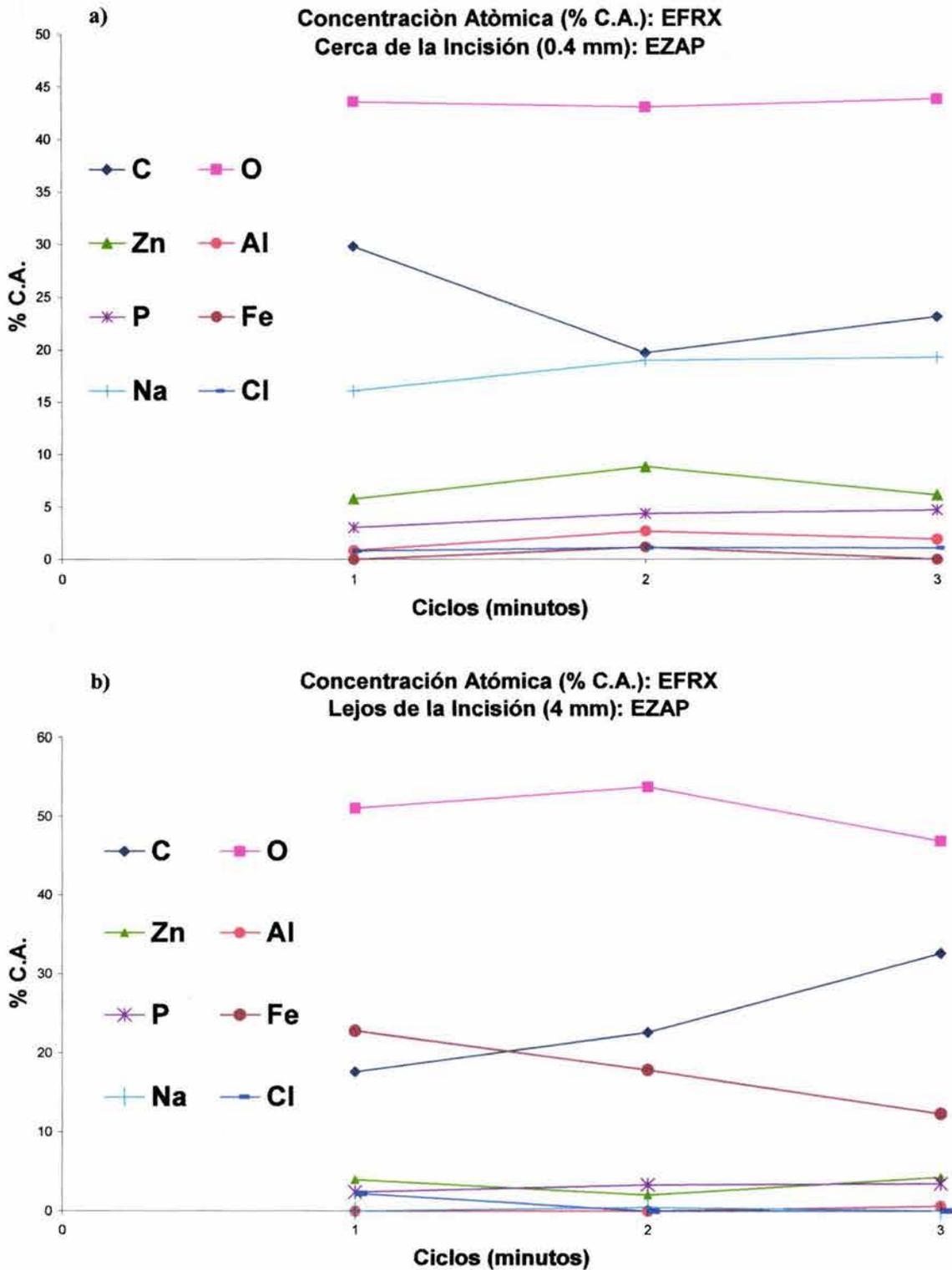


Fig. 3.6.4. Perfil de Composición - EFRX, a) 0.4 mm, b) 4.0 mm. Estos resultados fueron obtenidos con una fuente de R-X monocromada Al K α a 15 kV con una fuente de energía de 150 Watts. Para espectros de alta resolución se utilizó una energía de paso de 20 eV a una frecuencia de 0.1 eV/intervalo con ángulos de incidencia a 90 °. Para comparar las energías de los picos obtenidos, las energías de enlace fueron corregidas por carga con el pico de contaminación C 1s a 284.8 eV. Los espectros fueron ajustados con el procedimiento Gausiano-Lorenziano. Se decapó entre 2-3 nm/min en un área de 400 × 400 μ m.

De igual manera que para el análisis Auger, también se presentan las intensidades de la amplitud de la señal de EFRX, sin embargo en otra modalidad. Se combinaron las intensidades de los elementos presentes en el pigmento ZAP junto con las intensidades de los elementos identificados en las distancias cercana y lejana. Se presentan los espectros del Zn, Al, P, O, C y Na.

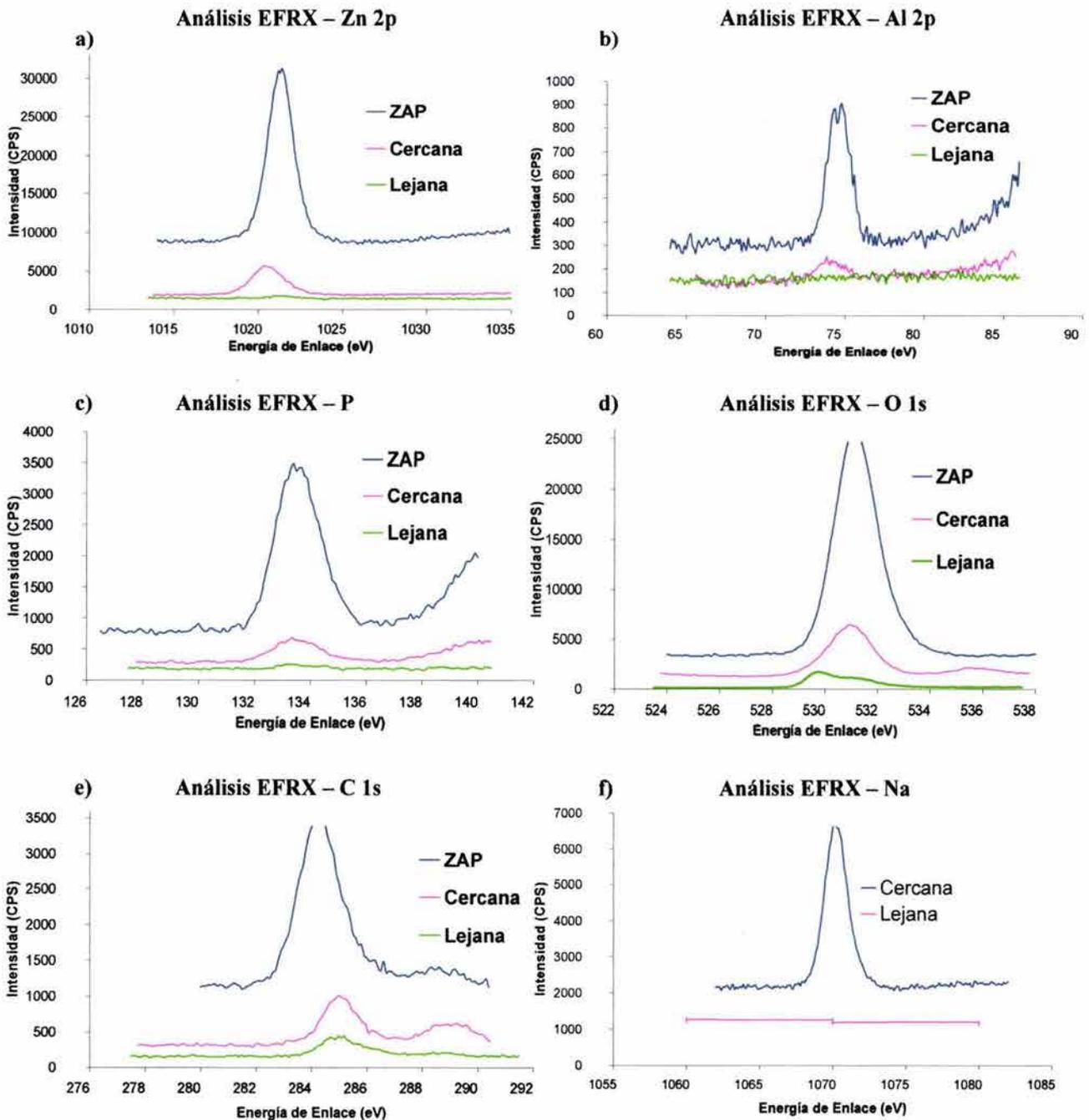


Fig. 3.6.5 Perfil de Intensidades en el ZAP, y distancias cercana y lejana – EFRX, a) Zn, b) Al, c) P, d) O, e) C, y f) Na. Estos resultados fueron obtenidos simultáneamente con los de la concentración atómica de la Fig. 3.6.4.

Como se puede observar en las figuras anteriores, los perfiles de intensidad mostraron la energía de enlace característica del **Zn**, **O**, **C**, **P** y **Al** dentro del pigmento ZAP. El porcentaje de la concentración atómica relacionada a la energía de enlace del pigmento se presenta en la tabla 3.6.1.

El haber encimado las energías de enlace del ZAP con las energías de los elementos presentes en ambas distancias, permite poner como referencia al ZAP y observar la magnitud del *Zn*, *Al*, *P*, *O*, *C* y *Na* presentes en la superficie del sustrato.

Tabla 3.6.1 Reporte del análisis del pigmento ZAP por EFRX

Pico	Posición, BE (eV)	% A.C.
Zn 2p	1021.4	9.68
O 1s	531.1	56.19
C 1s	284.2	17.73
P	133.4	10.62
Al 2p	74.8	5.79

Se pudo observar que para todos los casos la mayor intensidad de los diferentes elementos, estuvo encabezada por el pigmento ZAP, seguida por la distancia cercana y finalmente por la distancia lejana. En ésta última las intensidades de los elementos identificados estuvieron muy por debajo de lo obtenido por la primera. De acuerdo a la intensidad presentada se puede establecer que para la primera distancia, el análisis se constituyó por **O**, **Na**, **Zn**, **Al** y **P**, mientras que para el segundo ésta se conformó por **Zn**, **O**, **Na**, **P**, y **Al**. Se excluyen al Fe y al C por ser elementos de la composición base del sustrato metálico.

3.6.3 Microscopia Electrónica de Barrido - MEB

Al igual que en Auger y EFRX, con MEB también se hizo el análisis de ambas distancias, además de hacer un mapeo químico para cada una de ellas. El uso del EDRX en el MEB permitió obtener, a grosso modo, un análisis tanto de las fases presentes como de los posibles compuestos presentes en la superficie. En la Fig. 3.6.6a se muestra un análisis típico dentro de los productos de corrosión identificados a 0.4mm, mientras que la

Fig. 3.6.6b muestra el análisis llevado a cabo a 4 mm de distancia. La micrografía que se anexa al lado cada espectro corresponde al área analizada.

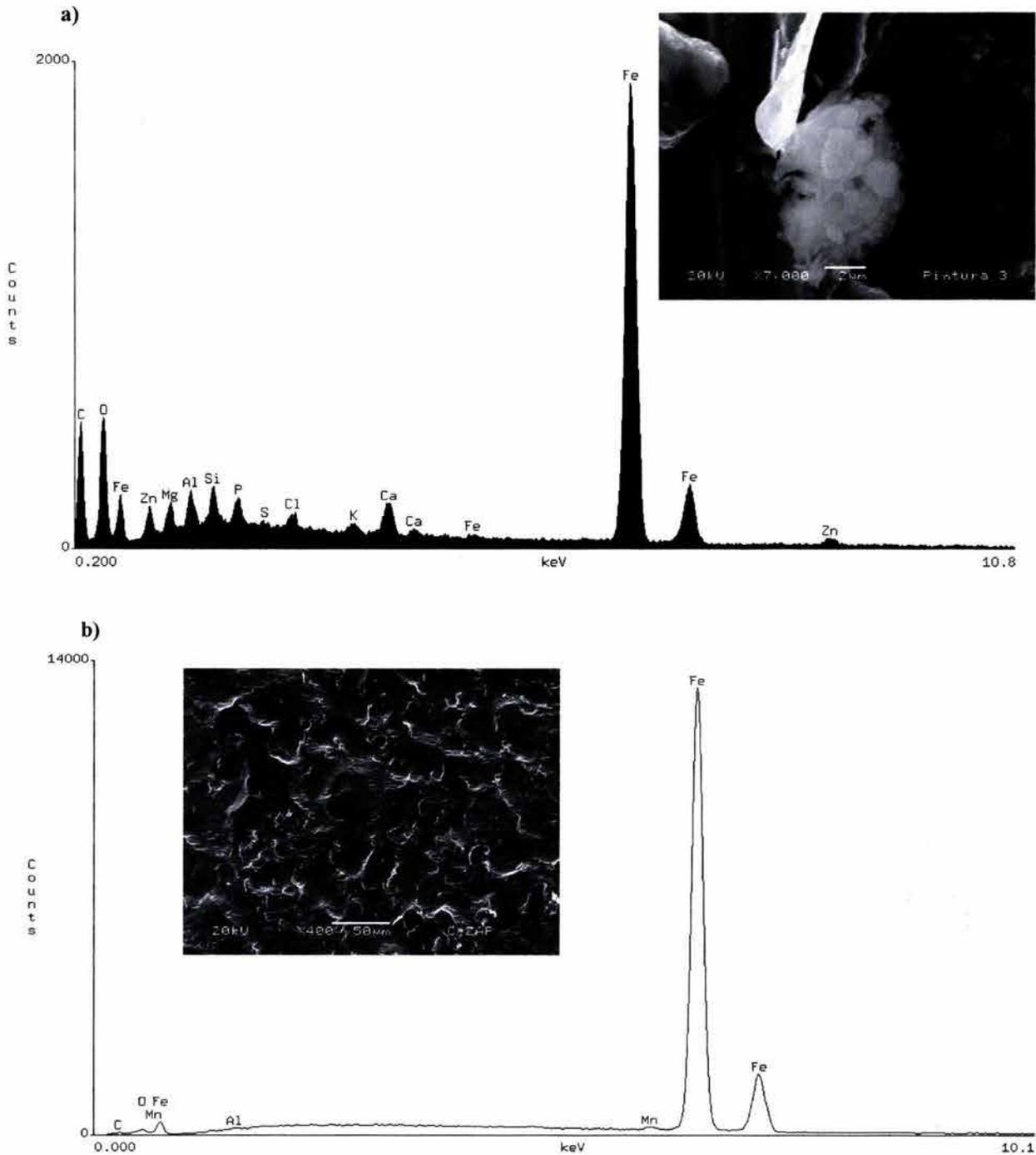


Fig. 3.6.6 Espectro de MEB – a) cercana, b) lejana. Esta micrografía fue tomada con el microscopio de la UNAM en el instituto de Física. Se empleó un voltaje de aceleración de 20 kV con ángulos de incidencia a 45 °. La superficie analizada dependió de la magnificación seleccionada con un límite de detección de 1 μm. La distancia de trabajo entre la salida del haz detector con la muestra fue de 18 mm.

De acuerdo a los espectros mostrados en las figuras anteriores, el análisis elemental identificado para la distancia cercana estuvo constituido por el **C** (45.07 %), **O** (27.87 %), **Fe** (21.52 %), **Mg** (1.16 %), **Al** (0.92), **Si** (0.79), **Ca** (0.77 %), **Zn** (0.74 %), **P** (0.53 %), **Cl** (0.34 %), **K** (0.19 %) y **S** (0.08 %), mientras que para la segunda distancia la composición sería de **Fe** (93.35 %), **C** (3.99 %), **O** (1.91 %), **Mn** (0.5 %) y **Al** (0.25 %). Como se podrá comparar, está composición varió mucho con lo obtenido por Auger y EFRX, inclusive elementos como *Mg*, *Si*, *Ca*, *K*, *S* y *Mn* aparecieron por primera vez en estos análisis, por lo que se deberá tener cuidado de tomar en cuenta estos resultados. Es preciso remarcar que no todos los elementos identificados por Auger, EFRX o por el MEB serían precisamente los elementos que formarían parte de los productos de corrosión identificados. Estos análisis con composiciones elementales más no composición de la fases presentes.

Sin embargo los mapeos químicos para cada distancia son de mayor interés, ya que mostraron la distribución del **Zn**, **Al**, **P**, **O**, **Na** y **Fe** en las distintas zonas evaluadas. La Fig. 3.6.7 muestra las imágenes correspondientes al área seleccionada de dicho mapeo, i.e., es la referencia de los mapeos de las Fig. 3.6.8 y 3.6.9.

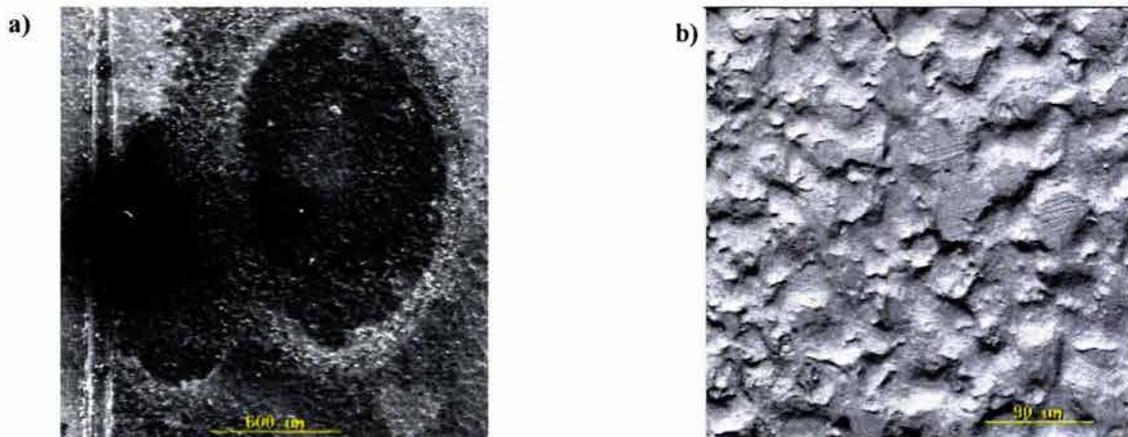


Fig. 3.6.7. Áreas seleccionadas para el mapeo químico – a) cercana, b) lejana

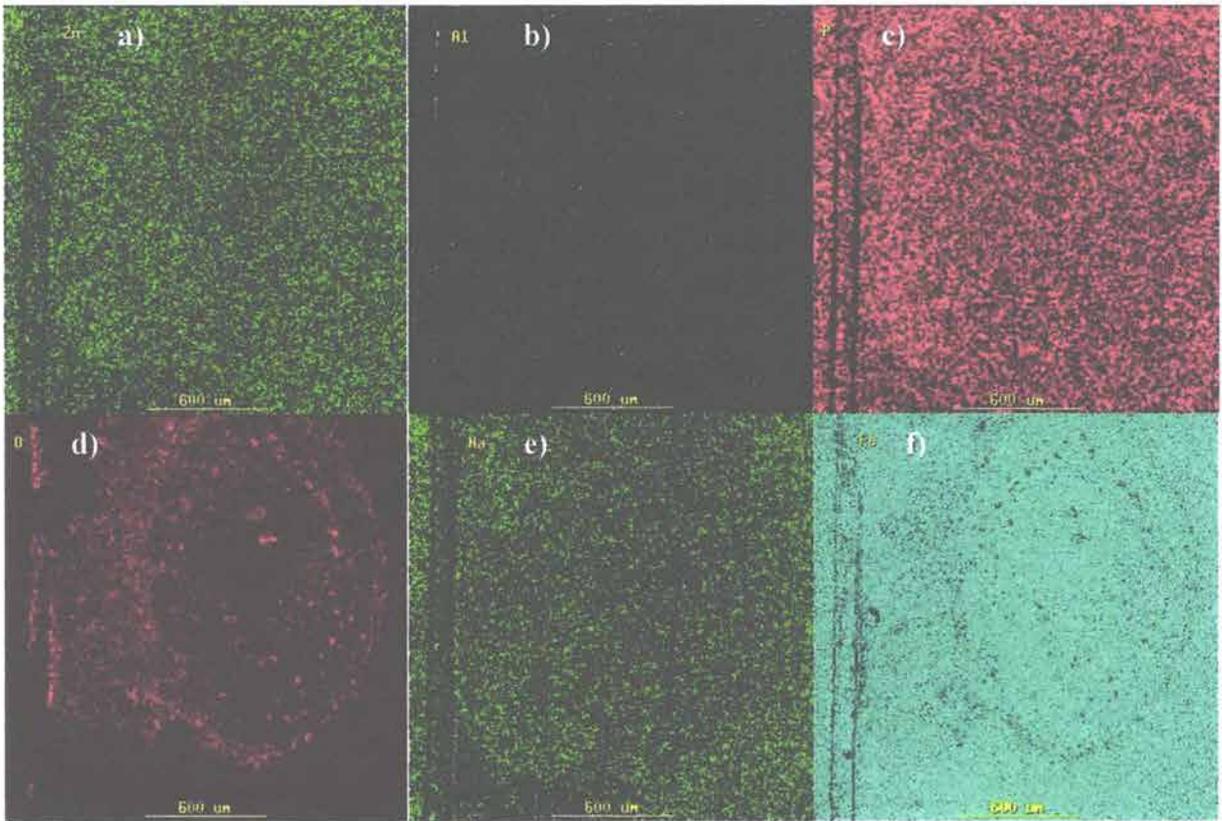


Fig. 3.6.8 Mapeo químico a 0.4 mm – a) Zn, b) Al, c) P, d) O, e) Na, f) Fe

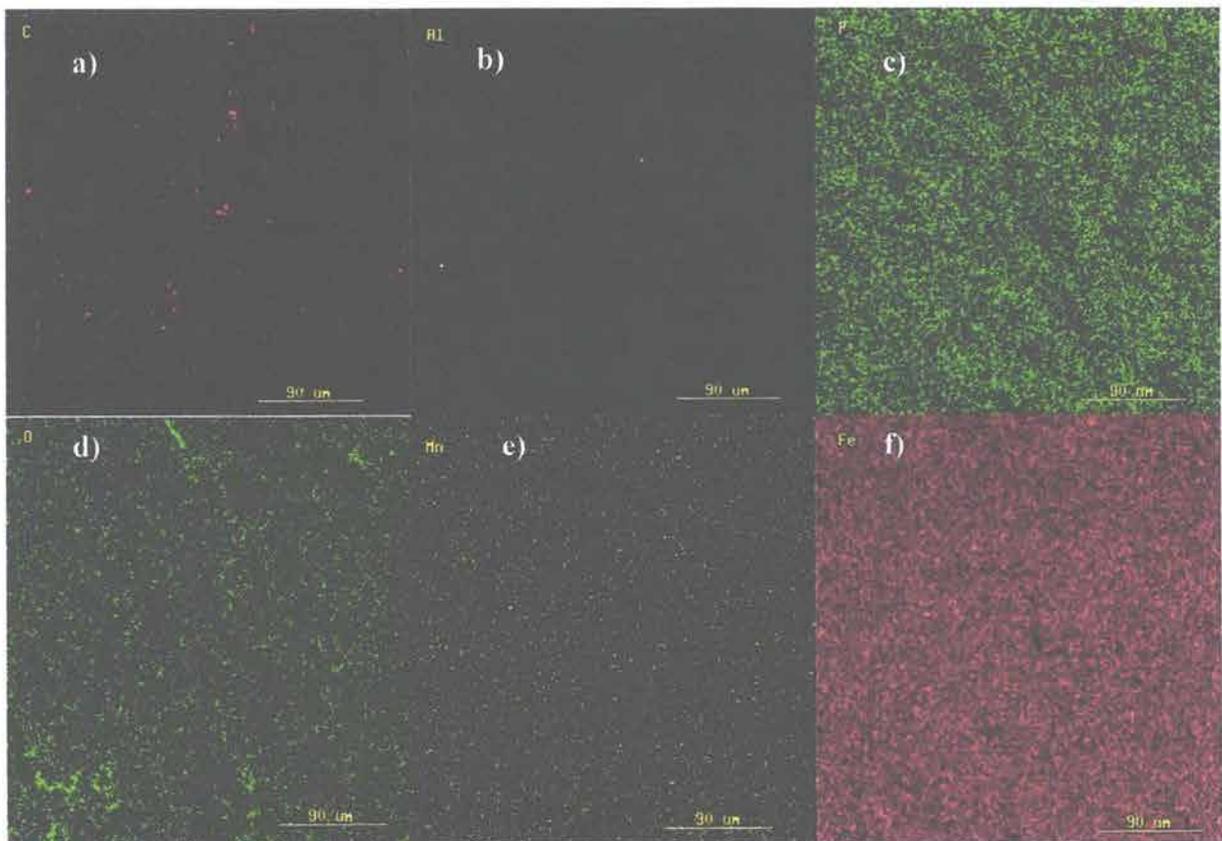


Fig. 3.6.9 Mapeo químico a 4 mm – a) C, b) Al, c) P, d) O, e) Mn, f) Fe

3.7 Tabla de Resumen de los Resultados

A continuación se resumen los resultados obtenidos y presentados en este capítulo 3. De esta forma se tendrá una visión clara y completa de lo obtenido en el trabajo. La tabla 3.7.1 muestra esta síntesis de resultados.

Técnicas	Parámetros	E	EZAP	A	AZAP	
EIE	Rc (ohm)	$10^3 - 10^4$	10^6	$10^3 - 10^4$	10^6	
	Cc (Farad)	$10^{-9} - 10^{-10}$	$10^{-9} - 10^{-10}$	10^{-8}	10^{-8}	
	Cdl (Farad)	10^{-5}	----	10^{-5}	----	
	R_T (ohm)	$10^4 - 10^5$	----	$10^4 - 10^5$	----	
RE	Rn (ohm)	$10^3 - 10^4$	$10^4 - 10^6$	----	$10^3 - 10^4$	
	I.L.	0.01 - 0.1 (Mixto)	0.01 - 1 (Mixto-Picado)	----	0.01 - 1 (Mixto-Picado)	
Adhesión	Fuerza ⁽¹⁾	t = 24	14.155 ⁽¹⁾	39.57	12.66	39.67 ⁽¹⁾
		t = 240	1.203	4.17	0.72	4.11
	% de área ⁽²⁾	t = 24	0	12.14	32.8	0
		t = 240	100	45.63	100	50.232
MAB	Ver tabla 3.5.1					
Análisis de Superficie	Película formada	0.4mm	----	56 - 64 nm ⁽³⁾	----	
		4 mm		< 10 nm ⁽⁴⁾		

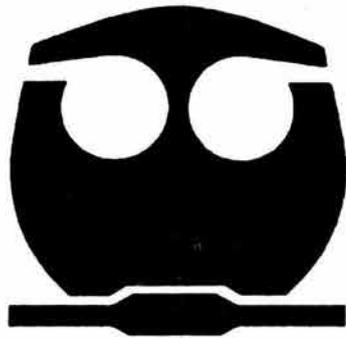
(1) La fuerza está dada en MPa/cm² y si están tomando los valores del área corregida de los datos presentados por la Fig. 3.3.3a

(2) % de área desprendida

(3) Esta película estaría formada básicamente por Zn, P, O y Na.

(4) Esta película estaría formada básicamente por O, Fe, Zn y Na

Capítulo 4



Análisis
de Resultados

Capítulo 4. Análisis de Resultados

4.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica - EIE

Basándose en los resultados obtenidos y tal como se ha descrito en la sección 3.1, el efecto del ZAP tuvo una mayor influencia en las propiedades protectoras del recubrimiento epóxico más que en el acrílico (R_C). Los valores finales de R_C del sistema epóxico estuvieron alrededor de 7×10^6 ohm, los cuales concuerdan con lo reportado en otra investigación similar a ésta ¹³³ y con otros resultados de otras investigaciones de sistemas epóxicos ¹⁴⁹. Con estos valores de R_C , el recubrimiento puede considerarse que ha mostrado una protección limitada por efecto barrera ¹⁴⁹. Esta aseveración se confirma con el espectro obtenido de impedancia de la Fig. 3.1.1, donde un solo semicírculo de Nyquist acompañado de componentes resistivos-capacitivos en el diagrama de Bode representa un sistema protector. La presencia de una constante de tiempo identificada en el diagrama del ángulo de fase indicó tan solo la respuesta del recubrimiento. Este comportamiento se presentó tanto para los sistemas epóxicos como para los acrílicos; sin embargo, para este último se obtuvieron valores finales promedio de R_C de 2×10^6 ohm, valores ligeramente inferiores a los obtenidos por **EZAP**. Al final del ensayo las muestras del sistema **EZAP** no presentaron una corrosión visual o siquiera agrietamientos sobre la superficie del polímero. Al-Janabi et al., ¹⁴⁷ al haber estudiado más 300 recubrimientos orgánicos sobre distintos materiales y distintos electrolitos, concluyó que cuando la resistencia del recubrimiento excedía 10^8 ohm/cm², se le atribuía al recubrimiento una buena protección (no hay corrosión). Sin embargo, cuando la R_C era menor a 10^6 ohm/cm², se atribuyó al recubrimiento una protección pobre (corrosión visible). Con lo anterior, se puede establecer que los valores obtenidos por las pinturas **EZAP** y **AZAP** estarían en el límite de protección contra la corrosión por efecto barrera.

Por otro lado, el comportamiento presentado por los recubrimientos sin ZAP (**E,A**) fue muy distinto. A partir de los diagramas de Nyquist resultó evidente el pobre desempeño de ambos recubrimientos. Se obtuvieron valores promedio de R_C entre 10^4 y 10^3 ohm para los recubrimientos epóxicos y acrílicos, respectivamente. Con ello se sugiere que se presentó

una disminución en la protección del sustrato metálico, permitiendo que los procesos de corrosión en la intercara metal-recubrimiento ¹⁴⁹ tuvieran lugar con mayor rapidez. Estos procesos posiblemente se aceleraron debido a la rápida penetración del agua en los recubrimientos, donde visualmente se observó la formación del ampollamiento al término del ensayo.

De los mismos diagramas de Nyquist de los sistemas **E** y **A**, se observó que a bajas frecuencias pareció presentarse el indicio de una tercera constante de tiempo, sin embargo la forma de presentar los datos de EIE en la modalidad de Z' vs Z'' no resultó tan clara la visualización de este tercer proceso. Con lo anterior, se recurrió al concepto de admitancia para ver si con esta modalidad se podría observar alguna diferencia al final del espectro. También se graficaron los resultados del sistema AZAP para observar cualquier información adicional.

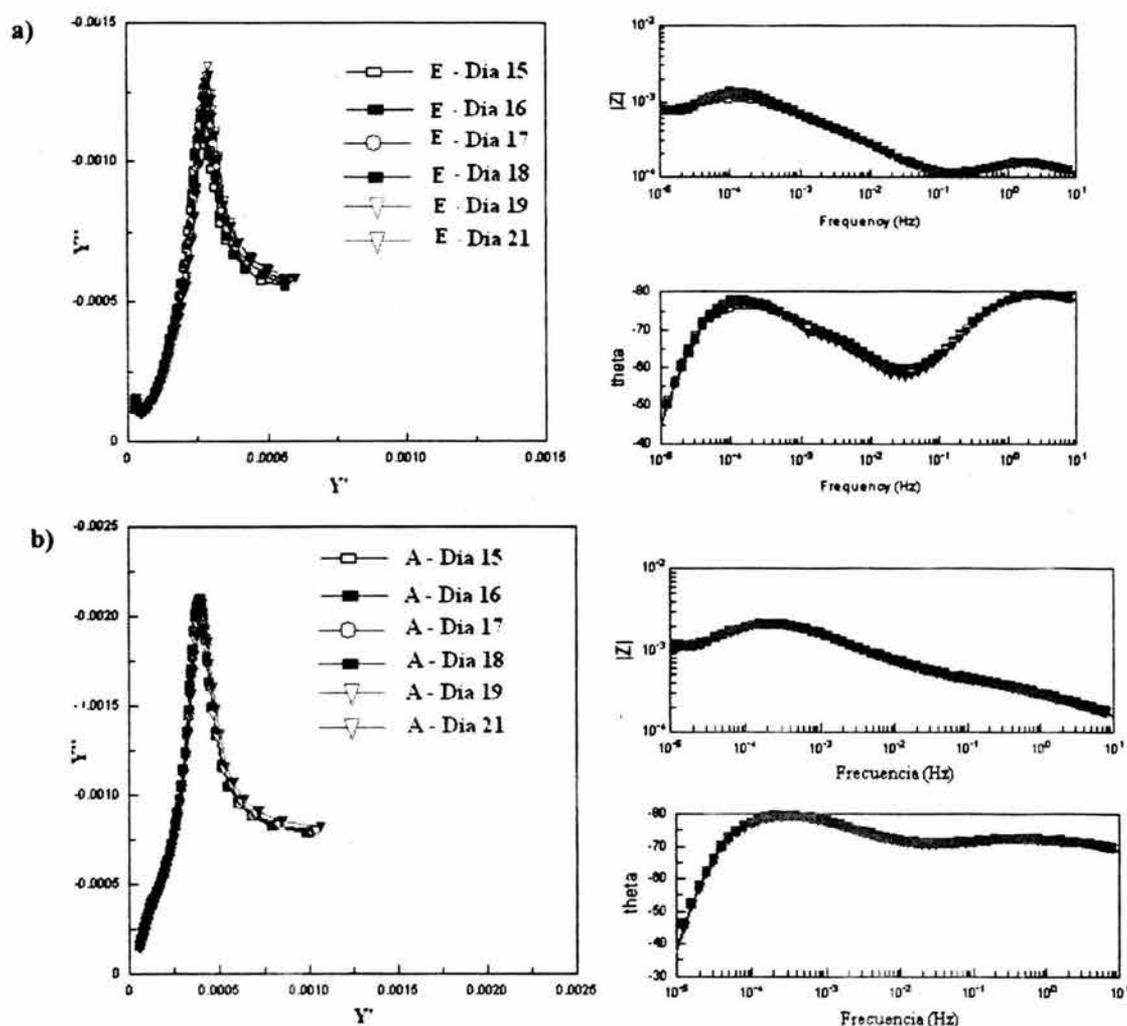


Fig. 4.1.1 Admitancia de Nyquist de los resultados de la Fig. 3.1.2b obtenidos por el circuito equivalente de la Fig. 3.1.1. a) AZAP, b) A. Estos resultados se obtuvieron a partir de los datos originales de EIE

De la figura anterior, 4.1.1a, se puede apreciar que en el diagrama de Nyquist aparecieron dos picos, uno a frecuencia de 2 Hz y el otro a 1.33×10^{-4} Hz. Estos dos picos indicaron la presencia de dos constantes de tiempo tal y como ya se habían identificado en los diagramas de impedancia (Z' vs Z''). Si bien a bajas frecuencias la señal disminuyó, ésta no mostró el indicio de esa tercera constante, ya que al igual que en impedancia, tan solo se manifestó muy incipientemente. Para poder identificar esta tercera constante de tiempo, el barrido experimental debió abarcar frecuencias menores a 0.1 Hz.

Otro método para identificar parámetros difusionales es el llamado método de Randles ⁷³, el cual ha sido aplicado tanto para metales recubiertos como no recubiertos ⁽¹⁾. Este procedimiento se basa en que la impedancia total del sistema, Z , está dado por parámetros difusiones simétricos tanto en la impedancia real como en la impedancia imaginaria.

$$Z = R_t + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} - j \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \tag{4.1}$$

Donde R_t es la transferencia de carga, σ es parámetro de difusión de Warburg y ω es la frecuencia angular. Al graficar ya sea la impedancia real como la imaginaria el parámetro $\sigma \omega^{-1/2}$ se aproxima a una línea recta $\omega^{-1/2}$ con pendiente, σ . En la Fig. 4.1.2 se presentan los mismos resultados de la Fig. 4.1.1 para el sistema **E**, pero con el método de Randles.

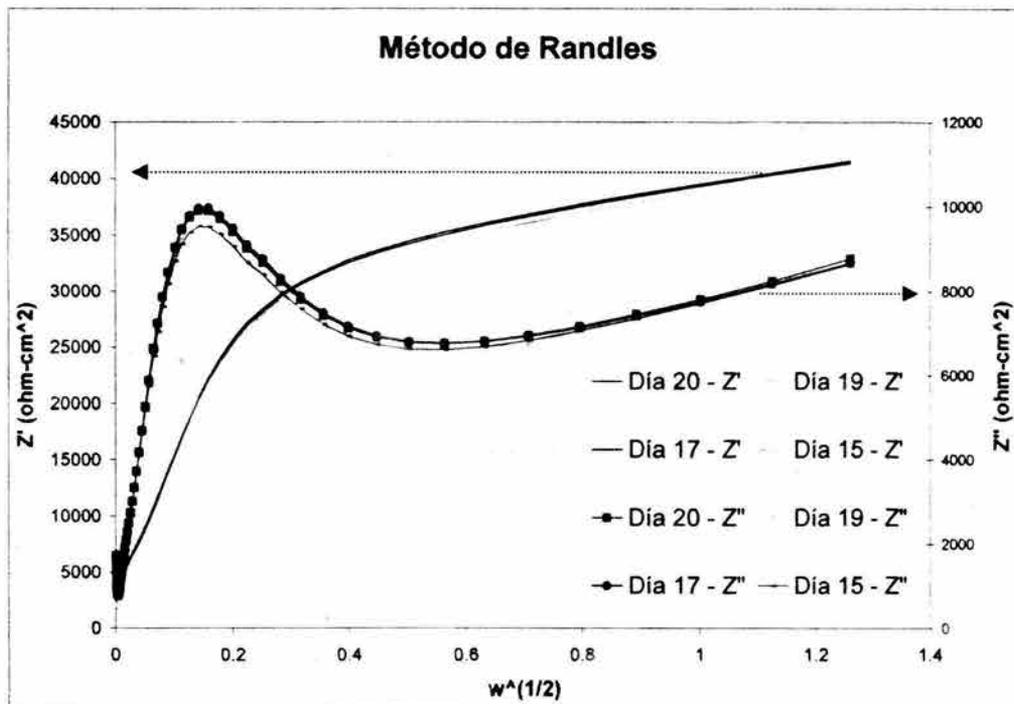


Fig. 4.1.2 Método de Randles para el sistema epóxico sin ZAP, E, para los días 15, 17, 19 y 20

De la figura anterior la parte que más interesa es la de baja frecuencias, por lo que se gráfica únicamente de 1 Hz a 0.1 Hz, presentada por la Fig. 4.1.3.

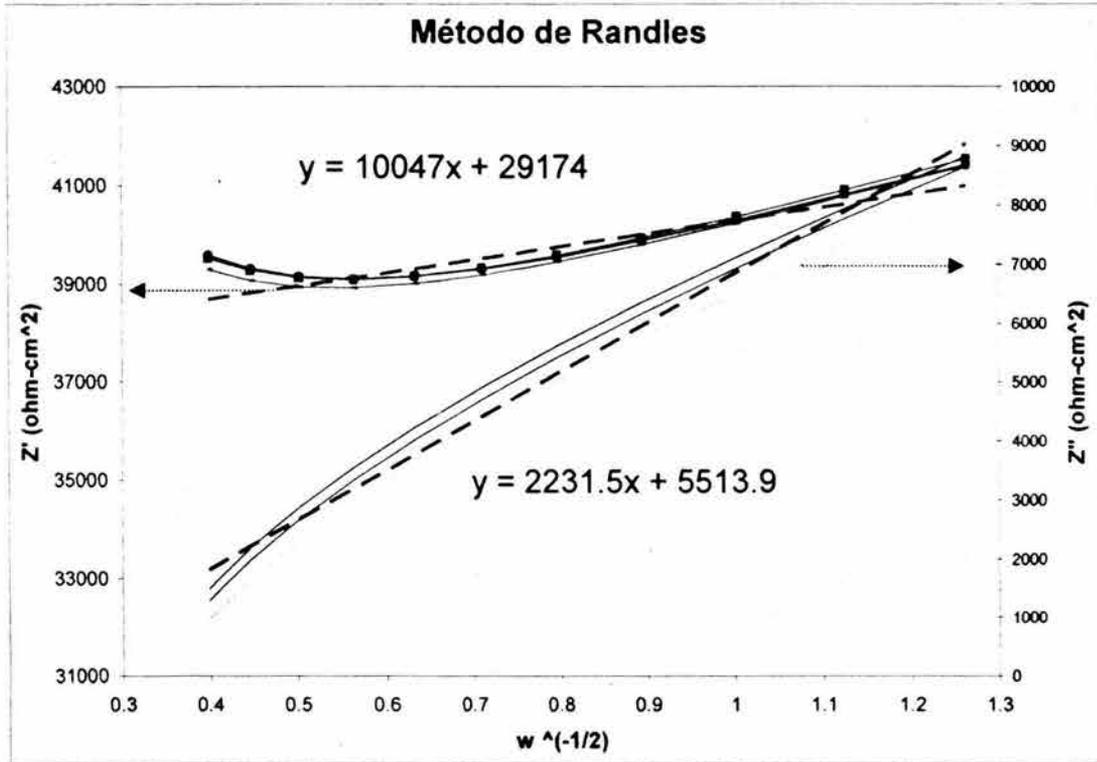


Fig. 4.1.3 Método de Randles para el sistema epóxico sin ZAP, E, para los días 15, 17, 19 y 20, a bajas frecuencias de 1 Hz a 0.1 Hz.

El método de Randles establece, que si las pendientes de la impedancia real y las pendientes de la impedancia imaginaria son iguales y son una línea recta (45°), entonces el proceso difusivo es el llamado proceso de difusión de Warburg, donde precisamente las pendientes de las rectas es σ .⁽¹⁾ Por el caso contrario, si las pendientes entre una impedancia y otra no coinciden, entonces se trata de un proceso difusivo pero distintos al de Warburg.

Con las gráficas anteriores se identifica que a bajas frecuencias, efectivamente se presenta un proceso de tipo difusivo que correspondería a una tercera constante de tiempo en los resultados de impedancia.

(1) G. W. Walter. Corr. Sci. 26, 9 (1986) 681

Mediante los diagramas de admitancia no se pudo revelar ese tercer proceso del que se habló en impedancia, sin embargo por el método de Randles si se pudo identificar un proceso de carácter difusivo. Para poder identificar cuales son las especies que intervienen en este proceso difusivo, es necesario primero establecer como se origina el mecanismo de formación de un defecto, para de esta manera poder sugerir los procesos de transferencia de masa involucrados en un proceso de tipo difusional.

En los lugares donde el recubrimiento se adhiere pobremente, el agua tiende a acumularse formando una película de algunas monocapas de agua condensada. En este momento se forma la llamada pila de corrosión donde está presente el sitio anódico (sustrato metálico), las especies catódicas (agua y oxígeno) y una película acuosa donde se forma la llamada doble capa electroquímica. Con base en la teoría del potencial mixto de corrosión¹⁴⁸ este proceso es aleatorio y las zonas anódicas y catódicas cambian con el tiempo. Sin embargo, a medida que éste evoluciona se formará un producto de corrosión – un complejo de óxido de hierro – que precipitará en la intercara metal – recubrimiento (dentro del defecto y/o frente de delaminación). Esta capa de óxido disminuye el transporte del oxígeno hacia la superficie y como consecuencia se separan las áreas anódicas y catódicas. Finalmente la consecuencia de este proceso se deriva en la formación del ampollamiento, el cual crece debido al proceso de delaminación catódica. Este proceso de delaminación está esquematizado en la Fig. 4.1.4b, el cual se compone de la resistencia no-compensada del electrolito, R_{Ω} , (entre los electrodos de trabajo y de referencia donde la corriente pasa a través de la pintura), de la resistencia del recubrimiento (y/o poro, defecto), R_C , en paralelo con la capacitancia del mismo, C_C . La última parte del circuito, que es la intercara metal-electrolito, donde sucede el proceso de corrosión, se conforma por la capacitancia de la doble capa electroquímica, C_{dl} , en paralelo con la resistencia de transferencia de carga, R_T , y la impedancia de transporte de masa iónica (difusión), Z . Esta última se presenta como consecuencia de una velocidad finita del limitado transporte de especies iónicas (anódicas o catódicas) desde las zonas de reacción. A este proceso se le podría asociar esa tercera constante de tiempo identificada por el método de Randles.

Para el modelado de los datos obtenidos por EIE no se incluyó ningún tipo de impedancia de Warburg, que ya se demostró que no sería este proceso, o bien elementos de fase

constante (EFC), que simularían el proceso identificado por difusión, ya que los porcentajes de error de simulación eran muy elevados y no eran representativos del sistema.

Cabe mencionar que los modelos propuestos por la Fig. 3.1.1, son una simplificación de los circuitos equivalentes sugeridos por Geenen et al.¹⁸. En la Fig. 4.1.4b se propone una impedancia global que involucra la velocidad finita del transporte de las especies anódicas y/o catódicas. Sin embargo, Geenen et al.,¹⁸ separa las impedancias anódicas y las impedancias catódicas con sus respectivas resistencias de transferencia en paralelo con la capacitancia de la doble capa electroquímica.

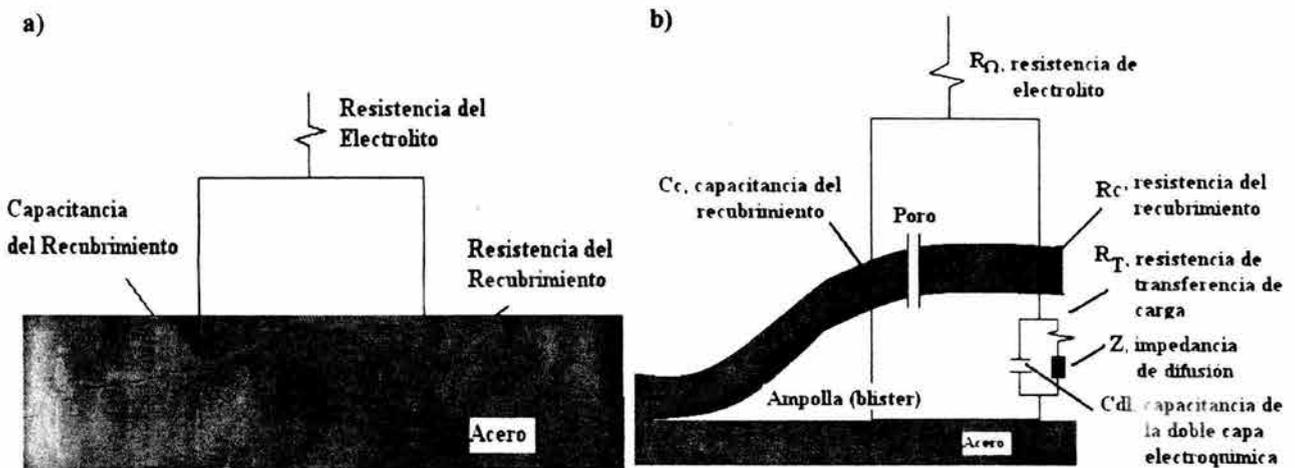


Fig. 4.1.4 Esquematización del circuito de Rancles. a) EZAP, AZAP, b) E,A¹⁸.

Es bien sabido que las mediciones de EIE son muy sensibles a los cambios en las propiedades eléctricas de los recubrimientos, donde por medio de los circuitos eléctricos equivalentes se obtienen las evaluaciones de los parámetros de C_{dl} , R_T , R_C y C_C tal y como se ha venido presentando en estos capítulos. La correlación de estas propiedades eléctricas facilita la caracterización de un recubrimiento. Sin embargo cuando se trabajan diferentes resinas tan complejas como las utilizadas en este trabajo (tabla 2.1 y 2.2), resulta difícil establecer cual es la contribución de cada aditivo químico al desempeño de los recubrimientos. Así pues, resulta complicado explicar las causas directas de las diferentes propiedades electroquímicas presentadas tanto por la pintura epóxica como por la acrílica.

Sin embargo, a partir de los resultados de la capacitancia se observó que la presencia del ZAP no influyó en las propiedades eléctricas de los recubrimientos. Los resultados de C_C fueron similares para las pinturas pigmentadas y no pigmentadas, por lo que la adición del ZAP no cambió o modificó el comportamiento eléctrico de éstas.

De los mismos resultados de C_C , se pudo observar que el desempeño de la pintura **EZAP** mostró una muy baja permeabilidad, aún a tiempos mayores de inmersión, con valores de capacitancia en la zona de estabilidad de 10^{-10} F. Estos valores de C_C , aunados con la presencia del semicírculo de Nyquist previamente presentado, representan a un recubrimiento libre de defectos capaz de proteger al sustrato por efecto barrera ¹⁴⁰. La baja desviación estándar de estos sistemas (**EZAP**) afirman la presencia de un sistema homogéneo y estable. El **EZAP** demostró ser el sistema con las mayores propiedades protectoras por efecto barrera. Entre el análisis de los datos de EIE junto con la observación visual llevada a cabo al final del ensayo se demostró que hubo consistencia en los resultados de EIE.

Como se comentó en los resultados de C_C , la absorción de agua en los recubrimientos se presentó muy rápidamente durante las primeras 24 horas de inmersión, dando lugar a zonas de saturación después del primer día de ensayo. Con lo anterior resultó innecesario calcular la fracción de agua absorbida (ϕ_t) para estas pinturas mediante la ecuación de Brasher ⁷¹, ya que ésta se dio casi por completo en las primeras horas de inmersión. Adicionalmente, basándose en las condiciones para poder emplear la ecuación de Brasher, los sistemas sin ZAP no hubieran podido cumplir al menos con los siguientes requerimientos ⁷¹:

- a) El agua se asume que se distribuye homogéneamente dentro del recubrimiento. El agua no puede acumularse (condensarse) en defectos, grietas o en la intercara; la adhesión se considera uniforme en todo el recubrimiento. No existen gradientes de concentración dentro del electrolito, a una profundidad X , el recubrimiento debe estar totalmente saturado del ion del electrolito
- b) La fase dispersada no debe causar que la matriz se delamine.

Por ello, para evitar cálculos con grandes errores experimentales, se decidió no calcular esta fracción de agua absorbida.

4.1.1 Resumen de EIE

A través de los resultados obtenidos por la técnica de EIE, se ha caracterizado el efecto protector del pigmento inhibidor ZAP mediante el parámetro de resistencia del recubrimiento (R_c) tanto en las pinturas epóxicas como en las acrílicas. Los resultados de R_c mostrados en la Fig. 3.1.3 mostraron un comportamiento estable y constante desde las primeras 24 horas de inmersión. Además, los valores de R_c entre los recubrimientos pigmentados y los no pigmentados para el caso de 480 horas de inmersión, fueron de 2289 veces más grandes para los recubrimientos con el pigmento que sin el pigmento. Esta diferencia llama la atención ya que es muy elevada.

Buscando en la literatura sistemas de recubrimientos epóxicos con pigmentos base fosfato, se encuentra que los valores iniciales (24 h) de R_c son del orden de 10^8 a 10^9 ohm-cm², mientras que los recubrimientos sin pigmento son alrededor de 10^6 (ohm-cm²)^{6,140, 181}. Sin embargo, en estas investigaciones se reporta que a medida que transcurre el tiempo de inmersión, la R_c para ambos tipos de recubrimientos con y sin pigmento, disminuye ligeramente alcanzando zonas de equilibrio a tiempos mayores a 30 días.

Al comparar los resultados anteriores con los obtenidos por la Fig. 3.1.3, se encontrará que los valores iniciales de R_c para los recubrimientos pigmentados resultaron similares desde el inicio del ensayo * por lo que los valores obtenidos son consistentes con los reportados en la literatura. Sin embargo el comportamiento de la R_c (Fig. 3.1.3) no se modificó con el tiempo de inmersión ya que se obtuvo un desempeño casi constante. Con lo anterior se sugiere que posiblemente no hubo una interacción posterior entre el pigmento con la matriz polimérica¹⁹⁸ en la intercara metal-recubrimiento, que hubiera provocado cambios en las propiedades del efecto barrera. Por otro lado, los valores tan bajos de R_c obtenidos para los recubrimientos no-pigmentados no son los característicos de pinturas sin pigmento inhibidor¹⁹⁸, a menos de que se hayan desarrollado defectos de tal magnitud en el recubrimiento que los valores de R_c más bien corresponderían a las mediciones de la

* Los pigmentos inhibidores presentes en un recubrimiento orgánico exhiben características de protección por efecto barrera desde el momento en que se sumergen, ya que al presentarse una interacción química entre el recubrimiento y el sustrato metálico al del tiempo de curado de la pintura, se desarrolla un producto de corrosión en la intercara metal-recubrimiento que provee altos valores de R_c ³⁷. Véase apartado 4.6.3 de la Espectroscopía Raman

transferencia de carga (R_T) del sustrato, indicando que el recubrimiento ha sufrido un daño considerable y que al dejar de proteger se está permitiendo una fuerte disolución del metal ¹⁹⁸. Si se comparan los valores obtenidos de R_T de la Fig. 3.1.5a con los valores de R_C de la Fig. 3.1.3 para las pinturas sin pigmento (**E** y **A**), se observará que ambas mediciones fueron muy similares entre sí, con lo que da a pauta a sugerir que las mediciones de R_C corresponderían a los valores de R_T y que no estarían cuantificando la resistencia del recubrimiento.

Finalmente se observó en la Fig. 3.1.4a que el comportamiento de la C_C también fue casi constante en todo momento. Dichos resultados indicarían que la difusión del agua en el recubrimiento fue tan rápida durante las primeras horas de inmersión, que después de 24 horas de ensayo, la constante dieléctrica de los recubrimientos fue prácticamente la misma ¹⁹⁸. Por ello la tendencia casi lineal obtenida durante toda la experimentación.

4.2 Ruido Electroquímico – RE

4.2.1. Series de tiempo – Ruido en Corriente y en Potencial

Con base en los resultados presentados en la sección 3.2 se pudo observar que para el sistema **EZAP** el arreglo **1** exhibió un comportamiento casi constante (R_n) durante los 21 días de experimentación. Asimismo, éste presentó los valores más bajos de R_n entre los tres arreglos, lo cual se sugeriría que aún y cuando no se hizo una incisión en medio de las probetas, el efecto barrera desarrollado por el recubrimiento fue pobre, permitiendo procesos de corrosión. Este daño en la intercara metal-recubrimiento, lo cuantifican los resultados del I.L., el cual, desde un inicio presentó, la llamada corrosión mixta, con tendencia a exhibir ataque de tipo localizado. Este ataque preferencial debió haberse presentado dentro de los defectos o poros (ánodo) del polímero.

Por otro lado, el arreglo **2** presentó los más altos valores de R_n , sin embargo este comportamiento no fue ni constante ni definido, por el contrario osciló y cambió varios órdenes de magnitud de un día para otro. Este comportamiento de aumento y decremento en el valor de R_n puede estar asociado por una parte, a que dentro de la incisión, los productos de corrosión formados fueron porosos y por otra, que el efecto del pigmento inhibidor, **ZAP**, no fue constante en todo momento, es decir, se presentaron ciclos de inhibición-corrosión a lo largo del tiempo de inmersión. Como ya se comentó en la sección de microscopía acústica de barrido (3.5), para que el **ZAP** proteja eficientemente se necesita que éste precipite continua y constantemente durante todo el proceso de delaminación. Si las condiciones electroquímicas del medio cambian, el proceso de formación de la capa de óxido también se ve afectado y el espesor de la película protectora se ve modificado; como consecuencia, el efecto barrera varía todo el tiempo y no se permite obtener una resistencia de ruido constante.

El arreglo **EZAP-3** también presentó dichas oscilaciones, pero más pequeñas que el arreglo **2**, indicando una mayor estabilidad en los productos de corrosión formados. La tendencia de ataque de este arreglo fue la de desarrollar lentamente un ataque de tipo localizado.

Es de llamar la atención como el arreglo **1** mostró ligeramente menores valores de R_n respecto a los arreglos **2** y **3**, aún y cuando ambas muestras estuvieron totalmente recubiertas, con lo que se sugeriría que el efecto inhibitor del ZAP se volvió más eficiente cuando se indujo un frente de delaminación localizado como fue el caso para los arreglos **2** o **3**. En estos dos arreglos se favoreció la precipitación del ZAP haciendo que los sistemas se hayan recubierto por una película fosfatada de mayor área de superficie y se hayan inhibido los procesos de corrosión, i.e. la incisión, que fue la región anódica de la celda que suministró la corriente total del sistema, al formarse la película protectora en el frente de delaminación, la salida de corriente se vio disminuida convirtiendo el arreglo en un sistema más noble (más positivo), tal y como se presentó para los arreglos **2** y **3** (Fig. 4.2.1a). Por otro lado, cuando se tuvieron dos muestras con sus respectivas incisiones (**3**), la eficiencia del ZAP también se vio afectada, ya que disminuyó la resistencia de ruido y se hizo que el sistema se volviera más activo.

Retomando el caso del arreglo **1**, se observó bajo microscopio óptico que éste presentó porosidad en la superficie recubierta. Cuando los ánodos son muy pequeños (poros o defectos), la relación entre las áreas del ánodo con las del cátodo se vuelve desproporcionada (mayor área catódica) provocando un proceso acelerado y localizado de disolución en la parte anódica llamado corrosión por picadura⁹². Cualquier capa de óxido formada en estas picaduras puede ser disuelta por el ataque continuo del Cl^- . Con lo anterior se sugiere que la porosidad podría ser una causa de los bajos valores de R_n obtenidos por el arreglo **1** (muestras sin incisión).

La Fig. 4.2.1 muestra los valores promedios del ruido en potencial y en corriente a potencial de circuito abierto[†]. Se aprecia que el sistema **EZAP** (Fig. 4.2.1a) fue el más noble, mientras que el sistema **AZAP** fue el más activo de los tres; con ello se evidencia la diferencia electroquímica entre las propiedades protectoras del sistema epóxico con las del acrílico y a su vez el efecto que el ZAP tuvo en cada uno de los arreglos. La Fig. 4.2.1b deja entrever cómo el ruido en corriente fue muy pequeño para el arreglo **EZAP-2** (10^{-4} mA) comparado con **E-2** o **AZAP-2**, teniendo para este último un carácter totalmente anódico, i.e., un ruido en corriente atribuido a procesos de disolución. El arreglo **E-EN2**

[†] Los datos experimentales tanto de E_n como de I_n se encuentran reportados en la tabla B-I del apéndice B

mostró un abrupto incremento en el ruido en corriente posiblemente atribuido a un intenso ataque localizado.

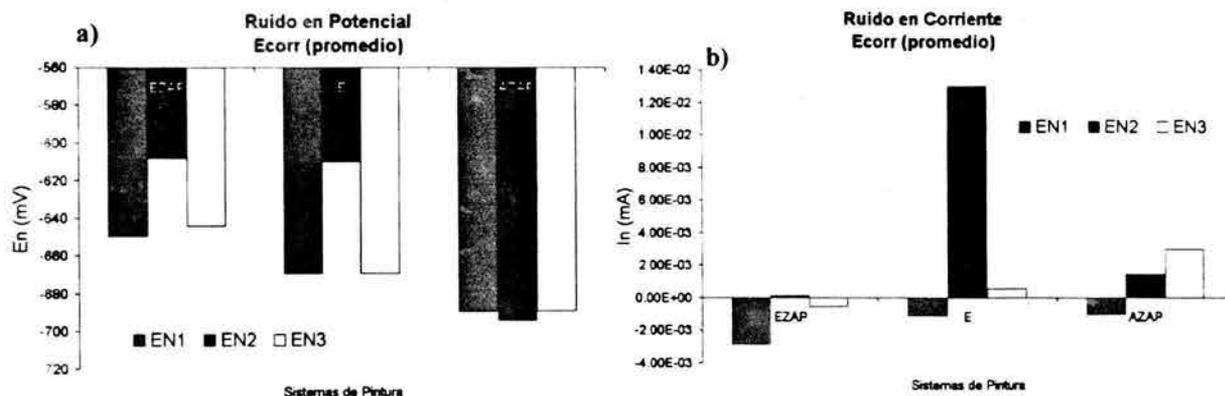


Fig. 4.2.1. Resultados promedio del a) ruido en potencial y b) ruido en corriente

Como era de esperarse, los resultados del sistema epóxico sin ZAP, E, mostraron un comportamiento ligeramente menos protector que el presentado por el sistema EZAP.

Las oscilaciones presentadas por la R_n para este sistema, puede estar atribuido a la formación de productos de corrosión del hierro en la intercara metal-recubrimiento. Éstos por naturaleza porosa, indujeron corrosión de tipo localizada y a su vez un pobre efecto barrera que cambió con el tiempo.

Respecto al sistema acrílico, éste se comportó de forma muy similar para los tres arreglos durante todo el tiempo de ensayo. Se obtuvo una misma tendencia general tanto para R_n como para el I.L., que fue la de obtener menores valores de resistencia de ruido con un tipo de ataque cada vez más localizado. Este comportamiento sugiere que la pobre inhibición del sistema podría estar asociado tanto a la formulación misma de la pintura acrílica (bajo efecto barrera) como a la cantidad de defectos presentes en la superficie (poros) del recubrimiento.

Con los resultados obtenidos del sistema acrílico, tal pareciera que el área de contacto del electrolito con el sustrato metálico fue mayor que para los sistemas epóxicos, ya que el desarrollo de los sitios localizados (anódicos) predominó en los tres arreglos, i.e., se presentó desde un inicio el ataque por picadura. Con lo anterior, se sugiere que el comportamiento de la R_n podría estar asociado a la respuesta del sustrato metálico, ya que

los valores obtenidos son característicos del acero desnudo ¹⁴⁹. El efecto del ZAP no se vio cuantificado con las mediciones de ruido electroquímico.

Finalmente, la tendencia general del comportamiento de la R_n , tanto para los sistemas epóxicos (**EZAP, E**) como para los acrílicos (**AZAP**), coincidió con la obtenida con la R_C calculada a partir de los resultados de EIS de la sección 3.1. Al comparar los resultados de R_n y de R_C , se observó que se hizo más evidente el efecto del ZAP en EIE más que para ruido electroquímico. Esta última detectó los cambios y oscilaciones del sistema a lo largo de la secuencia experimental, sin embargo no demostró el efecto del pigmento a través de los cálculos de la R_n . Adicionalmente, no hubo una buena correlación entre los valores de R_n y R_C para los sistemas **EZAP** y **AZAP**, pero sí para el sistema **E**, sin embargo los resultados de I.L., sí demostraron las diferencias en el tipo de ataque presentado entre los sistemas epóxicos y los sistemas acrílicos, con y sin la adición del pigmento ZAP.

4.2.2 Análisis Espectral – Método de Transformada Rápida de Fourier - TRF

Para analizar los procesos de carga o masa involucrados durante la medición de ruido electroquímico (en potencial y/o corriente) resulta recomendable analizar los datos en el dominio de la frecuencia, para así obtener un espectro de la densidad de energía presente para cada frecuencia de la señal. Como se ha descrito en la literatura ^{150,151}, uno de los requerimientos para transformar la señal del dominio tiempo al dominio de la frecuencia (Fig. 4.2.2), es que ésta sea estacionaria, i.e., que sus propiedades estadísticas como la media o el I.L., no cambien con el tiempo, sin embargo para los procesos de corrosión esto resulta muy cuestionable. Por tal motivo, para convertir la señal en una mejor aproximación de un proceso estacionario, se recurre a la técnica de *eliminación de tendencia* ⁸⁹, en donde a partir de un comportamiento lineal se sustrae el valor de los datos originales y el resultado se toma como una nueva serie de tiempo. Al emplear dicho procedimiento se hace directamente la remoción de la información contenida a bajas frecuencias en la serie de tiempo. Si el ajuste de los datos originales se lleva a cabo con polinomios de mayor orden, el efecto de la información a bajas frecuencias es más severo, i.e., los procesos de

transferencia de masa tales como la difusión o procesos de transferencia de carga como electromigración no podrían ser visualizados en los espectros de energía.

Adicionalmente de la remoción de tendencia fue necesario “suavizar” la señal a cero, ya que de esta forma se eliminan los falsos componentes en el espectro porque, la TRF considera que una serie de tiempo se repite indefinidamente y esto causa error matemático; para tal propósito se usó la función *ventaneo* de la TRF del tipo *Hanning*^{*}. De esta manera se obtuvo un gráfico logarítmico, log (densidad de energía de potencia) vs. log (frecuencia) con un ancho de banda en frecuencia, que de acuerdo a la experimentación fue aproximadamente entre **0.5 y 1000** mHz.

El objetivo de utilizar la TRF es caracterizar la naturaleza de los productos de corrosión formados en la intercara metal-recubrimiento para ambas pinturas, con y sin la adición del pigmento ZAP. La Fig. 4.2.2 muestra los espectros de potencia representativos para ruido en potencial de los tres sistemas, **EZAP**, **E** y **AZAP**, con sus respectivos arreglos electroquímicos, **EN1**, **EN2** y **EN3** para los días 4 y 18.

Las Fig. 4.2.2a y 4.2.2b muestran que la amplitud es casi independiente a altas frecuencias con intensidades variables para los tres arreglos electroquímicos (**EZAP**). Las oscilaciones a bajas frecuencias de estos espectros están asociados a la presencia de productos de corrosión en la intercara metal-recubrimiento, mientras que los componentes a alta frecuencia están relacionados con la inestabilidad de dicha película de óxido. A medida que estos productos de corrosión se vuelven más porosos el espectro es menos liso (suave) y los componentes de alta frecuencia de intensidad variable se hacen más patentes en el espectro^{152,153}. Los espectros para los días 4 y 18 no fueron tan distintos uno del otro, aunque se logró identificar la presencia de productos de corrosión porosos.

Para la pintura epóxica sin ZAP (**E**) se obtuvieron espectros con pendientes más pronunciadas al día 4, indicando un aumento en la intensidad del ataque localizado. Se siguieron presentando esas intensidades variables a alta frecuencia relacionadas con la porosidad (Fig. 4.2.2a).

* Pueden emplearse otras funciones en TRF como: Welch, Parzen o la llamada *función coseno 1/10th*¹⁵¹

Para el día 18 los espectros son del tipo llamado espectros de ruido blanco ¹⁵³, donde se hizo más patente que la amplitud fue independiente de la frecuencia. Este tipo de comportamientos se origina cuando el ataque superficial es más intenso.

Los espectros del sistema **AZAP** mostraron diferencias respecto a los sistemas epóxicos. Estos espectros (4.2.2e y 4.2.2f) presentaron pendientes más elevadas que en los casos anteriores con altas intensidades variables. Estos componentes de alta frecuencia se incrementaron entre 10^{-5} y 10^{-4} a 10^{-3} V²/Hz para los arreglos **2**, **3** y **1**, respectivamente (día 4). Estos cambios denotaron modificaciones superficiales en el sistema, que para el caso de la pintura acrílica, al no haber presentado una película protectora tan evidente (Rn), están asociados al tipo de ataque presentado en la superficie del sustrato metálico. Estos cambios demostraron el desarrollo de un ataque cada vez más localizado ¹⁴³. Al comparar estos espectros con los resultados del I.L., para el día 4 (Fig. 3.3.9b), se observará que hubo consistencia con lo obtenido, ya que se obtuvieron valores de I.L., de 0.047, 0.099 y 0.116 para los arreglos **2**, **1** y **3**, respectivamente

Para el día 18 los espectros adquirieron una morfología parecida a los de la pintura epóxica sin ZAP (**E**), sin embargo las oscilaciones de la pintura acrílica en alta amplitud no fueron tan variables como en el sistema epóxico. Estos resultados mostraron espectros más suaves con un decremento en la amplitud de las componentes de alta frecuencia (≈ 0.3 a 1 Hz). Estos comportamientos con la transformada de Fourier sugieren que para aceros al carbón, se puede formar una capa de óxido quizás compuesta entre una especie de hierro (III) combinada con el pigmento ZAP ¹⁴³, sin embargo menos porosa que aquella formada en las pinturas epóxicas.

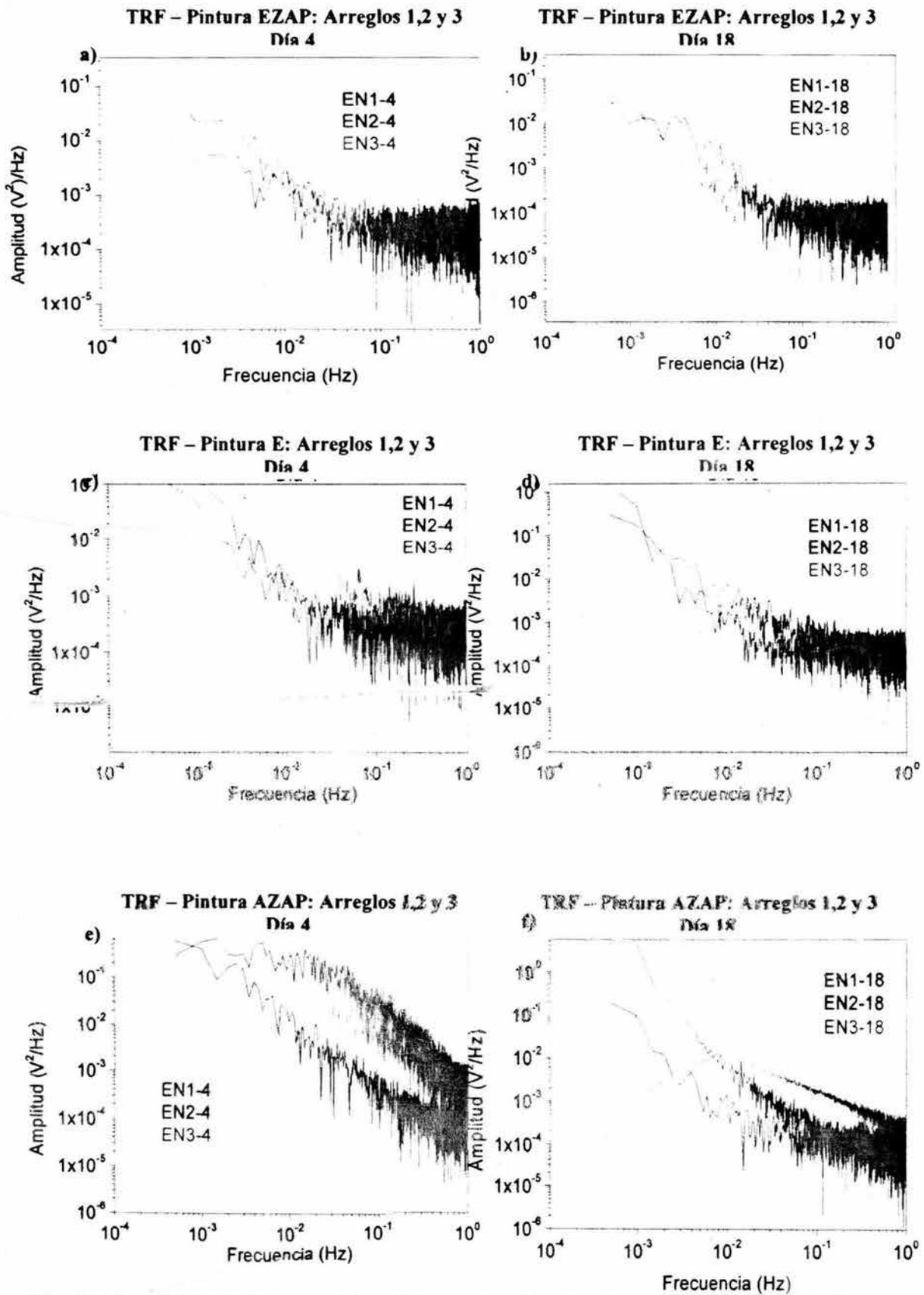


Fig. 4.2.2 DEP del ruido en potencial para los días 4 y 18. a,b) EZAP, c,d) E y e,f) AZAP. Estos resultados se obtuvieron a partir de la transformación de Fourier de los datos originales obtenidos en las series de tiempo en potencial (véase apartado 3.2.1)

La Fig. 4.2.3 muestra la diferencia entre los tres sistemas al día 18 de experimentación. De forma análoga el incremento de la amplitud denotó un ataque más localizado en la superficie. Las intensidades variables de los sistemas **EZAP** y **E** indicaron una mayor porosidad en los productos de corrosión que en el sistema **AZAP**. En los dos primeros sistemas no se reflejó una diferencia notable entre sí mismos, lo que quiere decir que la naturaleza de los productos de corrosión fue muy similar para ambos casos. Para el sistema **AZAP** sí se observaron diferencias, pero sobre todo relacionado con la intensidad del tipo de ataque presentado.

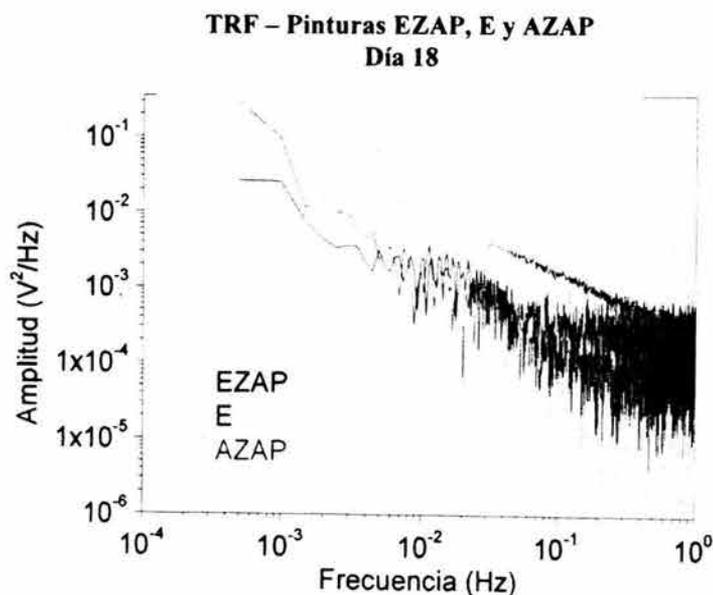


Fig. 4.2.3. DEP del ruido en potencial para el día 18 - **EZAP, E y AZAP**

4.2.3 Análisis de Rango por Reescalamiento (R/S) – Hurst

El análisis de rango por reescalamiento, también llamado el método de Hurst (R/S), si bien fue desarrollado inicialmente para muestreos hidrológicos para diseño de almacenaje de agua ¹⁵⁴, no fue sino hasta después de la discusión de Mandelbrot que el método atrajo atención en diferentes campos de la ciencia ¹⁵⁵, como, por ejemplo, análisis matemático ¹⁵⁶, asimetría de la actividad solar ¹⁵⁷, esfuerzos de relajación ¹⁵⁸, física de partículas ¹⁵⁹, entre

otros. Asimismo el método de Hurst ha sido aplicado al estudio para determinar el parámetro de auto-similaridad en las señales fractales ¹⁶⁰, y es precisamente con el estudio de superficies fractales (rugosidad) donde el exponente de Hurst fue calculado para datos de ruido en corrosión por Moon y Skerry ¹⁶¹. En este estudio se encontró que las propiedades de la resistencia a la corrosión de películas de pinturas orgánicas tuvieron una directa correlación entre el exponente Hurst (H) y la resistencia a la corrosión (R_n) de diferentes recubrimientos.

En la literatura existen diversos métodos estadísticos para el análisis de datos de ruido electroquímico tales, como análisis estocástico ¹⁴³, análisis espectrales (MME, TRF) ^{81,90}, determinación de coeficientes de Lyapunov ¹⁴³ etc., los cuales permiten obtener información mecanística de los procesos de corrosión. Sin embargo, en el cálculo del exponente Hurst se ha encontrado una muy buena correlación no nada más entre la información mecanística de los procesos de corrosión, sino también con los procesos de protección en contra de la corrosión ¹⁶², por ello la importancia de dicho método.

Si bien el método en extenso se encuentra reportado en la literatura ¹⁵⁶ es preciso señalar de una forma muy breve la determinación del coeficiente **H** para entender el origen y significado del mismo.

A partir de una serie de tiempo, t , ésta se discretiza en términos de resolución del tiempo, Δt , como $i = t / \Delta t$. La discretización consta de intervalos x_i , $i = 0, 1 \dots N$, (teniendo como una duración total $T = N \Delta t$). A esta segmentación de distintos intervalos de tiempo se le denomina, *lapso de tiempo*, la cual se representa como $\tau = j \Delta t$; ésta comienza en un tiempo inicial, $t_0 = l_0 \Delta t$, seguida por intervalos $j \Delta t$ (Fig. 4.2.4). El promedio de cada discretización, x_i sobre un determinado lapso de tiempo se calcula mediante la ecuación 4.1

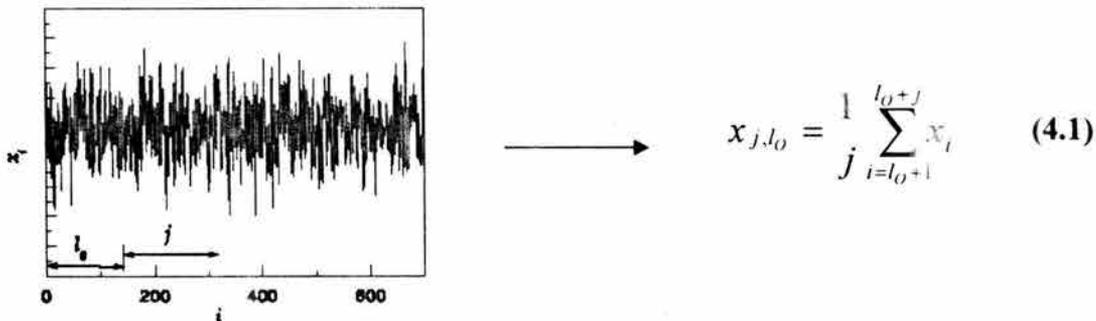


Fig. 4.2.4. Segmentación de una serie de tiempo en lapsos de tiempo

Ahora bien, la desviación estándar de la media, y_{k,j,l_0} , asume valores de $1 \leq k \leq j$, y se evalúa como:

$$y_{k,j,l_0} = \sum_{i=l_0+1}^{l_0+k} (x_i - x_{j,l_0}) \quad (4.2)$$

La magnitud de las señales en el tiempo de lapso en la serie de tiempo es igual a la diferencia entre los valores máximos y mínimos de, y_{k,j,l_0} , sobre j . Esta diferencia es llamada el *rango* R_{j,l_0} .

$$R_{j,l_0} = \max_{y_{k,j,l_0}} - \min_{y_{k,j,l_0}} \quad (4.3)$$

De esta manera se calcula el cociente $R_{j,l_0} / S_{j,l_0}$ que es el rango de reescalamiento, donde S_{j,l_0} es la desviación estándar de cada lapso de tiempo. Hurst observó que un buen número de fenómenos naturales siguieron la regla de, $R/S \propto \tau^H$, donde **H** es el exponente de Hurst¹⁶⁰.

Con el exponente de Hurst se ha demostrado que se caracteriza la relación estadística entre dos valores de una serie de tiempo separados por un incremento de tiempo¹⁵⁶, el cual se ha visto que H toma valores entre 0 y 1 (o 2H entre 0 y 2). Para el caso específico de condiciones de corrosión con recubrimientos orgánicos se han propuesto tres diferentes niveles de protección de 2H¹⁶¹, siendo:

Tabla 4.1 Correspondencia entre 2H con el nivel de protección presentado en el sistema

Hurst	Nivel de protección
2 H = 0 – 0.5	Los recubrimientos proveen buena protección en contra de la corrosión
2 H = 0.5 – 1.5	Nivel de protección intermedio
2 H = 1.5 - 2	Bajo nivel de protección de la corrosión

Sí $1 < 2H < 2$ la serie de tiempo es llamada *persistente*, lo que significa que sí hubo una tendencia a aumentar en el pasado, implicaría un continuo incremento en el futuro y viceversa, i.e., el coeficiente **H** es una medida del llamado efecto memoria del sistema, en donde éste se puede relacionar con la forma de corrosión. Sí el sistema es persistente el fenómeno tiene un gran efecto de memoria ¹⁵⁶. Por otro lado si $0 < 2H < 1$ la serie de tiempo es llamada anti-persistente, i.e., una tendencia al aumento en el pasado implicaría una tendencia de decremento en el futuro y viceversa, indicando que el fenómeno tiene un efecto memoria pequeño. El valor de $2H = 1$ tiene un significado especial, porque refleja que las observaciones son estadísticamente independientes de un muestreo a otro.

La persistencia también se ha encontrado en casos donde la serie de tiempo presenta una clara tendencia con poco ruido (baja frecuencia) ¹⁶³.

Finalmente en esta breve introducción del coeficiente **H**, es necesario precisar que éste se determina al graficar $\log(R/S)$ contra $\log(\tau)$ para cada $R_{j,10}/S_{j,10}$ siendo la pendiente de este gráfico el coeficiente **H**.

La Fig. 4.2.5 presenta el análisis de rango por reescalamiento para las series de tiempo de ruido en corriente (días 4 y 18) para los tres arreglos de los sistemas **EZAP**, **E** y **AZAP**. Cómo ya se mencionó con anterioridad la pendiente de dichos gráficos es el coeficiente **H** para ese día en cuestión. La Fig. 4.2.6 presenta la variación de **H** a lo largo de los 21 días de experimentación para los tres sistemas con sus respectivos tres arreglos.

Se puede apreciar que en los resultados del factor de reescalamiento (Fig. 4.2.5) se presentaron variaciones (cambios de pendiente) a mayores lapsos de tiempo, sin embargo la tendencia final de los tres sistemas con sus respectivos arreglos, fue muy similar en ambos días, permitiendo un ajuste lineal con una buena correlación para cada caso (> 0.85). Para el arreglo 1 (Fig. 4.2.5a y 4.2.5b) el sistema que presentó mayores oscilaciones fue el **AZAP** mientras que para el arreglo 2 fue el sistema **EZAP**. Sin embargo, para el 3er arreglo, los las tres pinturas tuvieron un comportamiento muy similar con las mismas oscilaciones desde un principio (día 4) hasta los últimos de ensayo (día 18).

En todos los resultados anteriores se observó que el comportamiento del R/S no sufrió modificaciones ni variando el tipo de pintura, ni modificando el tipo de arreglo utilizado. Esta similitud se reflejó en los valores finales de $2H$ que se muestran en la Fig. 4.2.5, donde se observa que para todos los casos el nivel de protección fue el más alto (tabla 4.1).

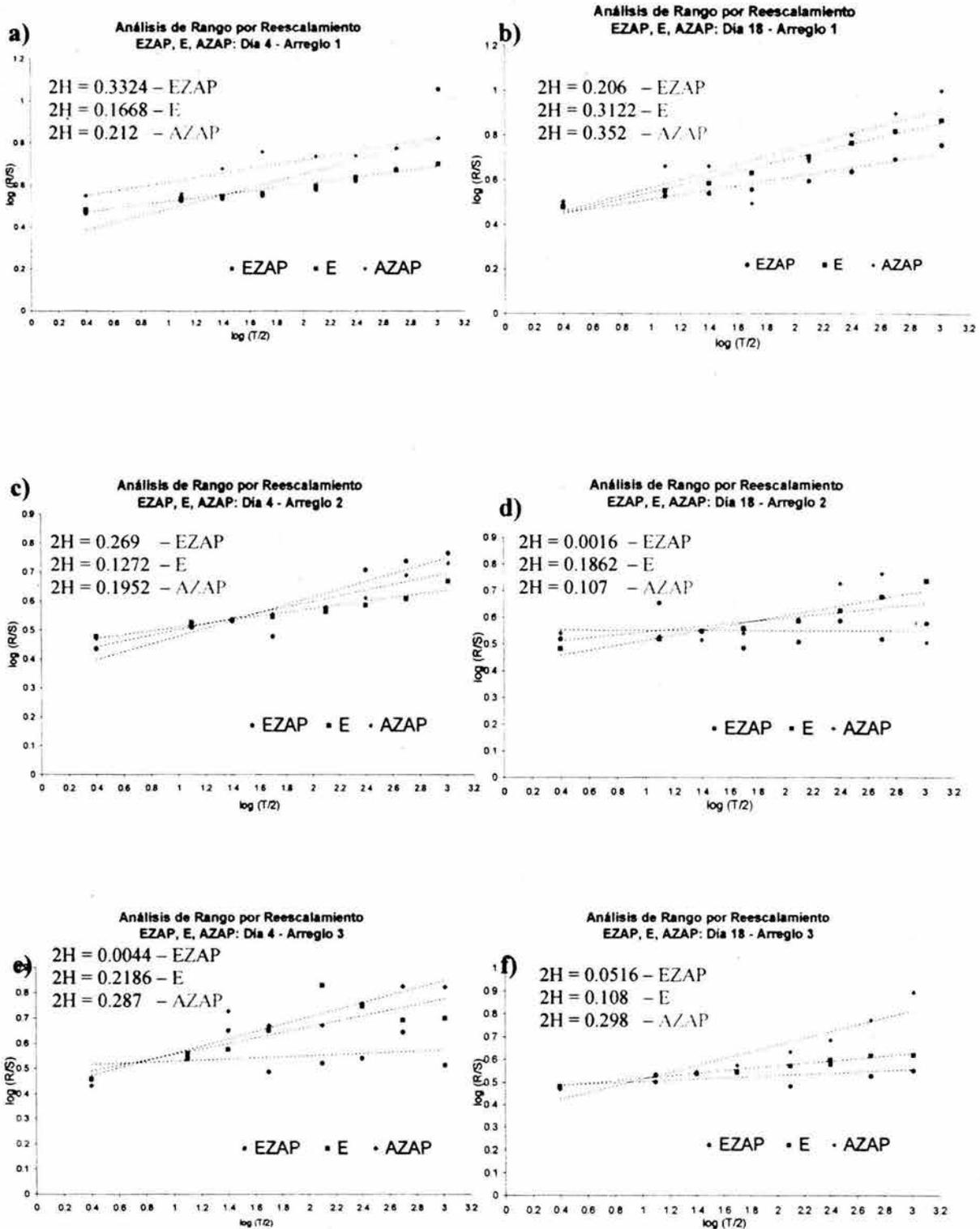


Fig. 4.2.5. Análisis de Rango por Reescalamiento para los días 4 y 18 – a,b) Arreglo 1, c,d) Arreglo 2 y e,f) Arreglo 3.

De acuerdo a la clasificación propuesta por la tabla 4.1, el criterio de protección general para los tres sistemas con sus respectivos arreglos (2H) fue la de buena protección en contra de la corrosión ⁽¹⁾, i.e., los comportamientos fueron de naturaleza llamada anti-persistentes. Nuevamente el sistema **EZAP** mostró durante toda la experimentación las más grandes oscilaciones de los tres sistemas, sin embargo, la pintura acrílica exhibió un comportamiento más estable con tendencia lineal a lo largo del ensayo. Las variaciones del sistema EZAP podrían ser análogas a los comportamientos obtenidos previamente por Rn y por el I,L., sin embargo, de una forma más precisa, las oscilaciones estuvieron correlacionadas a los procesos de corrosión donde se reflejó la evolución de las reacciones electroquímicas, en la formación de los productos de corrosión en la intercara ¹⁶⁴. La naturaleza anti-persistente de estas tres pinturas, también reveló que los procesos electroquímicos desarrollados en la intercara fueron de naturaleza estocástica. Dichos fenómenos estuvieron relacionados con los eventos de rompimiento de película y a los fenómenos de repasivación de los productos de corrosión formados en la intercara.

El efecto barrera provisto por los productos de corrosión se reflejó con un ruido anti-persistente ($2H < 1$) con un alto nivel de protección en contra de la corrosión ¹⁶¹. Sin embargo, todos los sistemas de pintura incluyendo el EZAP exhibieron los mismos niveles de protección de acuerdo a la clasificación de **H**. Con lo anterior, se establece que si bien el factor de reescalamiento fue sensible a los fenómenos de corrosión en la intercara, éste no fue capaz de discernir entre los diferentes niveles de resistencia a la corrosión provista tanto por el recubrimiento como por los productos de corrosión, ya que ni sus respectivos arreglos utilizados ni los arreglos del sistema **EZAP** mostraron una diferencia en el nivel de protección (Fig. 4.2.6a). Los resultados de la pintura **E** (Fig. 4.2.6b) siguieron la misma tendencia que en el caso anterior, con oscilaciones menos pronunciadas durante la experimentación; sin embargo, a pesar de ello el nivel de protección sugerido por Hurst resultó ser el mismo que para la pintura **EZAP**, lo cual no debería de ser.

(1) Los valores de 2H se encuentran reportados en la tabla B-II y B-III del apéndice B

El caso **AZAP** presentó un ligero aumento en el cálculo del coeficiente **H** llegando a valores cercanos de 0.3 (Fig. 4.2.6c), indicando de acuerdo al criterio de $2H$, una protección moderada, sin embargo eso tan solo se presentó para el arreglo **3** y únicamente para los días 11-13. El resto de la experimentación, sí bien no presentó oscilaciones tan marcadas como en los casos anteriores, tampoco presentó menores niveles de protección, como era lo esperado. Basándose en los resultados obtenidos por el I.L., se propuso con anterioridad, que el pobre efecto barrera desarrollado por la pintura acrílica, permitió el incremento en el área de contacto entre el electrolito y el sustrato metálico, originando el ataque inmediato del acero en forma de ataque localizado intenso. Si el proceso de ataque por picado se inició en sitios localizados de alta energía, se esperaba que a mayor ataque, la corrosión se hubiera extendido oxidando los sitios adyacentes de la superficie metálica¹⁵⁰, dando como resultado el crecimiento gradual de corrosión por picadura. Este comportamiento fue registrado con los altos valores del I.L., de este sistema (**AZAP**), sin embargo se hubiera esperado un comportamiento menos protector, i.e., más persistente, $2H > 1$.

Estos resultados del análisis por reescalamiento, difieren con lo reportado en la literatura^{161,163-165}, que por medio del cálculo de **H**, se ha logrado hacer un análisis tanto cuantitativo como cualitativo entre los mecanismos de corrosión y los mecanismos de inhibición de la corrosión de metales pintados con recubrimientos orgánicos. La respuesta a dicho comportamiento es incierta ya que el procedimiento de cálculo y análisis son los mismos que se describen en el procedimiento de Hurst.

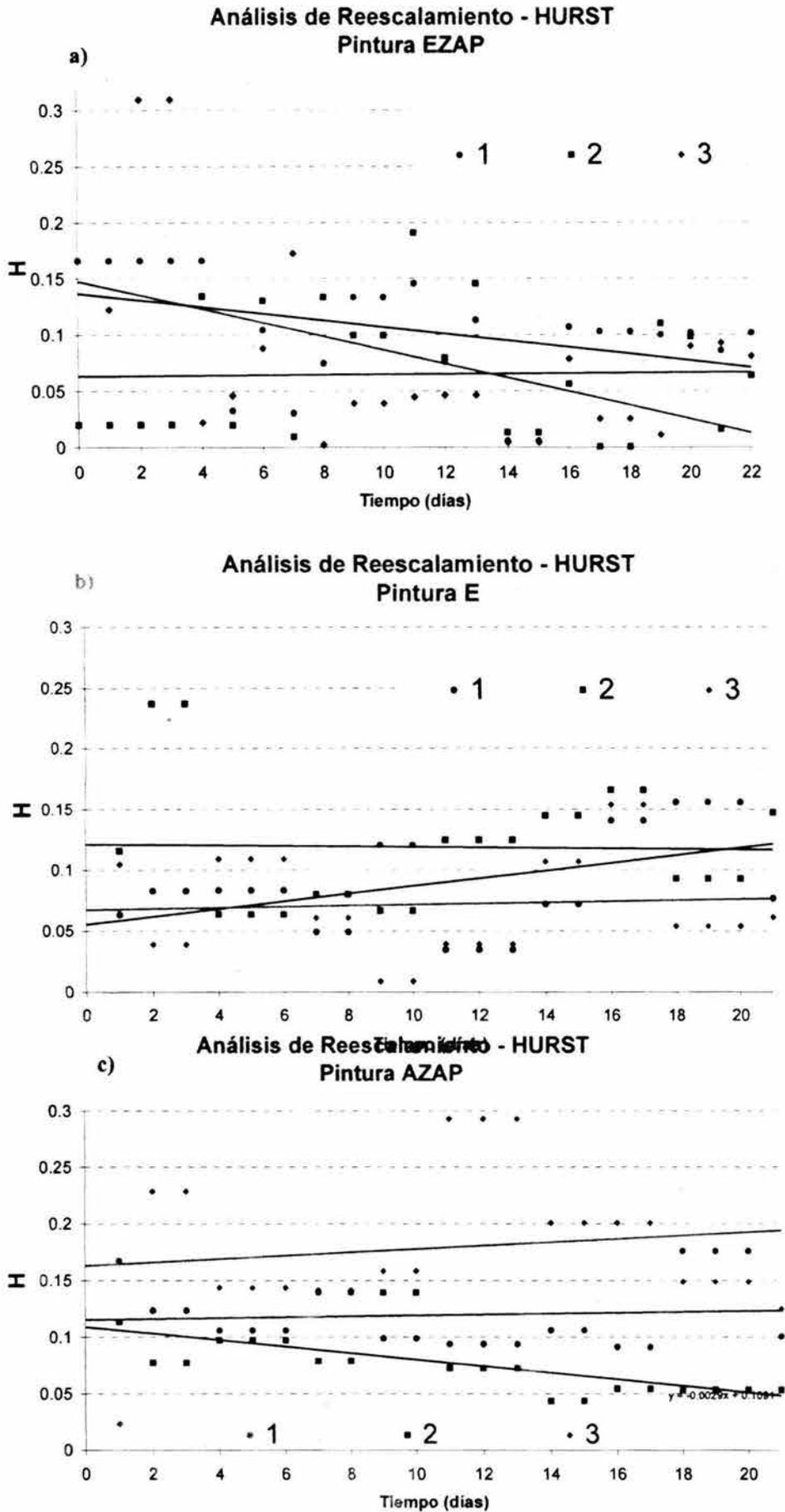


Fig. 4.2.6. Exponente Hurst durante 21 días de experimentación, a) EZAP, b) E y c) AZAP

4.2.4 Resumen de Ruido Electroquímico

La técnica de ruido electroquímico fue capaz de caracterizar los diferentes sistemas de pintura utilizados, así como el de haber mostrado las diferencias electroquímicas entre los distintos arreglos ensayados. Esta caracterización se logró básicamente por medio de las series de tiempo, en corriente y en potencial, con los cálculos del índice de localización (en corriente) y los espectros de densidad de potencia en potencial. Sin embargo, los cálculos de la resistencia del ruido (R_n) y el análisis de rango por reescalamiento (H) no fueron capaces de distinguir el nivel de protección en contra de la corrosión de los tres sistemas de pintura utilizados.

De forma general se observó que el arreglo 3 (dos incisiones) mostró los más altos niveles de protección en cada sistema de pintura, así como el ataque menos intenso entre los tres arreglos (uniforme-mixto). Dichos resultados parecerían una contradicción, ya que se concluye que el sistema con más daño fue el que provee el más alto nivel de protección, sin embargo no fue así. Tomando como consideración de que el cálculo de la R_n contempla tan solo información de procesos de corrosión de tipo uniforme⁸¹, es probable que ésta no sea capaz de dar información precisa cuando se tienen mecanismos de tipo localizado. Como se observó en los resultados del índice de localización, los mecanismos predominantes para el sistema EZAP fueron de tipo uniforme mezclado con tipo de carácter mixto, mientras que los sistemas E y AZAP, desarrollaron tendencias de un ataque cada vez más localizado. Con lo anterior, se cuestionaría la validez del uso de la R_n como parámetro cuantitativo para la evaluación de las propiedades protectoras de los recubrimientos, cuando éstos exhiben porosidad o bien cuando los productos de corrosión tienen una morfología porosa. Por otro lado, el cálculo de la R_C por medio de la técnica de impedancia, también está basada bajo la consideración de fenómenos de corrosión de tipo uniforme⁸¹, y si se ha presentado que los recubrimientos utilizados tuvieron porosidad desde inicio, entonces habría que evaluar si esos resultados de R_C también son representativos de los valores reales del efecto barrera de los recubrimientos. Sin embargo, se ha determinado la resistencia eléctrica de los recubrimientos por técnicas no electroquímicas, i.e., por métodos eléctricos⁴⁶, y se ha encontrado que existe una buena correlación entre dichas propiedades

con lo obtenidos por la técnica de impedancia. Esto quiere decir, que aún y cuando un sistema presente porosidad, la técnica de EIE resulta ser más confiable que la técnica de RE para caracterizar el efecto barrera de los recubrimientos aún y cuando éstos presenten o desarrollen porosidad en la superficie.

4.3 Mediciones de Adherencia

Como se observó en la Fig. 3.3.2, efectivamente el efecto del ZAP se cuantificó con las mediciones de la fuerza de enlace. Ambas pinturas (epóxicas y acrílicas) presentaron una fuerza de adherencia 3 veces superior con la adición del pigmento, por lo que el ZAP modificó las propiedades mecánicas del polímero, caso contrario con el comportamiento de la C_C de los resultados de EIE, la cual no se vio afectada con y sin el pigmento inhibidor. Sin embargo, como ya se comentó esta corrección del área efectiva con la fuerza de enlace debe ser tomada con precaución ya que no se cuantificó aquella porción de recubrimiento que sí bien se observó que fue desprendida, ésta no fue total como para haber dejado al metal desnudo.

Precisamente con los resultados de C_C que demostraron la rápida absorción del agua en los polímetros, se había esperado una más rápida pérdida de adherencia en ambas pinturas, sin embargo, ésta no se presentó totalmente sino hasta tiempos mayores de 168 h de inmersión para las pinturas no pigmentadas. Para el caso de los recubrimientos con ZAP la pérdida de adherencia fue parcial aún con 240 h de inmersión (45 – 50% de área desprendida). En primera instancia se había contemplado que la pérdida de adherencia no se había presentado de una manera muy rápida, porque quizás los valores de la capacitancia del recubrimiento no precisamente correspondían a la absorción del agua a través del recubrimiento, es decir: que el agua absorbida representada por C_C , podría ser la absorción a través de la intercara entre el pigmento y la resina, más que la transferencia del agua a través del recubrimiento⁹², ya que la primera sucede más rápido que la segunda cuando el agua rodea al pigmento. Esta explicación sería válida siempre y cuando con el paso del tiempo se presentara un cambio notable en la permeabilidad de los recubrimientos con ZAP, que denotaran la transición de absorción del agua de la intercara del pigmento hacia la matriz del recubrimiento. De acuerdo con los resultados de EIE, Fig. 3.1.4, el comportamiento del sistema AZAP sí registró dicha variación a 192 h de inmersión, sin embargo el sistema EZAP no indicó ningún cambio a lo largo de las 504 h de ensayo, por lo que la hipótesis anterior no resulta válida para explicar la pérdida de adherencia tardía en estos recubrimientos.

Ahora bien, al corresponder los valores de C_C con la permeabilidad del recubrimiento, entonces otra alternativa radica en una interacción química entre el pigmento ZAP con el sustrato para formar una película de óxido (fosfato) que permita desarrollar un incremento local en las fuerzas de enlace entre el metal y el recubrimiento. Siguiendo con el modelo propuesto en EIE de la formación de un defecto en la intercara metal-recubrimiento, dónde se separan las áreas anódicas y catódicas que originan celdas de corrosión, se tiene que:

En presencia de dichas celdas de corrosión se induce la producción de radicales OH^- que generan condiciones catódicas que solubilizan la capa de óxido inicialmente formada, rompiendo los enlaces metal-recubrimiento y dando como consecuencia la formación de ampollamiento y de la delaminación catódica^{36,37}, que genera pérdida de adherencia. Esta solubilización no es inmediata, ya que se requiere de un tiempo inicial donde el transporte del agua y del oxígeno alcancen la intercara y generen dichas condiciones catódicas (sección 4.5), haciendo que paulatinamente la adherencia disminuya. Sin embargo hasta el momento no se tienen claras evidencias para validar la formación de esta película de óxidos.

Del mismo modo que la fuerza de enlace se vio modificada con el pigmento, también la naturaleza de la falla se vio alterada. El tipo de ruptura que predominó para los recubrimientos **EZAP** y **AZAP** fue la falla cohesiva, mientras que para **E** y **A** prevaleció la ruptura adhesiva. Una posible explicación entre estos dos tipos de falla entre las pinturas con y sin ZAP pudiera estar asociada a las propiedades estructurales de las resinas epóxicas y acrílicas, las cuales forman una red entre-cruzada al momento de curado. Con la adición del ZAP en esta red se puede inducir un incremento en los esfuerzos internos (tensiles) dentro de la matriz polimérica¹⁴⁶ provocando una mayor rigidez en la resina que genera enlaces cohesivos débiles. El efecto de los esfuerzos internos en un recubrimiento pigmentado se incrementa cuando el CPV es inferior al CPVC. Aún y cuando no se tiene el CPVC de los recubrimientos epóxicos y acrílicos, se podría establecer que siendo el CPV menor a 13.8%, seguramente no correspondería a recubrimientos de alta pigmentación. Si se revisan las especificaciones de la norma PEMEX RP-7⁽¹⁾ para un sistema Vinil-Epóxico, se encontrará que el CPV/CPVC establecido es del orden entre 20 a 25 por ciento de pigmentación, por lo que inclusive, se podría decir, que los recubrimientos utilizados,

(1) Manual de norma PEMEX

podrían ser catalogados como recubrimientos de baja pigmentación. Sin embargo, esta pigmentación debió haber sido la correcta para el pigmento ZAP, ya que así lo utilizó la compañía Ciba que provee estos recubrimientos.

Por lo anterior, se podría sugerir que la pigmentación de estos recubrimientos, al no ser mayor que la CPVC, seguramente contribuyeron al aumento de los esfuerzos internos dentro de la matriz polimérica, provocando con mayor facilidad una ruptura de tipo cohesiva.

A partir de estos resultados se evidencia que los recubrimientos que contienen el pigmento inhibidor, ZAP, presentan un tipo de ruptura de-cohesiva dentro de la pintura, mientras que las pinturas sin ZAP, la ruptura es esencialmente de tipo de-adhesiva en la intercara metal-recubrimiento. Como se ha visto en las mediciones con el MAB, la presencia del ZAP aumentó la resistencia a la delaminación catódica y al mismo tiempo ayudó a incrementar la adherencia en húmedo de los recubrimientos, sin embargo no se puede establecer una correlación directa entre los ensayos de delaminación con los ensayos de adherencia, porque las condiciones de medición para una y para otra fueron diferentes, i.e., la medición del ampollamiento estuvo bajo condiciones de polarización catódica mientras que los ensayos mecánicos fueron a potencial de circuito abierto. Sin embargo, sí se puede correlacionar estos ensayos de adherencia con los experimentos de EIE, donde se obtuvo que con la adición del ZAP se incrementó tanto la fuerza de adherencia como las propiedades protectoras de los recubrimientos epóxicos y acrílicos.

Para obtener un mayor resultado en la fuerza de adherencia, sería necesario tratar a los sustratos con compuestos de organosilanos ¹⁴¹ para incrementar notablemente las propiedades mecánicas.

4.4 Técnicas de Corriente Continua - CC

4.4.1 Curvas de Polarización - CP

Como ya se mostró en la sección de resultados, existieron diferencias electroquímicas entre las pinturas **E** y **EZAP**. Básicamente se pueden mencionar dos diferencias entre estas dos pinturas: la primera es la presencia de una zona de transición en la región catódica (**EZAP**) comprendida entre el valor del E_{corr} hasta ≈ -1.47 V (ECS), y la segunda, el comportamiento más activo (más negativo) de la pintura **EZAP** respecto a la pintura **E**.

Hay que recordar que las muestras estuvieron sometidas a una polarización continua a -1.1 V (ECS) y que ésta fue interrumpida al momento de hacer el ensayo. Bajo estas condiciones de polarización se aceleró el ampollamiento y el avance del frente de delaminación, ya que se favoreció la producción intensa de OH^- mediante la reducción del oxígeno. Steinsmo et al.,³⁹ encontraron que polarizando a valores entre -1 a -1.4 V se incrementó la velocidad de delaminación hasta 1.6 veces. Como ya se ha comentado en la sección del MAB, se ha sugerido que en estas condiciones de polarización catódica, al aumentar la producción de los iones OH^- , se alcaliniza el frente de delaminación y se incrementa la solubilidad del ZAP; como consecuencia se forma un producto de corrosión en la intercara metal-recubrimiento, que en base a los resultados de análisis de superficie, estaría constituida por un fosfato. La presencia física de esta película de base fosfatos en dicha intercara, podría ser la causante de los valores de E_{corr} tan negativos de la pintura **EZAP**, sin embargo hay que hacer notar que ésta no se desarrolló de forma inmediata. Al día 2 se registró un E_{corr} de -0.645 V (ECS), que correspondería de acuerdo al diagrama de Pourbaix, al potencial del hidróxido de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_2$; sin embargo, ya para el día 4 el potencial de corrosión estuvo comprendido entre -1.1 a -1.2 V, lo que se sugiere que algo se formó en la intercara que protegió al metal base desplazando el sistema hacia valores muy negativos. La distribución homogénea del Zn identificada por el mapeo químico del MEB en la Fig. 3.6.9, sugeriría que el Zn posiblemente se redujo y pasó a forma metálica, formando una película de Zn que protegió al sustrato metálico. Los potenciales negativos obtenidos por las curvas de polarización podrían ser una combinación del sustrato con los

de la película del Zn. Este fenómeno es el principio de un fosfatizado que provee una protección catódica al sustrato metálico.⁷⁰

Al mismo tiempo, también se observó la existencia de una zona de transición en la región catódica entre -1.2 a -1.4 V en los recubrimientos con ZAP. La ocurrencia de esta zona podría estar asociada al crecimiento del espesor de la película de óxido, que cuando alcanzó un crecimiento máximo (día 12) ésta provee la mayor protección hacia el sistema; lo anterior se reflejó con una disminución en la densidad de corriente hasta -3.47 mA/cm^2 . Como se pudo observar mediante los resultados de voltamperometría cíclica, tal parece que cuando la capa de óxido alcanza este crecimiento máximo, ésta se llega a desprender, ya que por una parte la protuberancia desaparece y por otra se incrementa la salida de densidad de corriente (-1.56 mA/cm^2). Lo anterior indicaría, que cuando la película de óxido se desprende, el sustrato no está protegido y se induce un incremento en la velocidad de reducción del oxígeno sobre el metal.

Por otro lado, las muestras **E** al no tener la presencia del pigmento ZAP no pudieron haber desarrollado algún tipo de película protectora que haya desacelerado la producción de los radicales OH^- . Dicho fenómeno se vio reflejado en las curvas catódicas que representaron una constante reducción del oxígeno sobre el metal. Nuevamente, con base a los potenciales de corrosión presentados, es posible que se haya formado un hidróxido de hierro en el frente de delaminación. Al comparar las curvas de polarización de la pintura **E** y **EZAP** (Fig. 4.4.1) se observa las diferencias electroquímicas entre una pintura y otra. La reducción de la velocidad de reducción del oxígeno se ve cuantificada con el cambio en la salida de densidad de corriente para la pintura EZAP.

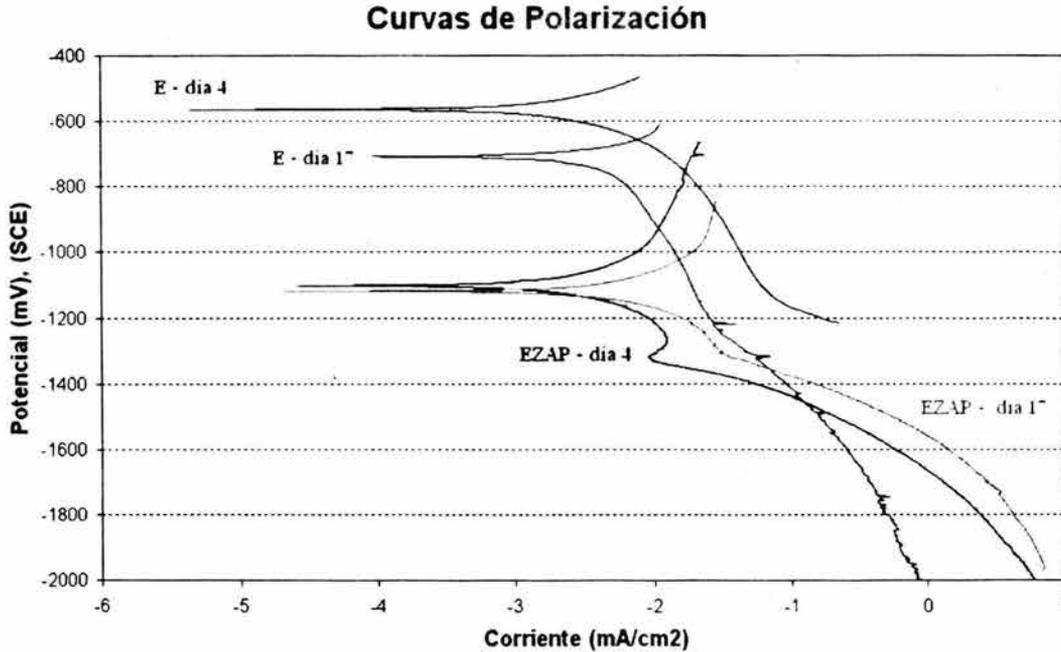


Fig. 4.4.1. Efecto del pigmento inhibidor ZAP en pinturas epóxicas

4.4.2 Voltamperometría Cíclica - VC

Como ya se mencionó en los resultados de la VC, los voltamogramas presentaron varias protuberancias (picos) tanto en el barrido de “ida” así como en el barrido inverso. Comenzando por el barrido de “ida” para las muestras E, se observó que a potenciales más negativos de -1.5 V correspondería la evolución intensa del hidrógeno. Para regiones más anódicas en un rango de potencial entre -0.2 y -0.55 V apareció durante los primeros días un pico anódico, alcanzando un valor máximo al día 12 con una salida de densidad de corriente de 0.16 mA/cm². Después de este día paulatinamente se desarrolló en esta misma zona un segundo pico anódico a valores cercanos de 0 V. El primer pico anódico (Fig. 3.4.3) seguramente correspondería a la oxidación del hierro (II), $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, ya que su potencial de óxido/reducción corresponde con el presentado por este primer pico anódico. Después, debida a la alcalinización local del frente de delaminación se desarrollaría simultáneamente con el óxido de hierro (II), la formación del hidróxido de

hierro (III); a esta última se le atribuiría la formación de ese segundo pico anódico ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$) mostrado también en la Fig. 3.4.3.

A valores cercanos a +1.0V se pudo haber dado la oxidación del agua y posteriormente la incipiente oxidación del cloro, sin embargo los voltamogramas no son tan claros en esta región como para poder identificar un proceso u otro (Fig. 3.4.3).

En el barrido inverso se apreció la formación de otro pico anódico de amplitud variable de varios cientos de milivolts (Fig. 3.4.3). Como ya se mencionó, la tendencia general del pico anódico fue la de aumentar su amplitud con el tiempo, lo cual se asocia al grado de porosidad de la capa de óxido desarrollada en la intercara metal - recubrimiento ¹⁶⁶. A mayores salidas de corriente o mayores áreas bajo la curva del pico, se obtendría menores propiedades de protección. El crecimiento variable de esta protuberancia indicó una película de óxido inestable que es porosa y al parecer poco adherente.

Hay que remarcar que la porosidad no cambió con el tiempo, ya que ni se selló ni se generó una nueva porosidad, sino lo que creció fue el espesor de la película de óxido que hizo que la porosidad se volviera más evidente.

Respecto a los resultados **EZAP** la situación fue diferente: si se sigue la trayectoria de polarización catódico-anódico se observará que no se presentó ninguna protuberancia anódica inclusive a altos valores de potencial (Fig. 3.4.2a). Esto indicaría que el efecto del pigmento inhibidor al retardar la velocidad de reducción del oxígeno, no promovió la formación de OH^- en la intercara, con lo cual no se formó ningún tipo de hidróxido de hierro entre el metal y el recubrimiento. Adicionalmente, el ZAP al haber formado algún una película base fosfato tampoco permitió la oxidación del metal base, por ello la ausencia total de los picos anódicos en esta pintura con ZAP. Tampoco se pudo observar ni la oxidación del agua ni la evolución del cloro.

Por otra parte, la polarización anódica-catódica mostró sobre todo dos casos interesantes en la llamada quinta zona (Fig. 3.4.2a) en el rango de potencial entre -0.5 a -1.3 V. *La primera característica* fue la aparición de una protuberancia muy pequeña ($\approx -0.7 \text{ V}$) que en términos generales se mantuvo constante a lo largo del ensayo. Esta zona de transición

probablemente esta asociada a la oxidación del cinc, la cual se da a valores de potencial de óxido/reducción de -0.983 V (ECS) , $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$.

La segunda característica fue la presencia de una protuberancia entre -0.8 y -1.4 V que registró un crecimiento máximo para los días 11 y 12. Siguiendo con el mismo análisis llevado a cabo para las muestras sin ZAP (**E**), la amplitud de este pico también estaría asociada a la baja protección de la película desarrollada en la intercara. Estos resultados se correlacionan con los obtenidos con las curvas de polarización donde precisamente al día 12 se registró un cambio electroquímico muy fuerte en la zona catódica, donde la película fosfatada se desprendió o se disolvió. Adicionalmente, ya se presentó que para los días 14 y 15, los cálculos de la R_n por ruido electroquímico de la pintura EZAP (Fig. 3.2.7), dieron un aumento inesperado sobre la media obtenida en los tres arreglos utilizados. Este incremento sustancial también podría estar asociado al crecimiento máximo de esta película desarrollada en el frente de delaminación.

Para el caso de la llamada sexta zona que se identificó a potenciales más negativos de -1.3 V , se observó que el comportamiento de esta región estuvo correlacionado con el crecimiento de la protuberancia del caso anterior, i.e., los más grandes niveles de distorsión se presentaron cuando se registraron los máximos crecimientos de la protuberancia anódica. Esto quiere decir que hubo una correlación entre el crecimiento de la protuberancia anódica con el nivel de ruido de esta parte catódica. Más aún, se observó que esta distorsión se presentó de forma más intensa durante el barrido de “ida” que en el transcurso del barrido inverso, por lo que sugiere que varios equilibrios de óxido-reducción tuvieron lugar al mismo tiempo en esta zona, entre ellos la evolución del hidrógeno.

Las posibles reacciones de óxido/reducción presentadas en esta zona catódica (Fig. 3.4.2a) seguramente fueron la del hidrógeno, del fósforo. El **P** proviene de la capa fosfatada. Los potenciales redox del **H**, **P** son de -0.2 y -1.27 V (ECS) , respectivamente. Esto es, la ocurrencia de las reacciones electroquímicas del $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ con la del fósforo ⁽¹⁾ $\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{OH}^-$ entraron en competencia. Aunque por el valor del potencial redox del Aluminio (-1.882 V) éste también hubiera podido tomar parte de los

(1) Se tomó al **P** como fosfato porque así está establecido en la composición dada por el proveedor (tabla 2.4 de la parte experimental).

equilibrios de oxido/reducción, es sabido que el aluminio no se deposita en medio acuoso, por lo que ni siquiera se contempló dentro de las reacciones anteriores.

Como se mencionó en la sección experimental de la técnica de VC, se estableció que se ocupó la misma muestra para toda la experimentación de los barridos cíclicos sucesivos. Sin embargo, resulta cuestionable hasta que punto esta metodología de una sola muestra fue el mejor dispositivo para estos estudios. Lo anterior surge debido a la alta polarización anódica aplicada a la muestra, ya que las condiciones electroquímicas de la superficie de un día para otro fueron distintas, sobre todo si se hizo tres polarizaciones cíclicas continuas. Se estableció que la protuberancia anódica presentada en el barrido inverso de los recubrimientos con ZAP, sufrió un crecimiento inestable durante la experimentación, sin embargo, no se podría asegurar si este comportamiento estaría atribuido a la misma película de óxidos, o bien, si la inestabilidad fue inducida por los cambios electroquímicos producidos por la alta polarización anódica aplicada. En los resultados del MAB de la sección 3.5, se evidenció que el efecto del pigmento ZAP incrementó la resistencia a la delaminación, sin embargo, este comportamiento fue constante a lo largo de los 21 días de experimentación. Si realmente la capa de óxidos formada en el frente de delaminación hubiera crecido uniforme o inestable durante la experimentación como se demostró por las técnicas de corriente continua, entonces habría una contradicción con los resultados del MAB, donde el aumento de la resistencia a la delaminación catódica prevaleció durante las 480 horas de experimentación (Fig. 3.5.1). Por ello, surge el cuestionamiento si no hubiera sido mejor poner distintas probetas y evaluarlas a distintos tiempos y no hacer todas las mediciones en una sola muestra. Adicionalmente, la evolución del hidrógeno a potenciales muy negativos también pudo haber inducido una delaminación prematura del recubrimiento.

4.5 Microscopía Acústica de Barrido - MAB

Con base a los resultados del MAB, se ha demostrado el efecto del pigmento inhibidor, ZAP, en la reducción de la cinética de delaminación y en el retraso del ampollamiento tanto en pinturas epóxicas como en pinturas acrílicas. Ya se hizo notar la ocurrencia de dos diferentes zonas cinéticas, sobre todo en los resultados del área delaminada (**AD**). Sin embargo, se debe tener en cuenta que la transición de la zona I a la zona II en los recubrimientos epóxicos y acrílicos ocurrieron a tiempos diferentes, i.e., en tan solo 192 horas de inmersión los recubrimientos acrílicos sin ZAP (**A**, **A-buffer**) estuvieron completamente cubiertos por ampollas (Fig. 3.5.1c), mientras que las muestras epóxicas (**E**, **E-buffer**) en el mismo tiempo tan solo presentaron la transición entre la zona I y la zona II (Fig. 3.5.1a).

De igual manera se obtuvieron resultados similares con la evaluación de la máxima distancia de delaminación (**MDD**) para los sistemas con solución de boratos. Inesperadamente, el cambio de la zona I a la zona II para **E-buffer** y **A-buffer** se dio en el mismo intervalo de tiempo, entre $8.48^{0.5}$ y $9.79^{0.5} \text{ h}^{0.5}$. A partir de este momento hasta el último día de ensayo, la pintura acrílica presentó una **MDD** doble comparada con la **MDD** de la pintura epóxica (Fig. 3.5.1d) De acuerdo con estos resultados, el sistema de amortiguamiento actuó como un factor predominante al limitar el desarrollo del ampollamiento bajo condiciones de polarización catódica, i.e., limitó la producción de OH^- en el frente de delaminación, sobre todo para la pintura epóxica.

En la Fig. 4.5.1 se presenta una esquematización de lo ocurrido en la intercara metal-recubrimiento. De esta forma se visualizan los cambios ocurridos dentro de esta zona.

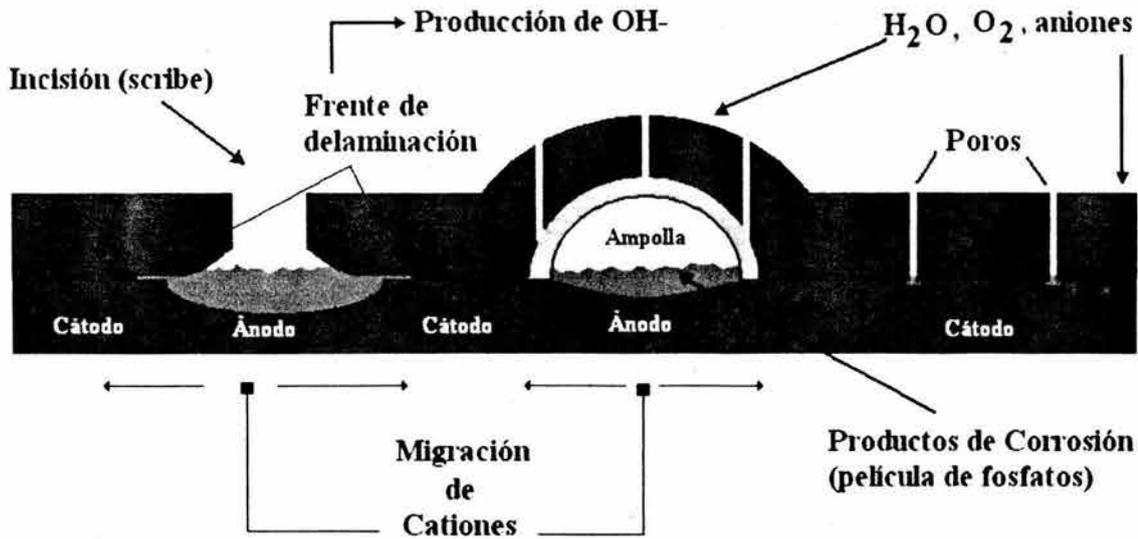


Fig. 4.5.1 Representación del proceso de delaminación catódica

El abrupto cambio en la delaminación en los recubrimientos entre la zona I a la zona II ha sido ya sugerido por Crossen et al.,¹³⁷ el cual podría estar atribuido a esfuerzos internos dentro del recubrimiento cuando se manifiesta la pérdida de adhesión en la incisión (o defectos locales), permitiendo la rápida formación del ampollamiento. Esta explicación sigue el mismo modelo de formación de un defecto ya descrito en la sección 4.1 del análisis de impedancia.

Los resultados de la MDD presentaron un comportamiento lineal donde se observó que el área de delaminación se incrementó con la raíz cuadrada del tiempo. Estos resultados fueron consistentes con los ensayos de delaminación catódica reportados en la literatura^{37,38,52,133,137}, que indicaron que la difusión de los cationes a través del defecto (poro o incisión, que es el ánodo local) hacia el ampollamiento (o frente de delaminación, que es el cátodo local) es la etapa controlante para un proceso de tipo difusivo a lo largo de la intercara-metal-polímero. De acuerdo con los resultados obtenidos, la adición del ZAP parece inhibir la reacción catódica del oxígeno, donde la producción de los radicales hidróxilo es limitada bajo condiciones de polarización catódica. Estos resultados también son consistentes con los obtenidos por las técnicas de D.C., donde se ha demostrado que el efecto del ZAP disminuyó la velocidad de reducción del oxígeno.

De acuerdo a un proceso controlado por difusión, la solución de la segunda ley de difusión de Fick (Ec. 4.5.3) con condiciones de frontera conocidas (Ec. 4.5.1, 4.5.2) para una difusión semi-infinita, lineal e isotrópica, puede utilizarse para el cálculo del coeficiente de difusión para el sodio presente en la intercara. De esta forma, se cuantifica la presencia del catión en las inmediaciones de la intercara metal-recubrimiento.

$$C = C_o \text{ para } x = 0 \text{ y } t > 0 \quad (4.5.1)$$

$$C = 0 \text{ para } x > 0 \text{ y } t = 0 \quad (4.5.2)$$

$$C_{bulk}^{cri} = C_{bulk} \left[1 - erf \left(\frac{A_p}{2(D_{Na})^{1/2}} \right) \right] \quad (4.5.3)$$

Dónde,

C_o^{cri} , es la concentración crítica del catión en seno de la solución,

C_{bulk} , es concentración en el seno de la solución (si $C_{bulk} > C_o^{cri}$ habrá delaminación, pero si $C_{bulk} < C_o^{cri}$ no se observará delaminación)

D_{Na} , coeficiente de difusión del sodio,

A_p , la pendiente experimental de los resultados de la Fig. 3.5.1b y 3.5.1d

El oxígeno es preferencialmente suministrado por medio del recubrimiento ¹³⁶ hacia la intercara, mientras que los cationes migran a lo largo de ésta para neutralizar los OH⁻ en los sitios catódicos. Esta migración representa la etapa controlante en la cinética de la delaminación ³⁵. Estos cationes migran bajo un gradiente de campo eléctrico del ánodo hacia el cátodo, por lo que también se puede referir de fenómenos de electromigración y de difusión simultáneos en la intercara. La caracterización de estos dos fenómenos de transporte puede ser cuantificada con la evaluación de la movilidad del cation Na⁺ presente en la intercara, ya que se determina la cantidad presente del catión en el frente de

delaminación. Para tal propósito se calculó el coeficiente de difusión del Na^+ (Ec. 4.5.3).

Los resultados de la ecuación 4.5.3 mediante el uso del software comercial Matlab V. 5.02, son reportados en la tabla 4.5.1. Los valores del D_{Na} para la pintura epóxica son similares entre las muestras sin ZAP, sin embargo con la adición de éste se registró un decremento en la movilidad difusiva del catión, por lo que se cuantifica el efecto inhibitor del ZAP en la intercara, ya que se retarda el transporte del Na^+ hacia el área de delaminación. Sin embargo este comportamiento no se reflejó para la pintura acrílica, i.e., las muestras sin el pigmento inhibitor (**A**) obtuvieron el valor más bajo de D_{Na} , mientras que las pinturas **A-buffer** y **A-ZAP** dieron valores muy similares entre sí. Hay que volver a hacer notar que el comportamiento lineal de la pintura **A** (Fig. 3.5.1d) lestuvo influido fuertemente por el tamaño de la muestra y que seguramente este valor de D_{Na} ($2.29 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) no es del todo correcto, por lo que se podría sugerir que la movilidad iónica del Na^+ fue muy parecida para los tres casos.

Tabla 4.5.1. Datos cinéticos a partir de las mediciones del MAB

Muestra	Tiempo de Retraso (h) De Zona I \rightarrow II	$D_{\text{diff-formal-Na}}$ (cm^2/s)
E	96 – 168	2.96×10^{-7}
E – Buffer	168 – 192	2.74×10^{-7}
EZAP	---	1.23×10^{-8}
A	48 – 72	2.29×10^{-8}
A – Buffer	120 – 144	1.26×10^{-7}
AZAP	---	1.06×10^{-7}

Comparando los valores calculados de D_{Na} con el valor reportado del Na^+ en soluciones acuosas ($1.47 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) se podrá notar de inmediato que en los valores calculados hay un decremento entre 2 a 3 ordenes de magnitud y que esto indica que el Na^+ no se difundió a través de una película completamente acuosa, sino más bien en una película polimérica tipo gel⁵⁴, i.e., el Na^+ difundió a través de una capa de óxido formada en la intercara metal-recubrimiento, la cual, de acuerdo con los análisis de superficie, estaría constituida entre una combinación de un fosfato de sodio con un fosfato de cinc.

Se ha descrito en la literatura³⁹ que la formación del ampollamiento está precedido por un tiempo de retraso inicial. Éste es el tiempo precedido antes de que comience a haber un ampollamiento acelerado. Durante este tiempo de retraso inicial se lleva a cabo el transporte de algunas especies (agua, oxígeno) que reaccionarán en la intercara metal-recubrimiento y que en presencia de defectos (poros) se tendrá acceso directo al electrolito. Con ello se permitirá inducir que el oxígeno se reduzca debajo del recubrimiento a potenciales negativos, generando la formación inicial de OH⁻ (la principal causa de la delaminación). El tiempo que tarda para generarse esta delaminación catódica inicial es lo que se le ha llamado tiempo inicial de retraso.¹³⁷

Todo este proceso electroquímico durante el tiempo de retraso inicial, debió haberse presentado tanto en las pinturas epóxicas como en las acrílicas, sin embargo se necesitaban de muy altas frecuencias (300 MHz) no solo para detectar una película acuosa por debajo del recubrimiento, sino también para identificar marcas iniciales que hubieran revelado el proceso inicial de la delaminación. Adicionalmente, no fue posible producir señales de ondas acústicas del transductor ultrasónico para poder haber detectado si el ampollamiento estaba lleno de agua o aire. Esta limitación en resolución proviene de la baja frecuencia relativa del lente acústico (construcción). Hay que tener en cuenta que para obtener una alta resolución del MAB es necesario combinar la resolución vertical (transductores de alta frecuencia) con la profundidad de penetración (transductores de baja frecuencia), especialmente para recubrimientos de espesor considerable (μm).

El tiempo de retraso total de los recubrimientos se ha reportado también en la tabla 4.5.1., el cual fue evaluado de acuerdo a los cambios de pendiente presentados en las Fig. 3.5.1a y 3.5.1c. El tiempo de duración de la llamada zona I fue tomado como el tiempo de retraso total. Las pinturas sin ZAP (E, A) presentaron de forma muy clara esta transición entre estas dos zonas, sin embargo como ya se ha comentado, las pinturas pigmentadas no mostraron este cambio tan abrupto. Nuevamente, las pinturas epóxicas exhibieron mayor resistencia a la delaminación y esto se reflejó con mayores tiempos de retraso, mientras que los recubrimientos acrílicos mostraron un rápido deterioro en poco tiempo. El efecto des-acelerador en la cinética de delaminación también es evidenciado para los sistemas con

solución de borato con mayores tiempos de retraso (Fig. 3.5.1b y Fig. 3.5.1d). Como se observó en los resultados de las pinturas con solución de borato, se apreció que éstos tuvieron una mayor influencia en el área delaminada más que en la distancia delaminada.

Ha quedado demostrado que el proceso de delaminación catódica se ve seriamente afectado con la adición del pigmento inhibidor ZAP, ya que éste reduce notablemente la cinética de delaminación. Como no fue posible establecer un dispositivo para medir el pH en el frente de delaminación, el cual debería de ser netamente alcalino por la producción de OH^- , se hizo una analogía entre el sistema de la solución con boratos con los recubrimientos con ZAP junto con las curvas de titulación y solubilidad del pigmento para caracterizar el comportamiento del pigmento ZAP. Esta analogía se basa en que los recubrimientos con ZAP presentaron un comportamiento similar con las muestras sumergidas en solución de boratos (**pH 8**), lo que se sugiere que el comportamiento del ZAP en la intercara metal-recubrimiento podría ser también de tipo amortiguador. Sin embargo, para que éste se dé, el ZAP debe de desarrollar condiciones alcalinas parecidas a lo presentado por la solución de boratos. Si se observa la Fig. 3.1.6 el punto de inflexión de la curva de titulación del ZAP se dio a un pH de **8.16**. Este punto de inflexión indica la presencia de una especie de fosfato en el sistema. Al buscar las ionizaciones del ácido fosfórico se encuentra que al valor de **7.21** se desarrolla la especie PO_4^{3-} , con lo que se asegura que en el frente de delaminación se encuentra esta especie. Al valor de pH de **8.16** la solubilidad del pigmento comienza a ser mayor (Fig. 3.1.6), indicando mayor cantidad de PO_4^{3-} precipitado en la intercara. Con lo anterior se establece que la precipitación del PO_4^{3-} induce la formación de una capa fosfatada de Zn y/o Na que regula o des-acelera la cinética de delaminación. Un sistema que mantiene o ajusta las condiciones electroquímicas se le llama sistema amortiguador. Con base en lo anterior se podría catalogar al ZAP como un sistema de amortiguamiento.

El hecho de que los recubrimientos con ZAP hayan funcionado más eficientemente que los recubrimientos sin ZAP en la solución de boratos, puede estar asociado a que en este último hubo insuficiente cantidad de iones boratos en el frente de delaminación, a pesar de que se cambio diariamente la solución de trabajo. Adicionalmente, el posible pH tan alto desarrollado en la intercara pudo haber influido para que la solución de boratos haya dejado

de actuar adecuadamente, ya que ésta funciona eficientemente en un rango determinado de pH. Por otro lado, el efecto del pigmento ZAP se volvió más eficiente a medida que se aumentó la concentración de iones OH⁻, ya que se solubilizó más el pigmento liberando mayor cantidad de iones fosfato.

La Fig. 4.5.2 muestra las imágenes acústicas de las pinturas acrílicas y epóxicas después de 72 y 192 horas de inmersión, respectivamente. Se puede observar como los recubrimientos acrílicos mostraron un deterioro masivo en toda la superficie, ya que la formación de ampollamiento apareció sobre toda la muestra (zona II, Fig. 4.5.2a), mientras que para el caso epóxico, a 192 h, la superficie comenzaba solo a deteriorarse (Fig. 4.5.2d). Para los casos **A-buffer** y **AZAP**, más que presentarse un ampollamiento en la superficie, se detectó muy pronunciadamente la delaminación alrededor de la incisión. El caso **E-buffer** tan solo presentó la incipiente formación de ampollamiento en las vecindades de la incisión, mientras que el **EZAP** estuvo prácticamente limpio.

Finalmente, se presenta en la Fig. 4.5.3 la representación de las dos señales de los picos en la escala de tiempo del MAB. Como se describió en la sección experimental, el primer pico representó la distancia de trabajo entre el lente acústico y la muestra recubierta, mientras que el segundo indicó el espesor del recubrimiento de la muestra. Como la escala de tiempo tiene equivalencia en escala de longitud se puede calcular con base al ancho de pico y con la velocidad de la onda acústica, la distancia focal y el espesor del recubrimiento. Se hicieron estos cálculos * y los resultados aproximados fueron, **2.26 mm** y **98.69 µm** para la distancia focal y el espesor del recubrimiento, respectivamente. Estos resultados son una aproximación a las condiciones reales, ya que la distancia real fue alrededor de **5 – 10 mm** y el espesor de **58 ± 5 µm**, por lo que se puede decir que efectivamente esas señales correspondieron al sistema bajo estudio.

* La Velocidad de la onda acústica en un polímero = 1060 m/s.

De las hojas técnicas del manual del MAB se establece que en la escala de tiempo (Fig. 4.5.3), la escala de propagación que mide 16.5 mm equivale a 1 µs. Se mide el ancho de banda del pico de interés y por conversión se calcula su equivalencia en microsegundos. Posteriormente al resultado anterior se le multiplica por la velocidad de la onda acústica en el medio y se obtiene la distancia de trabajo entre el lente con la muestra y el espesor del recubrimiento

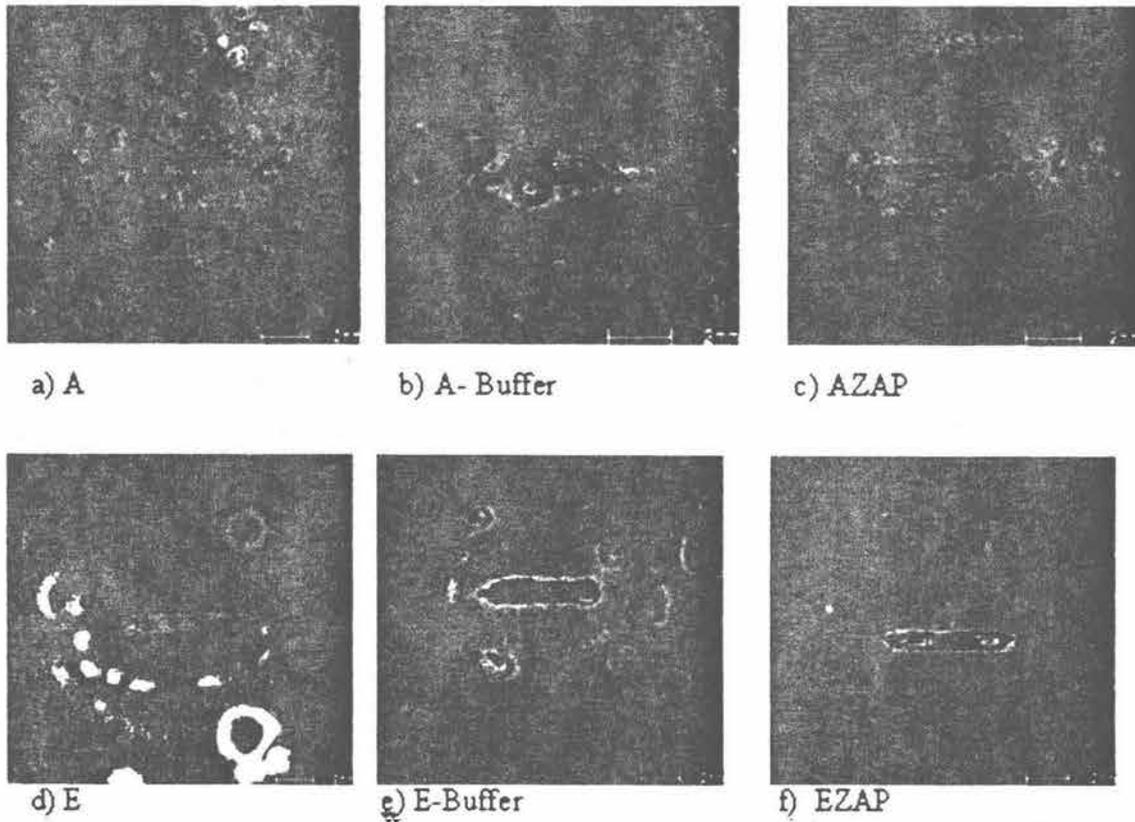


Fig. 4.5.2. Imágenes Acústicas. a, b, c) - Pintura Acrílica, d, e, f) - Pintura Epóxica

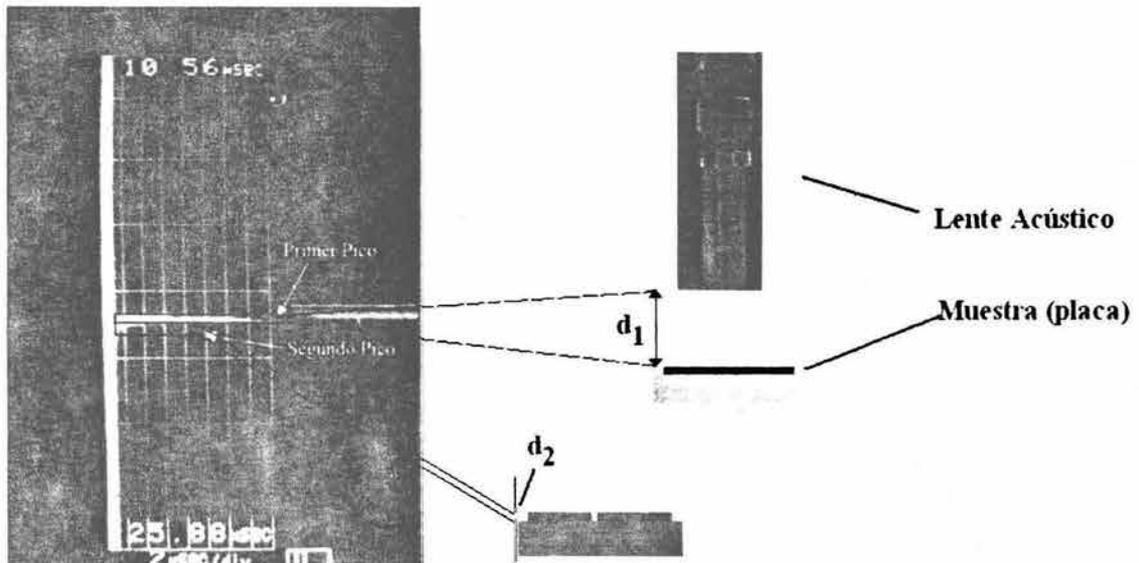


Fig. 4.5.3. Equivalencia entre las señales de los picos en la escala de tiempo del SAM con la distancia focal y el espesor de la muestra

4.6 Análisis de Superficie

4.6.1. Auger y EFRX

Como se ha presentado en los resultados de Auger y EFRX, se ha logrado identificar la formación de una película de fosfatos de cinc y/o sodio en la zona de ampollamiento y en el frente de delaminación con un espesor promedio de **64 nm**, mientras que a distancias lejanas de la zona de deterioro, la capa de óxido analizada podría estar constituida por una capa de óxido de hierro, producto de la oxidación del sustrato al momento del curado con el recubrimiento.

De acuerdo a la intensidad de los picos Auger se podría decir que el producto de corrosión formado en la zona de delaminación se compondría por **O, Na, Zn, Al y P**. Uno esperaría encontrar una relación directa entre la composición atómica con las intensidades Auger, por que la concentración del elemento analizado debería ser equivalente a la intensidad identificada de ese mismo elemento, sin embargo no es así. Para hacer un análisis cuantitativo de EEA es necesario establecer una posible relación entre estos dos parámetros. Ésta está expresada en términos de los parámetros de corrección de la composición ¹⁶⁷. En esta corrección se considera, a) la densidad atómica total del sólido bajo estudio, b) la trayectoria libre inelástica electrónica, y c) el factor de retro-dispersión. Éste último definido como el incremento fraccional en la corriente Auger debido a los electrones de retro-dispersión ¹⁶⁸, puede ser determinado tanto teórica como experimentalmente con el transporte de electrón de la simulación de Monte Carlo ¹⁶⁷, sin embargo, para llevar a cabo dicha simulación se requiere de un software complicado que resuelva las funciones analíticas, que para nuestro caso no se tuvo a disposición, por ello se han presentado los resultados de composición atómica y de intensidades de Auger sin corrección alguna. Sin embargo, al observar los resultados en EFRX (intensidades) ya corregidos por el procedimiento Gaussiano – Lorenciano de la solución del problema de deconvolución ^{169,170} por la teoría de substracción de datos de Shirley, los resultados de intensidad Auger coinciden en su mayoría con los de intensidad de EFRX, por ello se toman como referencia los resultados de intensidad de ambas técnicas para hacer un análisis más preciso de las diferentes zonas analizadas.

De acuerdo con los resultados mostrados por EFRX, se pudo observar que las intensidades de las señales de los distintos elementos mostrados para la distancia cercana, siguió un comportamiento muy parecido al de los elementos identificados en el pigmento ZAP. Las señales más fuertes fueron las del **Zn, P, O** y **Na**, siendo el **O 1s** y el **P 2p** los elementos cuyas energías de enlace coincidieron cercanamente con las obtenidas por el polvo ZAP, es decir, se obtuvo una energía de 530.95 eV (cerca) con 531.1 eV (ZAP) y 133.35 (cerca) con 133.4 (ZAP) para oxígeno y fósforo, respectivamente. Estos resultados sugieren que la composición base de esta película podría estar constituida por un fosfato (PO_4^-). El pico del **Zn 2p_{3/2}** se encontró a 1020.359, presentando un desplazamiento de 1.041 eV hacia energías menores respecto a la energía encontrada por el pigmento ZAP. No se sabe exactamente el porque de este cambio, sin embargo esta energía del pico es cercana a lo reportado por el compuesto Zn_3P_2 (di-fosfito de cinc) con energía de 1020.6 eV por Nefedov et al.¹⁷¹. Buscando en la literatura las energías de enlace para cinc metálico, Zn 2p_{3/2}, se encontró que Chadwick et al.,¹⁷² reporta una energía de 1020.8 eV, la cual es cercana a lo encontrado; mientras que Strohmeier¹⁷³ identificó al óxido de cinc (II), ZnO, con una energía de 1021.2 eV; Dake¹⁷⁴ al hidróxido de cinc (II), Zn(OH)₂ con 1022.7 eV,

Ahora bien, si se introduce la energía del carbono (1s) que fue muy parecida entre el **ZAP** y la **distancia cercana**, 133.4 y 133.35 eV, respectivamente, se encontró lo siguiente: Dake¹⁷⁴ identificó al carbonato de cinc (ZnCO_3) con una energía de 1022.5 eV, Wagner¹⁷⁵ al bis(2,4-pentanodionato-O,O') cinc, $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$, con 1021.4 eV.

La energía medida del pico de Na (1s) fue de 1071.1 eV. Buscando en la literatura los posibles compuestos de algún óxido que contenga al catión son: el óxido de sodio, Na_2O , con 1072.5 eV propuesto por Barrie¹⁷⁶, hidróxido de sodio, NaOH, con 1072.59 eV por Citrin¹⁷⁷, difosfato de sodio, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, con energías de 1071.16 eV para Na (1s), 531.1 para O (1s) y 133.35 para P (2p_{3/2}) de Franke et al.¹⁷⁸

La lista podría seguir creciendo indefinidamente, sin embargo muchos compuestos no son factibles de acuerdo a las condiciones del sistema y con base a las energías de enlace obtenidas en nuestros análisis. Lo anterior representa los posibles compuestos que pudieron haberse formado en el frente de delaminación.

Por otra parte, para la segunda distancia la composición nominal podría estar constituida por **O**, **Fe**, **Zn** y quizás **Na**, donde las intensidades del Zn, Na, P y Al disminuyeron notablemente respecto a la zona de delaminación. Nuevamente buscando el posible compuesto en base a las energías de enlace del O, Fe y Zn (mayor energía de enlace) se encontró que Dake ¹⁷⁴ propuso al tetraóxido de cinc hierro (II), **ZnFe₂O₄**, con 1021.4 eV para el Zn; el valor experimental obtenido de la energía de enlace del **Zn 2p_{3/2}** fue de 1021.483 eV, la cual coincide con lo encontrado en la literatura.

Nuevamente esta sugerencia hasta ahora es una aproximación de lo que se tiene reportado en la literatura, tomando en cuenta tan solo algunas intensidades del espectro total, hay que considerar el resto de los demás elementos para saber con mayor precisión el tipo de compuesto desarrollado en esta región.

El análisis de los resultados de las técnicas anteriores establece claramente la formación de una película en y alrededor de la incisión, donde el proceso de delaminación catódica tuvo lugar. De acuerdo al mecanismo de delaminación descrito por Leidheiser et al., ³⁷ se sugiere que una capa de óxido de hierro se forma debajo del recubrimiento durante el proceso de curado de las pinturas, la cual, por el incremento local del pH se disuelve y rompe los enlaces químicos entre el recubrimiento y el metal. Sin embargo, si las condiciones alcalinas prevalecen en la intercara la película formada no se disuelve, y para el caso de las pinturas pigmentadas, se induce la precipitación del ZAP como fosfato que junto con la producción de radicales OH⁻, mantienen la alcalinidad del sistema constante, haciendo que se incrementen las propiedades protectoras ¹⁷⁹ del recubrimiento en contra de la delaminación.

De acuerdo con el ensayo de solubilidad presentando en la sección 3.1, Fig. 3.1.7a, la película de óxido se seguirá formando siempre y cuando prevalezcan condiciones alcalinas con valores de pH mayores a 7. Este tipo de condiciones se mantendrán siempre y cuando exista un proceso de reducción del oxígeno en la intercara metal-recubrimiento.

Tanto Auger como EFRX detectaron la movilidad y la penetración del catión sodio en función de la distancia de delaminación. Stratman et al ³⁵. Steinsmo et al., ³⁹ entre otros ³⁷ han estudiado el papel que juega este catión en el proceso de delaminación catódica, encontrando que efectivamente el Na⁺ contribuye al proceso de delaminación. Por el

contrario el efecto del anión (Cl^-) no tiene una influencia considerable en el proceso de delaminación³⁵. Los resultados de Auger y EFRX han demostrado, tanto cuantitativamente como cualitativamente, la fuerte presencia del sodio en el frente de delaminación, y considerar tan solo la formación de compuestos de fosfatos de cinc o de hidróxidos de hierro y/o cinc sobre la superficie delaminada resultaría incorrecto, ya que la presencia del Na^+ está bien definida. En la utilización de pigmentos tipo fosfato de cinc (ZP) si es posible obtener tan solo películas de hidróxido de hierro/cinc o fosfatos de hierro/cinc tal y como lo reporta y describe Romagnoli¹⁷⁹, sin embargo como ya se ha visto, el uso del ZAP en recubrimientos orgánicos podría ser diferente.

4.6.2. MEB

Con base al análisis llevado a cabo por MEB en combinación con EDRX se obtuvo que para la distancia de 0.4 mm la composición nominal de esta capa de óxidos coincidió en una gran mayoría con la obtenida por Auger y EFRX. Esta composición se constituiría por **Fe, O, Zn, P** y posiblemente **Al**. Hay que mencionar que la profundidad analizada en el MEB de la UNAM fue de 1 μm , por lo que es normal el haber obtenido tan altos los picos de energía del hierro y del carbón, ya que la profundidad analizada corresponde a 1000 nm y la máxima profundidad obtenida por EEA fue de 80 nm, así que a esta profundidad era de esperarse que el análisis en su mayoría estuviese constituido por Fe y C.

Al observar las micrografías del MEB a la distancia de 0.4 mm (Fig. 4.6.1a), se observará que la morfología correspondería a una imagen típica de un acero fosfatado^{166,180}, que consiste en aglomerados de finas agujas de tamaño homogéneo de una longitud promedio de 2 micrómetros. Alrededor de la incisión se observó que la superficie estaba cubierta por este tipo de estructuras aciculares. Adicionalmente, también se puede observar la presencia de agujas de diferentes formas y tamaños. Al observar más a detalle estos aglomerados, se observará que además de presentar estas finas agujas, también se presentan láminas muy delgadas que provienen desde el sustrato. Aunque la morfología de esta película depende de la cantidad de láminas y de agujas desarrolladas sobre el sustrato, se puede apreciar que es

porosa y con un espesor considerable, sobre todo en las inmediaciones donde se hizo la incisión (Fig. 4.6.1b). Este tipo de estructuras parecerían ser similares a estructuras identificadas como hopeita¹⁸⁰, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, o fosfofilita¹⁶⁶ de aceros fosfatados, $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

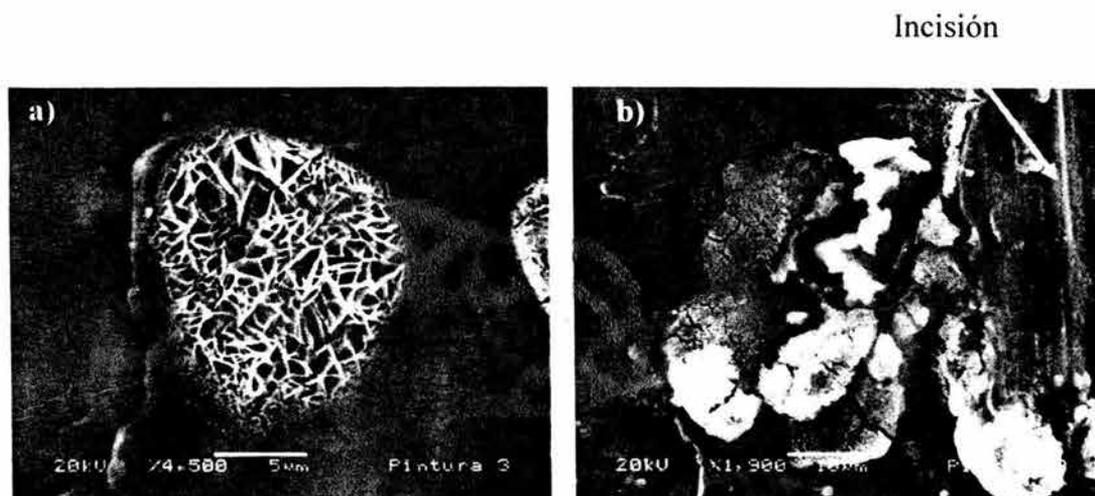


Fig. 4.6.1 Imágenes del MEB tomadas a 0.4 mm de la incisión

Al analizar el mapeo químico se encontró que dentro de la zona de delaminación hubo una distribución homogénea de Zn, P, O y Na. Los puntos brillantes a lo largo de toda la imagen reflejaron la presencia de estos elementos en la zona seleccionada (Fig. 3.6.8). La cantidad de aluminio presente fue muy poca y tan solo ésta se dejó ver en algunas regiones muy localizadas de esta área de delaminación, por lo que el aluminio podría descartarse como elemento predominante en estos productos de corrosión. Como era de esperarse, el mapeo del hierro reveló que éste se encontró en toda la superficie, sin embargo en las zonas donde se presentó una mayor densidad de películas fosfatadas (manchas negras) se encontró una disminución de dicho elemento.

A partir de este mapeo químico se reveló que la interacción del ZAP con el sustrato metálico, en la zona de delaminación, fue llevado a cabo principalmente por el cinc y el fósforo; por lo que la capa formada en esta zona es producto de una precipitación de una película de fosfato en conjunto con la acción del cinc, el sodio y el oxígeno. Se ha hecho énfasis que la película formada no es pasivante y que correspondería a una película base

fosfatos, porque además de los resultados obtenidos por Auger y EFRX, se obtuvo mediante la curva de titulación (sección 3.1.4), que la respuesta de la especie PO_4^{3-} estuvo en un pH de **8.16**, la cual estaría muy cercana a la segunda ionización nominal, pK_a , del ácido fosfórico, **7.21**, que corresponde al PO_4^{3-}

Respecto a la zona fuera del área delaminada (4 mm) se obtuvo que la composición elemental de esta región estuvo constituida en su mayor parte por el **Fe** seguido del **C**, **O**, **Mn** y **Al**. Al hacer el mapeo químico, efectivamente se observó la presencia de los elementos anteriores junto con la del fósforo. Es extraño que se haya revelado el manganeso pues ya que en ningún análisis previo hecho por EEA o EFRX se reveló la presencia de éste, lo cual podría a la composición elemental del acero, ya que el límite de detección del MEB fue de 1 μm .

Los resultados de MEB junto con los de EEA y EFRX soportan que esta capa de óxido no está nada más conformada por Fe y O, como se planteó inicialmente en las hipótesis y que a pesar de que en esta zona no se presentó el proceso de delaminación, sí hubo algún tipo de interacción del pigmento ZAP con el sustrato metálico al momento del curado del recubrimiento. El área seleccionada para el análisis a esta distancia, reveló la presencia de un producto de corrosión blanquecino que cubrió toda el área analizada, localizándose éste de forma más abundante en los límites de grano de la microestructura del acero (Fig. 3.6.7).

4.6.3. Espectroscopía Raman

Las técnicas de análisis de superficie presentadas con anterioridad han permitido hacer un análisis químico-morfológico tanto en el área de delaminación, frente de delaminación así como el área fuera de delaminación. Sin embargo, hasta ahora no se ha podido establecer si efectivamente hubo algún tipo de interacción química entre el pigmento ZAP con el sustrato metálico.

Para validar o refutar esta hipótesis se recurrió al análisis de la técnica de Espectroscopía FT-Raman. En estos análisis se siguieron utilizando las mismas muestras empleadas en las técnicas de análisis anteriores, así como muestras que no estuvieron sumergidas en NaCl, sino únicamente que fueron pintadas y almacenadas. De esta forma se podrá comparar si al momento de curado del recubrimiento sobre el sustrato metálico, efectivamente hubo una interacción química sin la influencia del NaCl o la influencia de la polarización catódica.

La técnica se aplicó directamente sobre la muestra **EZAP** de la pintura epóxica. Para analizar la muestra testigo **EZAP** que no estuvo sometida a ningún tipo de ensayo, se le tuvo que remover el recubrimiento para dejar el metal desnudo. Para tal propósito se utilizó un producto químico llamado **N-Metil Pirrolidona**, el cual ha sido aplicado en la remoción de recubrimientos orgánicos porque al parecer ni modifica ni cambia las propiedades del metal base. Van Ooij et al.,¹⁸² propone el uso de este químico como una medida para evaluar las propiedades de adhesión de un metal pintado. El tiempo que tarda el recubrimiento en desprenderse es llamado, *tiempo de retención*. La N-Metil Pirrolidona con número de registro, CAS 872-50-4, es un líquido con punto de ebullición a 204°C (a 101.3 kPa) que produce irritabilidad respiratoria y quemaduras en la piel, por lo que debe de utilizarse con mucho cuidado y con una ventilación adecuada¹⁸³. Este producto es un potente disolvente orgánico que remueve selectivamente las partes de un recubrimiento, por lo que lo ha hecho un excelente removedor en aplicaciones industriales sobre todo en la industria petroquímica.

A continuación las Fig. 4.6.2a y 4.6.2b., presentan los espectros Raman de la muestras **EZAP** que estuvieron sumergidas en NaCl al 5 % en peso con una polarización catódica de -1.1 V (ECS). La Fig. 4.6.2c presenta la muestra testigo **EZAP**.

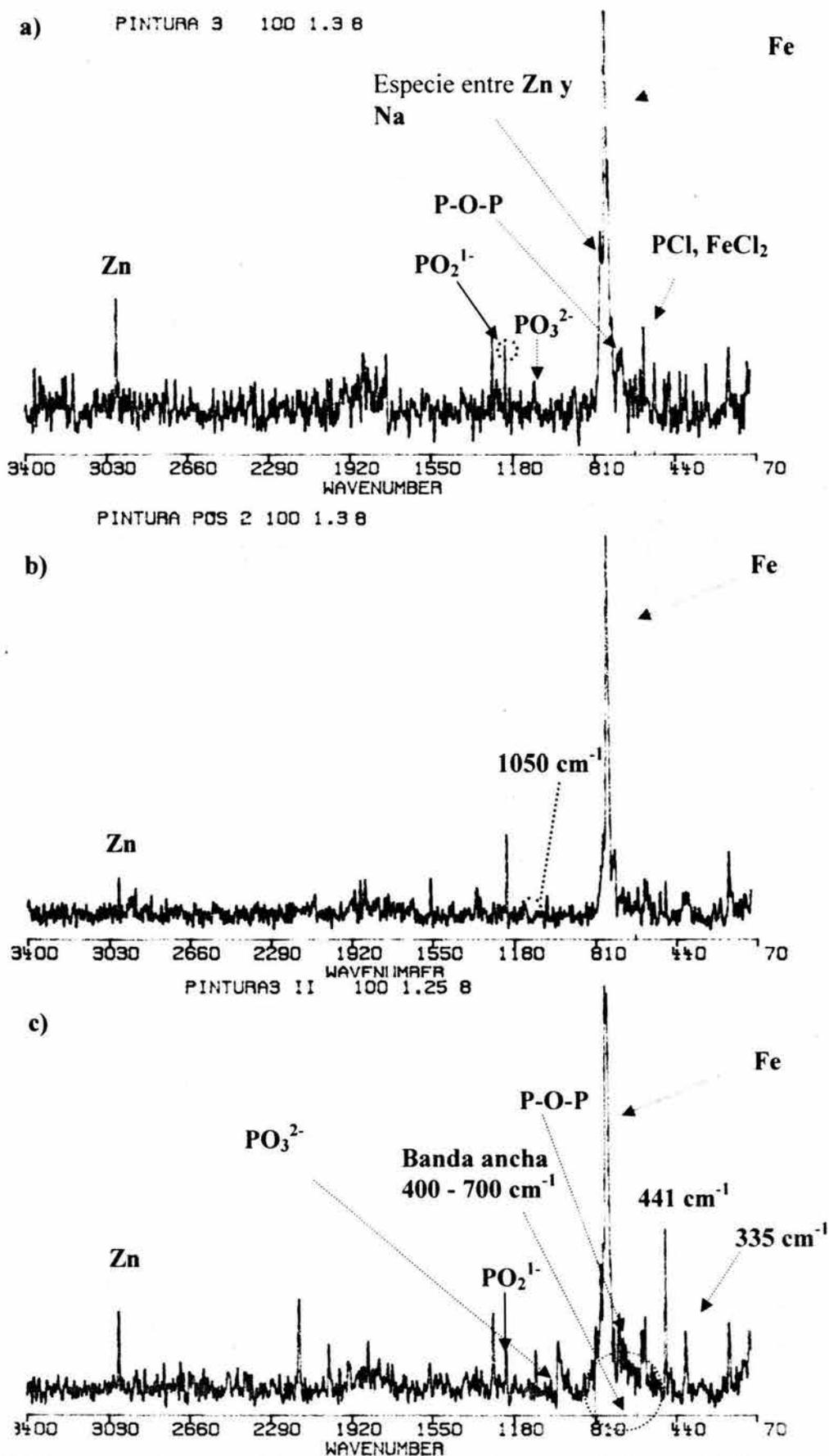


Fig. 4.6.2. Espectros Raman. a) Muestra EZAP distancia cercana (0.4 mm), b) Muestra EZAP distancia lejana (4 mm) sometida a NaCl y a -1.1 V (ECS), c) Muestra testigo EZAP

Los espectros de Raman de las figuras anteriores muestran diferencias entre cada uno de ellos. La cantidad limitada de los productos de corrosión sobre el sustrato metálico, impidió poder identificar claramente una sola fase a partir de todo el espectro Raman, sin embargo, sí se pudo detectar distintos elementos que confirman interacciones entre el pigmento con el sustrato y variaciones en composición de una distancia a otra.

Buscando en la literatura las intensidades Raman de especies fosfatadas, se encuentra que las bandas de vibración de los fosfatos se localizan entre 500 a 1200 cm^{-1} (Fig. 4.6.3)¹⁸⁹. Se pudo identificar el pico de intensidad del P-O-P aproximadamente en 750 cm^{-1} . No se detectó el pico de intensidad del PO_4^{3-} que debió presentarse aproximadamente en 970 cm^{-1} , pero se mostró un indicio del pico del PO_3^{2-} a valores alrededor de 1050 cm^{-1} . En el valor aproximado de 1200 cm^{-1} se detectó la presencia del PO_2^+ . Finalmente se identificó claramente la presencia del Zn en aproximadamente 3000 cm^{-1} (Fig. 4.6.4).

Con lo anterior se podría sugerir que a esta distancia de 0.4mm , es decir, que correspondería a la zona de delaminación, el producto identificado se constituiría, como ya se ha comentado, de un fosfato de zinc en combinación con Na y Fe. Adicionalmente se pudo identificar de forma local algunos posibles compuestos desarrollados en la superficie del sustrato como el PCl o el FeCl_2 a 610 cm^{-1} . También se pudo detectar una especie de Zn cubierta por una fuerte cantidad de sales de Na a 810 cm^{-1} ¹⁹⁰. Los picos de composición identificados en este espectro Raman (Fig. 4.6.2a) muestran consistencia con lo obtenido por Auger, EFRX y MEB.

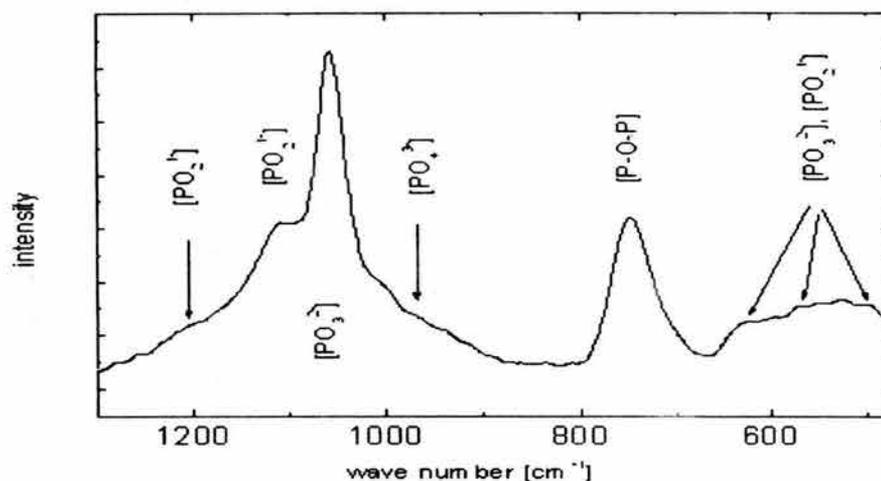


Fig. 4.6.3. Espectro Raman de pirofosfato-sulfato de zinc alcalino¹⁸⁹

La situación cambió para la distancia lejana de 4 mm, que correspondería a la zona fuera de delaminación. En primera instancia se observa que la intensidad del pico característico del Zn en aproximadamente 3000 cm^{-1} tuvo un ligero decremento respecto a la zona de delaminación. Las bandas del fósforo correspondientes a $1200, 1050\text{ cm}^{-1}$ desaparecieron. La especie del Zn con el Na a 810 cm^{-1} disminuyó notablemente, sin embargo si se siguió presentado. La banda del P-O-P también se redujo y los picos de intensidades del Cl desaparecieron. Con lo anterior, también se corrobora que los óxidos formados no están constituidos esencialmente por una capa fosfatada, sino más bien predomina una capa de óxido entre el Zn, O y Na. Estos resultados también corroboran lo obtenido por Auger, EFRX y MEB.

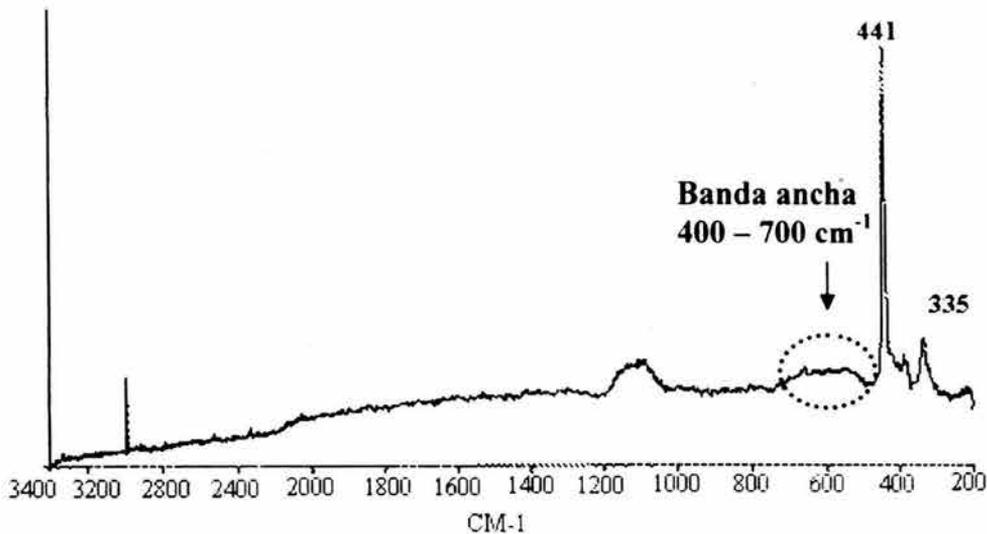


Fig. 4.6.4. Espectro Raman del óxido de Zinc ¹⁹¹

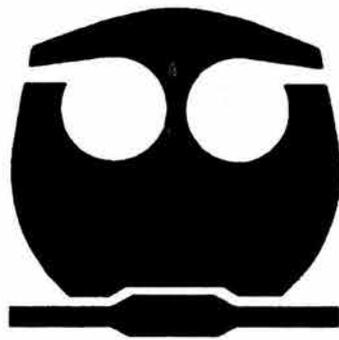
La Fig. 4.6.2c que corresponde a la muestra testigo EZAP que no estuvo sumergida en NaCl ni sujeta a delaminación catódica, revela varias características interesantes. Las intensidades de pico de esta figura coincidieron con las reportadas para el óxido de zinc mostradas en la Fig. 4.6.4. En la Fig. 4.6.2c se identificaron claramente las bandas a 335 y a 441 cm^{-1} junto con la intensidad en 3000 cm^{-1} . Al parecer en el rango de 400 a 700 cm^{-1}

pudo haberse presentado una banda ancha que muestra la Fig. 4.6.4 que también corresponde al zinc, sin embargo la intensidad del pico del Fe en la Fig. 4.6.2c, enmascara la formación de esta protuberancia.

La presencia de casi todas las bandas características del óxido de Zinc en la Fig. 4.6.2c, sugieren que efectivamente durante el tiempo de curado de la pintura con el sustrato metálico, se induciría una interacción química entre el pigmento con el hierro para formar algún tipo de óxido de Fe, Zn y P. Como se aprecia en la Fig. 4.6.2c, se identificaron bajas intensidades de los picos de PO_2^{1-} , PO_3^{2-} y P-O-P, por lo que esta película de óxido seguramente tendría alguna especie de fosfato.

Lo que llama la atención es que la distancia lejana, Fig. 4.6.2b, y la muestra testigo, 4.6.2c, hayan resultado diferentes en su composición, ya que se esperaba que hubiera similitud entre ellas. Con ello, se da pauta a sugerir, que cuando se sumerge la muestra en NaCl y es aplicada una polarización catódica, la capa inicial formada durante el tiempo de curado se modifica con las condiciones del medio. Esta película llega a disolverse para dar un óxido de Fe y/o Zn en la intercara metal-recubrimiento. Hay que recordar que aún y cuando el espectro de la Fig. 4.6.2b corresponde el área de análisis fuera de la zona de delaminación, la polarización catódica también estuvo presente en esta zona. Se ha explicado en la sección 4.5 con el microscopio acústico de barrido, que se requiere de un tiempo inicial donde el transporte de agua y oxígeno alcancen la intercara para generar condiciones catódicas que disuelvan la capa de óxido inicial formada durante el tiempo de curado. Durante este tiempo no se presenta una delaminación visual, sin embargo, se están generando en la intercara las condiciones alcalinas con el aumento local de pH que va disolviendo la capa de óxido inicial, de acuerdo a la teoría de delaminación de Leidheiser et al.³⁷. Este proceso modificó la película inicial base fosfatos identificada en el espectro de la Fig. 4.6.2c que dio como producto final el óxido de Zn al término del ensayo de delaminación.

Capítulo 5



Mecanismos de Corrosión

Capítulo 5. Mecanismos de Corrosión

5.1. Mecanismos del pigmento Zn, Al, P - ZAP

Basándose en toda la información obtenida durante este trabajo, llega el momento de proponer los mecanismos de corrosión que dieron lugar a la capa fosfatada analizada en frente de delaminación. Para ello, se propondrán de forma justificada las reacciones que eventualmente pudieron haber tenido lugar en la intercara metal-recubrimiento.

Se parte del hecho de que las muestras pintadas estuvieron bajo la acción de una polarización catódica de -1.1 V (ECS) en NaCl al 5 % en peso a temperatura ambiente ($21\text{ }^{\circ}\text{C}$). El sistema bajo estudio se representa en la Fig. 5.1.

Bajo estas condiciones se induce la reacción de reducción del oxígeno en medio alcalino en la intercara metal-recubrimiento ³⁷, que es la fuente principal de la delaminación catódica. (Ecuación 5.1).

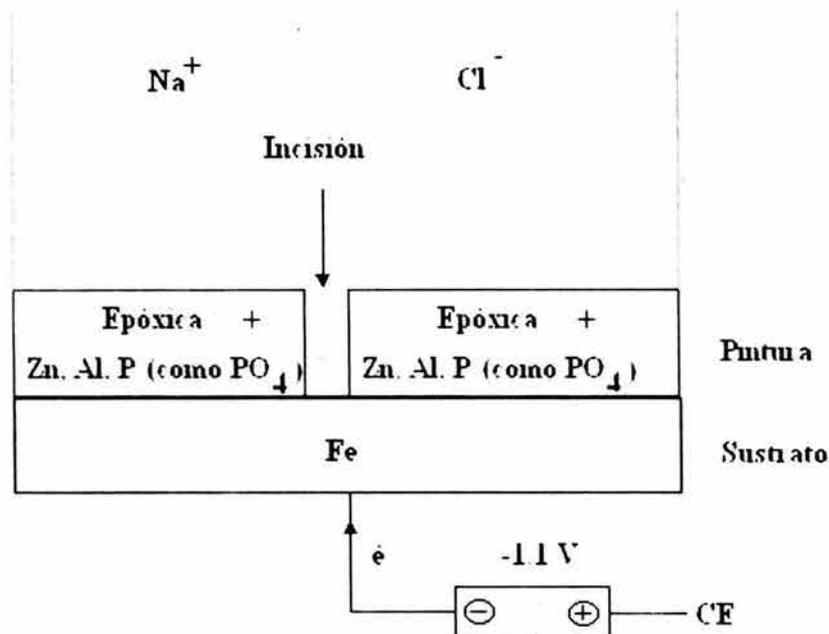


Fig. 5.1. Representación del sistema metal-recubrimiento con condiciones de polarización catódica

Reacción de Reducción:

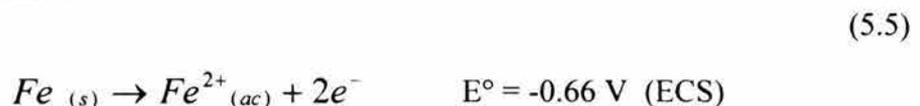


Sin embargo, cuando la perturbación catódica fue desconectada, se pudo haber inducido diferentes reacciones de oxidación, que en conjunto con la reacción de reducción del oxígeno, contribuyeron a desarrollar los mecanismos de corrosión dentro del frente de delaminación. A continuación se proponen los elementos más probables que pudieron haberse oxidado. Se ponen los distintos potenciales estándares de reducción para tener una referencia de los potenciales a los cuales las reacciones de oxido/reducción pudieron haberse presentado.



Se observó en el mapeo químico de la Fig. 3.6.8b del microscopio electrónico de barrido, que la distribución del Al fue escasa en el frente de delaminación y la que presentó una distribución homogénea en toda el área de delaminación fue la del Zn. La presencia del P en el ZAP que se constituye como PO₄, de acuerdo a las especificaciones de proveedor, y con base en los resultados de De Pauli et al.,^{192,193} la presencia de iones PO₄³⁻ promueven la liberación del Zn. Con lo anterior se propone que el Zn al haber estado combinado con el PO₄ de la composición del ZAP al encontrarse en solución, debió haber estado como Zn²⁺ en todo el frente de la delaminación. Como se comentó en la sección de análisis de resultados de técnicas de corriente continua, el aluminio metálico no se puede depositar en solución acuosa, por lo que seguramente la reacción predominante de oxidación que acompañó a la reacción de reducción del oxígeno, fue la del Fe.

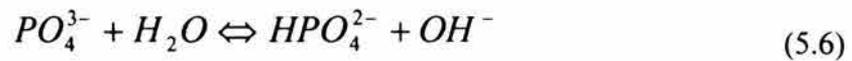
Reacción de Oxidación:



De acuerdo con las investigaciones de De Pauli et al.,¹⁹⁴ la formación de una película de óxido de Zn en un medio de PO₄, podría deberse a un mecanismo de disolución – precipitación, en conjunto con la participación de esas especies fosfatos, que forman una película delgada no pasivante¹⁹⁴.

Como se comentó, las especies PO₄³⁻ son un promotor en la disolución del Zn. Esta promoción puede ser explicada a través de la capacidad amortiguadora que tiene el PO₄³⁻ para regular la concentración de OH⁻ en la intercara metal-recubrimiento. Cualquier discusión del mecanismo que involucra a la especie PO₄³⁻ debe ser basada en el mecanismo de disolución del Zn en soluciones alcalinas.

A una concentración dada de OH⁻, el fosfato precipitado en la intercara participa como efecto barrera para neutralizar la producción local de los iones OH⁻ en la misma intercara. Con lo anterior, se da como resultado la siguiente reacción.



La reacción anterior se ha identificado que se da en soluciones entre un intervalo de pH de 11.5 a 13.5¹⁹². Dichas condiciones de pH son las propuestas por diversos autores³⁵⁻³⁷ que han estudiado los mecanismos de la delaminación catódica y que muy probablemente debieron haber sido similares a las obtenidas en este trabajo. La presencia del HPO₄²⁻ origina que se desarrolle un potencial de corrosión del Zn entre -0.65 a -0.85 V (ECS), Fig. 5.2. Dichos valores coinciden con lo obtenido con los resultados de ruido electroquímico en muestras con pintura epóxica con ZAP de la sección 3.2.1.1., por lo que resulta consistente la presencia del HPO₄²⁻ en la intercara metal-recubrimiento.

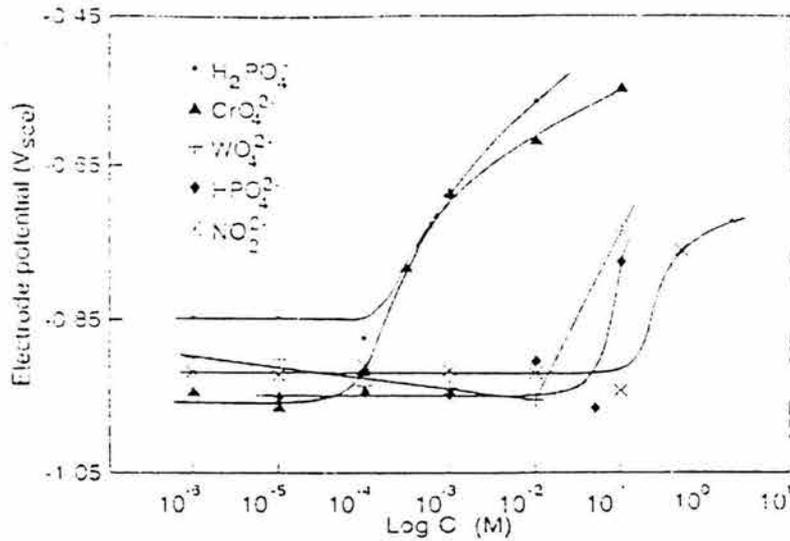
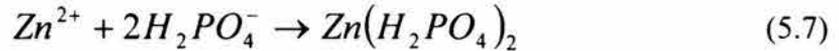


Fig. 5.2. Curvas Potencial – log C para zinc en soluciones de aniones corrosivos ^{195,196}

Con lo anterior y basándose en las investigaciones por De Pauli et al., ^{192,193,197} se favorece a la etapa del **mecanismo de disolución** dado por:

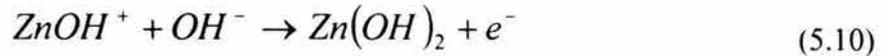
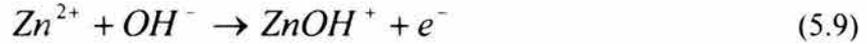


Dando finalmente el **mecanismo de precipitación**,

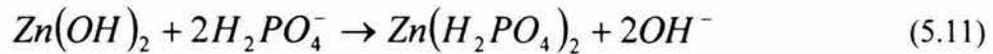


Ahora bien, la presencia del Zn^{2+} en la reacción 5.7 bajo las condiciones de un sistema salino (NaCl) con condiciones de polarización catódica de -1.1 V resulta muy poco probable de que suceda, ya que a estas condiciones el Zn^{2+} deberá encontrarse o como óxido o como hidróxido, por que el Zn^{2+} es muy inestable a -1.1 V (ECS). Como no se tienen las herramientas necesarias para justificar la presencia única del Zn^{2+} en el frente de delaminación, entonces se ha analizado cuidadosamente los elementos del sistema de la Fig. 5.1, junto con el diagrama de predominancia, potencial-pH, del Zn, y se propone que

muy probablemente el Zn^{2+} al momento de encontrarse presente el frente de delaminación se combinaría con los OH^- generados de la reacción de reducción del oxígeno, dando como resultado:



Una vez teniendo al Zn como $Zn(OH)_2$, se daría la reacción análoga a la presentada por la reacción 5.7



Para después dar la misma reacción 5.8.

Debido a que se tuvo una fuerte presencia del Na en el frente de delaminación, es probable que se induzca a la formación del Na_2HPO_4 con valores de $pH > 7$. Al formarse el Na_2HPO_4 entonces se puede presentar una hidrólisis, provocando una transformación de fase con productos mezclados de:



Por lo tanto, el incremento de especies HPO_4^{2-} en la intercara puede producir una reacción química entre el $Zn(OH)_2$ con el Na_2HPO_4 para dar:



El $Zn(OH)_2$ provendría de las mismas reacciones 5.9 y 5.10. La especie $ZnOH^+$ de las mismas reacciones 5.9 y 5.10 son especies intermedias de corta duración que intervienen en la formación del $Zn(OH)_2$.

Las reacciones anteriores engloban los principales mecanismos de corrosión desarrollados en la zona de delaminación que originan la disolución – precipitación del Zn. Debido a las condiciones desarrolladas en la intercara metal-recubrimiento, la *formación del fosfato terciario de Zn* conocido como ^A **hopeita** (5.8) y la formación del **fosfato de sodio zinc** (5.13), pudieron ser los compuestos fosfatados identificados por las técnicas de análisis de superficie, donde se había establecido la presencia de un capa de óxido base fosfatos en combinación con Zn y/o Na. Estos mecanismos propuestos muestran consistencia con lo obtenido por Auger. EFRX y con el MEB.

En aceros fosfatados no únicamente se obtiene la presencia de la hopeita, sino una mezcla de otros fosfatos de zinc. Se ha reportado en la literatura ¹⁸⁰ que mediante técnicas radiométricas, el hierro que se encuentra presente en soluciones fosfatizantes, se vuelve una parte integral de un recubrimiento fosfatado. Con soluciones fosfatizantes se ha identificado junto con la hopeita la presencia de un fosfato de hierro zinc conocido como ^B **Fosfofilita**.

A = $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ – Carta de archivo ASTM No.23-747

B = $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ – Carta de archivo ASTM No. 29-1427

5.2. Hopeita y Fosfofilita

Se comentó en la sección 4.6.3, espectroscopía Raman, que la cantidad de productos de corrosión formada sobre el sustrato metálico no fue tan abundante como para poder identificar claramente una sola fase, sin embargo, una forma de validar los productos de corrosión propuestos por los mecanismos de corrosión, sería la de comparar los espectros Raman obtenidos con aquellos que se están proponiendo. Para tal propósito, se buscó en la literatura los espectros Raman de productos fosfatados de zinc. En la Fig. 5.3 se presentan los espectros de la hopeita y de la fosfofilita junto con la obtenida en la zona de delaminación, con el propósito de observar diferencias y semejanzas entre ellos, tomando en cuenta que la escasez de productos de corrosión modifica el espectro obtenido.

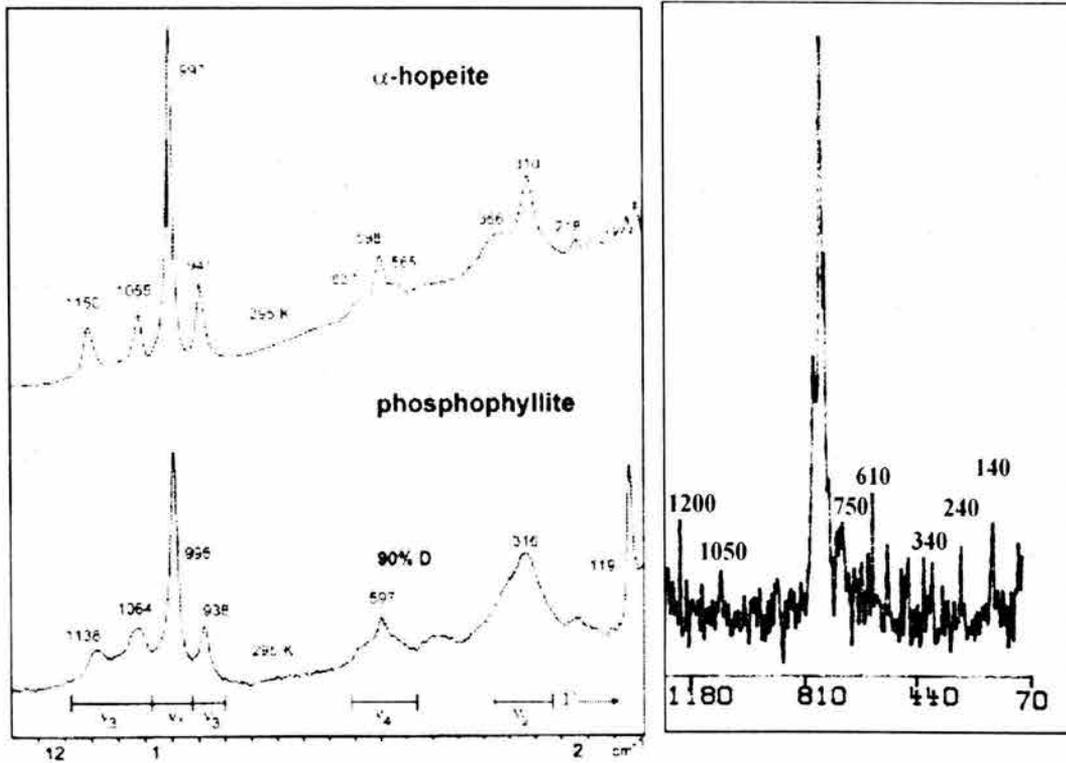


Fig. 5.3. Espectros Raman de la ortorrómbica $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (α -hopeita) y la monoclínica $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (fosfofilita) en la región de $1300 - 100 \text{ cm}^{-1}$ (Ref. 197)

De acuerdo con Pawlig et al.,¹⁹⁷ los dos compuestos son muy similares entre sí y hay que tener cuidado para poderlos diferenciar. Para determinar si se tiene la ortorrómbica α -hopeita, deberá aparecer en el espectro Raman las siguientes bandas que lo identifican: **1150 , 1055 y 310 cm^{-1}** . Para el caso de la monoclínica fosfofilita deberán aparecer las bandas a **1135 , 1070 y 118 cm^{-1}** . La banda del hierro en valores aproximados de 900 cm^{-1} se modificará de acuerdo a la morfología de la superficie.

Siguiendo con el criterio anterior, se observará que la Fig. 5.3b revela claramente las intensidades de pico a 1200 y a 1050 cm^{-1} . La que resultó dudosa fue la correspondiente a 310 cm^{-1} , la cual no se distinguió en esas longitudes de onda. La banda a 118 cm^{-1} no apareció de ninguna forma en el espectro.

Con la identificación anterior junto con la morfología del espectro, parece haber más similitud con la **α -hopeita** que con la fosfofilita, por lo que se concluye la formación de la **hopeita** como producto de corrosión en la zona de delaminación.

Discusión Final

Se ha visto a través de técnicas electroquímicas y no electroquímicas que la adición del pigmento ZAP en los recubrimientos base agua, induce la formación de una capa de óxido durante el tiempo de curado de la pintura con el sustrato metálico, en la intercara metal-recubrimiento. Dicha capa de óxido está constituida por algún tipo de fosfatos de Zn y Na.

Esta capa de óxido inicial promueve un aumento en las propiedades de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato siempre y cuando prevalezcan condiciones alcalinas en el frente de delaminación, que induzcan la precipitación constante del pigmento ZAP para formar una película de fosfatos de Zn. Con la película formada en la intercara se registra un aumento en la resistencia a la delaminación catódica, un retardo en la formación del ampollamiento y una reducción en el avance del frente de delaminación. Sin embargo, sí también aumentaron las propiedades adhesivas, no precisamente quiere decir que el sustrato estuvo protegido contra la corrosión, ya que la naturaleza de la película formada se identificó que fue porosa, la cual indujo un ataque localizado sobre el metal. Lo anterior sugiere, que más bien esta película sirvió como perfil de anclaje entre el metal y el recubrimiento aumentando por consiguiente, las propiedades adhesivas, pero no evitó la corrosión del sustrato ya que la morfología de la película fue porosa, i.e, no fue una película compacta pasivante.

Sí las condiciones de pH se ven modificadas en la intercara metal-recubrimiento, la película formada se disuelve volviéndose inestable y no adherente.

Mediante las técnicas de ruido electroquímico y Voltamperometría cíclica, se demostró que la capa de óxido formada en la zona de delaminación al tener una morfología porosa, indujo mecanismos de corrosión general con mecanismos de corrosión de picado (corrosión mixta), que tuvieron lugar sobre la superficie del sustrato metálico. Cuando la película formada obtiene un cierto espesor (máximo crecimiento), ésta se desprender o se disuelve dejando al metal desnudo. Después, se vuelve a regenerarse la película fosfatada y nuevamente se presenta una protección parcial del sustrato metálico.

La técnica de impedancia electroquímica demostró un incremento en la resistencia de recubrimiento (R_c) por efecto barrera cuando se adiciona el pigmento ZAP en las pinturas. Esta resistencia del recubrimiento fue muy sensible al registrar el incremento del efecto barrera de la pintura, sin embargo, las propiedades eléctricas representadas por la capacitancia de los recubrimientos, no mostraron ninguna diferencia entre los recubrimientos con el pigmento y aquellos sin el pigmento. Este comportamiento posiblemente estará relacionado con la permeabilidad de los recubrimientos, ya que éstos al absorber grandes y similares cantidades de agua desde un inicio, las constantes dieléctricas de los mismos habrán sido análogas, ¹⁸⁴, registrando con ello valores parecidos en la C_c entre los recubrimientos pigmentados y los no-pigmentados.

En esta investigación, las propiedades protectoras de los recubrimientos epóxicos y acrílicos caracterizados por EIE, no son comparables con aquellos obtenidos por RE. Este último no demostró claramente el efecto de los mecanismos de protección inducidos por el ZAP en condiciones salinas mediante la resistencia de ruido (R_n).

Por otro lado, el ensayo de adherencia también mostró que con la adición del pigmento ZAP, no solo se cambian las propiedades de la fuerza de enlace entre el metal y el recubrimiento, sino que también la naturaleza de la falla de los mismos se ve modificada. En los recubrimientos no pigmentados, el tipo de ruptura predominante fue la falla adhesiva, sin embargo para los recubrimientos pigmentados la falla predominante fue la ruptura de tipo cohesiva, aún a mayores tiempos de inmersión en medio salino. Por lo tanto, puede establecerse que el efecto del pigmento ZAP, aumenta tanto las propiedades adhesivas de los recubrimientos orgánicos base agua.

A partir de las curvas de titulación y solubilidad, se encontró que el pigmento ZAP incrementó su solubilidad a mayores valores de pH. Por lo tanto, fue de esperarse que el pigmento se haya encontrado disuelto en el frente de delaminación siempre y cuando hubieran prevalecido las condiciones alcalinas de delaminación. Este pigmento disuelto precipitó como fosfato y en combinación con elementos como el Zn, O, Na y P, dio origen a la estructura α -hopeita, la cual se distribuyó homogéneamente en todo el frente de delaminación.

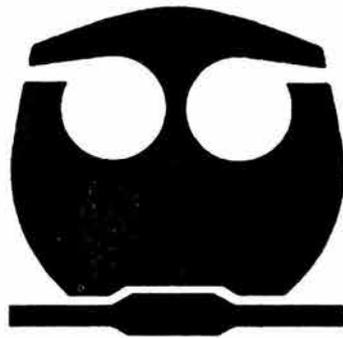
El pigmento ZAP que se encontró disuelto dentro de la capa de fosfatos, presentó un comportamiento análogo al de sistemas de amortiguamiento, al regular y disminuir la cinética de delaminación catódica en el frente de delaminación. Por lo tanto, el control del pH local estuvo controlado tanto por el pigmento mismo como por la producción de OH^- en el mismo frente de delaminación.

El comportamiento amortiguador del pigmento ZAP en los ensayos de delaminación podría ser análogo al obtenido por los recubrimientos sin ZAP pero en solución de boratos tipo amortiguadora. Esta solución redujo y disminuyó el desarrollo del área delaminada así como el avance del frente de delaminación. El pigmento mismo así como la solución de boratos neutralizaron la producción local de iones hidroxilo en el frente de delaminación, lo cual se reflejó en una disminución en la reacción de reducción del oxígeno.

La precipitación de la α -hopeita dio como resultado la formación de una gruesa capa porosa con un espesor nominal entre 20 a 60 nm en la región delaminada, identificada por Auger. Por otro lado, fuera de la zona delaminada (4 mm de distancia), se identificó otra película de óxido, la cual resultó de la interacción química del NaCl y la polarización catódica con la película de óxido inicial durante el tiempo de curado de la pintura con el sustrato metálico. De acuerdo con las técnicas de análisis de superficie, esta película se constituye por un óxido de Zn y Na, con un espesor nominal menor a 10 nm. Con los resultados de espectroscopia Raman se corrobora la validez de una interacción química entre el pigmento ZAP con el sustrato metálico al tiempo de curado de la pintura.

El mecanismo de corrosión desarrollado en la intercara metal-recubrimiento compete a la disolución y precipitación del Zn como fosfato, que al formar la α -hopeita ($\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), mejoró la resistencia a la delaminación catódica y retardó la formación del ampollamiento en NaCl. La precipitación de la α -hopeita redujo la producción de OH^- . Como consecuencia, se redujo la disponibilidad de electrones para la reacción catódica del oxígeno¹⁸⁵, induciendo una polarización en sentido anódico (más positiva) y obteniendo con ello, una disminución en la velocidad de reducción del oxígeno³⁹. Este efecto en la des-aceleración en la cinética de reducción del oxígeno es el característico de superficies bajo la acción de una película fosfatada¹⁸⁶.

Capítulo 6



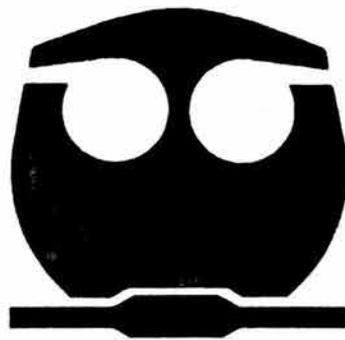
Conclusiones

Capítulo 6. Conclusiones

1. El mecanismo por el cual un pigmento inhibidor comercial, Fosfato de Zinc-Aluminio (ZAP) reacciona en la intercara metal-recubrimiento para mejorar las propiedades de resistencia a la delaminación y formación de ampollamiento, resulta a partir de la disolución y la precipitación del Zn en el frente de delaminación en condiciones alcalinas, que da origen a la estructura conocida como α -hopeita (α - $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$). Este fosfato ternario de Zn tetrahidratado provoca una disminución en la cinética de delaminación bajo condiciones de polarización catódica en NaCl. El espesor promedio de esta α -hopeita fue de 64 nm. Por otro lado, se corroboró la interacción química entre el pigmento ZAP con el sustrato metálico durante el tiempo de curado del recubrimiento. Esta interacción induce la formación de una película constituida por una especie de fosfato. Esta película al entrar en contacto con NaCl y con condiciones de polarización catódica, se ve modificada y da como resultado un óxido de Zn y Na, con un espesor menor a 10 nm.
2. Las técnicas electroquímicas demostraron que sí bien se refleja un aumento en la resistencia del recubrimiento con la adición del pigmento inhibidor ZAP por la formación de la capa fosfatada, ésta también manifestó una alta porosidad que induce con el tiempo un ataque de tipo localizado y que por falta de adherencia se desprende y se disuelve dejando al metal desnudo. La película fosfatada es protectora más no pasivante.
3. Se encontró que con la adición del ZAP se incrementaron las propiedades de adherencia, las propiedades de resistencia del recubrimiento y la resistencia a la delaminación y formación de ampollamiento en medio salino. No fue posible establecer una directa correlación entre las propiedades anteriores, ya que las condiciones de experimentación fueron distintas para cada una de ellas.

4. Los resultados de la microscopia acústica demostraron que se reduce considerablemente la cinética de delaminación por la acción de la película fosfatada en el frente de delaminación. El pigmento inhibidor ZAP en el frente de delaminación actúa como un sistema de tipo amortiguador que neutraliza la producción de iones hidroxilos generados durante el proceso de la reacción de reducción del oxígeno en medio alcalino, con lo cual se reduce la cinética de delaminación catódica. Si las condiciones alcalinas prevalecen en la intercara metal-recubrimiento, entonces se mantiene una constante precipitación del pigmento ZAP, asegurando la distribución homogénea de la capa fosfatada en todo el frente de delaminación.

Capítulo 7



Bibliografía

Capítulo 7. Bibliografía

1. W. Funke, ACS Symposium Series, Polymeric Materials for Corrosion Control. American Chemical Society, Washington , D.C., (1986) 222.
2. A. Kalendová, J. Šňupárek, P. Kalenda, Dyes and Pigments, 30, 2 (1996) 129
3. K. Dören, W. Freitag, D. Stoye, D., *Water-Borne Coatings*. Hanser/Gardner, Cincinnati, 1994
4. D. Laverde, J. C. Zubillaga, J. Gil-Sevillano, E. Villanueva, *Corr. Sci*, 37 (1995) 79.
5. J. Barraclough, J. B. Harrison, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 48, 4 (1965) 341
6. A. Guenbour, A. Benbachir, A. Kacemi, *Surf. Coat. Tech.* 113 (1999) 36
7. H. S. Isaacs, A. J., Aldykiewicz Jr, D. Thierry, T. C. Simpson, *Corrosion* 52 (1996) 163
8. G. Adrian, A. Bittner, *J. Coat. Tech.* 58, 740 (1986) 59
9. A. Bittner, *J. Coat. Tech.* 61, 777 (1989) 111
10. R. Lambourne, *Paint and Surface Coatings: Theory and Parctice*, John Wiley & Sons, 1987
11. J. W. Nicholson, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 1 (1987) 1
12. W. Funke, ACS Symposium Series, Polymeric Materials for Corrosion Control. American Chemical Society, Washington , D.C., (1986) 229.
13. G. P. Bierwagen. *Organic Coatings for Corrosion Control*, ACS Symposium series 689, American Chemical Society (1998) 1
14. G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, *Electrochem Acta* 45 (2000) 2515-2533
15. E. Almedia, D. Santos, J. Uruchurtu, *Prog. Org. Coat.* 37 (1999) 131
16. F. Mansfeld, *J. Appl. Electrochem*, 25 (1995) 187
17. D. H. van Der Weijde, E. P. M. van Westing, J. H. W. de Wit, *Electrochem. Acta* 41, 7/8 (1996) 1103
18. F. M. Geenen, J. H. W. DE WIT, E. P. M. Van Westing. *Prog. Org. Coat.* 18 (1990) 299
19. D. H. van Der Weijde, E. P. M. van Westing, J. H. W. de Wit, *Corr. Sci.* 36, 4, (1994) 643
20. Th. Picaud, M. Duprat, F. Dabosi. *Electrochem. Methods in Corrosion Research. Materials Science Forum*, 8 (1986) 303
21. M. Kendig. F. Mansfeld, S. Tsai. *Corr. Science* 23, 4 (1983) 317
22. D. H. Van der Weijde, E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W de Witt. ACS Symposium series 689, American Chemical Society (1998) 45
23. E.P.M. van Westing. D.H. van der Weijde, M.P.W. Vreijling, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit. ACS Symposium series 689, American Chemical Society (1998) 69
24. E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, H.J. W. De Wit. *Electrochem. Acta* 39, 7 (1994) 899.
25. L.M. Callow, J.D. Scantlebury. *J. Oil. Chem. Assoc.* 64 (1984) 83
26. A. Mischczyk. H.Szalinska. *Prog. Org. Coat.* 25 (1995) 357

27. E.P.M. van Westing, G. M. Ferrari, F.M. Geenen, J.H.W. de Wit. *Prog. Org. Coat.* 23 (1993) 89
28. A. Amirudin, D. Thierry. *British Corrosion Journal.* 30, 2 (1995) 125
29. D.A. Eden, M. Hoffman, B.S. Skerry. ACS Symposium Series, 322 *Polymeric Materials for Corrosion Control*, R. A. Dickie, F. L. Floyd. Eds., ACS (1986).
30. B.S. Skerry, D.A. Eden. *Prog. Org. Coat.* 15, (1987) 269
31. B.S. Skerry, D.A. Eden. *Prog. Org. Coat.* 19, (1991) 379
32. H. Xiao, F. Mansfeld. *J. Electrochem. Soc.* 141, 9 (1994) 2332
33. D.A. Eden. *Proceedings NACE. San Diego, Cal. NACE 1998.* paper 386
34. V.S Agarwala. *Proceedings. NACE 2000 Orlando, Florida.* Paper No. 271
35. M. Stratman, R. Feser, A. Leng, *Electrochem. Acta* 39, 8/9 (1994) 1207
36. A. Leng, H. Streckel, M. Stratmann. *Corr. Sci.* 41, (1999) 579
37. H. Leidheiser Jr, W. Wang, L. Igetoft, *Prog. Org. Coat.* 11 (1983) 19
38. H. Leidheiser Jr., *Corrosion* 39 (1983) 189
39. U. Steinsmo, I. Skar. *Corrosion*, 50, 12 (1994) 934
40. H. Leidheiser Jr, R. D. Granata, R. Turoscy. *Corrosion* 43, 5 (1987) 296
41. W. J. Muizebelt, W. J. M. Heuvelsland. Thomas, *Polymeric Materials for Corrosion Control*, ACS Symposium Series 322, American Chemical Society, Washington, DC 1986, 110
42. Leng, H. Streckel, K. Hoffmann, M. Stratmann. *Corr. Sci.* 41, (1999) 599
43. J. S. Thornton, J. F. Cartier, R. W. Thomas, *Polymeric Materials for Corrosion Control*, ACS Symposium Series 322, American Chemical Society, Washington, DC 1986, 169
44. J. L. Luo, C. J. Lin, Q. Yang, S. W. Guan, *Prog. Org. Coat.* 31 (1997) 289
45. H. S. Wroblowa, *J. Electr. Chem.* 339 (1992) 31
46. H. Leidheiser Jr, *Prog. Org. Coat.* 7 (1979) 79
47. D.V. Satyanarayana. *J. Coat. Tech.* 50, 681 (1981) 41
48. H. Leidheiser, Jr. *J. Coat. Tech.* 63, 802 (1991) 21
49. W. Fürbeth, M. Stratmann. *Prog. Org. Coat.* 39 (2000) 23
50. M. Stratmann, H. Streckel and R. Feser. *Corr. Sci.* 32, 4 (1991) 467
51. M. Stratmann and H. Streckel. *Corr. Sci.* 30, 6-7 (1990) 681
52. M. Stratmann and H. Streckel. *Corr. Sci.* 30, 6-7 (1990) 697
53. M. Stratmann, H. Streckel, K. T. Kim and S. Crockett. *Corr. Sci.* 30, 6-7 (1990) 715
54. A. Leng, H. Streckel, M. Stratmann. *Corr. Sci.* 41, (1999) 547
55. M. Knaster, J. Parks. *J. Coat. Tech.* 31
56. R. D : Armstrong, B. W. Johnson, J. D. Wright. *Electrochem. Acta* 36, 13 (1991) 1915
57. G.B. Byrnes. *Materials Performance.* 9 (1989) 31
58. O.Knudsen, E. bardal, U. Steinsmo. *JCSE. Vol. 2 Paper 13* (1999)
59. O. Knudsen, U. Steinsmo. *JCSE. Vol. 2 Paper 37* (1999)
60. D. Greenfield, J.D. Scantlebury. *JCSE. Vol. 2 Paper 26* (2000)
61. M. S. Bahra, T. A. Strivens, D.E.A. Williams-Wynn. *JOCCA.* 5 (1984) 113
62. M. S. Bahra, T. A. Strivens, D.E.A. Williams-Wynn. *JOCCA.* 6 (1984) 143
63. L.M. callow, J.D. Scantlebury,. *Polymeric Materials for Corrosion Control. ACS Symposium Series, 322*, R. A. Dickie, F. L. Floyd. Eds., ACS (1986) 115
64. H. Hansmann. *Ind. Eng. Che. Prod. Res. Dev.* 24, 2 (1985) 252
65. P. Richard, J. Thomas, D. Landolt, G. Gremaud, *Surf. Coat. Tech.* 91 (1997) 83

66. G. Gremaud, A. Kulik, S. Sathish, *Europhys. News* 22 (1991) 167
67. A. Briggs, *An Introduction to Scanning Acoustic Microscopy*, Oxford Science Publications, Oxford, 1985
68. Z. Yu, S. Boseck, *Reviews of Modern Physics*, 67, 4 (1995) 863
69. M. Issouckis, *Metals and Materials*, (1989) 63
70. C. G. Munger. *Corrosion Prevention by Protective Coatings*. National Association of Corrosion Engineers. 1986
71. F. Geenen. *Characterisation of Organic Coatings with Impedance Measurements*. Pasmans Offsetdrukkerij B.V., s-Gravenhage, 1991.
72. M. E. Orazem. *Proceedings Nace Corrosion*, 1998, Paper 302
73. K. Hladky, L.M. Callow, J. L. Dawson. *Br. Corros. J.* 15, 1 (1980) 20
74. A. B. Boukamp. *Equivalent Circuit, Users Manual*. University of Twente, 1988.
75. S.R. Taylor, E. Gileadi. *Corrosion*. 51, 9 (1995) 664
76. D.D Macdonald. *Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science*. p. 516-525 (1991).
77. *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*, ASTM G5 – 87 Philadelphia, Pennsylvania
78. M. Stern, L. Geary. *J. Electrochem. Soc.*, 102 (1955) 609
79. M. Stern, L. Geary. *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1955) 56
80. M. Stern. *Corrosion*. 19 (1958) 60
81. R. Cottis, S. Turgoose. *Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy*. NACE 1999
82. K. Hladky, J.L. Dawson. *Corr. Sci.* 21 (1987) 387
83. P.R. Roberge. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM STP 1277 p. 3 –35. Philadelphia, Pennsylvania 1996.
84. L.M. Benish, J. Sikora, B. Shaw, E. Sikora. *NACE 1998 San Diego, Cal.* Paper 370.
85. A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci, F. Huet *Corrosion* 57, 1 (2001) 35
86. A.M.S. Ansari, R. Cottis. *Proceedings of the 13th International Congress on Metallic Corrosion*, paper 212. Australasian Corrosion Association, Clayton, Australia, 1996.
87. Uruchurtu J. Ph, D Thesis (Manchester, England, University of Manchester, 1984).
88. U. Bertocci, F. Huet, R.P. Nogueira, P. Rousseau. *Corrosion*. 58, 4 (2002) 337
89. F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, A. Najiub. *Corr. Sci.* 43 (2001) 341
90. R.A. Cottis. *Corrosion*. 57, 3 (2001) 265
91. D. Halford. *A General Model for f^{α} Spectral Density Random Noise with Spectral Reference to Flicker Noise 1/f*. *Proceedings of the IEEE*. 56(1968).
92. C.H. Hare. *Paint Film Degradation, Mechanism and Control*. Edited by R.F. Brady Jr. The Society for Protective Coatings Pittsburgh, Pennsylvania (2001)}
93. S. Simunkova, O. Blahova, I. Stepanek. *J. Mater. Process. Tech.* 133 (2003) 189
94. P.J. Burnet, D.S. Rickerby, *Thin Solid Films* 154 (1988) 403.
95. ISO 4624. *Paint and Varnishes – Pull Off Test*, ISO, Geneva, Switzerland 1978.
96. J.R. Scully. *The Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates: A review*. Nace Congress, San Antonio, Tx (1998) paper 304
97. A.C. Van Orden. *Applications and Problem Solving Using the Polarization Technique*. Nace Congress, San Antonio, Tx (1998) paper 301
98. D.C. Silverman. *Tutorial on Cyclic Potentiodynamic Polarization Technique*. Nace Congress, San Antonio, Tx (1998) paper 299

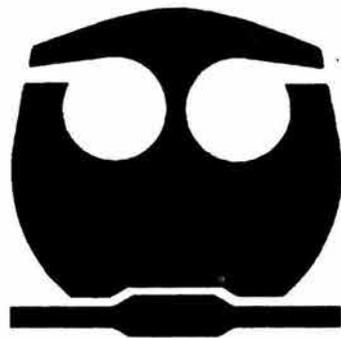
99. J. A. Beavers, C. L. Durr, and N. G. Thompson. Unique Interpretations of Potentiodynamic Polarization Techniques. Nace Congress, San Antonio, Tx (1998) paper 300
100. O.W. Siebert. Application of the Rapid-Scan Potentiodynamic Polarization Technique for Corrosion Studies. (Boston Massachusetts, NACE 1985).
101. ASTM Standard G59-87. Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, Philadelphia, Pennsylvania.
102. ASTM Standard G5-87. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, Philadelphia, Pennsylvania.
103. H. Vaswani., J. Watkins. Cyclic Voltammetry: A Tutorial. <http://nanonet.rice.edu/research/CVtutorial2/>
104. D.H. Evans, K.M, O'Connell, R.A. Peterson, M.J. Kelly. J. Chem. Ed. 60, 4 (1983) 290
105. G.A. Mabbott. J. Chem. Ed. 60, 9 (1983) 697
106. P.T. Kissinger., W.R. Heineman. . J. Chem. Ed. 60, 9 (1983) 703
107. J.J, Van Benschoten., J.Y. Lewis., W.R. Heineman., D.A. Roston., P.T. Kissinger. J. Chem. Ed. 60, 9 (1983) 773
108. C.F. Quate. Scanned Image Microscopy, edited by E.A. Ash, Academic Press London (1980)
109. C.F. Quate. IEEE Trans. SU-32, 132 (1985)
110. C.F. Quate. A. Atalar, H.K. Wickramasinghe. Proc. IEEE 67 (1979) 1092
111. G.A.D. Briggs., M. Hoppe. Acoustic Microscopy
112. T. Wilson., C.J.R Sheppard. Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy, Academic Press London, 1984.
113. H.L. Bertoni. Ray Optical Evaluation of $V(z)$ in the Reflection Acoustic Microscope, IEEE SU-31, (1984) 105
114. J. Kushibiki., N. Chubachi. IEEE Trans on Sonics and Ultrasonics, SU-32 (1985) 189
115. G.A.D. Briggs., J.M. Rowe., A.M. Sinden., D.S. Spencer. Quantitative Method in Acoustic Microscopy. IEEE Proc. Ultrasonic Symposium 1988
116. R.A. Lemons, C.F. Quate. Appl. Phys. Lett. 24 (1974) 163
117. R.A. Lemons, C.F. Quate. Physical Acoustics Vol. 14. Edited by W.P. Mason and R.N. Thurston, Academicos London, 1 (1979)
118. R.D. Wilson, R.D. Weglein. J. Appl. Phys. 55 (1984) 3261
119. G.A.D. Briggs. An Introduction to Scanning Acoustic Microscopy, Royal Microscopical Society Handbook, Oxford University, Oxford (1985).
120. G.A.D. Briggs. Acoustic Microscopy, Clarendon Oxford (1992).
121. H.J. Mathieu. Analyse des Surfaces. Cours destiné aux étudiants en Science des Matériaux, 4eme édition, Département des Matériaux, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, (1997)
122. L.E. Davies. Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd Ed. Perkin Elmer Corp. Phys. Electronics Div, Eden Prairie, Minn / USA (1976)
123. D. Briggs., M.P. Seah. Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd Ed. Wiley, Chichester (1990).
124. D. David, R. Caplain. Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Eyrolles, Paris (1988)

125. J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des materiaux*. Dunod, Paris (1989)
126. A.W. Czanderna, *Methodes of Surface Analisis*. Elsevier N.Y. (1975)
127. H.J. Mathieu, D. Landolt. *Surface and Interface Analysis*, 3, 153 (1981)
128. K. Siegbahn., C. Nordling., A. Fahlmann., R. Nordberg., K. Hamrin., J. Hedman., G. Johansson., T. Bergmark., I. Lindgrün., B. Lindberg. *ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Almquist and Wiksells, Uppsala (1967)
129. C.D. Wagner., W.M. Riggs., L.E. Davis., J.F. Moulder., G.E. Muilenberg. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer Corp., Eden Prairie Minn/USA (1979)
130. D.B. Williams., A.R. Pelton., R. Gronsky. *Images of Materials*. New York Oxford, Oxford University Press (1990)
131. T. R. Bullet., J.L. Prosser. *Prog. Org. Coat.* 1 (1972) 45
132. <http://www.tricheminc.com/technicaldata.asp?CID=2&SID=1&PID=11&IID=269>
133. F. Galliano, D. Landolt, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 217
134. M. Kendig, R. Addison, S. Jeanjaquet. *J. Electrochem. Soc.* 137, 9 (1990) 2690
135. R. M. Burns, W. W. Bradley. *Protective Coatings for Metals*, 3th Edition. Reinhold Publishing Corporation. 1992
136. T. Kamimura, H. Kishikawa, *Corrosion NACE*, 54 (1998) 979.
137. J. D. Crossen, J. M. Sykes, T. Zhai, G. A. D. Briggs. *Faraday Discuss*, 107 (1997) 417
138. C. Lea, *Metal Sci.*, 17 (1983) 357
139. F. Mansfeld. *Electrochem. Acta* 38, 14 (1993) 1891
140. B. del Amo, R. Romagnoli, C. Deyá, J. A. Gonzalez. *Prog. Org. Coat.* 45 (2002) 389.
141. M. K. Harun, S. B. Lyon, J. Marsh, *Prog. Org. Coat.* 46 (2003) 21
142. T. Schauer, W. M. Liu, L. Dulog. *European Coating Journal*, 3 (1997) 292.
143. E. García., M.A. Hernández., F.J. Rodríguez., J. Genescá., F.J. Boerio. *Corrosion* 59, 1 (2003) 50
144. M.Z. Yang., M. Wilmott., J.L. Luo. *Corrosion* 54, 11 (1998) 869
145. D.A. Eden., A.N. Rothwell., *Proceedings NACE 1992*, paper 223
146. D. Y. Perera, *Prog. Org Coat.*, 28 (1996) 21
147. Y. T. Al-Janabi, A. M. Al-Ramis, H. M. Al-Mutairi, *Proccedings. Nace Corrosion 2000*, paper 759.
148. J. Genescá., A. Ávila. *Termodinámica y Cinética de la Corrosión*. UNAM 1997
149. F. Mansfeld., Z. Sun. *Corrosion*, 55, 10 (1999) 915
150. M.E. M.de Almeida., L. Mariaca. J. Uruchurtu., M.A. Veloz. *Mat. Sci. Forum. Vols. 192-194 (1995)* 723
151. R.A. Cottis, C.A. Loto. *Corrosion* 46, 1 (1990) 12
152. M. E. Moreira de Almeida., L. Mariaca., J. U. Chavarín., M. A. Veloz. *Mat. Sci. Forum. 192-194 (1995)* 723
153. M. E. Moreira de Almeida., L. Mariaca., A. Rodríguez., J. U. Chavarín., M. A. Veloz. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. ASTM STP 1277, p. 411. Philadelphia, Pennsylvania 1996
154. H. E. Hurst. *Nature* 180 (1957) 494
155. B. Mandelbrot., J. R. Wallis. *Water Resour. Res.* 5 (1969) 228
156. J. Feder. *Fractals*, Plenum, New York, 1988

157. R. Oliver., J. L. Ballester. *Solar Physics*. 169 (1996) 216
158. A. Gadomski. *Modern Physics. Lett. B* 11 (1997) 645
159. I. A. Lebedev., B. G. Shaikhmatdenov. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* 23 (1997) 637
160. C. L. Jones., G. T. Lonergan., D. E. Mainwaring. *J. Phys. A* 29 (1996) 2509
161. M. Moon., B. Skerry. *J. Coat. Technol.* 67 (1995) 35
162. H. Greisiger., T. Schauer. *Prog. Org. Coat.* 39 (2000) 31
163. A. Horváth., R. Schiller. *Corr. Sci.* 45 (2003) 597
164. M. A. González-Nuñez., J. Uruchurtu-Chavarín. (in press)
165. E. García-Ochoa., J. Genesca. (in press)
166. K. Kiss, M. Coll-Palagos. *Corrosion* 43, 1 (1987) 8
167. A. Jablonsky. *Surf. Sci.* 499 (2002) 219
168. Standard E 673-98, *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials, Pennsylvania Vol. 3.06 (1999) 948.
169. K.V. Klementev. *Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research. A* 470 (2001) 265
170. Y.F. Chen. *Surf. Sci.* 345 (1996) 213
171. V.I. Nefedov., Y.V. Salyn., E.P. Domashevskaya., Y.A. Ugai., V.A. Terekhov. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 6, (1975) 231
172. D. Chadwick., T. Hashemi. *Corros. Sci.* 18 (1978) 39
173. B. R. Strohmeier., D. H. Hercules., *J. Catal.* 86 (1984) 266
174. L.S. Dake., D.R. Baer., J.M. Zachara., *Surf. Interface Anal.* 14, (1989) 71
175. C.D. Wagner. *Discuss. Faraday Soc.* 60 (1975) 291
176. A. Barrie., F.J. Street. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1977) 1
177. P.H. Citrin. *Phys. Rev B* 8 (1973) 8
178. R. Franke., Th. Chasse., P. Streubel., A. Meisel. *J. Electron Spectrosc. Relat Phenom.* 56 (1991) 381
179. R. Romagnoli., V.F. Vetere. *Corrosion.* 51, 2 (1995) 116.
180. R.L. Chance., W.D. France Jr. *Corrosion* 25, 8 (1969) 329
181. T. Monetta., F. Belluci., L. Nicodemo., L. Nicolais. *Prog. Inor. Coat.* 21 (1993) 353
182. W.J. Van Ooij, R.A. Edwards, A. Sabata, J. Zappia, *J. Adhesion Sci. Technol.* 7 (8), (1993) 897
183. P. Akrill., J. Cocker., S. Dixoc. *Toxicology Letters* 134 (2002) 265
184. F. Deflorian., L. Fedrizzi., S. Rossi., P.L. Bonora. *Electrochem. Acta* 44 (1999) 4243
185. R. A. Iezzi, H. Leidheiser Jr., *Corrosion*, 37 (1981) 28
186. H. Leidheiser Jr., W. Wang, *J. Coatings Technol.*, 53 (1981) 77
187. J. C. Vickerman. *Surface Analysis – The Principal Techniques*. John Wiley & Sons, 1997
188. M. Fleischmann., P.J. Hendra., A.J. McQuillan. *Chem. Phys. Letters.* 26, 2 (1974) 163
189. http://www.glass-ceramics.uni-erlangen.de/Research/Selected/Selected2002/StructureOfAlkaline_s.html
190. N. M. Colthup., H. L. Daly., E. S. Wiberley. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Third Edition, Academic Press, INC, 1990
191. <http://www.ijvs.com/volume2/edition3/section3.htm>
192. C.P. De Pauli., O. A. H. Derosa., M. C. Giordano. *J. Electroanal. Chem.*, 86 (1978) 335

193. C.P. De Pauli., M. C. Giordano., H. T. Mishima. *J. Electroanal. Chem.* 103 (1979) 95
194. C.P. De Pauli., M. C. Giordano., B. A. López., M. E. Manzur. *Corr. Sci.* 28, 8 (1988) 769
195. V. K. Gouda., M. G. A. Khedr., A.M. Shams El Din. *Corr. Sci.* 7 (1967) 221
196. Xiaoge Gregory Zhang. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Plenum Press, New York and London (1996).
197. O. Pawlig., V. Schellenschläger., H. D. Lutz., R. Trettin. *Spectrochimica Acta Part A* 57 (2001) 581
198. F. Deflorian., I. Felhosi. *Corr. Sci.* 59, 2 (2003) 112

Capítulo 8

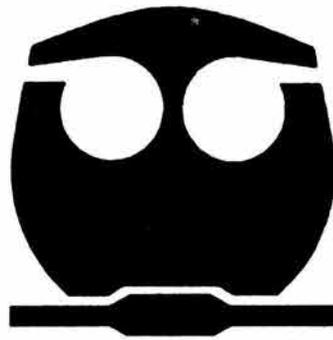


Producto del
Trabajo de Tesis

Capítulo 8. Producto del Trabajo de Tesis

1. Presentación oral del primer artículo en el 204avo congreso de la sociedad electroquímica en Orlando, Florida del 12 al 16 de Octubre del 2003, (Electrochemical Society), como parte de las exposiciones del simposio J1 "Characterization, Mechanistic Models, and Transport Aspects of Cathodic and Anodic Processes" en honor al **Prof. Dr. Dieter Landolt**, jefe del grupo de trabajo del laboratorio de metalurgia química (LMCH) de la Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL), Suiza.
2. Aceptación y publicación del primer artículo de publicación internacional en la revista Corrosion Science de la editorial Elsevier LTD del 2004, con el título: *Mechanism of cathodic delamination control of zinc–aluminum phosphate pigment in waterborne coatings*. **M. Hernández, F. Galliano. D. Landolt**
3. Elaboración de un segundo artículo de carácter internacional. Se ha enviado a la revista Progress in Organic Coatings, bajo el título: *Effect of an inhibitive pigment Zinc-Phosphate-Aluminum (ZPA) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings*. **M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, F. Galliano y D. Landolt.**

Apéndice A



Contenido del Disco
Compacto (CD)

Apéndice A – Contenido del CD

El motivo de este apéndice es mostrar figuras e imágenes que en la impresión del trabajo escrito no resultaron tan claras. Adicionalmente se anexan dos videos tomados con cámara digital del funcionamiento del microscopio acústico de barrido (MAB) al momento de la adquisición de las imágenes acústicas de los recubrimientos acrílicos y epóxicos.

El contenido del disco compacto es el siguiente:

Imágenes

 Ensayo de Adhesión: Se muestran las 4 imágenes presentadas por la **Fig. 3.3.3a** de la página 110 de la sección de Ensayo de Adhesión. Adicionalmente se muestran dos fotos del dispositivo del ensayo de adhesión.

 Impedancia: Se muestran fotografías del ensayo de EIE después de haber transcurrido de tiempo de experimentación (21 días) de la pintura Epóxica con ZAP y sin ZAP.

 MAB: Se presentan las 6 imágenes acústicas obtenidas por el microscopio acústico de barrido para el tiempo de 72 y

 MEB:

 Análisis de Superficie: La micrografía “Distancia cercana 1” pertenece a la micrografía de la **Fig. 3.6.6a** de la página 133. La micrografía “Distancia cercana 2” pertenece a la micrografía de la **Fig. 4.6.1a** de la página 182. La micrografía “Distancia cercana 3” pertenece a la micrografía de la **Fig. 4.6.1b** de la página 182. La micrografía “Distancia lejana 1” pertenece a la micrografía de la **Fig. 3.6.6b** de la página 133. La micrografía “MEB Zona delaminada” pertenece a la micrografía de la **Fig. 3.6.1** de la página 124.

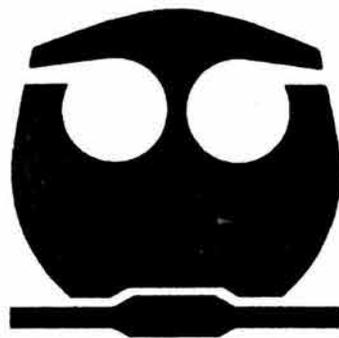
-  Fotos 0.4mm: Se presentan 4 imágenes adicionales a las ya presentadas por la tesis tomadas con el MEB.
-  Fotos a 4 mm: También se presentan otras 4 micrografías adquiridas por el MEB
-  Mapeo Químico:
 -  Distancia Cercana: Se presenta el mapeo químico realizado por el MEB a la distancia de análisis de 0.4 mm. Este mapeo se presenta en la **Fig. 3.6.8** de la página 135.
 -  Distancia Lejana: Se presenta el mapeo químico realizado por el MEB a la distancia de análisis de 4 mm. Este mapeo se presenta en la **Fig. 3.6.9** de la página 135.

-  Videos Se presentan videos tomados en la EPFL en el laboratorio de Génie Atomique dónde se encuentra el microscopio acústico de barrido (MAB). Los formatos de los videos están en MPEG
Se presenta el funcionamiento del MAB para la pintura Acrílica y la pintura Epóxica.

-  - EPFL - LMCH: Comparto con todos ustedes la última fotografía tomada al último grupo de estudiantes dirigido por D. Landolt en la reunión de despedida al momento de la jubilación del profesor en el laboratorio de metalurgia química (LMCH). De izquierda a derecha:

Phillipe (Suizo), Vincent (Francés), Federico (Italiano), Nao (Japonesa), Olivier (Francés), Céline (Francesa), Claes (Sueco), Pierre-Francois (Suizo), Evgeny (Ruso), Nadia Ruch (secretaria - Suiza), Marie (Francesa), Xin (China), Nicolas (Griego), Landolt (Suizo), Dawn (Estadounidense), Helena (Sueca), Kavita (Estadounidense), Steffane (Suizo), Yo, Jean-Daniel (Suizo), Steffane (Francés).

Apéndice B



Tablas - RE

Apéndice B

La tabla B-I presenta los datos experimentales de los valores promedio del ruido en potencial (E_n) y del ruido en corriente (I_n) de la sección 4.2.1, obtenidos a partir de las series de tiempo de potencial y corriente, respectivamente. Por otro lado las tablas B-II y B-III muestran los resultados del coeficiente de Hurst (2H) para los tres sistemas utilizados con sus tres respectivos arreglos de la sección 4.3.3.

Sistema		E_{corr}		$E = -1.1 \text{ V (SCE)}$	
		$E_n \text{ (mV)}$	$I_n \text{ (mA)}$	$E_n \text{ (mV)}$	$I_n \text{ (mA)}$
EZAP	EN1	-649.61	-2.85×10^{-3}	-1.1	9.75×10^{-5}
	EN2	-608.26	1.12×10^{-4}	-1.1	-2.42×10^{-5}
	EN3	-644.22	-5.59×10^{-4}	-1.1	-3.21×10^{-4}
E	EN1	-669.33	-1.1×10^{-3}	-1.1	7.52×10^{-2}
	EN2	-610.04	1.30×10^{-2}	-1.1	-0.75
	EN3	-669.55	5.32×10^{-4}	-1.1	-0.78478
AZAP	EN1	-689.94	-1.01×10^{-3}	-1.1	0.635
	EN2	-694.33	1.44×10^{-3}	-1.1	0.8528
	EN3	-689.19	2.97×10^{-3}	-1.1	1.064

Tabla B-I. Datos experimentales del promedio del ruido en potencial y en corriente

Epóxico EZAP - 2H				Epóxico E - 2H		
Día	EN1	EN2	EN3	EN1	EN2	EN3
0	0.3324	0.0402	0	0	0	0
1	0.3324	0.0402	0.2456	0.1266	0.2316	0.2096
2	0.3324	0.0402	0.619	0.1656	0.4748	0.078
3	0.3324	0.0402	0.619	0.1656	0.4748	0.078
4	0.3324	0.269	0.044	0.1668	0.1272	0.2186
5	0.0654	0.0398	0.0918	0.1668	0.1272	0.2186
6	0.209	0.2606	0.1756	0.1668	0.1272	0.2186
7	0.061	0.0188	0.3452	0.0986	0.1604	0.1218
8	0.1492	0.2672	0.0048	0.0986	0.1604	0.1218
9	0.2672	0.1992	0.078	0.2416	0.1332	0.0176
10	0.2672	0.1992	0.078	0.2416	0.1332	0.0176
11	0.2914	0.382	0.0892	0.0696	0.2502	0.0788
12	0.1522	0.159	0.0928	0.0696	0.2502	0.0788

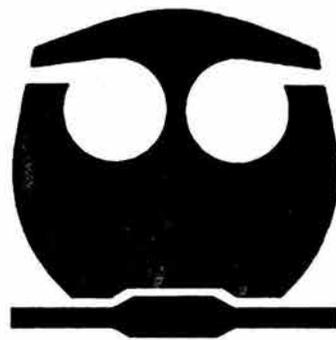
13	0.2266	0.291	0.0928	0.0696	0.2502	0.0788
14	0.0116	0.0268	0.009	0.1444	0.2902	0.2146
15	0.0116	0.0268	0.009	0.1444	0.2902	0.2146
16	0.2142	0.1124	0.1572	0.282	0.3326	0.308
17	0.206	0.0016	0.0516	0.282	0.3326	0.308
18	0.206	0.0016	0.0516	0.3122	0.1862	0.108
19	0.2004	0.2204	0.023	0.3122	0.1862	0.108
20	0.2038	0.1964	0.1798	0.3122	0.1862	0.108
21	0.172	0.0326	0.1854	0.1536	0.2956	0.1228
22	0.2038	0.1282	0.1616			

Tabla B-II. Datos experimentales del cálculo del coeficiente 2 H. Sistemas EZAP y E

Acrílico EZAP - 2H			
Día	EN1	EN2	EN3
0	0	0	0
1	0.3348	0.2274	0.0466
2	0.2472	0.1544	0.4578
3	0.2472	0.1544	0.4578
4	0.212	0.1942	0.287
5	0.212	0.1942	0.287
6	0.212	0.1942	0.287
7	0.2788	0.1578	0.2832
8	0.2788	0.1578	0.2832
9	0.1978	0.2786	0.3168
10	0.1978	0.2786	0.3168
11	0.1878	0.1454	0.5862
12	0.1878	0.1454	0.5862
13	0.1878	0.1454	0.5862
14	0.2126	0.0876	0.4016
15	0.2126	0.0876	0.4016
16	0.1828	0.1088	0.4016
17	0.1828	0.1088	0.4016
18	0.352	0.107	0.298
19	0.352	0.107	0.298
20	0.352	0.107	0.298
21	0.2016	0.107	0.25

Tabla B-III. Datos experimentales del cálculo del coeficiente 2 H. Sistema AZAP

Apéndice C



Listas de Acrónimos y
Abreviaciones

Apéndice C. Lista de Acrónimos

I. Alfabeto Griego

α	Factor de transferencia (simetría)	Ecuación Butler-Volmer, adimensional	p. 32
δ_N	Capa de difusión de Nernst	Tabla 1.1.1 (longitud)	p. 14
θ_R	Ángulo de Rayleigh	Ecuación 1.6.5 (Radianes)	p. 55
λ_w	Longitud de onda del sonido en un fluido	Ecuación 1.6.3, 1.6.4 (cm^{-1})	p. 53,54
v_w	Velocidad del sonido en un líquido	Ecuación 1.6.4 (cm/s)	p. 54
θ	Angulo del vector impedancia	Fig. 1.2.1 (Radianes)	p. 13
ρ	Densidad	Toda la tesis (g/cm^3)	
$\Delta\theta$	Ángulo de emisión	Apartado 1.7.6.3	p. 67
σ	Coefficiente de difusión de Warburg	Tabla 1.2.1 (cm^2/s)	p. 14
σ_E	Desviación estándar del potencial	Ecuación 1.3.1 (adimensional)	p. 23
σ_I	Desviación estándar de la corriente	Ecuación 1.3.1 (adimensional)	p. 23
τ	Tiempo de lapso (Hurst)	Apartado 4.2.3 (segundos)	p. 166
ϕ	Angulo de fase	Apartado 1.2.4 (Radianes)	p. 19
ϕ_t	Fracción de agua absorbida	Apartado 4.1 (adimensional)	p. 150
ω	Frecuencia Angular ($2\pi f$)	Ecuación 1.2.5, (segundos)	p. 13
ω_{\max}	Frecuencia angular máxima	Apartado 1.2.4 (segundos)	p. 19

II. Alfabeto Castellano

A	Sistema acrílico sin la adición del pigmento inhibidor ZAP		
A	Área de contacto (cm^2)	Capítulo II, sección experimental	p. 78
A	Área analizada por el ACH	Apartado 1.7.6.3 (EFRX)	p. 67
% C.A...: Porcentaje de Concentración Atómica: Capítulo II, sección experimental, apartado 3.6			
b_a, b_c	Pendientes anódica y catódica	Apartado 1.2.3 (V/decada)	p. 15
B	Constante	Ecuación 1.2.25 (Volt)	p. 18
B_E	Electrones de Retrodispersión	Apartado 1.7.7.3 (MEB)	p. 70
c	Velocidad de la onda acústica	Ecuación 1.6.1	p. 52
C	Capacitancia	Ecuación 1.2.4 (Faradios)	p. 13
C_C	Capacitancia del recubrimiento	Apartado 3.1 (Faradios)	p. 97
C_i	Concentración del elemento "i"	Apartado 1.2.3, Ec. 1.2.10 (Mol)	p. 15
C_{dl}	Capacitancia de la doble capa electroquímica, Toda la tesis.		
C_w	Velocidad del fluido en MAB	Apartado 1.6.4.3 (m/s)	p. 53
C_t	Velocidad de las ondas OAS	Apartado 1.6.4.3 (m/s)	p. 53
d1	Distancia entre lente acústico con la muestra recubierta (MAB)	Apartado 4.5 (milímetros)	p. 192
d2	Distancia entre la superficie del polímero y la base del sustrato	Apartado 4.5 (milímetros)– Espesor del polímero	p. 192
D	Coefficiente de Difusión (especies)	Tabla 1.2.1 (cm^2/s)	p. 14

E	Sistema epóxico sin la adición del pigmento inhibidor ZAP – Toda la tesis		
E1	Sistema epóxico sin la adición del pigmento inhibidor ZAP en VC – Toda la tesis		
E2	Sistema epóxico sin la adición del pigmento inhibidor ZAP en C.P – Toda la tesis		
E	Potencial electroquímico	Toda la tesis (mV)	
E_{corr}	Potencial de corrosión (mV)	Toda la tesis (mV)	
E₁	Campo eléctrico	Apartado 1.7.3	p. 59
E_M	Campo magnético	Apartado 1.7.3	p. 59
E_{1/2}	Potencial de media onda	Fig. 1.4.3 (Volt)	p. 38
E_{pa}	Potencial anódico	Fig. 1.4.3 (Volt)	p. 38
E_{pc}	Potencial catódico	Fig. 1.4.3 (Volt)	p. 38
E_{p/2}	Potencial catódico de medio pico	Fig. 1.4.3 (Volt)	p. 38
f	Frecuencia	Toda la tesis	
f_{ma min}	Frecuencia máxima y mínima	Ecuación 1.3.3 y 1.3.4 (Hz)	p. 25
F	Constante de Faraday	Apartado 1.4.2 (1 F = 96500 C)	p. 30
F_a	Fuerza entre dos átomos	Apartado 1.7.3	p. 59
G	Coefficiente de Gerischer	Tabla 1.2.1 (ohm-cm ²)	p. 14
H	Coefficiente, exponente de Hurst	Apartado 4.2.3 (adimensional)	p. 166
h	Constante de Planck	Apartado 1.7.5	p. 60
i_{corr}	Corriente de corrosión	Toda la tesis (mA o Amperes)	
i	Corriente	Ecuación 1.2.1 (Amperes)	p. 12
I	Densidad de corriente	Toda la tesis (mA/cm ²)	
k^o	Constante de la velocidad de transferencia de carga: Apartado 1.4.4		p. 39
k_r	Velocidad de transferencia de electrones: Apartado 1.4.4.		p. 39
L	Inductancia	Ecuación 1.2.5 (Henrios)	p. 13
n	Número de equivalente	Toda la tesis (mol/equivalente)	
O	Impedancia de difusión abierta	(IDA), Tabla 1.2.1 (ohm-cm ²)	p. 14
Q	Elemento de fase constante	(EFC), Tabla 1.2.1 (adimensional)	p. 14
R	Constante universal de los gases	Ecuación 1.4.5 (1.987 cal/°mol)	p. 32
R	Resistencia (ohm)	Ecuación 1.2.1 (ohm)	p. 12
R_C	Coefficiente de reflexión	Apartado 1.6.4.2 (adimensional)	p. 52
R_C	Resistencia del recubrimiento	Toda la tesis (ohm)	
R_n	Resistencia de ruido	Ecuación 1.3.1 (ohm)	p. 23
R_Ω	Resistencia de la solución – EIE.	Apartado 1.2 (ohm)	
R_S	Resolución del lente acústico: MAB	Ecuación 1.6.3 (μm)	p. 53
R/S	Rango (factor) de reescalamiento	(Hurst)	p. 166
R_p	Resistencia a la Polarización	Toda la tesis	
R_T	Resistencia a la transferencia de carga: Toda la tesis (ohm)		
T	Impedancia de difusión cerrada	(IDC), Tabla 1.2.1, (ohm-cm ²)	p. 14
T	Temperatura	Toda la tesis	
V_Z	Distancia del lente acústico	Apartado 1.5.6	p. 44
V	Voltaje	Toda la tesis (Volt o milivolt)	
V(z)	Técnica cuantitativa del MAB	Apartado 1.6.6	p. 54
W	Impedancia de Warburg (difusión)	Tabla 1.2.1 (ohm-cm ²)	p. 14
W	Filamento de Tungsteno (MEB)	Apartado 1.7.7.2	p. 69
Y_O	Frecuencia independiente de la admitancia Y	Tabla 1.2.1 (1/ ohm-cm ²)	p. 14
X,Y,Z	Posiciones del MAB, MEB	Apartado 1.6.3, 1.7.7.3	p. 49, 70
Y	Admitancia	Apartado 1.2.4 (1/ohm-cm ²)	p. 19

Y'	Admitancia real	Apartado 1.2.4 (1/ohm-cm ²)	p. 19
Y''	Admitancia Imaginaria	Apartado 1.2.4 (1/ohm-cm ²)	p. 19
Δp	Periodicidad	Ecuación 1.6.5	p. 55
Δz _p	Resolución en profundidad (EEA)	Apartado 1.7.5.4	p. 64
Z _a	Impedancia acústica	Ecuación 1.6.1 (Mrayl)	p. 52
Z1,Z2	Impedancias acústicas	Ecuación 1.6.2 (Mrayl)	p. 52
Z	Módulo de la Impedancia	Fig. 1.2.1 (ohm-cm ²)	p. 14
Z'	Impedancia Real	Apartado 1.2 (ohm-cm ²)	p. 11
Z''	Impedancia Imaginaria	Apartado 1.2 (ohm-cm ²)	p. 11
Z _C	Reactancia Capacitiva	Ecuación 1.2.4 (ohm)	p.13
Z _i	Reactancia de la Impedancia	Ecuación 1.2.2 (ohm-cm ²)	p. 12
Z _L	Reactancia Inductiva	Ecuación 1.2.5 (ohm)	p. 13
Z _N	Impedancia de RE	Ecuación 1.3.2 (ohm)	p. 24
Z _R	Reactancia Resistiva	Ecuación 1.2.3 (ohm)	p. 12
Z _w	Impedancia de Warburg	Fig. 1.2.2 (ohm-cm ²)	p. 15

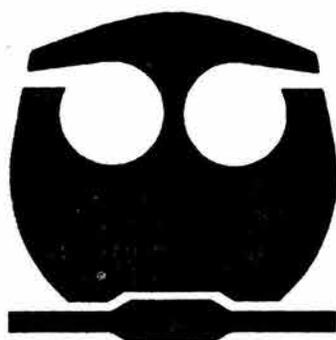
III. Abreviaturas (listada por 1 letra, 2 letras, 3 letras, etc.)

A-Buffer	Sistema acrílico sin la adición del pigmento inhibidor ZAP en solución de borato
ACH	Analizador concéntrico hemisférico
AEC	Análisis de espejo cilíndrico
ARN	Análisis de reacción nuclear
AMMI	Análisis de masa de micro-muestra iónica
ASTM	American Society for Testing and Materials
AZAP	Sistema acrílico con la adición del pigmento inhibidor ZAP
AZAP-1	1er Arreglo de RE pintura Acrílica
AZAP-2	2do Arreglo de RE pintura Acrílica
AZAP-3	3er Arreglo de RE pintura Acrílica
AMMML	Análisis de masa de micro-muestra láser
AERXEF	Absorción extendida de Rayos-X por estructura fina
ASERXEF	Absorción de superficie extendida de Rayos-X por estructura fina
BRA	Bombardeo rápido de átomos
CA	Técnicas de corriente alterna
CC	Técnicas de corriente continua
CE	Contraelectrodo o electrodo auxiliar
C.P.	Curvas de Polarización (Técnica CC)
CPS	Cuentas por segundo
CS	Capacitancia de superficie
CPV / CPVC	Concentración de pigmento en volumen / Conc. de pigmento en volumen crítica
dB	Decibel (RE)
DA	Área delaminada – MAB
DF	Desorción tipo Flash
DEE	Desorción estimulada de electrón
DEP	Densidad de Espectro de Potencia
DPC	Diferencia de Potencial de contacto
DEBE	Difracción electrónica de baja energía
DEEI	Desorción estimulada de electrón de iones
DEAER	Difracción de electrón alta energía de reflexión
E-Buffer	Sistema epóxico sin la adición del pigmento inhibidor ZAP en solución de borato

EA	Emisión acústica)
EE	Espectroscopia de emisión
EL	Electroluminiscencia
ER	Electrodo de referencia
ES	Electrones secundarios
ET	Electrodo de trabajo
ECS	Electrodo de Calomel Saturado
EDI	Espectroscopia de dispersión iónica
EEE	Espectroscopia de Emisión Electroquímica
EEA	Espectroscopia de Electrón Auger
EFC	Elemento de Fase Constante
EFU	Espectroscopia de fotoelectrón Ultravioleta
EIE	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
ELL	Elipsometria
E-1	1er Arreglo de RE pintura Epóxica
E-2	2do Arreglo de RE pintura Epóxica
E-3	3er Arreglo de RE pintura Epóxica
ERR	Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford
ESP	Espectroscopia
ETI	Emisión de temperatura inducida
EBTE	Espectroscopia de barrido de transmisión electrónica
EDMB	Espectroscopia de descarga de masa por brillo
EDRX	Energía Dispersiva de Rayos-X
EEAQ	Espectroscopia electrónica para análisis químico
EFRX	Espectroscopia de Fotoelectrón de Rayos-X
EITF	Espectroscopia Infrarroja por Transforma de Fourier
EMIS	Espectroscopia de masa de ión secundario
EMSN	Espectroscopia de Masa secundaria neutral
EODB	Espectroscopia óptica de descarga por brillo
ERIN	Espectroscopia de Radiación de Impacto Neutral
EPFL	Escuela Politécnica Federal de Lausana
ERXPI	Emisión de Rayos-X de Protón Inducida
EZAP	Sistema epóxico con la adición del pigmento inhibidor ZAP
EZAP-1	1er Arreglo de RE pintura Epóxica
EZAP-2	2do Arreglo de RE pintura Epóxica
EZAP-3	3er Arreglo de RE pintura Epóxica
EMOSS	Espectroscopia Mössbauer
FZ	Fosfato de Zinc
FZM	Fosfato de Zinc-Molibdeno
I.L.	Índice de Localización
IDA	Impedancia de Difusión Abierta
IDC	Impedancia de Difusión Cerrada
LMCH	Laboratorio de Metalurgia Química
M	Microscopia
ME	Micro-muestra de Electrón
MAB	Microscopia Acústica de Barrido
MCI	Microscopia de Campo Iónico
MDC	Microscopia de desorción de campo
MDD	Máxima distancia delaminada
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
MEC	Microscopia de Emisión de Campo
MFA	Microscopia de fuerza atómica 237

METB	Microscopía de efecto túnel de barrido
MOSA	Microscopía de onda de superficie acústica
N.A.	Apertura numérica del PVDF- MAB
OAS	Ondas acústicas de superficie
PRC	Potenciostato de resistencia cero
RE	Ruido Electroquímico
rcm	Raíz cuadrada media
RCE	Ruido en corriente electroquímica
RES	Resonancia de electrón Spin
RMN	Resonancia magnética nuclear
RPE	Ruido en potencial electroquímico
RPL	Resistencia a la polarización lineal
Raman	Espectroscopia de Raman
S	Espectroscopia
TRF	Transformada rápida de Fourier
TUPPE	Transductor ultrasónico Piezo-Polimérico Enfocado o Lente acústico del MAB
UV	Ultra vacío
VC	Voltamperometría Cíclica
ZAP	Zinc-Aluminio-fosfato (Fosfato de Cinc-Aluminio)
ZFM	Zinc-fosfato-Molibdeno (Fosfato de Cinc – Molibdeno)

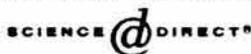
Apéndice D



Artículo
Publicado



Available online at www.sciencedirect.com



**CORROSION
SCIENCE**

Corrosion Science xxx (2004) xxx–xxx

www.elsevier.com/locate/corsci

Mechanism of cathodic delamination control of zinc–aluminum phosphate pigment in waterborne coatings

M.A. Hernández ^a, F. Galliano ^{b,*}, D. Landolt ^b

^a *Departamento de Metalurgia, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México*

^b *Laboratoire de Metallurgie Chimique, Dept. des Matériaux, Institut des Matériaux, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne EPFL, Switzerland*

Received 23 June 2003; accepted 15 January 2004

Abstract

The propagation of the cathodic delamination and blistering was studied for different waterborne paint systems, with or without the zinc aluminum phosphate (ZAP) pigment. The mechanism by which ZAP reacts at the metal–coating interface to improve coating performance against cathodic delamination and blister formation was investigated by means of scanning acoustic microscopy (SAM), pull-off test and surface analysis. The presence of the pigment clearly enhanced the adhesion and delamination resistance of the coating upon immersion. It has been evidenced how the pH buffer properties of the ZAP pigment play an important role in reducing the advancement of the delamination front. A compact film constituted of zinc and sodium phosphates was found, on the substrate surface, solely within the delaminated area. The precipitation of this phosphate layer on the cathodic sites is thought to polarize the cathodic reaction, contributing to slowing down the delamination reaction.

© 2004 Published by Elsevier Ltd.

Keywords: (A) Organic coatings; (B) SAM; (B) XPS; (B) AES

* Corresponding author. Tel.: +41-21-6934120.

E-mail address: federico.galliano@epfl.ch (F. Galliano).

1. Introduction

Organic coatings with anticorrosive pigments are extensively studied for the protection of metals from corrosion attack. The strict environmental regulations for coating applications have brought to the development of both solvent free coatings and non-toxic corrosion inhibitor pigments. Waterborne coatings have been proposed in the last 20 years as a viable alternative to solvent based coatings, nevertheless their common application is still not established in the market and the actual formulations are subjected to an intense research work, in terms of polymer matrix and compatible additives [1,2].

Typically, an organic coating must provide an adequate barrier effect to water, oxygen and/or ions penetration and a high resistance to delamination and blistering. Three types of coating disbonding can be distinguished after immersion in an electrolyte: osmotic blistering, cathodic delamination and anodic undermining [3,4]. Cathodic delamination results in a very common mode of coating degradation, often preceding the osmotic blistering, and by far the most important for coated steel structures subjected to cathodic protection, as typically encountered in marine pipelines [5,6].

Cathodic conditions at the metal-coating interface can result from the establishment of corrosion cells near coating defects or scratches, or from an external imposed cathodic polarization. In presence of air, the cathodic reaction (1):



results the driving force of the cathodic delamination process [7]. The localization of this reaction at the metal-coating interface generates hydroxyl ions and short-lived radical intermediates which weaken, by hydrolyzation and oxidation, the adhesive strength of the metal-polymer interface, thus leading to the delamination of the coating [4,8,9]. The function of coating protective additives can be that of either reducing the reaction rate at anodic sites of the corrosion cell or controlling the coating disbonding at cathodic sites.

Pigments based on phosphate anions have demonstrated a good compatibility with different organic binders [10,11] and exhibit good protection performances when the chemical formulation of the pigment, the critical concentration of the pigment within the coating [12] and the nature of the ligands and resins used are considered. The use of zinc phosphates (ZP) pigments or modified ZP pigments with aluminum, molybdenum etc. for increased solubility, offers an interesting application in the corrosion protection for low carbon steel substrates [13–15]. Moreover, when these pigments are used in combination with a waterborne paint system, the strict environmental requirements for organic coatings are completely fulfilled. In a previous study [16] it was observed that the presence of certain paint additives could strongly affect the resistance to cathodic delamination of a waterborne epoxy coat. In particular the presence of zinc aluminum phosphate (ZAP) pigment reduced either the delamination advancement rate and the blister area growth.

The present work is intended to extend the cathodic delamination testing to different waterborne systems and to investigate the mechanism by which the ZAP

pigment reacts at the metal–coating interface to improve coating performance against cathodic delamination and blister formation. The experimental approach includes in situ observations of the interface degradation under cathodic polarization conditions, performed by SAM, as well as pull-off adhesion tests after prolonged immersion (wet adhesion tests). Both techniques allow us to evaluate the capacity of a given paint system to stand against the coating delamination phenomenon and to assess the effectiveness of the ZAP pigment in reducing it.

Extensive surface analysis characterization of the metal–coating interface will be employed to elucidate the surface modifications induced by the presence of ZAP when the cathodic delamination occurs.

2. Experimental part

2.1. Materials

Two different fully formulated waterborne paint systems were used in the experiments, an amine-modified epoxy binder and a polyacrylic binder (both from Ciba Speciality Chemicals Inc.), and their compositions are reported in Table 1. Formulations were prepared with and without a commercial corrosion ZAP pigment (Heucophos ZPA, Heucotech Ltd.), with a nominal average particle size of 2.5 μm . The composition in weight percent is 40% Zn, 54% PO_4 and 5% Al, as provided by the supplier. Low carbon steel panels (0.8 \times 102 \times 203 mm, S type, Q-Panels Lab Products) were employed as substrates.

A steel bar coater drawn at a constant speed was used to paint the samples and the final curing was done at room temperature for the polyacrylic system and at 40 $^\circ\text{C}$ for the epoxy system. An average thickness of 58 ± 5 μm was obtained for all the different coatings, as measured by a non-contact laser profilometry device (UBM Messtechnik, UBC). Panels were then cut in square (25 \times 25 mm) samples and a

Table 1
Complete paint formulations

Epoxy formulation	Acrylic formulation
Epoxy binder (Beckopox-Hardener EH 623 W)	Acrylic binder (Synaqua 3510 W1)
Distilled water	Distilled water
Talc	Talc
Iron oxide	Titanium oxide
Calcium carbonate	Cr-oxide green
Bentone SD 2	Blanc Fixe Micro
Additol XL 270	Bentone EW
Borchigel L 75	AMP 90
	Byk 346
	EFKA 34
With or without ZAP (8.3 wt.%)	With or without ZAP (10.8 wt.%)

visual examination (optical microscopy) was carried out on every specimen for quality inspection. Accepted samples were then stored in a desiccator.

2.2. Experimental techniques

2.2.1. Pigment leached solution characterization

Solutions were prepared by letting the pigment leach for 24 h at room temperature in distilled water from an initial concentration of 5 g l^{-1} and then filtered to remove residual pigment. In order to measure the titration curve and then the buffering properties of this pigment leached solution, its pH was lowered to 5.7 by HCl adding, then 0.1 M NaOH was added by a micropipette to an initial volume of 500 ml and the pH was measured after every addition.

To measure the pigment solubility at different pH, the pigment leached solution was prepared as described above and then the pH was adjusted to the different desired value by adding HCl or NaOH, before the solution filtering. The solutions were then filtered, let evaporate at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ and the residual solid was weighted.

2.2.2. Cathodic delamination experiments

In order to characterize the delamination resistance of the coated samples, SAM observations were performed during accelerated cathodic delamination tests on scribed samples at room temperature [8,16,17]. A 5 mm length scribe was made on the center of the specimens with a sharp knife and the electrical connection was established on the back of the samples. After insulation of the back and the edges to avoid solution penetration, a distance of about 11 mm remained from the scribe to the sealed edge along both the directions perpendicular to the scribe. The specimens were then immersed horizontally in an adapted container. Four samples of each paint system were tested at the same time in order to check for the reproducibility. Two different solutions were utilized in the tests; a saline solution (0.85 M NaCl) and a buffered saline solution (0.85 M NaCl + 0.11 M H_3BO_3 + 0.034 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pH 8.0). Only the coatings without ZAP were tested in the buffered solution. Solutions used in the measuring cell were changed daily.

A graphite counter electrode and a Ag/AgCl reference electrode (SSE) were inserted into the container and a Amel 5000 potentiostat was employed to polarize samples at a cathodic potential of $-1.1 \text{ V}_{\text{SSE}}$. In this way the delamination process was forced to start from the region close to the scribe and its propagation as a function of time was monitored in situ by SAM. Measurements were performed using a Honda Scanning Ultrasonic Flaw and Imaging HA-711 equipped with a focused piezopolymeric (PVDF) transducer with a center frequency of 80 MHz. At this frequency, the vertical resolution of the acoustic microscope is about $15 \text{ } \mu\text{m}$ in the electrolyte. The acoustic microscope detects changes in the acoustic impedance due, for example, to the presence of an interface. In our measurements two signal peaks are typically observed in the "time of propagation" scale, arising from the solution-coating interface and the coating-substrate interface respectively: the working distance was then carefully adjusted for every measurement in order to focus the acoustic lenses on the coating-substrate peak. Further details on the SAM

image acquisition procedure are reported elsewhere [18]. SAM images were digitally processed by a commercial image analysis (IA) software. The total blistered area (a) and the maximum blister distance of propagation from the scribe (x) were then calculated and plotted as a function of the immersion time.

2.2.3. Pull-off adhesion experiments

Experiments were performed in dry and wet conditions. Coated samples were pressed in an alignment jig between 15 mm diameter aluminum pistons with a commercial epoxy adhesive (Araldite) on both sides. Before the utilization, the pistons were grounded with silicon carbide (180 grit) paper, washed with distilled water and degreased in an ultrasonic bath by a 1:1 mixture of ethanol and acetone for 15 min. During the 24 h curing period, a constant pressure was maintained on the upper piston and then the exceeding content of glue surrounding the upper piston was carefully removed from it in order to avoid external factor influence in the adhesion strength measurement. A tensile machine (Lloyd 2000R) was employed at a constant crosshead speed of 2 mm/min.

Selected samples were immersed in a 0.85 M NaCl solution, at room temperature. The edges were carefully insulated to prevent lateral water penetration. Samples were then removed from the solution and dried with an absorbent tissue. The same set-up preparation procedure described above was then applied. Measurement after 1, 3, 7 and 10 immersion days were performed on five samples for every coating.

2.2.4. Surface analysis

Selected samples were removed from cathodic delamination test, rinsed with distilled water and dried under an argon flow. The coating was then completely peeled away from the substrate and the bare steel surfaces were analyzed by SEM, AES and XPS analysis.

The SEM instrument was a Philips XL 30 SFEG scanning microscope. Auger analyses were carried out with a Perkin Elmer PHI 660 Auger electron microprobe with primary beam energy of 3 keV and a current of 20 nA. Vacuum in the analysis chamber was 2×10^{-9} Torr. The size of the analyzed area was set to $80 \times 80 \mu\text{m}$. In conjunction with AES, a 2 kV Ar ion sputtering allowed to measure compositional depth profiles with a sputter rate of 4 nm/min, as referenced to a $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ standard. The ion gun was switched off during the AES acquisition. Intensities were calculated on peak-to-peak excursion measurements computed on the Multipak software (Physical Electronics). The quantitative evaluation of AES depth profiles in terms of elemental concentration can be affected by preferential sputtering and by the fact that sensitivity factors can suffer from matrix effects [19]. For these reasons we decided to present semi-quantitative data, based on intensities rather than concentrations values.

XPS spectra were obtained with a monochromated Al K α X-ray source using a Kratos Vaxis Ultra system at 15 kV, with a power supply of 150 W. For high resolution spectra a pass energy of 20 eV at 0.1 eV/step and a take-off angle of 90° were selected. In our experimental conditions the size of the analysis area correspond to $400 \times 400 \mu\text{m}$. To compare peak positions, binding energies for all spectra were

corrected with reference to the C 1s adventitious peak, taken at 284.8 eV. After peak identifications the spectra were fitted with a Gaussian–Lorentzian procedure on Shirley background subtracted data.

3. Results

3.1. Pigment leached solution

The titration curve (Fig. 1a) carried out with ZAP leached solution shows a typical pH buffering response centered at about 7.2, that corresponds to the nominal second ionization pK_a for phosphoric acid. The solubility test for the pigment (Fig. 1b) indicates a low solubility zone in the 6–8 pH range whereas for more acid or more basic pH values the solubility markedly increases, as typically encountered for phosphate pigments [20].

3.2. Cathodic delamination results

The cathodic polarization applied to the scribed samples induced the onset and the propagation of blisters in the proximity of the scribe, and the use of SAM made possible the observation of the blisters from their formation, as reported in Fig. 2. As already discussed in Ref. [16], the limit in vertical resolution of our microscope (about 15 μm) did not permit to detect the solution penetration along the delamination front, but only the formation of blisters consequent to the delamination process. Blisters are formed where some localized weak point of the coating interface allowed the osmotic force to deform the polymer. This resolution limitation arises from the relatively low frequency of the acoustic transducer, but it has to be borne in mind that in SAM microscopy a compromise is necessary between vertical resolution (high frequency transducers) and depth penetration (low frequency transducers), especially for relatively thick coatings.

Following the procedure introduced in the experimental part, the blister area and propagation were calculated and results are reported as a function of time in Figs. 3 and 4 for all the different experimental conditions. As already showed in our previous publication [16], a linear relationship is found between blister area and time and a growth rate da/dt can be calculated from the linear slope. The results of the linear fitting procedure are reported in Table 2. The two different coating systems, epoxy and acrylic, clearly present similar trends for the evolution of the blister area and propagation, nevertheless the acrylic coatings are characterized by faster rates of blister formation and growth.

For the samples formulated without ZAP, the blister area evolution presents a characteristic change in slope from a low rate to a high rate of blister growth (Figs. 3a and 4a). Data belonging to the low rate stage were not fitted due to a lack of measure points. Nevertheless from the intercept of the linear part with the x axis it is possible to define an onset time t_0 for the high rate regime of blister growth and the results are reported in Table 2. When the ZAP containing coatings are considered,

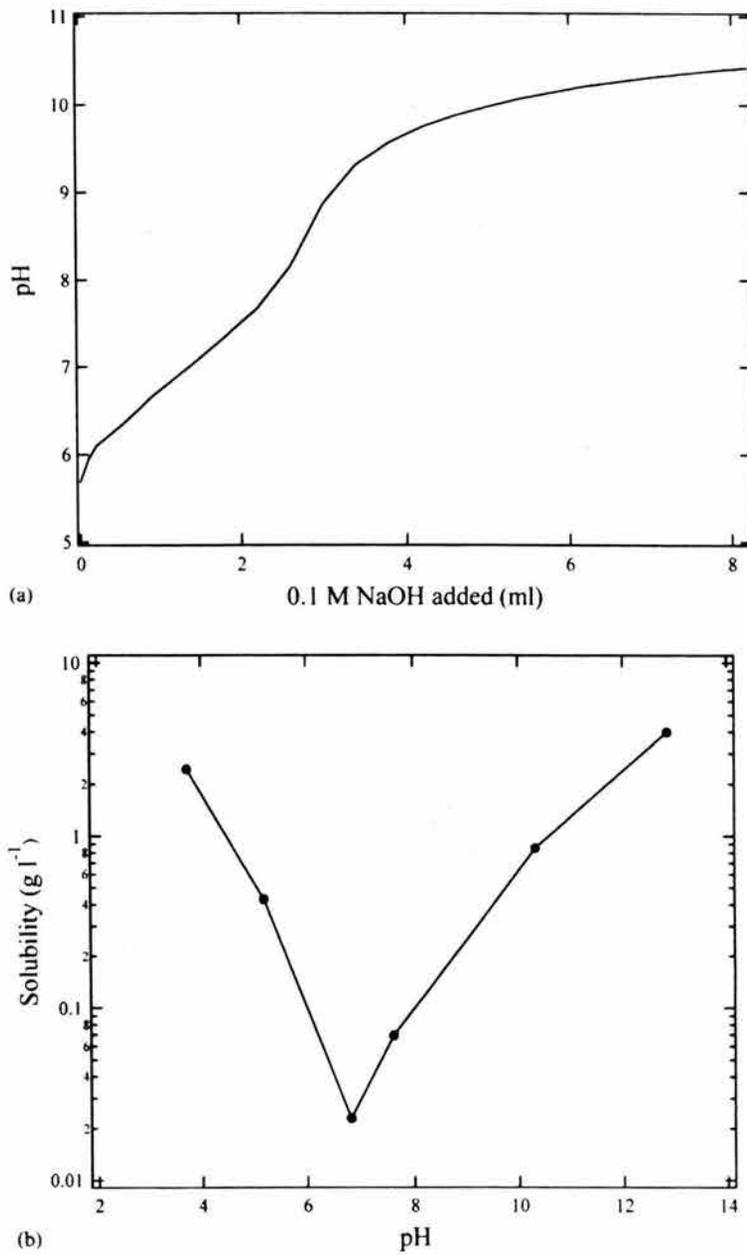


Fig. 1. Titration curve (a) and solubility vs. pH behaviour (b) of ZAP leached solutions. The titration curve was measured by adding 0.1 M NaOH to 500 ml of pigment leached solution.

da/dt is considerably slower (from 0.72 to 0.12 mm² h⁻¹ for epoxy and from 3.06 to 0.52 mm² h⁻¹ for acrylic, in both cases a sixfold reduction) and the propagation is



Fig. 2. SAM image of the epoxy coating without ZAP after 96 h of cathodic polarization at $-1.1 V_{SCE}$. The scribe mark is visible at the center of the image.

more uniform. In this case the transition between low and high growth rate is not present in the time scale of our experiments.

In the case of epoxy coatings, blister propagation data unambiguously show a linear relationship with the square root of time (Fig. 3b). For the acrylic coatings this is true only for the ZAP containing samples, whereas in the other case the blister front advanced so abruptly to prevent any speculation on the data trend (Fig. 4b). In both cases the presence of the ZAP pigment clearly reduced the propagation of the blistered front from the scribe.

This linear relationship, expressed by $dx/dt^{0.5}$, is typically observed in cathodic delamination tests [7–9,16,17] and indicates that the kinetic of the delamination reaction is controlled by a diffusion-like process along the polymer–metal interface. Oxygen is preferentially supplied through the coating thickness [21] whereas cations migrate along the interface to neutralize OH^- at the cathodic sites and represent the control step of the delamination kinetic [22]. This hypothesis is commonly accepted and experimentally verified for thin unpigmented coatings [9]. According to a diffusion-controlled process, the Fick's equation solution leads to the following expression for x :

$$x = 2\sqrt{D_{app} \cdot t} \quad (2)$$

where D_{app} is the apparent diffusion coefficient.

Cations migrate under the electrical field gradient from the anode (scribe) to the cathode (delamination front) and it is more rigorous to talk of electromigration

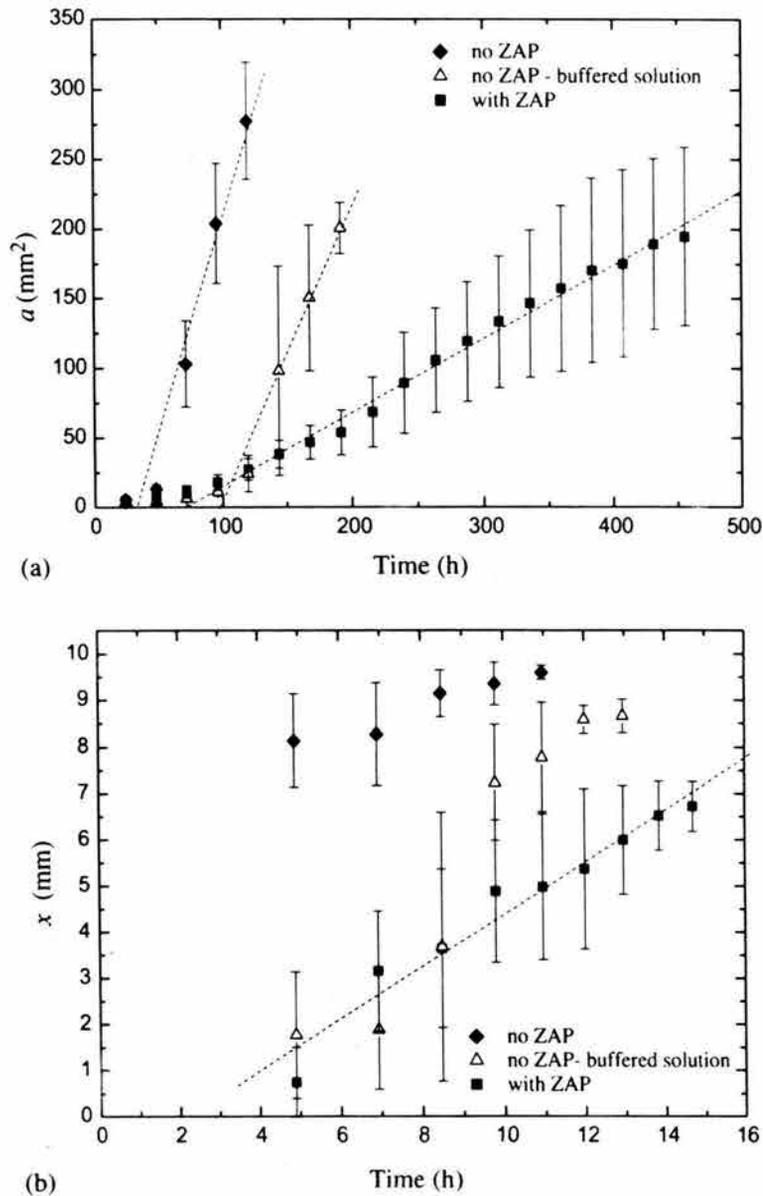


Fig. 4. Blister area a (a) and maximum blister propagation x (b) as a function of time for acrylic coatings polarized at $-1.1 V_{SSE}$.

is the prevalent cation in our saline solution) apparent diffusion coefficient from 2.25×10^{-8} to $9.77 \times 10^{-10} \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, when the ZAP pigment is used. However these figures are 1–3 orders of magnitude lower of the Na^+ diffusion coefficient in aqueous

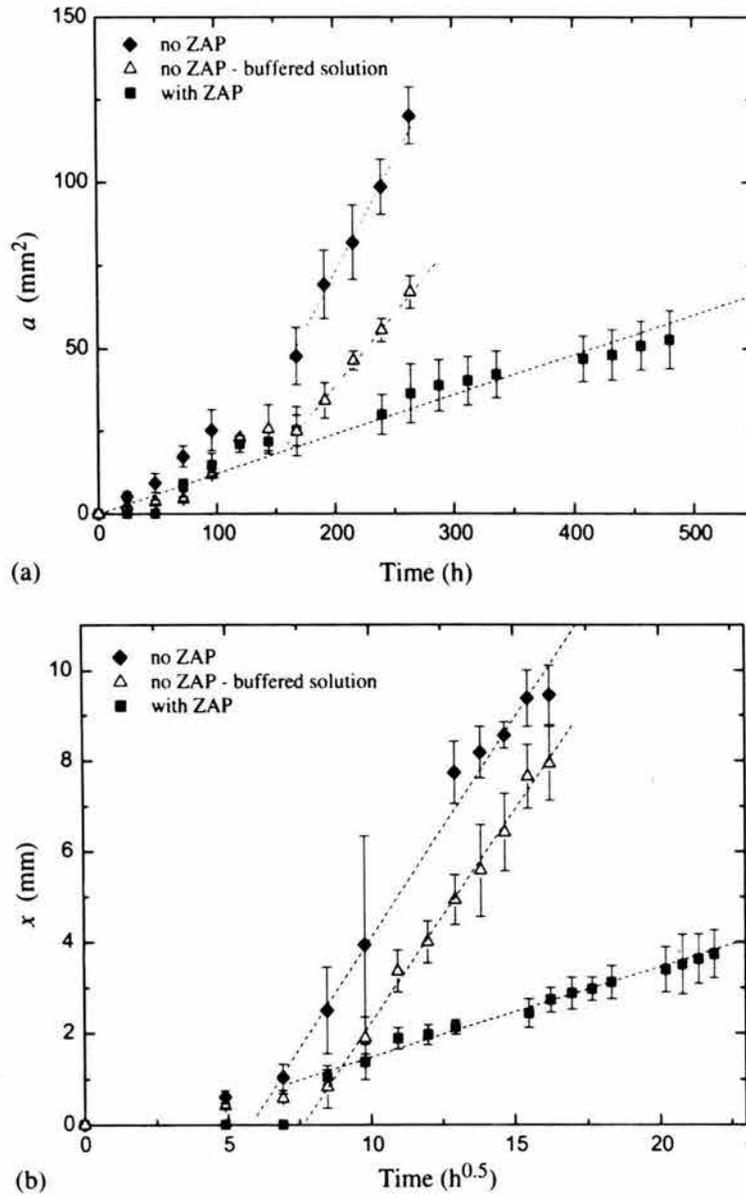


Fig. 3. Blister area a (a) and maximum blister propagation x (b) as a function of time for epoxy coatings polarized at $-1.1 \text{ V}_{\text{SSE}}$.

instead of diffusion. The diffusion coefficient is therefore defined as an apparent diffusion coefficient. From $dx/dt^{0.5}$ data, D_{app} can be calculated and the results are reported in Table 2. Data for epoxy coatings evidence a net decrease of the Na^+ (that

Table 2
Data from cathodic delamination testing after image analysis treatment of SAM pictures

Sample	da/dt (mm ² /h)	t_0 (h)	$dx/dt^{0.5}$ (mm/h ^{0.5})	D_{app} (mm ² /s)
Epoxy	0.72 ± 0.03	101	0.96 ± 0.02	2.25×10^{-8}
Epoxy-buffered sol.	0.44 ± 0.01	112	0.93 ± 0.03	2.11×10^{-8}
Epoxy + ZAP	0.12 ± 0.01	–	0.20 ± 0.01	9.77×10^{-10}
Acrylic	3.06 ± 0.39	32	Not fitted	–
Acrylic-buffered sol.	2.10 ± 0.20	97	Not fitted	–
Acrylic + ZAP	0.52 ± 0.01	–	0.56 ± 0.04	7.66×10^{-9}

solutions (1.47×10^{-7} mm² s⁻¹), indicating that the coating–metal interface is more similar to a gel-like structure than a pure electrolyte layer [9].

The important conclusion from this cathodic delamination experiments is that in both the paint systems studied, the ZAP pigment plays a fundamental role in slowing down both the blister propagation and growth [16]. In order to elucidate to which extent the buffer properties of the ZAP pigment may influence the cathodic blistering reaction, tests were performed with the ZAP free coatings in a buffered saline solution (borate buffer) at pH 8. Results presented in Figs. 3 and 4 and Table 2 indicates how tests in borate buffer solution give an overall a vs. t and x vs. t response close to that of the unbuffered solution, with the presence of low rate and high rate regimes of blister growth. Nevertheless it is very important to stress that in the borate buffer both the blister propagation and growth processes were delayed. This is confirmed by the onset time (t_0) of the high rate growth regime that augmented from 101 to 112 h for epoxy and from 32 to 97 h for acrylic coatings. Besides this delaying effect, the presence of the borates slightly reduced also da/dt whereas $dx/dt^{0.5}$ did not change. In other words the blister growth rate resulted more affected than the propagation rate.

In our opinion these experiments show the importance of the buffer reaction at the delamination front to reduce and slow down the advancement of the delamination reaction. The fact that the ZAP containing coatings performed more efficiently than the ZAP free coatings in the borate buffer can be possibly ascribed to an insufficient replenishment of borates ions at the under-coating delamination front, despite a daily change of the bulk solution, that engenders a local saturation of the buffer system. Instead, in the case of ZAP pigments, phosphates ions are gradually released at the delamination front where the OH⁻ ions are produced, by the solubilization of the pigment.

3.3. Pull-off adhesion results

Figs. 5a and 6a show the bond strength values obtained after pull-off adhesion test as a function of immersion time. As a general trend it can be observed a slow decrease in the bond strength values with the immersion time for both the epoxy and the acrylic systems, the data for epoxy coatings showing a lower degree of reproducibility in the first 72 h. The presence of the ZAP pigment does not markedly affect

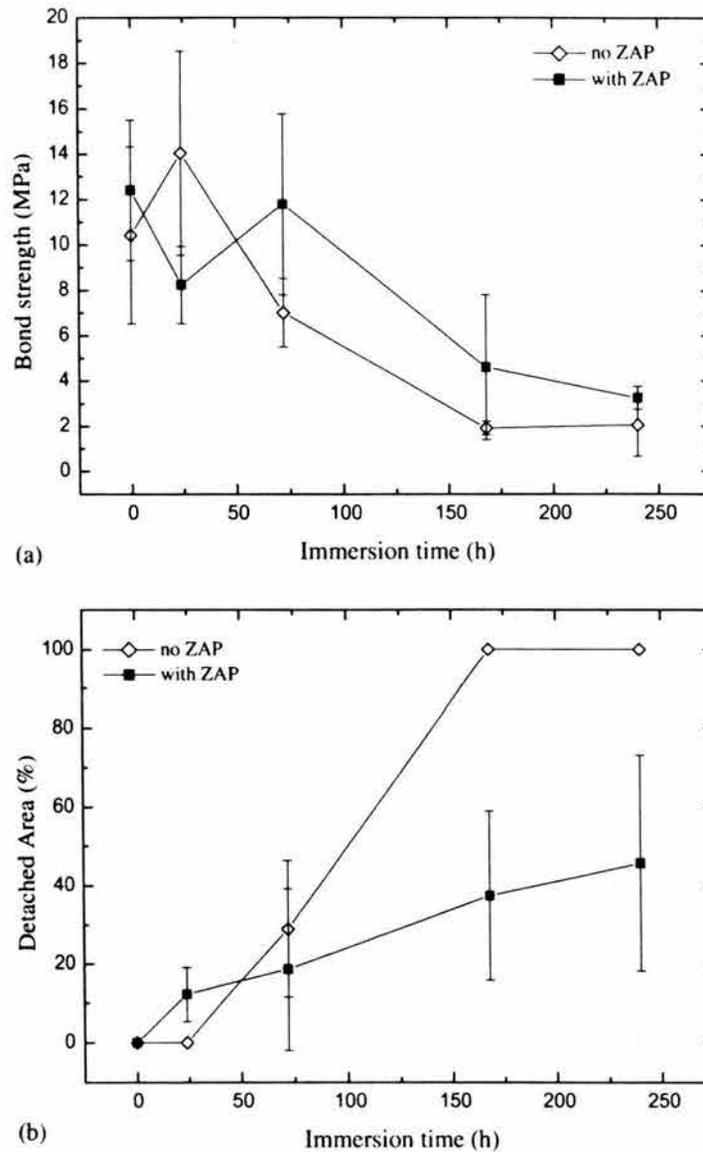
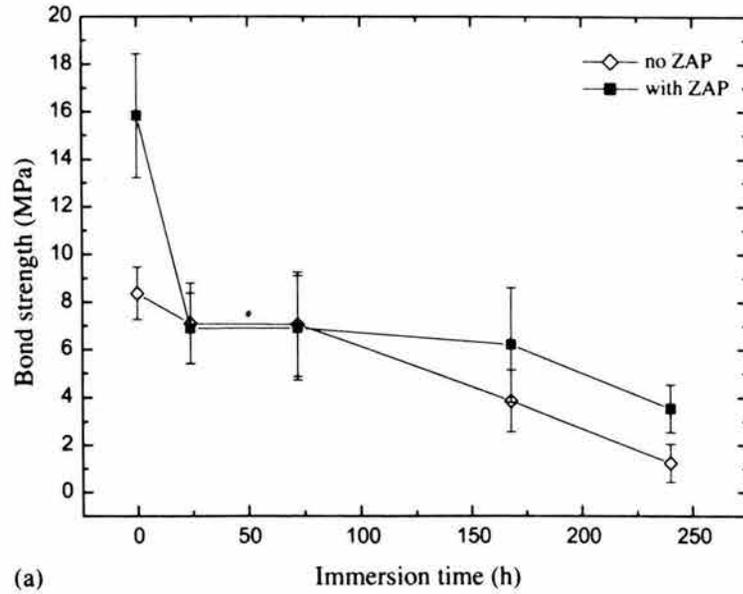


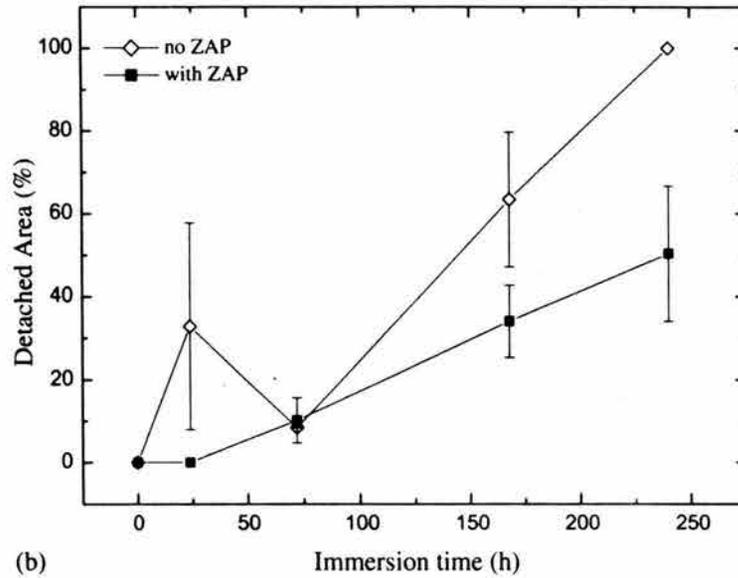
Fig. 5. Bond strength and detached area from pull-off test for epoxy coatings.

the bond strength values, and even though for both systems the ZAP containing samples showed a higher bond strength, this difference seems very little and often included within the experimental error.

More information can be extracted from the optical analysis of the sample surface subjected to the pull-off test, after the disbondment. We can distinguish two different



(a)



(b)

Fig. 6. Bond strength and detached area from pull-off test for acrylic coatings.

kinds of disbondment failures: (i) cohesive and (ii) adhesive type of failure. In the first case the failure occurred within the coating section, and a part of this is still adherent to the substrate (0% of detached area). In the second case the failure takes place at the coating–substrate interface and the paint is completely removed from the

substrate (100% of detached area). Values of the detached area, quantitatively evaluated by means of image analysis software, are reported in Figs. 5b and 6b.

All the samples not subjected to immersion ($t = 0$ h) present a cohesive failure, with a 0% of detached area. When the samples are immersed, hygroscopic compressive stresses are induced by the water diffusion in the coating [23] and, more important, the solution penetration at the interface (delamination) weakens the adhesion between the coating and the substrate. As a consequence the adhesion failure become more probable with immersion time and therefore the values of detached area increase consequently. At 240 h of immersion, both epoxy and acrylic systems formulated without ZAP present a complete adhesive failure, with the sample area, after the test, completely free of residual paint (100% detached area). Samples formulated with ZAP, either epoxy or acrylic, result less prone to the adhesive failure and even after 240 h of immersion the detached area is about 50%. In Fig. 7 the surface of epoxy samples with (a) and without (b) ZAP, tested after 240

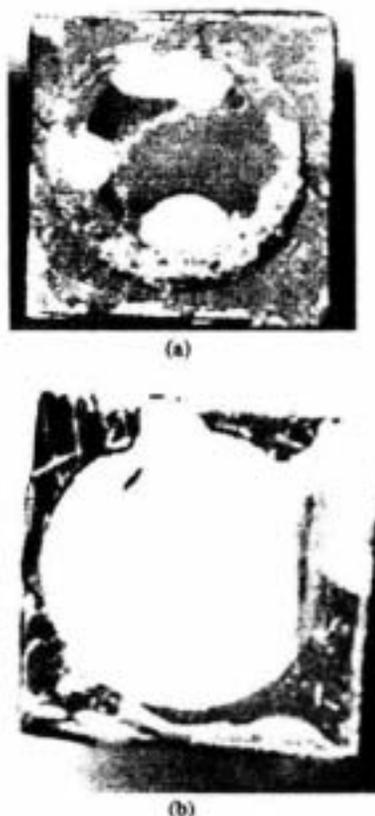


Fig. 7. Surface of epoxy samples subjected to pull-off test after 240 h of immersion: paint formulated with (a) and without (b) ZAP.

h of immersion, is showed: the difference in the amount of detached area is clearly visible.

As already shown in the cathodic delamination tests, the presence of the ZAP pigment improves the delamination resistance. From these pull-off tests it is evidenced that, after an immersion in a saline solution, coatings containing the ZAP pigment present a decohesive type of rupture within the paint, whereas, in the case of coating without ZAP, the rupture is essentially deadhesive at the metal–coating interface. Therefore the presence of the pigment enhances the wet adhesion of the coating.

3.4. Surface analysis

In order to elucidate the interfacial reactions occurring during the delamination reaction, epoxy samples containing ZAP were subjected to cathodic polarization at $-1.1 V_{SSE}$ for 216 h. After having measured the blister propagation with the SAM microscope (about 2 mm, in agreement with the data presented in Fig. 3a), the samples were removed and prepared for the surface analysis, as described in the experimental part. In Fig. 8 is reported a SEM picture of the substrate after removal of the paint. It is visible the scribe in the middle and a circular shaded area delimiting the inner part of the delaminated and blistered area around the scribe. Both AES and XPS analysis were then performed in two different areas: within the blistered area, at an average distance of 0.4 mm from the scribe and in a part of the substrate where no blisters were detected, at an average distance of 4.0 mm from the scribe.

3.4.1. AES analysis

In Fig. 9 the AES depth profiles are displayed for the two analyzed areas, within (a) and out (b) of the blistered area respectively. After a preliminary spectra survey, the selected Auger peaks were O1, Zn1, Na1, P1, Al1, Fe3, Cl1 and C1. For clarity reasons the carbon signal is not shown.

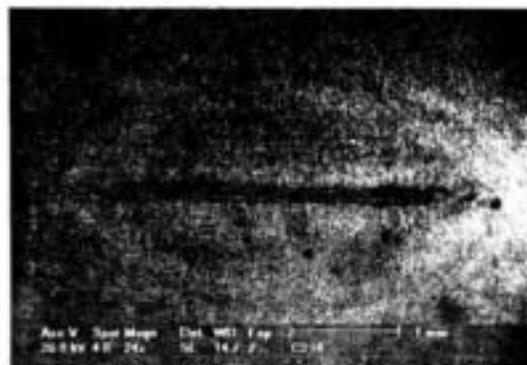


Fig. 8. SEM picture of the bare metal substrate for an epoxy sample formulated with ZAP after cathodic polarization (216 h). At the center of the image, around the scribe mark, is clearly visible the oval delaminated and blistered area.

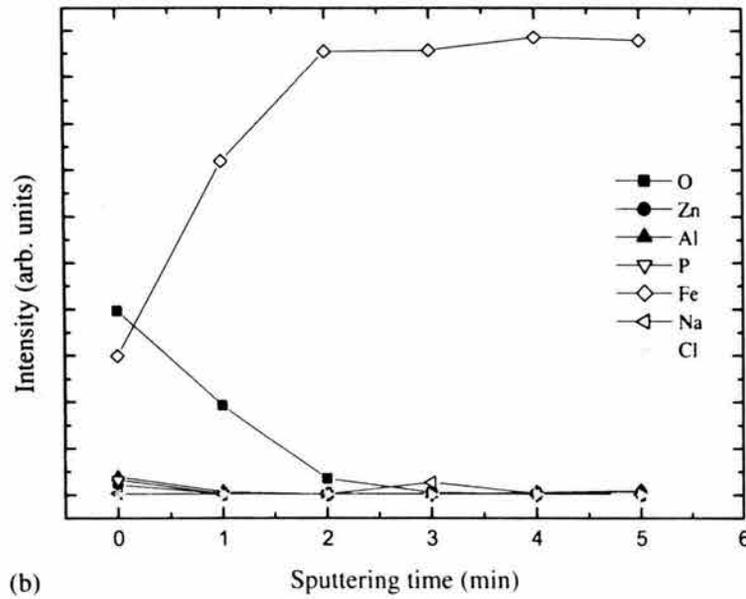
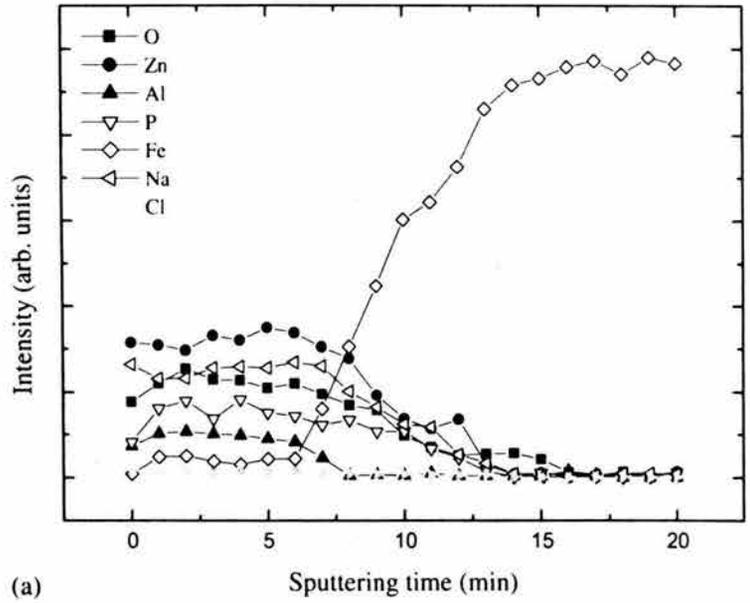


Fig. 9. AES elemental depth profiles within (a) and outside (b) the blistered area.

In the blistered area (Fig. 9a) the presence of O, Zn, Na, P and Al signals is constant for 6 min of sputtering and then decreases slowly to reach a zero intensity signal after 16 min. The Fe₃ signal is low until 6 min and then increases to reach a

high intensity plateau, corresponding to the steel substrate. Cl signal is nearly absent all through the depth profile, confirming the cation transport mechanism. Therefore within the blistered area, the surface is covered by a compact layer that is characterized by a constant composition. Its thickness is roughly comprised between 20 and 60 nm, according to the standard sputtering calibration. The transition between the layer and the substrate is very smooth and this fact can be ascribed to the presence of a mixed composition interface but also to the typical roughness of the panels. The nature of this layer will be investigated by XPS.

Outside the blistered area the situation is completely different. Here, apart from the first measure, no Zn, Na, P and Al are detected and the surface appears to be covered by a thin iron oxide film (<10 nm), since the Fe and O signals predominate.

3.4.2. XPS analysis

The XPS analyses were performed on the same samples subjected to AES analysis. Since no information was found in literature about the typical binding energies of ZPs, the XPS analysis were extended to the pigment itself. Samples were then prepared by spreading and fixing a small amount of raw ZAP pigment onto the sample holder. In Fig. 10 the lines of the Zn ($2p_{3/2}$), P (2p), O (1s), Na (1s), Fe ($2p_{3/2}$) regions for the different analyzed samples are reported, with the baselines shifted for clarity. As resumed in Table 3 the characteristic peak energies for Zn, P, O and Al as measured for the ZAP powder were identified and the results were then compared to the surface measurements on our specimens.

As already found by AES, in the blistered area the Fe signal is very low, close to zero, and the surface is homogeneously covered by a layer of Zn, P, O, Na and Al (not shown). The P (2p) (Fig. 10b) and O (1s) (Fig. 10c) characteristic binding energies match closely to the ZAP powder data, indicating that the layer is mainly formed by phosphates. The Zn $2p_{3/2}$ peak is found at 1020.5 eV, exhibiting a shift of 0.6 eV toward lower energies relative to the ZAP powder. The origin of this shift is not known, however the peak energy is close to the expected Zn–P binding energy (1020.6 eV, from Ref. [24]) and considerably lower than the binding energies of metallic Zn (1021.7 eV, from Ref. [25]), Zn–O bond (1021.9 eV, from Ref. [26]) and Zn–OH bond (1022.7 eV, from Ref. [27]). The measured Na (1s) peak energy is 1070.2 eV, probably arising from the presence of a phosphate compound, like Na_3PO_4 (1070.9 eV) [28].

Outside of the blistered area the situation changes drastically, the Zn, P, Na and Al lines disappear and the Fe component arises. The Fe ($2p_{3/2}$) peak energy at 710.0 eV is related to iron oxide Fe_2O_3 [26] as well as the O (1s) signal that is shifted at lower energies with respect to the one measured within the blistered area.

XPS data indicate that the layer formed within the blistered area is mainly formed by zinc and sodium phosphates and that the presence of these compounds arises from the cathodic delamination process, since their presence has not been detected on the metal surface far from the blistering front. The formation of mixed zinc–iron phosphates, as observed by other authors in the case of ZP pigments [29,30], appears unlikely to occur in our experimental conditions expected at the substrate interface.

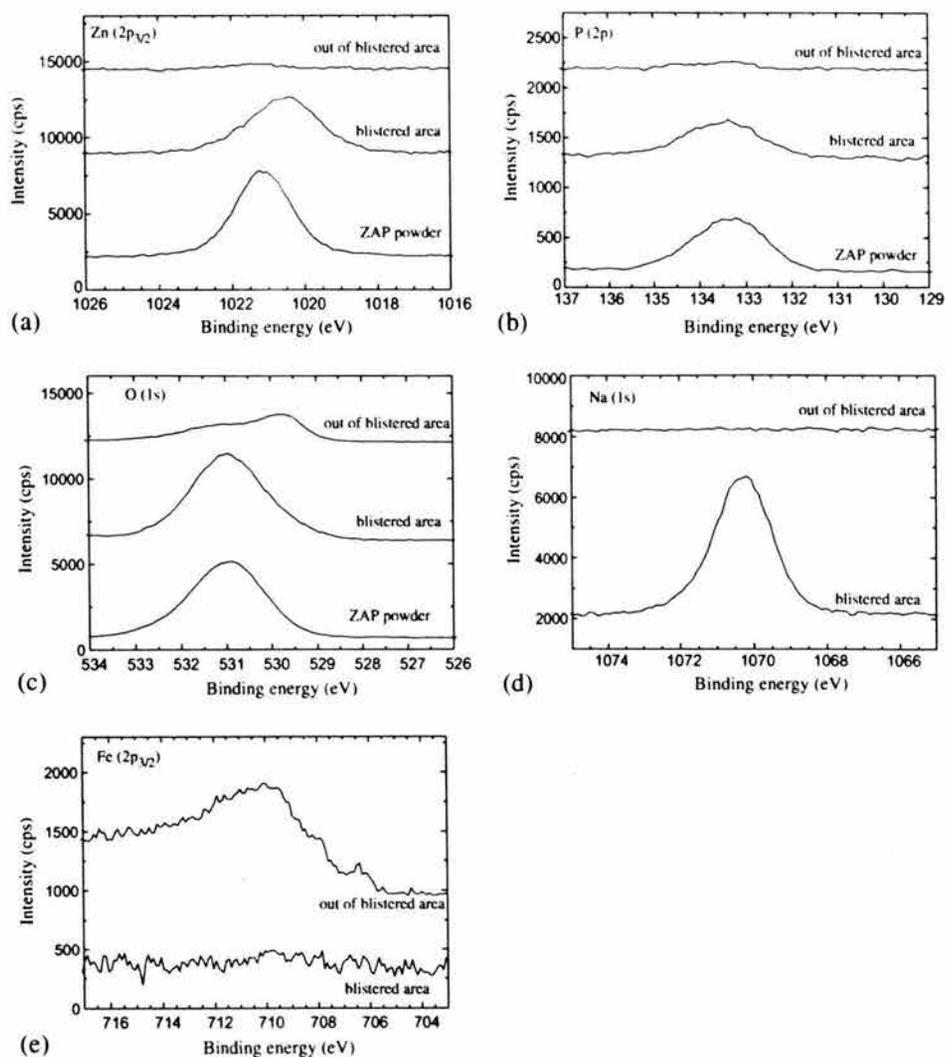


Fig. 10. XPS high resolution scans for different atomic elements (a–e), measured within and outside the blistered area and on the raw ZAP powder. Baselines were arbitrarily shifted along the y-axis.

4. Discussion

The data extracted from this series of experiments help us to elucidate in detail how the ZAP pigment works to reduce the cathodic delamination reaction on painted steel. From the solubility experiments it appears that the pigment tends to solubilize at high pH, that means that it may be largely available at the cathodic delamination front, where the OH^- production occurs. On the other hand the pigment presents a buffer capacity between 7 and 8 and it is therefore expected that the pH will be locally

Table 3
Peak energies from XPS analysis on pure ZAP pigment

Element	Peak	Binding energy (eV)
Zn	2p _{3/2}	1021.1
O	1s	530.9
P	2p	133.2
Al	2p	74.5

controlled by the pigment itself. The presence of a buffer system was proved to be effective in reducing or delaying the advancement of the delamination front.

Therefore, during the cathodic delamination reaction, pigments present at the metal-coating interface and in contact with the solution, are partially solubilized when the buffering capacity is exceeded by hydroxyl production. As a consequence more phosphates are dissolved and homogeneously distributed all along the delamination front. Their buffer capacity can neutralize the local hydroxyl production, lowering the pH and slowing down the advancement of the delamination front. If the pH locally decreases, phosphates precipitate again forming a compact film of about 20–60 nm, as observed by AES and XPS. This compact film has not been found on the metal surface where the blistering did not occur. The presence of this film at the interface is very important since it can reduce the availability of electrons for the cathodic reaction [31] and therefore polarize the oxygen reduction reaction (reaction (1)), as already observed on phosphated steel surfaces [32].

To resume, both factors, pH buffering and phosphate film formation, play a fundamental role in lowering the cathodic delamination rate of the coated system by minimizing the hydroxyl production at the delamination front [7].

Finally it cannot be excluded that this phosphate compact layer may lead to a local increase of the mechanical properties of the interface bond between the coating and the metal substrate. This effect could contribute to the observed lack of adhesive failure after pull-off tests in wet conditions.

5. Conclusions

In this study the positive role of the ZAP pigment in reducing the cathodic delamination advancement for both epoxy and acrylic paint systems has been evidenced applying an in situ observation of the blistering advancement, based on the SAM technique. This technique resulted very effective in determining the blistering propagation and growth rates and therefore in differentiating the effect of an additive on the cathodic delamination reaction.

From these tests it has been proved the importance of a buffer system in the neutral pH range, for slowing down the delamination of the coating. Therefore the pH buffer properties of the ZAP pigment play a fundamental role in reducing the delamination reaction. A compact film constituted of zinc and sodium phosphates was found exclusively within the delaminated area. The precipitation of this phosphate layer on the cathodic sites is thought to (i) polarize the cathodic reaction,

contributing to decrease the advancement of the delamination reaction and (ii) increase the mechanical properties of the coating–substrate interface.

Acknowledgements

The authors thank D. Renoux from Ciba Specialty Chemicals Inc., Basel (Switzerland), for providing the paint systems. Dr. A. Kulik kindly permitted the use of the SAM microscope at the Institut de Génie Atomique, EPFL, Lausanne (Switzerland). M.A.H. gratefully acknowledges the financial support from CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, México) and DGEP (Dirección general de estudios de posgrado, UNAM, México).

References

- [1] R. Johnson, *J. Coat. Technol.* 69 (1997) 117.
- [2] E. Almeida, D. Santos, J. Uruchurtu, *Prog. Org. Coat.* 37 (1999) 131.
- [3] H. Leidheiser Jr., *Corrosion* 38 (1982) 374.
- [4] T. Nguyen, J.B. Hubbard, J.M. Pommersheim, *J. Coat. Technol.* 68 (1996) 45.
- [5] J.L. Luo, C.J. Lin, Q. Yang, S.W. Guan, *Prog. Org. Coat.* 31 (1997) 289.
- [6] U. Steinsmo, J.I. Skar, *Corrosion* 50 (1994) 934.
- [7] H. Leidheiser Jr., W. Wang, L. Igetoft, *Prog. Org. Coat.* 11 (1983) 19.
- [8] M. Kendig, R. Addison, S. Jeanjaquet, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2690.
- [9] A. Leng, H. Streckel, K. Hofmann, M. Stratmann, *Corros. Sci.* 41 (1999) 579.
- [10] D. Laverde, J.C. Zubillaga, J. Gil-Sevillano, E. Villanueva, *Corros. Sci.* 37 (1995) 79.
- [11] J. Barraclough, J.B. Harrison, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 48 (4) (1965) 341.
- [12] A. Guenbour, A. Benbachir, A. Kacemi, *Surf. Coat. Tech.* 113 (1999) 36.
- [13] B. del Amo, R. Romagnoli, V.F. Vetere, L.S. Hernandez, *Prog. Org. Coat.* 33 (1998) 28.
- [14] G. Adrian, A. Bittner, *J. Coat. Technol.* 58 (740) (1986) 59.
- [15] A. Bittner, *J. Coat. Technol.* 61 (777) (1989) 111.
- [16] F. Galliano, D. Landolt, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 217.
- [17] J.D. Crossen, J.M. Sykes, T. Zhai, G.A.D. Briggs, *Faraday Discuss.* 107 (1997) 417.
- [18] V. Guillaumin, D. Landolt, *Corros. Sci.* 44 (2001).
- [19] C. Lea, *Metal Sci.* 17 (1983) 357.
- [20] T. Schauer, W.M. Liu, L. Dulog, *Eur. Coat. J.* 3 (1997) 292.
- [21] T. Kamimura, H. Kishikawa, *Corros. NACE* 54 (1998) 979.
- [22] M. Stratmann, R. Feser, A. Leng, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1207.
- [23] D.Y. Perera, *Prog. Org. Coat.* 28 (1996) 21.
- [24] V.I. Nefedov, Y.V. Salyn, E.P. Domashevskaya, Y.A. Ugaï, V.A. Terekhov, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6 (1975) 231.
- [25] J.C. Klein, D.M. Hercules, *J. Catal.* 82 (1983) 424.
- [26] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344, 1979.
- [27] L.S. Dake, D.R. Baer, J.M. Zachara, *Surf. Interf. Anal.* 14 (1989) 71.
- [28] W.E. Morgan, J.R. Van Wazer, W.J. Stec, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 751.
- [29] L. Chromy, E. Kaminska, *Prog. Org. Coat.* 18 (1990) 319.
- [30] R. Romagnoli, V.F. Vetere, *Corrosion* 51 (1995) 116.
- [31] R.A. Iezzi, H. Leidheiser Jr., *Corrosion* 37 (1981) 28.
- [32] H. Leidheiser Jr., W. Wang, *J. Coat. Technol.* 53 (1981) 77.