



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES**

**“EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE  
RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**ING. JUAN ARMANDO ORTIZ VALERA**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**Dr. ARMANDO ORTIZ PRADO**

**UNAM - FACULTAD DE INGENIERÍA**

**MÉXICO, D.F. FEBRERO DE 2014**



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.



Ciencia e Ingeniería  
de Materiales

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA  
CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
ORGÁNICOS”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN  
MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**ING. JUAN ARMANDO ORTIZ VALERA**

**Tutor: Dr. Armando Ortiz Prado**

**México, D. F.**

**2014**

# *Índice.*

## *Evaluación de la Resistencia a la Corrosión de Recubrimientos Orgánicos*

|   | <b>PÁGINAS.</b> |
|---|-----------------|
| <b>PRÓLOGO</b>  | <i>iii</i>      |
| <b>CAPÍTULO 1. Corrosión Atmosférica</b>                            | <b>1</b>        |
| <b>1.1 Introducción</b>   | <b>1</b>        |
| <b>1.2 ¿Qué es la corrosión?</b>                                    | <b>1</b>        |
| <b>1.3 Corrosión Atmosférica: definición, costos y problemática</b> | <b>7</b>        |
| <b>1.4 Factores que influyen en la Corrosión Atmosférica</b>        | <b>9</b>        |
| <b>1.5 Clasificación de Atmósferas Corrosivas</b>                   | <b>14</b>       |
| <b>CAPÍTULO 2. Recubrimientos Orgánicos</b>                         | <b>16</b>       |
| <b>2.1 Introducción</b>   | <b>16</b>       |
| <b>2.2 Recubrimientos Orgánicos</b>                                 | <b>17</b>       |
| <b>2.3 Métodos para Evaluar Recubrimientos Orgánicos</b>            | <b>24</b>       |
| <b>CAPÍTULO 3. Desarrollo Experimental</b>                          | <b>39</b>       |
| <b>3.1 Introducción</b>   | <b>39</b>       |
| <b>3.2 Fabricación de Probetas</b>                                  | <b>40</b>       |
| <b>3.3 Evaluación Electroquímica de los Recubrimientos</b>          | <b>42</b>       |
| <b>3.4 Cámara de Pruebas Aceleradas de Corrosión (CAPACA)</b>       | <b>45</b>       |
| <b>3.5 Evaluación Complementaria de Probetas</b>                    | <b>48</b>       |
| <b>CAPÍTULO 4. Análisis de Resultados</b>                           | <b>51</b>       |
| <b>4.1 Introducción</b>   | <b>51</b>       |
| <b>4.2 Ensayos Acelerados AC-DC-AC</b>                              | <b>51</b>       |
| <b>4.3 Ensayos con degradación mediante cámara atmosférica</b>      | <b>58</b>       |

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.4 Evaluación complementaria de probetas</b> | <b>73</b>  |
| <b>DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES</b>                  | <b>93</b>  |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>                              | <b>106</b> |

# *Prólogo.*

La corrosión es un inconveniente inevitable que pertenece a la rama de estudio del deterioro de los metales, en particular, los usados en ingeniería y una de las posibles razones por las cuales se llega a la falla de un elemento tecnológico. Por estas razones la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) de la Facultad de Ingeniería se ha dedicado al estudio de este fenómeno, así como, a su efecto en la falla de elementos y su prevención.

Este trabajo pretende ser un aporte más, que se sume a los esfuerzos dentro del estudio de este campo, ya que con anterioridad dentro de la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) se han realizado pruebas y por ende evaluado los efectos de la corrosión atmosférica de diversos elementos metálicos tan variados como lo son el equipo electrónico y lo cual generó, por consecuencia, la motivación para evaluar el modo de protección más comúnmente usado en contra de este fenómeno, como lo son los recubrimientos de tipo orgánico. Ya con estos recubrimientos en mente, se han utilizado inicialmente técnicas electroquímicas para degradar y evaluar, que en esencia presentan como principal ventaja el ser pruebas de escritorio, sin embargo tienen como inconveniente el que no existe hasta el momento una correlación directa de la degradación impuesta, mediante la aplicación de un potencial catódico, con la degradación sufrida por el mismo recubrimiento en algún otro tipo de prueba o mejor aún con alguna locación específica de exposición atmosférica.

En la actualidad, existen diferentes trabajos que buscan la manera más eficiente de evaluar los recubrimientos orgánicos, en los que esencialmente se buscan pruebas aceleradas con las que alterar así como degradar al recubrimiento y cuyo objetivo final, compartido por todos los investigadores dentro de este campo, es el encontrar un ensayo que genere la misma respuesta sobre el recubrimiento como si estuviera en exposición bajo las condiciones atmosféricas en las que se va a desempeñar.

Básicamente lo que se busca a través de éste es, antes que cualquier otra cosa y en especial para el autor del mismo, el introducirse en el aprendizaje y aplicación de las técnicas electroquímicas

en el estudio, más que en su uso típico centrándose en la corrosión, de la protección brindada contra este fenómeno por parte de los recubrimientos orgánicos.

La aplicación de estas técnicas es motivada por el hecho de evaluar en forma cuantitativa, particularmente mediante la técnica de impedancia de espectroscopia electroquímica (*EIS*), recubrimientos orgánicos generando una degradación por diferentes métodos y verificar si existe correlación alguna entre estos. Para complementar este análisis se evaluará la adherencia, parámetro que como se menciona en la literatura, se considera importante para efectos de la protección contra la corrosión; además se inspeccionará visualmente la superficie, para hacer una comparación cualitativa del estado inicial y final de ésta.

El contenido de este trabajo se divide en cuatro capítulos, los dos primeros se enfocan a introducir sobre los aspectos básicos de corrosión atmosférica (fenómeno indeseable para cualquier diseño a base de materiales metálicos que desempeñe alguna labor en una ambiente específico) y de protección mediante recubrimientos orgánicos (método de protección más utilizados debido a la buena relación beneficio-costos), en específico para elementos a base de acero de bajo contenido de carbono. Los dos últimos explican la metodología con la que se llevó a cabo el desarrollo experimental y los resultados obtenidos de los ensayos.

Quisiera hacer un especial reconocimiento por todos los recursos que la UDIATEM ha puesto a mi disposición para realizar este trabajo así como al jefe de la unidad y tutor el Dr. Armando Ortiz Prado por la aportación de sus ideas pero especialmente por encaminarme y apoyarme durante la realización de este trabajo, a los Drs. Juan Genesca y Francisco Rodríguez por la crítica constructiva para mejorar el trabajo. Igualmente no se puede dejar de agradecer a los Ings. Rodrigo Nicolás López y Francisco Sánchez Pérez por su ayuda en toda la metodología experimental y en la puesta en marcha de la cámara de pruebas aceleradas de corrosión atmosférica respectivamente, así como a los prestadores del servicio social Ángel Olarte, Yadin Gutiérrez y Yovanni Chávez por su auxilio durante el desarrollo de éstas y al M. en I. Gilberto Arroyo por su ayuda y sugerencias.

Adicionalmente quisiera agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería por la oportunidad que me han brindado al formar parte de ellas así como

al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría. A todos los integrantes de la UDIATEM, empezando por el Dr. Ortiz, nuestro jefe y los Drs. Rafael Schouwenaars y Víctor Jacobo además de los M. en I. Ignacio Cueva, Efraín Ramos, Edgar Ramírez, Lázaro Morales, Osvaldo Ruiz, David Martínez y Agustín Bravo, a los Ings. Roberto Cisneros, Jorge Romero, Adrián Esteban Ortiz V., Hugo Durán y Francisco Sánchez, al Biol. Germán Álvarez así como al prestador de servicio social Julio Cigarroa y a todos los que han pertenecido a ella, a quienes les agradezco su ayuda y paciencia en todo momento.

# *Capítulo 1.*

## *Corrosión Atmosférica*

### **1.1 INTRODUCCIÓN.**

Antes de iniciar el estudio de los recubrimientos orgánicos, primero se necesita conocer el problema y las características principales del proceso que tratan de contener; La corrosión. Particularmente, los recubrimientos orgánicos son utilizados como una forma de limitar y retrasar los efectos de degradación que produce el medio ambiente sobre los metales.

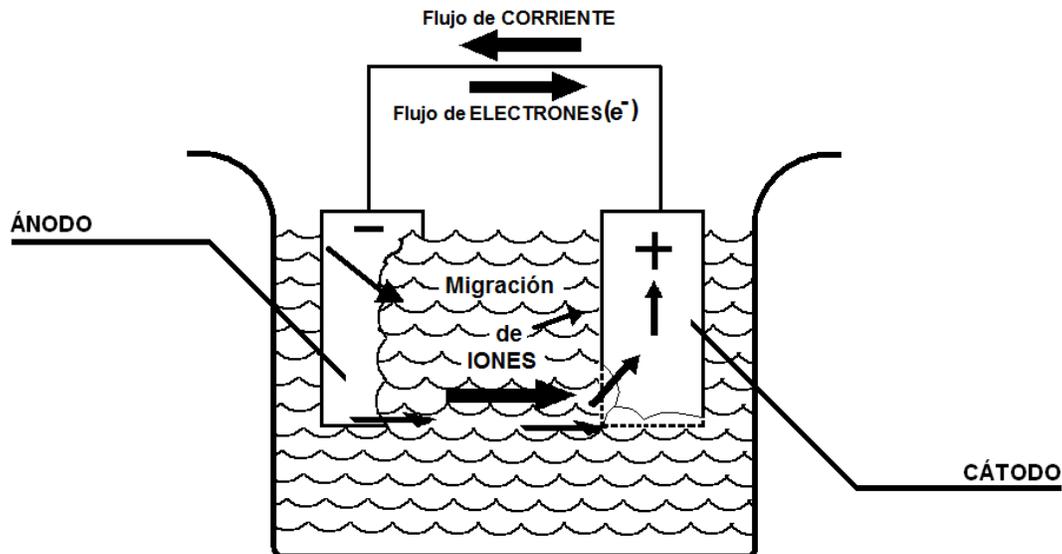
### **1.2 ¿QUÉ ES LA CORROSIÓN?**

#### *Concepto de corrosión*

El estudio del fenómeno de la corrosión tiene un particular interés por sus efectos en los diferentes metales, en los productos generados y en particular en el caso de la ingeniería, por la alteración, degradación y destrucción de este tipo de materiales y con esto la inminente incapacidad para funcionar bajo cualquier sollicitación expuesta. En la literatura su definición percibe varios aspectos del proceso, por lo que integrando estos, quedaría como un fenómeno superficial y espontáneo mediante el cual los metales vuelven a un estado más bajo y estable de energía, que es como se encuentran en la naturaleza, esto es combinándose con otros elementos y formando minerales. Es preciso mencionar que el término corrosión solo es aplicable a los metales ya que para los polímeros y cerámicos es utilizado el de degradación, ya que procesos diferentes dan lugar al fenómeno.

El fenómeno puede darse por medio de procesos químicos (corrosión química) o electroquímicos (corrosión húmeda) siendo el proceso más común el electroquímico y por tanto el más importante y estudiado. Para que exista una celda electroquímica es necesario disponer como mínimo con lo siguiente [Ávila, 1987] (figura 1.1):

- a) Dos electrodos (ánodo y cátodo).
- b) Debe existir un potencial eléctrico entre los dos electrodos.
- c) Se debe contar con un contacto eléctrico entre ánodo y cátodo.
- d) Los electrodos deben estar sumergidos en un electrolito.



**Figura 1.1** Diagrama de una celda electroquímica y partes que la componen [Ávila, 1987].

Llamando *ánodo* a la parte que se diluye o corroe (ya que se liberan electrones producto del paso del metal en forma de iones al electrolito), *electrolito* a la sustancia que conduce electricidad (por medio de los iones presentes) y *cátodo* a la superficie en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito y ceden su carga.

Finalmente hay que hacer notar que las reacciones entre los electrodos y el electrolito se dan en una pequeña región entre estos (de micras de espesor) llamada *interfase* y en muchos casos la resistencia del metal a largo plazo está influenciada por lo que ocurre en esta zona.

### ***Termodinámica de la corrosión***

Por medio de la termodinámica se pueden realizar balances de energía para predecir la tendencia de un metal o aleación a corroerse en la situación específica en que se encuentre. Una simple y primera aproximación para darse cuenta de la ocurrencia del fenómeno lo da la cantidad de energía necesaria para convertir un mineral en metal, de esto se puede decir que mientras mayor energía se suministre mayor será la tendencia a corroerse del metal obtenido (tabla 1.1a).

Una forma cualitativa de hacer esto es por medio de la *Serie Galvánica*, que se obtiene de comparar parejas de diferentes metales sumergidos en un mismo electrolito (agua de mar) donde los metales se van ordenando de acuerdo a su tendencia a corroerse (tabla 1.1b)

Pero para obtener de forma cuantitativa estas tendencias es necesario medir la energía en un determinado sistema, se puede hacer en los términos de lo que se llama energía libre, ya que ésta, en una reacción química es directamente proporcional al potencial generado en la celda electroquímica. Midiendo este potencial y bajo condiciones estándares de temperatura (25 °C), presión (atmosférica estándar) y concentración del electrolito de un mol/dm<sup>3</sup> (con sales del mismo metal), se construye la *Serie Electromotriz*, donde como es imposible medir el potencial absoluto de un metal se usa como patrón el potencial medido en una reacción de equilibrio para el hidrógeno, con esto se puede referenciar cada metal, donde mientras más negativos sean los potenciales referenciados mayor será la tendencia a sufrir corrosión (tabla 1.1c).

**Tabla 1.1 (a) Posiciones relativas de algunos metales en cuanto a la energía requerida para convertir sus minerales (b) Serie Galvánica [Ávila, 1987] (c) Serie electromotriz de potenciales estándar de electrodo [Mariaca, 1999].**

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| Mayor requerimiento de energía | Potasio<br>Magnesio<br>Berilio<br>Aluminio<br>Zinc<br>Cromo<br>Hierro<br>Níquel<br>Estaño<br>Cobre<br>Plata |
| Menor requerimiento de energía | Platino<br>Oro  |

(a)

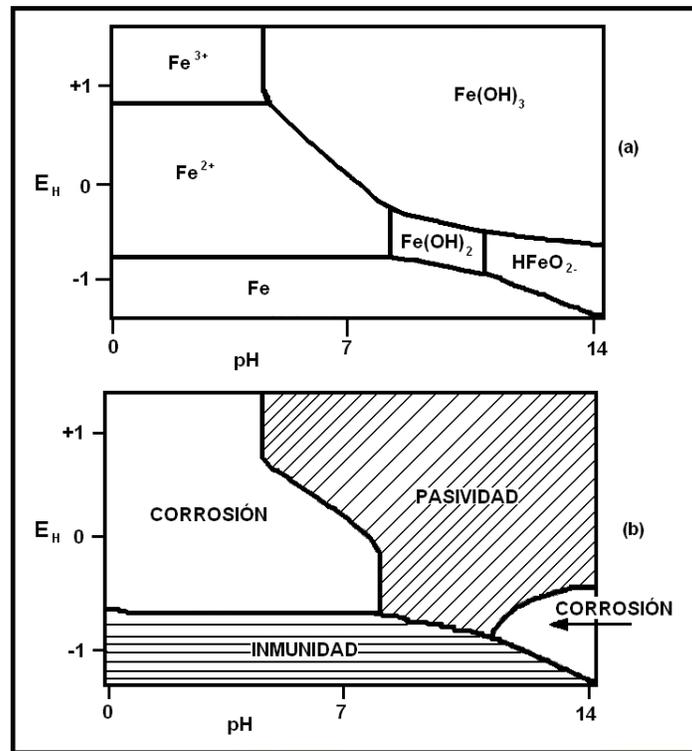
|                        |  |
|------------------------|--|
| Extremo base (Noble) ↑ | Platino<br>Oro<br>Plata<br>Titanio<br>Acero inoxidable<br>Níquel (estado pasivo)<br>Monel<br>Bronce<br>Cobre<br>Latón<br>Níquel (estado activo)<br>Estaño<br>Plomo<br>Acero o Hierro |
| Extremo activo ↓       | Aluminio, Cadmio<br>Zinc<br>Magnesio   |

(b)

| Reacción de equilibrio                          | $E_H^0$ (Volts)       |
|---|-----------------------|
| <b>Noble</b>                                    |                       |
| $Au^{1+} + 1e^- \Rightarrow Au$                 | 1.83                  |
| $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$ | 1.23                  |
| $Pt^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pt$                 | 1.20                  |
| $Hg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Hg$                 | 0.85                  |
| $Ag^+ + e^- \Rightarrow Ag$                     | 0.80                  |
| $Cu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cu$                 | 0.34                  |
| $2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$                   | 0.00 (por definición) |
| $Pb^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pb$                 | - 0.13                |
| $Ni^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ni$                 | - 0.25                |
| $Cd^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cd$                 | - 0.40                |
| $Fe^{2+} + 2e^- \Rightarrow Fe$                 | - 0.44                |
| $Cr^{3+} + 3e^- \Rightarrow Cr$                 | - 0.70                |
| $Zn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Zn$                 | - 0.76                |
| $Ti^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ti$                 | - 1.63                |
| $Al^{3+} + 3e^- \Rightarrow Al$                 | - 1.66                |
| $Mg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mg$                 | - 2.38                |
| <b>Activo</b>                                   |                       |

(c)

Sin embargo la *Serie Electromotriz* posee limitaciones, ya que solo se refiere a la tendencia termodinámica a la corrosión, y no presenta consideración alguna con relación a la cinética del proceso o del efecto de película alguna de óxido en la superficie metálica (dependiendo del metal ésta puede ser protectora o no) y que se le llama estado pasivo. Además hay que considerar todos los equilibrios de todas las reacciones que pueden llevarse a cabo entre el metal y el agua, así como las concentraciones que son afectadas por estas reacciones químicas y que provocan un cambio en el pH ( $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ ) del electrolito y que dio hace algunas décadas como resultado que el investigador *Marcel Pourbaix* representara gráficamente estos resultados en función del potencial y del pH a través de unos diagramas que llevan su mismo nombre. En estos las regiones delimitadas por las líneas que representan las reacciones son clasificadas respecto a su conducta y son: la zona de inmunidad, de pasivación y de corrosión (figura 1.2).



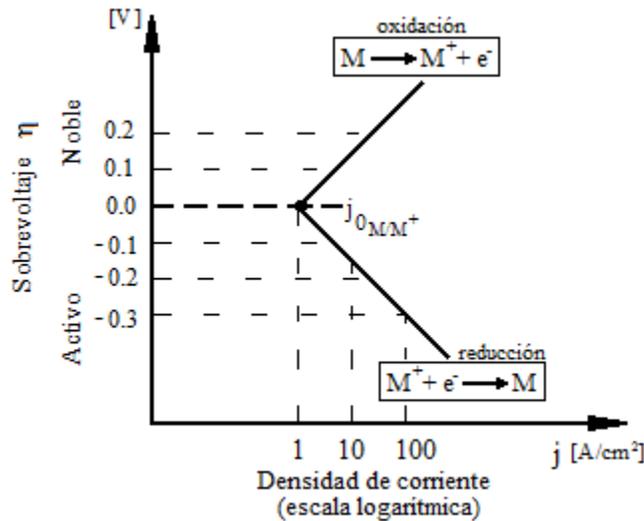
**Figura 1.2 Diagrama de Pourbaix para el hierro. (a) Productos en equilibrio termodinámico. (b) Clasificación de las diferentes zonas del diagrama [Ávila, 1987].**

### *Cinética del proceso corrosivo*

Permite predecir la velocidad con la que se va a corroer cierto metal, dicho de otra manera, la cantidad de metal disuelta en el medio donde se encuentra en un cierto tiempo. Es decir que tan difícil es que el proceso se lleve a cabo, a pesar de que la termodinámica diga que el proceso es espontáneo y ocurrirá según los balances de energía. Esta velocidad se puede expresar en términos de corriente eléctrica, ya que se define como el cambio de la carga en una unidad de tiempo; siendo la interfase la zona donde se lleva a cabo.

Considerando un metal homogéneo sumergido dentro de un electrolito con una sal del mismo metal, aparentemente no habrá corrosión ya que la velocidad con que pierde y gana electrones el metal en la interfase metal-electrolito será la misma, con lo cual se dice que el sistema está en equilibrio. Así pues, ésta se puede modificar de dos formas, una es aplicando un potencial o corriente eléctrica para sacar del equilibrio al sistema, la otra forma es haciendo insuficiente el abastecimiento de reactivos que tienen parte en el proceso.

Finalmente la cinética corrosiva se puede cuantificar por medio de dos métodos, uno es a través del uso de técnicas electroquímicas, por medio de las cuales experimentalmente se obtienen datos en los que a un metal en las condiciones antes descritas, se le aplica un potencial eléctrico, el cual se varía para que el metal pase de una etapa en la que es reducido a una en la que pasa a ser oxidado, y obteniéndose como respuesta valores de densidad de corriente. Al resultado de graficar estos datos se le conoce como diagrama de Evans (figura 1.3) y a las ecuaciones que lo describen se les conoce como ecuaciones de Tafel.



**Figura 1.3 Diagrama de Evans para un metal cualquiera generado a partir de la aplicación de un potencial eléctrico (sobrepotencial de activación) [Cerrud, 2003].**

El otro método para conocer la velocidad de corrosión como densidad de corriente es realizando una transformación, conociéndose las unidades de pérdida de peso que ha sufrido el material, por medio de la ley de Faraday (ecuación 1.1).

$$v_c = \frac{J(MA)}{nF} \quad (1.1)$$

Donde  $v_c$  representa la velocidad de corrosión en  $\mu\text{m/año}$ ,  $MA$  es la masa atómica,  $n$  es el número de equivalentes transferidos por mol del metal,  $F$  es la constante de Faraday (96500 coulomb/mol) y  $J$  la densidad de corriente.

### 1.3 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA: DEFINICIÓN, COSTOS Y PROBLEMÁTICA.

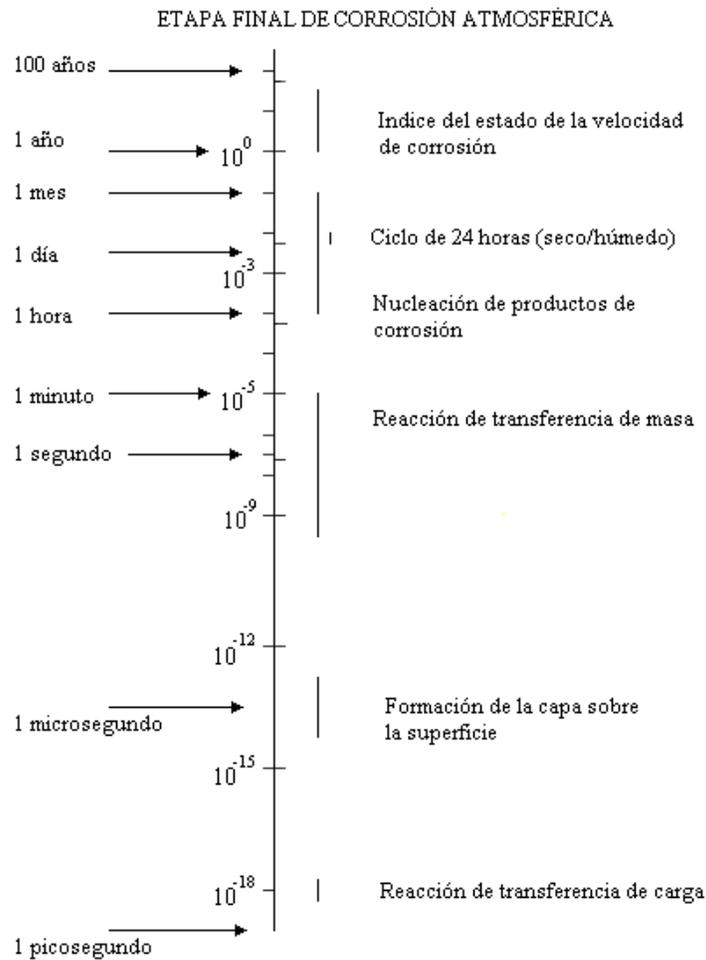
Este tipo de corrosión es el que se da a partir de la interacción de los metales con las características de la atmósfera de una cierta zona y adquiere gran importancia ya que casi todos los sistemas construidos por el hombre están bajo los efectos de ésta.

Otro aspecto en el que se refleja la gran importancia de los efectos del ambiente es en el ámbito económico y los costos que se generan por la denominada como corrosión atmosférica; ya que si

el costo por corrosión en general, según reporta la literatura está entre el 2 y 5% del producto interno bruto (PIB) para los países industrializados como Estados Unidos o la Comunidad Económica Europea, la corrosión atmosférica representa un 50% de éste. Tomando como ejemplo el año de 2002, año en el que realizó el más reciente estudio de costo de la corrosión en Estados Unidos de América, en el que se reporta en función del PIB, el cual fue del orden de 8,903 billones de dólares- [Bos, 2008], se tiene que por efectos de corrosión existe una pérdida del 3.1% del PIB, con lo que las pérdidas ascenderían aproximadamente a 276 billones de dólares de los cuales a la atmósfera se le tendría que echar la culpa de 138 billones de dólares, lo cual es una cifra bastante considerable, como para ser despreciable y hacer caso omiso al fenómeno que lo genera. Dentro de los ramos económicos analizados por dicho estudio, los más afectados fueron el de los servicios (distribución de agua, electricidad, gas y telecomunicaciones) así como el de transportes (automóviles, aviones, trenes y barcos) [Virmani, 2002]

La problemática de su estudio, modelado y simulación en el laboratorio radica en la cantidad y complejidad de la interacción de las variables involucradas en el proceso que son de carácter tanto químico, físico y electroquímico, en el mismo camino está lo que duran las diferentes etapas por las que pasa el fenómeno ya que algunas etapas pueden durar picosegundos, por ejemplo la reacción instantánea del metal con una molécula de agua del ambiente y la formación minúscula de un óxido, como otras pueden durar incluso décadas, debido a que cuando los productos de corrosión ya no varían en el tiempo, es porque la velocidad de disolución y reformación está en estado estacionario, entonces éstos alcanzan un espesor constante, como se ilustra en la figura 1.4. El tiempo requerido para lograr un estado estable de corrosión puede tomar varios años o hasta décadas.

Por esto es que el estudio de la corrosión atmosférica y el análisis de sus efectos en mucho siguen siendo de tipo experimental.



**Figura 1.4** Ordenes de magnitud de los periodos requeridos para el desarrollo de los fenómenos característicos de la corrosión atmosférica [Leygraf, 2000].

#### **1.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.**

Como se mencionó existen muchas variables ambientales que influyen y su interacción es muy compleja, sin embargo se ha observado que las más importantes son las siguientes:

1. Ciclos de humedad.
2. Contaminantes gaseosos presentes en el aire. Composición y concentración.
3. Partículas suspendidas. Composición, tamaño y concentración.
4. Variación de temperatura.

### *Ciclos de humedad*

El término ciclos de humedad se refiere a la relación que guardan la humedad relativa con otros factores ambientales, para que se logre formar una capa de agua sobre alguna superficie metálica.

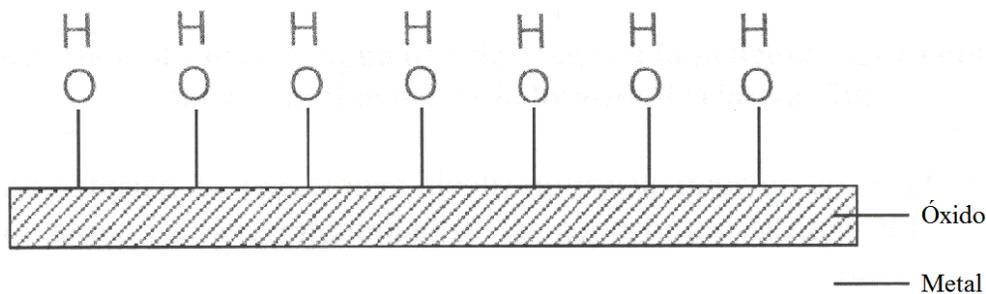
La importancia de la humedad es que representa una fuente de electrolitos así como un disolvente para los contaminantes atmosféricos (que depende de factores como la velocidad del viento, la composición superficial de la capa líquida, las variaciones diarias de las condiciones atmosféricas, etc.) y los productos de corrosión. El término humedad relativa en el ambiente expresa la cantidad de vapor de agua presente en el aire con relación a la concentración de saturación y algunos autores consideran que si ésta es menor al 70% la corrosión en un metal es despreciable.

De los ciclos de humedad depende lo que llaman *tiempos de humectación*, que no son otra cosa, que cuanto tarda en formarse y el tiempo que dura una capa de electrolito en el metal expuesto. Esta capa puede ser de espesores muy pequeños (micras), en los cuales, algunos autores creen que no existe corrosión alguna, pues se considera que la composición del electrolito variará en forma importante lo cual repercutirá en la evolución de las reacciones, de esto se puede pensar que en sentido estricto no es verdadera la nulidad de corrosión. De igual forma esta capa puede ser de espesor considerable, tanto que a simple vista se detecta la condensación del agua en la superficie, cuando se da esto se considera como si el metal estuviera sumergido en el electrolito y al cual se le supone como una fuente inagotable para las reacciones. Pero como no permanece esta capa constante, la variación en su espesor y de su composición a lo largo de un día dan como resultado que el pH pueda alterarse y ser más o menos agresivo para el material.

La formación del depósito de agua en el metal depende de la humedad relativa, el tiempo de exposición y a la naturaleza del sustrato, es decir, que la película de óxido que se forme en la superficie sea dura, no conductora de electricidad, no porosa y no se disuelva en el electrolito.

La forma en que se lleva a cabo la absorción de agua en el metal puede ser de forma iónica, ya sea con los hidróxidos que se forman con el metal como resultado de la reacción instantánea con

el agua, lo que provoca una superficie menos reactiva con la atmósfera (figura 1.5) y también puede ser que la adsorción se lleve a cabo con las heterogeneidades del material por irregularidades y defectos presentes en éste, los cuales pueden ser límites de grano, dislocaciones, inclusiones, etc. y que se caracterizan por tener un mayor nivel de energía. La atracción del agua por este tipo de zonas, se debe a que cada una de sus moléculas es un pequeño dipolo, donde sus cargas positiva y negativa no coinciden, por lo que la atracción se da con estas zonas energéticamente más altas. Así es que por estas razones la adsorción del agua por parte de la superficie es heterogénea, con lo que los productos de reacción se pueden formar como islas que varían su espesor en la superficie. Las características en la adsorción del agua por parte de una superficie metálica dependen de las propiedades de ésta como lo son el acabado superficial o la rugosidad [Ortiz, 2004].



**Figura 1.5 Descripción esquemática del acomodo de los iones hidróxido en la superficie formada por óxidos [Ortiz, 2004].**

### *Contaminantes gaseosos de la atmósfera*

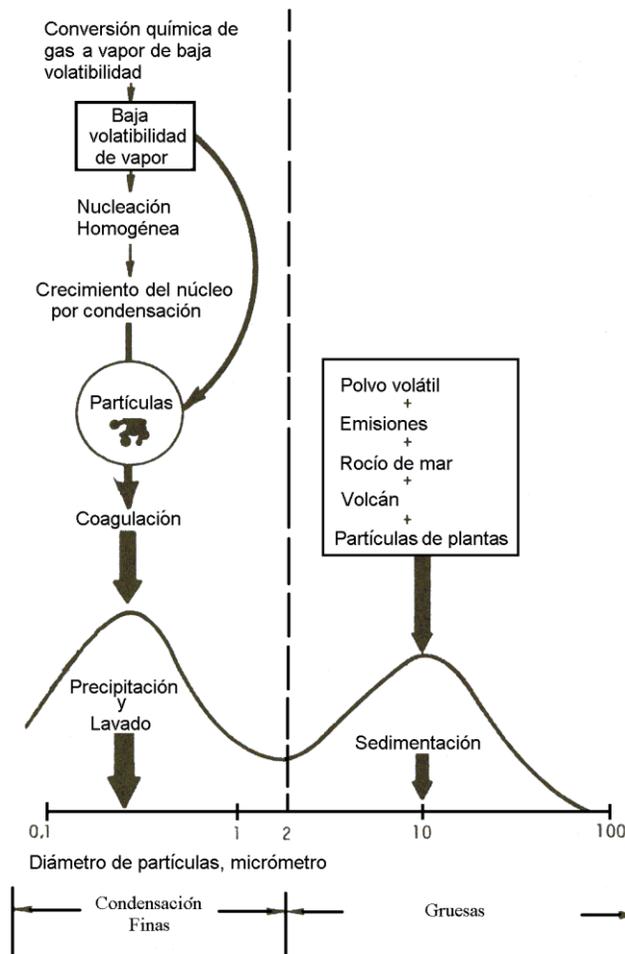
Existen muchos componentes a los que se consideran contaminantes atmosféricos, por ser ajenos a la composición natural del aire, siendo los fenómenos de tipo fotoquímico de especial importancia para explicar las transformaciones que se producen en diversos constituyentes atmosféricos. Por suerte solamente algunos gases tienen efectos corrosivos, siendo en particular ocho los de mayor influencia ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ , ácidos orgánicos) [Leygraf, 2000].

Finalmente, como se puede observar existe una gran diversidad de efectos de estos contaminantes, las diferentes fuentes que los suministran, así como de las formas en que

reaccionan entre si y de las formas en que se diluyen. Por lo general se considera que la rapidez de depositación de estos gases depende de su concentración y de las condiciones atmosféricas. La eficiencia de estos depende de que tan solubles sean en el agua y a mayor humedad relativa más se disolverán, aun aquellos poco afines a este caso. Se consideran a los cloruros y a los óxidos de azufre como los más agresivos para el fenómeno de corrosión.

### *Partículas suspendidas*

Éstas son producto de la condensación de gases de baja volatilidad seguida de coalescencia (figura 1.6) y también provienen por efectos mecánicos como el desgaste (partículas de grandes dimensiones).



**Figura 1.6 Mecanismo de formación y distribución de tamaños de aerosoles atmosféricos provenientes de diferentes fuentes [Ortiz, 2004].**

Las partículas se depositan cuando entran en contacto con la superficie, siendo las más pequeñas más susceptibles al movimiento del aire en comparación con una de gran tamaño, con esto se obtiene que alcanzan una mayor de velocidad en el depósito.

Las partículas pueden ser de origen:

1. Natural, por ejemplo polvos o cenizas volcánicas, sales del mar.
2. Antropogénicas, por ejemplo de tráfico vehicular, actividades de la construcción, actividades industriales.

Las partículas gruesas de origen natural tienen un mayor impacto a nivel global que las antropogénicas, ya que éstas solo tienen importancia a nivel local.

Su importancia en los fenómenos corrosivos radica en su comportamiento higroscópico con lo cual en presencia de humedad aumentan su tamaño, por ejemplo con 90% de humedad relativa pueden incrementar su radio en un 50% y por tanto su volumen en un 300%, con esto se tendría que prácticamente se ha depositado en la superficie metálica un gota de agua tan grande que se consideraría sumergido en el electrolito y el cual no solo representa un sumidero para gases contaminantes también aunque no son totalmente solubles en agua representarían de igual forma un sumidero para las sustancias y componentes que la conforman.

### ***Variación de la temperatura***

La variación de la temperatura esta íntimamente ligada a la velocidad con la que la corrosión ocurre, siendo proporcionales, con lo que se tiene que si aumenta una la otra lo hará de igual manera, ya que favorece que con un menor porcentaje de humedad se condense agua en un metal que se encuentre a una menor temperatura. Para el caso de la corrosión atmosférica se presentan características muy particulares, dado que el rango de variación de la temperatura está muy delimitado, esto por las características geográficas del lugar. También influye de forma directa en el espesor que la capa de condensado pueda alcanzar, ya que si es muy alta puede llegar a evaporarla. Finalmente se considera que para temperaturas ambientales iguales o menores a 0 °C

se congela la capa de condensado y con esto los procesos electroquímicos no pueden continuar. Pero no hay que tomar literalmente el concepto anterior ya que la temperatura de congelación dependerá de la concentración de sales, pudiendo existir la película de depósito en estado líquido aún a temperaturas del orden  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 1.5 CLASIFICACIÓN DE ATMÓSFERAS CORROSIVAS

Habiendo mencionado todos los efectos a considerar de los factores más importantes que dan lugar al fenómeno de la corrosión atmosférica, lo siguiente es ver en que tipos de zonas ambientales se conjuntan, como se desarrollan y de que tipo es su agresividad. Para poder clasificar de acuerdo a esto, a partir de estas características se elaboró una muy sencilla pero útil tipología para señalar con que tipo de zona va a interactuar un metal, las cuales pueden presentar combinaciones. Ésta se describe a continuación:

- a) **Industrial.-** Se caracteriza por las emisiones de la industria pesada, en particular por presentar todo tipo de contaminación por azufre en forma de dióxido de azufre principalmente, el cual proviene en su mayoría de la combustión. Así como concentraciones importantes de cloruros, fosfatos y nitratos.
- b) **Urbano.-** Este tipo de ambiente es similar al industrial con bajo nivel de emisiones producto de la industria pesada, sus contaminantes provienen también de la combustión de materiales fósiles fundamentalmente producidas por fuentes móviles, así como las características antropogénicas. Los contaminantes más usuales son  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) y  $\text{SO}_x$ , principalmente.
- c) **Marino.-** Se caracteriza por tener altas concentraciones de cloruros. La concentración de  $\text{NaCl}$  en este ambiente se mantiene superior a los  $15\text{ mg/m}^2$  -día, no importando el nivel de  $\text{SO}_2$  que se presente. La corrosividad se puede ver incrementada por la existencia de industria en la zona, así como también por la temperatura y la dirección de los vientos dominantes.
- d) **Rural;** Se caracteriza por la presencia de contaminantes provenientes del empleo de fertilizantes y la descomposición de materia orgánica lo cual da como resultado la

activación de otros mecanismos de corrosión, debido a la presencia de iones amonio, nitratos, etc.

Desde el punto de vista de los contaminantes se podría hacer referencia a atmósferas marino-industrial, por ejemplo Veracruz, Tampico ó Coatzacoalcos, o referir que zonas del sur de la ciudad de México (por ejemplo ciudad universitaria) se pueden caracterizar por una atmósfera rural a pesar de estar en plena zona metropolitana [Cerrud, 2003].

# *Capítulo 2.*

## *Recubrimientos Orgánicos*

### **2.1 INTRODUCCIÓN.**

Como se ha mostrado, el fenómeno que genera la corrosión por exposición al ambiente es de tomarse en seria consideración, tanto para su vertiente tecnológica como para la económica. Resultando de especial interés cuando uno de los materiales más utilizados en instrumentos de uso cotidiano, como lo es el acero de bajo contenido de carbono, es de los más afines a reaccionar y degradarse con el ambiente. Por lo que para la protección de este material, lo más común, es el empleo de recubrimientos orgánicos o pinturas. Las pinturas han acompañado la evolución de la humanidad desde hace varias centurias, haciendo un uso decorativo y de expresión popular, sin embargo la importancia industrial y de desarrollo tecnológico fue reconocida con mayor énfasis desde la segunda guerra mundial [Ahmad, 2006]. Dentro de la gama de recubrimientos existentes, éste es el método más empleado debido a que es en general de fácil aplicación, y ésta se puede realizar aún cuando el elemento a recubrir desempeñe sus funciones en pleno campo, así como ofrecer la mejor relación beneficio-costos para mitigar los efectos de la corrosión atmosférica. Sin embargo, y de forma irónica, su utilización tiene gran impacto económico, ya que, según el estudio acerca de los costos de la corrosión efectuado en Estados Unidos en 2002 [Virmani, 2002], se arroja que del gasto destinado a los métodos de prevención e investigación de la corrosión atmosférica, la protección mediante recubrimientos orgánicos representa el 88% del total. Más recientemente, en 2006, se reporta que alrededor de 10.5 billones de dólares se gastaron en recubrimientos orgánicos de protección tan solo en Estados Unidos [Winston, 2008], tomando en cuenta que su utilización representa al tiempo la implicación de retoques de mantenimiento para asegurar su vida útil y por tanto un gasto extra sobre elementos previamente protegidos. Por lo cual resulta primordial optimizar el uso de recubrimientos en función del ambiente de exposición.

Finalmente, se puede añadir que, desde finales de los años cuarenta y según análisis realizados por Bacon mediante técnicas potencioestáticas de corriente directa a más de 300 recubrimientos, se les ha clasificado según la resistencia eléctrica mostrada como buenas, regulares o malas [Bos, 2008]

## **2.2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.**

### *Estructura de los recubrimientos orgánicos*

Ya se ha mencionado el impacto de la utilización de este tipo de recubrimientos, sin embargo no se ha definido con precisión que es un recubrimiento orgánico. Estos recubrimientos, conocidos coloquialmente como pinturas, son polímeros constituidos primordialmente de carbono, hidrógeno y oxígeno, que a su vez son elementos básicos de los organismos vivos y de ahí el adjetivo de “orgánicos”, que forman capas muy finas sobre el sustrato metálico a proteger.

Ahora, un recubrimiento orgánico principalmente se compone por una dispersión de pigmentos, solventes y aditivos en una matriz de aglutinante o resina; siendo, para algunos autores, los más relevantes la resina y los pigmentos, desde el punto de vista de la protección brindada contra la corrosión, en la formación de la pintura [Forsgren, 2006].

El solvente reduce la viscosidad del recubrimiento y sus componentes para obtener un elemento homogéneo en su composición y tener una adecuada aplicación, y sólo se encuentra cuando la pintura está en su forma líquida [Schweitzer, 2010]. El añadir un solvente, reduce temporalmente la viscosidad del recubrimiento con lo que se busca obtener una mezcla homogénea de sus componentes así como poder lograr una mejor aplicación, de tal forma, que el resultado final sea una película fina, continua y de composición química homogénea que garantice la protección del sustrato.

El aglutinante o resina es la base del recubrimiento y por lo general son un mezcla de varios aceites y plastificantes. Este compone el grueso de la capa física que protege al metal, en el que se ha depositado, del medio ambiente que lo rodea y por lo que su composición y densidad

determinará en gran medida las propiedades del recubrimiento como la permeabilidad, la resistencia química, la adherencia al sustrato o la resistencia a los rayos ultravioleta por mencionar algunos [Schweitzer, 2006].

Las resinas se pueden clasificar de acuerdo a la forma del secado, ya sea éste de tipo físico, químico o curado, por coalescencia o por una combinación.

Un secado de tipo físico sucede cuando se evapora el solvente del recubrimiento en su estado líquido y deja paso a polimerización; este tipo de recubrimientos, eligiendo el solvente adecuado, pueden volver a disolverse. Un ejemplo de éstos son los hules clorados.

Los de secado químico o curado son aquellos que al mezclar dos componentes (resina y endurecedor) ocasionan una reacción química que lleva a la formación del polímero. Dentro de este tipo de recubrimientos se pueden mencionar a los epóxicos.

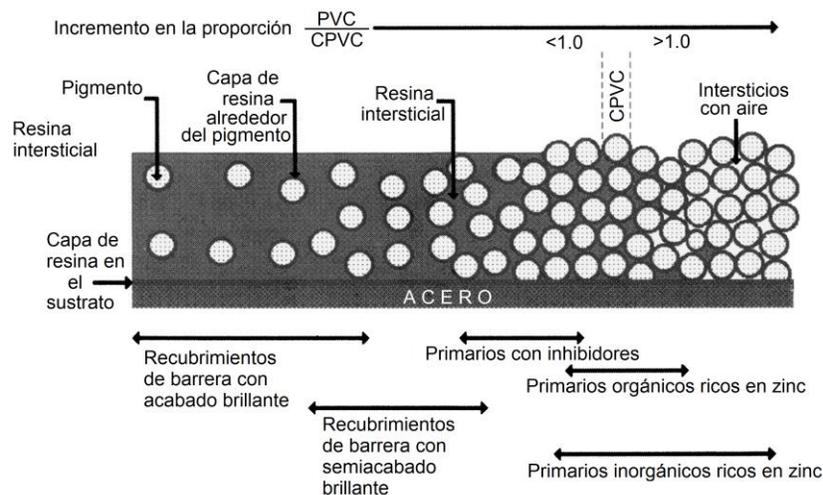
Finalmente los formados mediante coalescencia, comienzan con una dispersión de pequeñas partículas en agua; cuando ésta se evapora, las partículas se mezclan y forman una película insoluble [Bos, 2008].

Los pigmentos son añadidos a los recubrimientos ya sea para dar color o como relleno, pero con mayor frecuencia se agregan para proteger contra la corrosión. Dependiendo del tipo de protección brindada, se pueden identificar pigmentos inertes; estos se utilizan cuando la forma de proteger es aislando del ambiente el elemento pintado. Cuando se pretende inhibir el posible proceso anticorrosivo, se añaden pigmentos químicamente activos [Forsgren, 2006].

Los aditivos son añadidos por lo general en pequeñas cantidades buscando modificar sus características generales de diferentes maneras; por ejemplo actuando como agentes antihongos o como agentes de retardo del fuego [Schweitzer, 2010].

La relación entre todos estos componentes es muy importante para la calidad final del recubrimiento, siendo de particular interés lo concerniente a la protección que brinden contra la corrosión. Entre las más usuales e importantes se encuentra la proporción en peso entre pigmento y resina así como la concentración de pigmento en volumen (*PVC* -pigment volume concentration-), teniendo esta magnitud consecuencias de mayor alcance; ya que es posible determinar, de manera experimental, un valor crítico (*CPVC* -critical pigment volume

concentration-) a partir del cual ciertas propiedades (como la resistencia al desgaste o permeabilidad por mencionar algunas) de la pintura mejoran o decaen rápidamente, al manejar valores por arriba o por debajo de este. Por lo general, debido a las propiedades que se requieren para un óptimo desempeño de un recubrimiento, se formulan por debajo del valor crítico de la concentración de pigmento en volumen (figura 2.1). Igualmente la naturaleza del pigmento, la resina y la interacción entre estos dos determinan el grado de modificación del pigmento a las propiedades finales del recubrimiento [Perera, 2004].



**Figura 2.1 Criterio para identificar diferentes clases de recubrimientos anticorrosivos, en función de la proporción entre la concentración de pigmento en volumen (PVC) y su valor crítico (CPVC) [Revie, 2011].**

Todos los componentes mencionados, son los utilizados en la manufactura de cada recubrimiento en forma individual. Sin embargo dependiendo de las características de sus aplicaciones se emplean, según sus características, sistemas de recubrimientos orgánicos, integrados hasta por tres capas diferentes. Éstas son formadas principalmente por un recubrimiento primario y un recubrimiento final o de acabado, además de que entre éstos puede agregarse una capa intermedia [Weldon, 2009].

De los primarios se requiere una buena capilaridad para llenar grietas y otros defectos superficiales del sustrato así como una elevada adhesión a éste, un breve tiempo de secado para

limitar que se contamine, que proporcione buen anclaje de la siguiente capa de recubrimiento y que proteja al sustrato de la corrosión.

Los recubrimientos intermedios son empleados especialmente cuando se necesita un mayor espesor o alguna propiedad en específico, como por ejemplo, resistencia eléctrica, mecánica, a los químicos, a la humedad; por mencionar algunos.

Por último, los recubrimientos finales o de acabado, además de proporcionar las características estéticas, prestan la primera protección contra el medio al proveer de un sello con resistencia a los químicos, a la humedad y al vapor de agua así como al desgaste; así como el cierre de porosidades del recubrimiento primario [Schweitzer, 2010].

### ***Tipos de recubrimientos orgánicos***

Existen varios tipos de recubrimientos, siendo comúnmente clasificados por el tipo de resina utilizada para su fabricación y que son: epóxicos, acrílicos, alquidáticos, poliuretanos, poliésteres y hules clorados, principalmente [Forsgren, 2006]. Cada uno de éstos obtiene sus características a través del particular componente funcional que los constituye o por los enlaces empleados por éste para formar la película, todo desde el punto de vista químico. A lo largo de este apartado solamente se mencionaran las cualidades de los recubrimientos sin atender directamente a su composición química.

#### ***Epóxicos***

Uno de los polímeros más usados dentro de la industria de las pinturas, debido a sus buenas propiedades mecánicas, gran adherencia al sustrato, excelente resistencia al agua, a los químicos y ácidos y en comparación con otros recubrimientos poseen una mejor respuesta al contacto con soluciones alcalinas. Sin embargo son bastante susceptibles a degradarse en presencia de los rayos de luz ultravioleta (UV).

#### ***Acrílicos***

Este tipo de polímero ofrece una destacada estabilidad frente a la acción de los rayos UV además de poseer buenas propiedades mecánicas, especialmente presentan una buena dureza. Los acrílicos anticorrosivos, por lo general son base agua o formulaciones a base de látex. Sin

embargo frente a soluciones alcalinas éstos tienden a una reacción de saponificación, durante ésta reacción un ácido graso del recubrimiento reacciona con el medio alcalino (base) y como resultado se obtiene la sal de dicho ácido o base (por medio de un proceso como éste se obtienen productos como el jabón).

#### *Poliuretanos*

Poseen una excelente resistencia al agua, presentan además buenas propiedades mecánicas, sobre todo a la abrasión, tienen una buena resistencia a los ácidos y solventes y en comparación con otro tipo de recubrimientos presentan una mejor respuesta en contacto con soluciones alcalinas. Sin embargo en presencia de rayos UV son muy susceptibles a degradarse.

#### *Poliésteres*

Empleados desde la década de los años sesenta, dentro de sus características principales se encuentra el proveer de una buena resistencia química (en especial en presencia de ácidos y solventes) aún a elevadas temperaturas, sin embargo son muy vulnerables a la saponificación al encontrarse en contacto con soluciones alcalinas.

#### *Alquidáticos*

Otro de los recubrimientos más utilizados en la lucha contra la corrosión desde que fueron introducidos comercialmente a finales de los años veinte. Las desventajas que acarrear su utilización, es que aun después de su curado, siguen reaccionando con el oxígeno del medio ambiente lo que da como resultado que se vuelva frágil al paso del tiempo. Éstos no soportan de ninguna manera el contacto con medios donde se espere un comportamiento alcalino, por lo que tienden a la saponificación.

#### *Hules Clorados*

Finalmente, uno de los recubrimientos que presentan un mejor comportamiento actuando como barrera contra el medio ambiente y teniendo gran adherencia al acero (como sustrato), posee una buena resistencia a los químicos pero deficiente frente a los solventes, la luz y a altas temperaturas, ya que en presencia de éstos dos últimos tienden a degradarse mediante un proceso llamado deshidrocloración.

***Métodos de limpieza y aplicación de los recubrimientos orgánicos***

Un factor de importancia para la eficiencia de los recubrimientos orgánicos en su lucha contra la corrosión es lo concerniente a la limpieza y preparación de la superficie donde van a ser depositados así como su aplicación. A través de estos se pretende que la superficie metálica quede libre de residuos grasos, de sales, óxidos, restos de desbaste así como obtener una adecuada rugosidad de la superficie para asegurar el anclaje de la película.

Cabe mencionar que aunque para el presente trabajo se prepararon todas las superficies como si se tratase de una aplicación sin especialización alguna tal y como cualquiera lo realizaría en su hogar, es decir una limpieza mediante alcohol u acetona y siendo preparada la superficie mediante un proceso abrasivo al hacerla pasar por lijas de 180 y 240; la selección de cómo es que se realizará ésta se condiciona por factores como el ambiente de exposición, el estado de la superficie, la facilidad de acceso para mantenimientos futuros y el costo de éstos, por mencionar algunos.

Existen diferentes normas mediante las cuales se establecen los estándares con los que la preparación superficial, incluyendo limpieza, del sustrato se lleva a cabo; por ejemplo la norma ISO 8504:1992 que describe la preparación de acero antes de la aplicación de pinturas y productos afines, de otras organizaciones como la National Association of Corrosion Engineers (NACE) o la Steel Structures Painting Council (SSPC) existen varios documentos que tratan este tópico.

Para la aplicación, existen diferentes métodos cada uno con sus diferentes ventajas y desventajas ó enfocados para usarse con un recubrimiento en específico. Los factores más comunes por los que se ve favorecido un cierto método de aplicación son el ambiente de exposición, el propósito, condiciones, geometría y dimensiones del producto así como tiempo de aplicación y el costo de éste [Schweitzer, 2006]. Existen diferentes métodos, que van desde los simples y comúnmente utilizados, como la inmersión o la aplicación con brocha o rodillo ó la pulverización mediante pistola de aire, hasta los más estilizados como la pulverización electrostática, en caliente o a alta presión sin aire. En el caso de este trabajo, se utilizó la pulverización mediante pistola de aire,

con el fin de tener una aplicación homogénea del recubrimiento por toda la superficie del sustrato metálico.

### ***Protección a la corrosión de los recubrimientos orgánicos***

Lo siguiente sería ubicar como es que los recubrimientos orgánicos auxilian en contra de los fenómenos corrosivos. Básicamente existen tres métodos por el que se guían las técnicas para el control de la corrosión; y que consisten en: a. Formar una barrera contra el medio ambiente, b. Dar lugar a una protección catódica, c. Proveer de inhibidores de la corrosión.

Los recubrimientos orgánicos funcionan principalmente como barrera contra el medio ambiente, con lo que se evita el contacto entre el metal y la humedad en conjunto con contaminantes atmosféricos y por tanto la generación de la celda electrolítica. Igualmente, al ser estos recubrimientos de tipo polimérico, tienen por ende, una alta resistividad eléctrica, por otra parte al ser usados se tiene una capa que dificulta enormemente el paso de iones y por tanto reduce la cinética de la corrosión. La gran cualidad de éstos, es que a la capacidad de actuar como una barrera se le pueden añadir funciones de protección catódica y de inhibidores de corrosión, mediante la adición de pigmentos, para añadir resistencia al recubrimiento.

A los recubrimientos que ofrecen protección catódica, se le añade al polímero un elemento extra, zinc específicamente, que actúe como ánodo de sacrificio y que realizará las veces de un galvanizado, pero depositado en frío.

A los recubrimientos con inhibidores de corrosión les son adicionados elementos, como el óxido de zinc o sales de cromo [Ahmad, 2006] por mencionar algunos, que provocan un retardo en las reacciones de transferencia de carga que dan lugar a la formación de celda de corrosión. Existen algunos otros que más que retardar las reacciones, forman una pequeña capa de óxido estable sobre la superficie del sustrato metálico.

Sin embargo ya en la práctica, la protección de barrera está limitada debido a que todo recubrimiento de éste tipo posee cierta permeabilidad al agua y al oxígeno, a tal grado que se ha estimado que bajo condiciones de exposición atmosférica, el recubrimiento permanece saturado con agua al menos la mitad de su vida en servicio, por lo que es muy común que la función de barrera no baste para la protección. Otro factor en contra es la respuesta mecánica que ofrecen, la

cual es relativamente sensible, cuando son sometidos a cargas o diferencias de temperatura, lo que repercute en un cambio del tamaño del poro y/o en una pérdida de la adherencia al sustrato, situación que se traduce en una disminución en la protección que puede ofrecer contra la corrosión [Geenen, 1991].

Por lo que para que éstos ofrezcan una buena protección contra la corrosión, además de ser una barrera contra el medio ambiente con alta resistividad eléctrica y añadir funciones de inhibición o de ánodo de sacrificio es necesario que presenten también alto rendimiento respecto de las siguientes características [Ahmad, 2006]:

- a) Adherencia al sustrato.
- b) Mínima discontinuidad o porosidad.
- c) Espesor suficiente.
- d) Baja difusión para el agua y para iones como  $\text{Cl}^-$ .

De las cuales, la mayoría, no van ligadas directamente con el fenómeno electroquímico y que es por el que se caracteriza la corrosión, pero contribuyen lentamente al acceso de electrolito o del mismo ambiente al recubrimiento, dando la posibilidad de un proceso electroquímico en el sustrato metálico.

### **2.3 MÉTODOS PARA EVALUAR RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.**

#### *Desafíos de la evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos*

Como se ha hecho notar, existen diferentes tipos de formulaciones para los recubrimientos orgánicos. Es por esto, que la selección del recubrimiento que brinde las mejores condiciones de protección contra la corrosión en determinado ambiente se convierte en una misión complicada, por lo que se requiere de una caracterización de la resistencia de éste.

Por tal motivo, una prueba que se aprecie de evaluar de forma integral un recubrimiento orgánico necesita de dos fases: 1. Un modo de evaluar al recubrimiento, ya sea de forma cualitativa o

mejor aún cuantitativa y 2. Una forma de degradar al recubrimiento, de tal manera que se pueda obtener información de cómo se encontrarán sus propiedades de protección a futuro. Esto comúnmente se logra mediante la aplicación de alguna sollicitación, física o química (como sería alterar la temperatura, humedad, pH, por mencionar algunas), al recubrimiento. La naturaleza de aplicación de éstas debe de simular el ambiente de servicio en el que se encontrará, así como al mismo tiempo no debe de modificar el mecanismo de falla del recubrimiento [Loveday, 2005].

### ***Métodos de degradación de recubrimientos orgánicos***

Con esto en mente, es que se han desarrollado diferentes protocolos de prueba sin que hasta el momento exista uno definitivo para evaluar todas las formulaciones conocidas de recubrimientos. Todos estos protocolos de ensayo pretenden degradar al recubrimiento de forma acelerada, generalmente mediante pruebas de laboratorio, por el mismo mecanismo, tal y como sucedería en servicio.

Para este fin existe gran variedad de pruebas como las realizadas en cámaras de niebla salina (figura 2.2) y todas sus variantes, el cual a pesar de ser un ensayo duramente criticado por tener poca relación con fenómenos atmosféricos reales, sigue siendo de los más utilizados en la industria desde su introducción a inicios del siglo XX. Se encuentra normada su práctica desde 1939 bajo la designación ASTM B117 y básicamente a través del rocío de una solución salina de pH-neutro se logra la degradación del recubrimiento; al que se considera que si resiste a la condición extrema de exposición que supone el ensayo, resistirá bajo cualquier condición de servicio, aunque en la realidad esta aseveración acabe siendo no siempre cierta. Esto debido a que algunos recubrimientos brindan una buena protección en servicio cuando los ensayos en cámara preveían todo lo contrario y viceversa. También se considera que no deja responder a todos los mecanismos de protección del recubrimiento debido al nivel constante de sollicitaciones que se manejan sin existir periodos de relajación.

Dentro de las variaciones que se le han realizado al ensayo con niebla salina, se tiene la introducción de ciclos de humedad y secado, se ha modificado o cambiado la solución de rocío (ASTM G85) así como el añadir luz ultravioleta a las cámaras como un elemento extra de ataque (ASTM D5894) [Bos, 2008].



**Figura 2.2** Cámara de niebla salina comercial capaz de efectuar diversos ensayos estandarizados.

Estos ensayos acelerados son, en general, los más utilizados. Sin embargo existen variaciones estandarizadas, a tal grado que algunos han sido creados expresamente por ciertas compañías manufactureras en especial del ramo automotriz.

**Tabla 2.1** Algunos ensayos existentes para degradar recubrimientos orgánicos [Bos, 2008].

| <b>Pruebas Estandarizadas</b>  | <b>Condiciones</b>  |
|--|---|
| <i>Cámara de niebla salina</i><br>ASTM B117<br>ISO 9227<br>JIS Z 2371              | Rocío continuo de una solución salina con pH neutro (5% ± 1% en peso NaCl) a 35°C   |
| <i>Ensayo de inmersión</i><br>ASTM D870  | Inmersión total o parcial en agua destilada o desmineralizada a temperatura ambiente o elevadas temperaturas  |
| <i>Ensayo de humedad</i><br>ASTM D2247<br>ISO 6270                                 | En este caso los recubrimientos son expuestos a una atmósfera de aproximadamente el 100% de humedad relativa (formación de condensados sobre las probetas)  |
| <i>Ensayo prohesión (cíclico o de rocío salino modificado)</i><br>ASTM G85-Anexo 5 | Combina ciclos de humedad y secado (1h de niebla 0.05% en peso NaCl más (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a temperatura ambiente y 1h de secado a 35°C)   |
| <i>Ensayo cíclicos avanzados</i><br>ASTM D5894<br>ISO 20340                        | Alterna ciclos de exposición a luz UV y condensación y de humedad secado. La norma ISO incluye un ciclo opcional de enfriamiento.   |
| <i>Ensayos en la industria automotriz</i><br>GM 9540P/B (General Motors)           | Ciclos de humedad/secado y rocío con un electrolito de un pH que varía entre 6 y 8 (0.9% NaCl, 0.1% CaCl <sub>2</sub> , 0.25% NaHCO <sub>3</sub> en peso). La duración típica del ensayo es de 80 ciclos (i ciclo= 24 hrs de duración). |
| VICT (Prueba de corrosión en interiores de Volvo)                                  | Un ensayo del que existen diferentes variantes. Puede someterse al recubrimiento a la acción de temperatura, humedad y solución salina (rocío ó inmersión). La duración estándar de prueba es de 12 semanas.                            |

|           |   |
|-----------|---|
| SAE J2334 | Ciclos de 24 hrs que se componen de 6 hrs a 100% de humedad relativa a 50°C, 15 min de rocío (con una solución a base de 0.5% NaCl, 0.1% CaCl <sub>2</sub> , 0.075% NaHCO <sub>3</sub> en peso) y 17 hrs 45min de secado a 60°C y 50% de humedad relativa. La duración típica del ensayo es de 60 días. |
|-----------|---|

Sin embargo a la prueba a la que se deposita mayor confianza para estudiar la conveniencia de utilizar un cierto tipo de recubrimiento, es justamente la exposición a la atmósfera (figura 2.2) en la que se desempeña. Cualquier dato proveniente de este tipo de ensayo será fidedigno de la degradación que sufre naturalmente día a día en servicio [Deflorian, 2006], sin embargo conlleva varias desventajas siendo la principal los prolongados tiempos de exposición, tomando varios años, para poder concluir acerca del recubrimiento en estudio. Otro punto en contra a ser considerado, es el impacto a futuro de los datos, ya que todas las conclusiones que se puedan efectuar con éstos son a posteriori, es decir no pueden ser usados para predecir la protección brindada por el recubrimiento si es que las condiciones de la zona de servicio se llegasen a modificar.



**Figura 2.3 Rack de exposición atmosférica para recubrimientos (orientado hacia el sur e inclinado 30° sobre la horizontal).**

**Métodos de evaluación de recubrimientos orgánicos**

La forma más común de realizar el análisis de los recubrimientos orgánicos, evidentemente posterior a la degradación por alguno de los ensayos ya comentados, es mediante inspección visual. Estos a pesar de encontrarse estandarizados tienen la desventaja de ser cualitativos y subjetivos, ya que dependen en gran medida del criterio del observador.

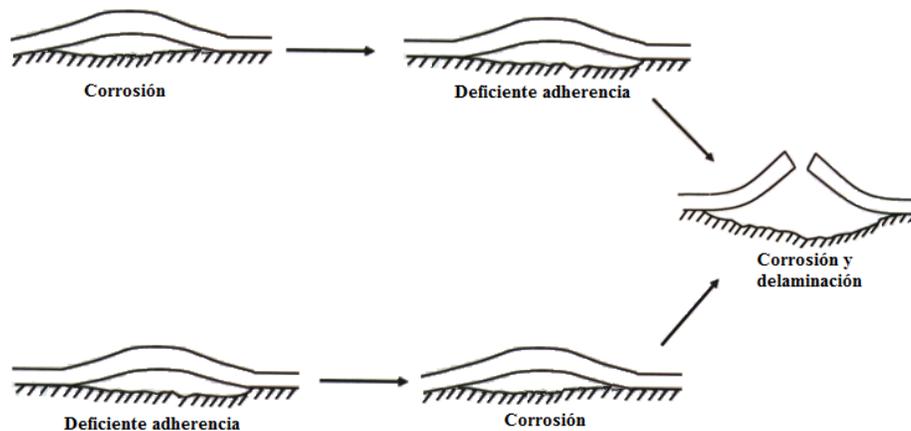
**Tabla 2.2 Revisión de algunos métodos existentes para evaluar visualmente recubrimientos orgánicos [Bos, 2008].**

| Métodos Estandarizados                          | Condiciones  |
|---|--|
| <i>Ampollamiento</i><br>ASTM D714<br>ISO 4628-2 | Se describe un método visual de evaluación del grado de ampollamiento mediante la comparación con imágenes patrón.                                 |
| <i>Oxidación</i><br>ASTM D610<br>ISO 4628-3     | Mediante la comparación con patrones visuales, se describe un método de evaluar el grado de oxidación del sustrato protegido por el recubrimiento. |
| <i>Agrietamiento</i><br>ASTM D661<br>ISO 4628-4 | Se realiza la evaluación del grado de agrietamiento sufrido en la superficie del recubrimiento mediante la comparación con imágenes patrón.        |
| <i>Descamación</i><br>ASTM D772<br>ISO 4628-5   | Se determina el grado de descamación mediante la comparación con imágenes patrón estandarizadas.   |

Una de las propiedades físicas más importantes que pueden ser evaluadas, mencionada párrafos atrás, y que inciden en la resistencia de un recubrimiento cuando se empieza a generar corrosión en el sustrato es la adherencia de la pintura a este mismo (figura 2.4).

Esta puede ser generada por interacciones químicas, mediante enlaces primarios (iónicos o covalentes, siendo de la misma naturaleza de las que mantienen a las moléculas de la pintura unidas) y que en el caso de la unión a un sustrato de acero son extremadamente raros [Weldon, 2009]) o secundarios (enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals), a la vez de conjuntarse con fuerzas mecánicas generadas al anclarse el recubrimiento en cavidades y poros del metal base. Existen pruebas estandarizadas que evalúan el grado de adherencia. La más utilizada es la que utiliza una cinta adhesiva para generar el desprendimiento (el arranque de la cinta genera una fuerza tangencial sobre la película depositada) siendo normalizada su práctica bajo la ASTM D3359. Otro método existente es el que consiste en la aplicación de una fuerza de tracción a la superficie del recubrimiento (ASTM D4541), esto se logra empleando un pegamento en el área de interés, además de un elemento el cual servirá para ejercer la fuerza con un instrumento de

medición. El inconveniente de estas pruebas es la nula correlación entre los resultados generados con cada una, así como que los adhesivos tanto de la cinta como del pegamento, respectivamente, pueden ser más afines a lograr una unión con cierto tipo de recubrimientos y por tanto generar resultados que no indicarían con veracidad la unión lograda al sustrato [Weldon, 2009].



**Figura 2.4** Se muestra en forma gráfica cómo se relacionan una deficiente adhesión del recubrimiento al sustrato y a su vez la pobre protección contra la corrosión que brinda este [McCafferty, 2010].

En contraparte con estos métodos, se puede evaluar la resistencia eléctrica de un recubrimiento, a través de datos cuantitativos, mediante la utilización de ensayos electroquímicos. Históricamente se han utilizado dos ensayos, que como tal pueden arrojar la resistencia eléctrica de un material y que son la técnica de *Resistencia a la Polarización* ( $R_p$ ) y la *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica* (EIS), siendo la principal diferencia entre ellas, el tipo de señal de voltaje usado.

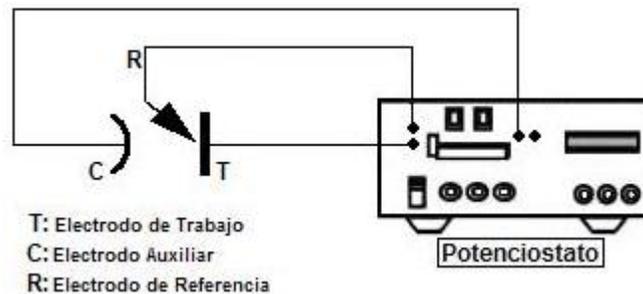
### ***Ensayos Electroquímicos***

Hasta el momento se ha constatado a la corrosión como un fenómeno de naturaleza electroquímica, por lo que no es de sorprender que medir las propiedades eléctricas de la interfase de un material metálico en cierta solución, sea una de las mejores formas de monitorear los efectos producidos por ésta.

Los estudios realizados por esta técnica se basan en la modificación del movimiento de cargas en la interfase metal-electrolito, aplicando cierto potencial eléctrico a uno de los electrodos

(polarización), dando como resultado la modificación del equilibrio de la velocidad con que los electrodos ganan y pierden electrones en su interfase. Con esto la celda en cuestión queda con un sobrepotencial, que es la diferencia entre el potencial de polarización y el de equilibrio. Por esta razón se habla de una modificación de velocidad de corrosión por sobrepotencial ( $\eta$ ) de transferencia de carga.

Para poder realizar una polarización es necesario definir un electrodo de trabajo (T), en el cual se llevará a cabo la reacción electrolytica de interés, igualmente se necesita, para cerrar el circuito, de un electrodo auxiliar o contraelectrodo (C). Finalmente, se necesita de un electrodo de referencia (R), que mantiene constante su potencial en el tiempo, permitiendo así comparar y por ende obtener la medida del potencial en T, utilizando un voltímetro electrónico de alta impedancia. Con estos elementos y mediante la utilización de un instrumento electrónico conocido como potencióstato (figura 2.5), el cual permite aplicar un potencial constante o variable, positivo o negativo, respecto al electrodo de trabajo y del que se obtienen resultados realizando barridos de las respuestas según las excitaciones que se hayan efectuado, y contando con tecnologías de cómputo y programas, se pueden obtener en forma inmediata el análisis de los datos obtenidos durante el experimento.



**Figura 2.5 Diagrama de un potencióstato y sus electrodos de funcionamiento.**

Sin embargo estas técnicas se utilizan para evaluar la resistencia a la corrosión en metales desnudos, razón por lo que se podría objetar el uso de éstos procedimientos para evaluar la degradación o resistencia que ofrecen a la corrosión de un sustrato metálico los recubrimientos orgánicos. Debe establecerse entonces, que se utilizan técnicas de este tipo mediante las cuales se

determina una medida de la resistencia eléctrica que posee el recubrimiento para oponerse al proceso corrosivo del sustrato.

Desde finales de los años treinta del siglo pasado, se han ocupan estos ensayos, comenzándose a utilizarse el de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) para evaluar diversos tipos de recubrimientos y de donde se establecieron criterios para evaluar la calidad de protección.

Por desgracia, en el avance de los años, cada vez más autores [Genescá, 2002] han reportado y concluido que la técnica de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) no es la mejor técnica cuando se necesitan evaluar elementos tan altamente resistivos debido a las caídas óhmicas que se suscitan así como no distingue entre los distintos elementos que aportan a la resistencia del sistema.

### ***Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)***

Las primeras aplicaciones de esta técnica para evaluar recubrimientos orgánicos data de principios de los años 1970's, tomando gran relevancia rápidamente debido al poder que demostró como herramienta, ya que es capaz de predecir comportamientos, ocupando bajas perturbaciones del sistema, lo que implica una reducción del error en los resultados obtenidos y que la prueba sea no destructiva.

Para un ensayo de *EIS*, se utiliza un potencial eléctrico alterno (por lo general con una señal de tipo sinusoidal), obteniéndose como resultado valores de impedancia que posteriormente pueden manejarse mediante distintos tipos de gráficas. Esta impedancia, indica un desfase de la señal aplicada de potencial a diferentes frecuencias, respecto de la resultante de corriente para la celda electroquímica en estudio. El desfase mencionado, se debe a efectos capacitivos e inductivos; además de los resistivos conocidos en todos los circuitos de potencial eléctrico directo. El tipo de celdas generada al estudiar fenómenos corrosivos o recubrimientos generalmente solo presentan elementos resistivos y capacitivos [Ortiz et al., 2010].

El voltaje alterno aplicado ( $V$ ), la corriente ( $I$ ) y la frecuencia ( $f$ ) son relacionados por la impedancia de forma análoga a la ley de Ohm

$$V = RI \quad \text{Ley de Ohm}$$

$$V(\omega) = Z(\omega)I(\omega) ; \omega = 2\pi f$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular y  $Z(\omega)$  es la impedancia, donde ésta queda definida por la magnitud de una parte real que indica la resistencia eléctrica y de una parte imaginaria (figura 2.6), conocida también como reactancia, debida al desfase de la señal de perturbación, por elementos como capacitores o inductores, que integren al sistema (figura 2.7).

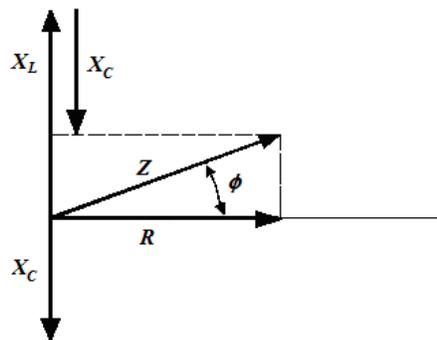


Figura 2.6 Diagrama de impedancia, donde la resistencia ( $R$ ) es la parte real y la parte imaginaria es la reactancia ( $X$ ) (positiva: reactancia inductiva  $X_L$  o negativa: reactancia capacitiva  $X_C$ ) [Ekekwe, 2009].

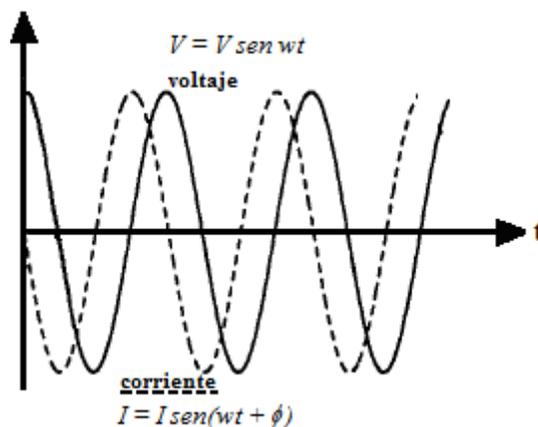
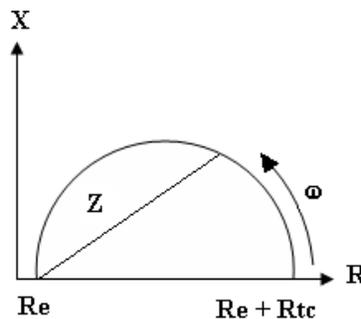


Figura 2.7 Desfase ( $\phi$ ) entre la señal de voltaje aplicada y la respuesta en corriente para un sistema.

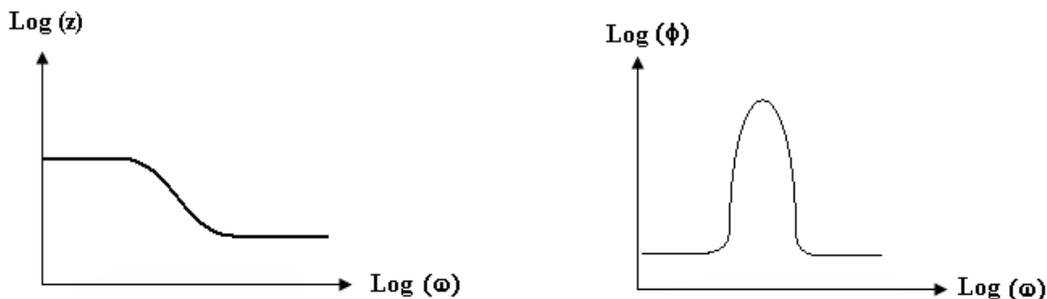
A los datos, para obtener una mayor claridad del fenómeno que se encuentra bajo estudio y dependiendo de cómo se manipulen, se les grafica en los llamados espectros de Nyquist o de Bode. En los gráficos o espectros de Nyquist se introducen los valores en el eje de las abscisas, a los valores reales de la impedancia, y en el eje de las ordenadas, a las magnitudes imaginarias de

la impedancia; a distintos barridos de la frecuencia y definiendo el ángulo de fase, como el ángulo que existe entre los ejes, para cada dato registrado (figura 2.8).



**Figura 2.8 Diagrama de Nyquist, obtenido de la evaluación de un metal desnudo [Ekekwe, 2009].**

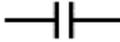
El diagrama de Bode (figura 2.9) es el resultado de graficar al logaritmo, en base diez, de la frecuencia (eje de las abscisas) contra la impedancia o contra el ángulo de fase (eje de las ordenadas).



**Figura 2.9 Diagramas de Bode [Ekekwe, 2009].**

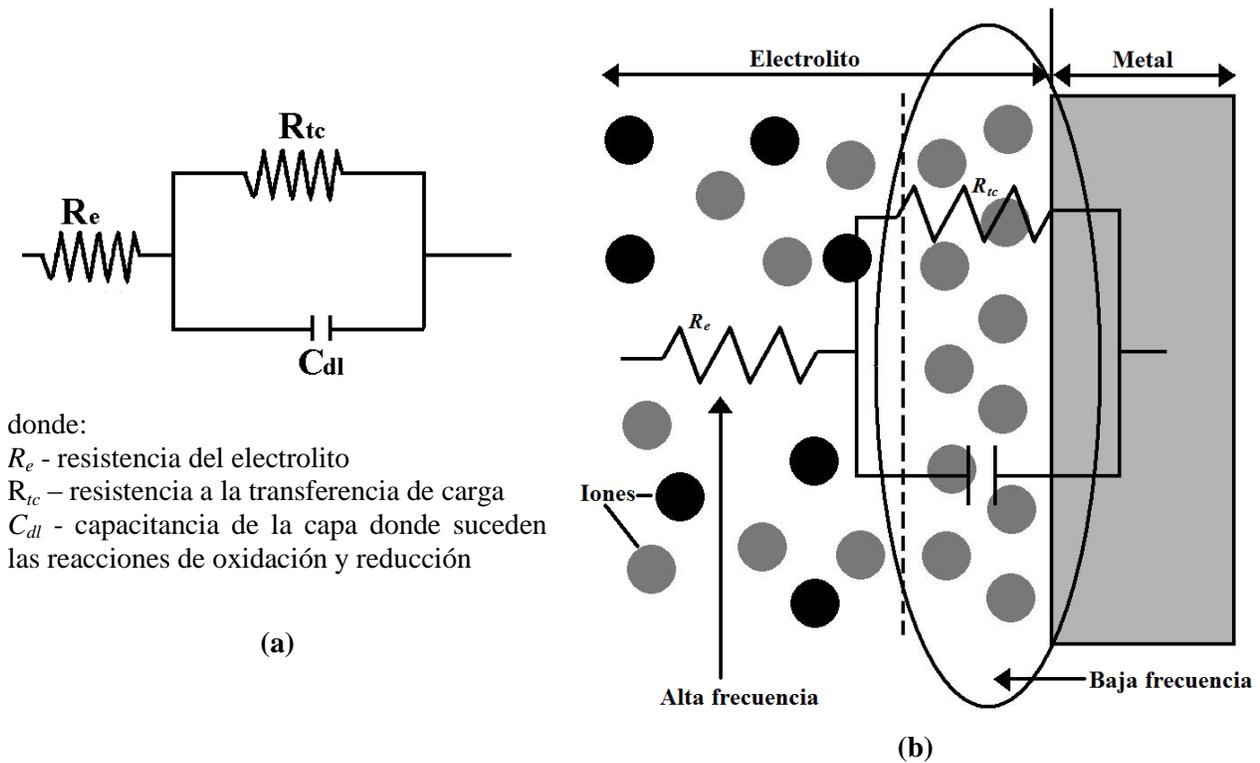
Para que estos datos tengan una correlación con el fenómeno electroquímico en estudio es necesario modelarlo mediante un circuito eléctrico hipotético, comprendido generalmente por elementos simples como resistencias o capacitores por mencionar algunos (tabla 2.3), y que es el punto del cual se desprenderán los análisis y conclusiones del fenómeno y su comportamiento, en este caso del estado de protección que garantiza un cierto recubrimiento orgánico.

**Tabla 2.3 Impedancia de algunos elementos eléctricos comunes en el modelado del comportamiento de recubrimientos orgánicos.**

| Elemento (símbolo)    | Símbolo   | Impedancia   |
|-----------------------|---|--|
| Resistor ( $R$ )      |  | $Z = R$  |
| Capacitor ( $C$ )     |  | $Z = \frac{1}{j\omega C}$  |
| Inductor ( $L$ )      |  | $Z = j\omega L$  |
| Impedancia de Warburg |  | $Z = R_d \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}} ;$ donde<br>$R_d$ – resistencia a la difusión<br>$\tau$ – constante de tiempo de la difusión |

Estos elementos básicos, pueden describir algunos de los fenómenos de la siguiente forma: la resistencia  $R$ , se puede entender dentro de un proceso como el obstáculo que tiene la carga durante el desarrollo de éste o en un material. El capacitor  $C$ , puede ser comprendido como una representación de especies cargadas. El inductor  $L$ , se utiliza para explicar la deposición de capas superficiales, tales como la capa pasiva en un metal. Finalmente la impedancia o elemento de Warburg  $W$ , se utiliza para modelar fenómenos lineales de difusión, siendo la capa difusiva de dimensiones infinitesimales [Amirudin, 1995].

Existen diversos circuitos propuestos para modelar el comportamiento de recubrimientos orgánicos, por tal motivo es muy importante la correcta elección para garantizar que se describen los fenómenos de transferencia de carga y masa involucrados. El circuito de Randles (figura 2.10) es uno de los más básicos pero a la vez más efectivos, ya que se puede utilizar para modelar la corrosión de un metal desnudo, pero también se puede emplear para describir la resistencia de un recubrimiento intacto. Una de las ventajas que tiene la utilización del ensayo de EIS y que se observa al modelar con este o con otro tipo de circuitos, es que es capaz de identificar las aportaciones que se tienen en el desfase de la señal de corriente, por efecto del electrolito y el recubrimiento que se emplee.



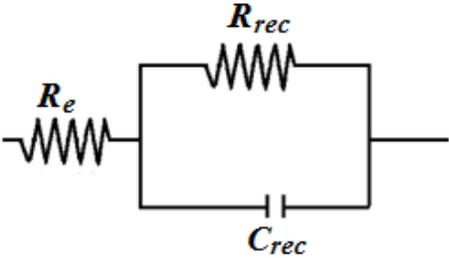
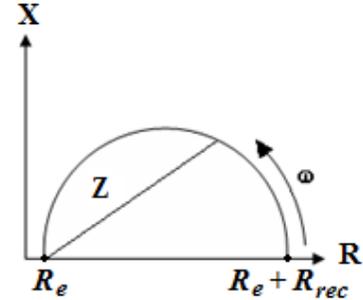
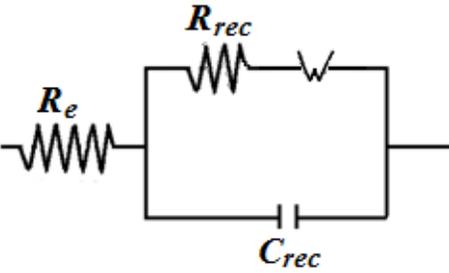
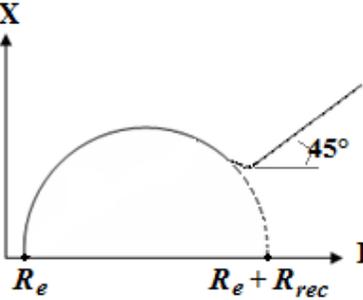
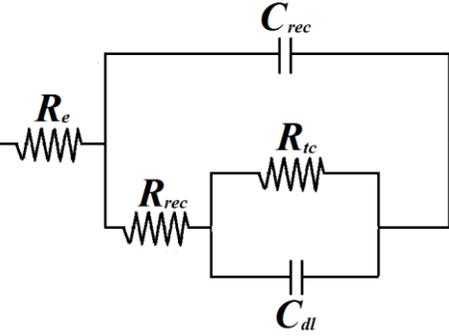
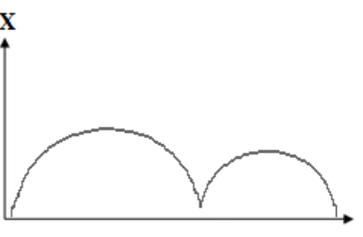
donde:  
 $R_e$  - resistencia del electrolito  
 $R_{tc}$  - resistencia a la transferencia de carga  
 $C_{dl}$  - capacitancia de la capa donde suceden las reacciones de oxidación y reducción

**Figura 2.10 Circuito de Randles (a) y su empleo para describir la corrosión de un metal desnudo [Ekekwe, 2009].**

De forma análoga, usándose el circuito en el modelado de un recubrimiento orgánico intacto, se pueden identificar elementos como la resistencia del electrolito ( $R_e$ ), y que depende de la concentración y tipo de ión empleado así como de la temperatura. En lugar de la resistencia a la transferencia de carga ofrecida por el metal ( $R_{tc}$ ) se tiene la resistencia del recubrimiento o también llamada resistencia del poro del recubrimiento ( $R_{rec}$ ) ya que la resistencia eléctrica del recubrimiento varía dependiendo del grado de penetración del electrolito a través de los pequeños poros que lo constituyen. Por último en lugar de la capacitancia de la zona en donde se dan lugar las reacciones de oxidación y reducción, se considera la capacitancia del recubrimiento ( $C_{rec}$ ) ya que análogamente se genera un capacitor al tener un material no conductor o dieléctrico, que sería el recubrimiento, entre dos placas de un material conductor, en este caso el electrolito y el sustrato metálico.

Existen algunos otros circuitos de mayor complejidad y con elementos eléctricos extras al de Randles (tabla 2.4) en los que es posible percibir, aún antes de que sea visible, que se desarrollan procesos de difusión y/o degradación del recubrimiento.

**Tabla 2.4 Impedancia de algunos elementos eléctricos comunes en el modelado del comportamiento de recubrimientos orgánicos.**

| Circuito  | Diagrama de Nyquist  | Descripción   |
|---|--|---|
|    |    | <p>Puntos de especial interés para el análisis de resultados (solo se consideran efectos resistivos)</p> <p>1) Bajas frecuencias, donde la capacitancia tiende a infinito, por lo que actúa como si no existiera (circuito abierto), donde solo quedan las resistencias, en serie, de la pintura y el electrolito en el cual se encuentra (por lo que para facilitar el estudio se utilizan electrolitos con baja resistencia).</p> <p>2) Altas frecuencias, en el que la capacitancia llega a ser tan pequeña, que se considera que toda la corriente sólo fluye por el capacitor, como si estuviera en corto circuito y nada por la resistencia que representa el recubrimiento; por lo que queda solamente la impedancia debida a la resistencia del electrolito</p> |
|   |   | <p>La presencia de una impedancia de Warburg (la cual tiene un ángulo de fase a 45° y que en el espectro de Nyquist se visualiza al formarse a bajas frecuencias una recta con pendiente de 0.5) representa una especie de resistencia a la transferencia de masa y por tanto una difusión de iones a través del recubrimiento</p>  |
|  |  | <p>Este tipo de circuitos se utilizan para modelar recubrimientos orgánicos con daño mayor y donde existe corrosión por parte del sustrato, dando como resultado la formación de un segundo semicírculo dentro del diagrama de Nyquist</p>  |

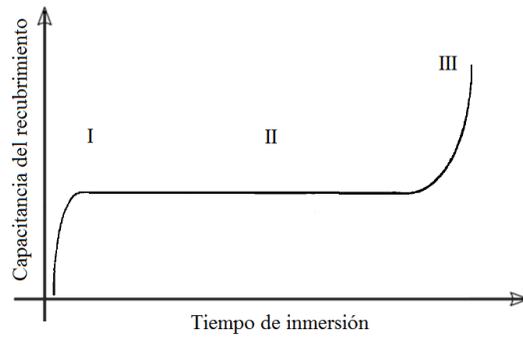
El número de semicírculos que aparecen dentro de los espectros de Nyquist por lo general se relaciona con lo que se conoce como las constantes de tiempo, aunque esto no sea del todo cierto

como han mostrado algunos autores [Amirudin, 1995], y que es el tiempo para la relajación del sistema después de perturbarlo al aplicar un potencial, en este caso alterno, y directamente proporcional a la resistencia y capacitancia del sistema.

Algunas veces se llega a utilizar dentro de los circuitos un elemento extra, el cual es una idealización fuera de la realidad, llamado elemento de fase constante (*CPE* por sus siglas en inglés) y que se utiliza para representar cierto comportamiento dentro de los sistemas, cuando los elementos eléctricos comunes no son suficientes para la total descripción del fenómeno.

Idealmente se espera como resultado de los ensayos de impedancia electroquímica, un diagrama de Nyquist cuyo centro de la semicircunferencia se sitúe sobre el eje de las abcisas. Cuando se obtienen diagramas cuyo centro de la semicircunferencia está por abajo del eje de las abcisas, es cuando se necesita emplear el elemento de fase constante. A la utilización de éste elemento se le ha relacionado con la heterogeneidad de algunas propiedades del sistema o que hay en el punto de interés una cierta dispersión de la magnitud de alguna propiedad física del sistema, en especial es comúnmente usada para considerar elementos que no se comportan como un capacitor ideal, por ejemplo fenómenos disipativos en polímeros, procesos de difusión en la superficie metálica por mencionar algunos [Deflorian, 1999].

Existe una forma, sin ser la única, de evaluar de manera cualitativa la adherencia en húmedo del recubrimiento al sustrato, mediante los datos recabados en los ensayos de *EIS*, a través de conocer la tendencia de la capacitancia del recubrimiento a lo largo del tiempo de exposición. Durante este tiempo se pueden ubicar tres etapas (figura 2.11); una primera (I) en la que la capacitancia se incrementa debido a la difusión de agua en el recubrimiento. En una siguiente etapa el recubrimiento se encuentra saturado y la capacitancia permanece constante (II). Por último se tiene un incremento debido a la acumulación de agua (III) lo cual es señal de una pérdida de adherencia, siendo el tiempo para que se llegue a esta última etapa función del espesor del recubrimiento y el electrolito [Deflorian, 1999].



**Figura 2.11** Esquema que muestra la tendencia por parte de la capacitancia del recubrimiento a lo largo del tiempo de exposición considerando una prueba de inmersión [Deflorian, 1999].

# *Capítulo 3.*

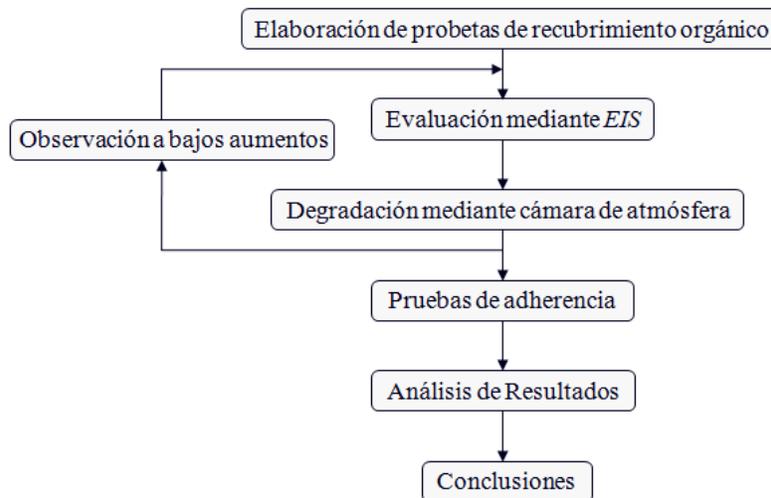
## *Desarrollo Experimental*

### **3.1 INTRODUCCIÓN.**

Se puede ver que la evaluación de la protección a la corrosión ofrecida por diversos recubrimientos orgánicos depende de cada formulación así como del particular sitio de exposición, razón por la cual el hecho de plantear la utilización de una prueba universal se convierte en una misión prácticamente imposible, convirtiéndose en el objetivo de diversos autores desde hace varios años. Tomando en cuenta que todo ensayo que se precie de evaluar recubrimientos orgánicos incluye etapas de evaluación y degradación, es que dentro de la Unidad de investigación y asistencia técnica en materiales (UDIATEM) se ha empezado a utilizar una técnica AC-DC-AC, la cual evalúa y posteriormente degrada el recubrimiento teniendo como principal ventaja periodos cortos de evaluación aunado a ser una prueba de escritorio.

#### *Etapas del Desarrollo Experimental*

En el caso particular de este experimento, se han definido las etapas que lo guiarán a su culminación, las cuales se muestran en la figura 3.1. Sin embargo, aunque existe un orden de actividades y algunas de éstas se trabajan de forma estandarizada (con las varias ventajas que representa esto), como tal la técnica ocupada no se encuentra definida por alguna instancia de normalización.



**Figura 3.1 Diagrama de flujo de las etapas realizadas para llevar a cabo la evaluación de los recubrimientos orgánicos utilizadas.**

Las actividades efectuadas para cada una de las etapas se mencionan y describen a grandes rasgos a continuación:

- Elaboración de probetas para realizar ensayos en tres diferentes recubrimientos orgánicos dentro de los Laboratorios de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería (UNAM).
- Evaluación de forma cuantitativa de las probetas mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*EIS*).
- Exposición de probetas a ensayos acelerados dentro de la Cámara de Pruebas Aceleradas de Corrosión Atmosférica (*CAPACA*).
- Observación a bajos aumentos de las probetas evaluadas, mediante el uso de microscopía óptica .
- Evaluación de la adherencia del recubrimiento al sustrato metálico de las probetas.

### **3.2 FABRICACIÓN DE PROBETAS.**

El material utilizado como sustrato para elaborar las probetas fue chapa de acero laminada de bajo contenido de carbono AISI 1008 calibre 21, a partir del cual se elaboraron probetas de 3x3 cm (este tamaño se debe al tamaño de celda electroquímica usada). Para promover una adecuada

adherencia del recubrimiento y remover óxidos se prepararon las superficies mediante un proceso abrasivo, con lijas de 180 y 240. Posteriormente se limpiaron de residuos grasos con alcohol (estandarizado por ASTM G1) y fueron secadas mediante aire caliente. Cabe mencionar que para su almacenamiento, antes y después de depositar el recubrimiento orgánico, se utilizaron bolsas plásticas de cerrado hermético y con el cuidado de expulsar el aire al momento de guardarse, con el fin de asegurar la integridad de las probetas.

Los recubrimientos orgánicos utilizados en este trabajo fueron tres primarios cuya selección se debió tanto a su formulación, su aplicación (exposición atmosférica en ambientes no especiales y de limitada corrosividad) y a la disponibilidad de adquirirlos comercialmente. En la tabla 3.1, se muestran algunas de las características que reporta el fabricante.

**Tabla 3.1 Características de los recubrimientos reportadas por el fabricante.**

| <b>Recubrimiento</b>                              | <b>Proporción por partes en volumen<br/>(% sólidos en volumen)</b>     | <b>Resistencia a la corrosión</b>  | <b>Espesores recomendados</b> |
|---|--|--|-------------------------------|
| Primario<br>Acrílico base<br>agua                 | 1 Catalizador<br>aplicación directa<br>Máx. 30% adelgazante<br>(34±1%) | Buena<br>Excelente adhesión y protección   | 38 a 75 micras                |
| Primario<br>Epóxico<br>catalizado<br>rico en zinc | 2 Catalizador<br>1 Reactor<br>10% Solvente<br>(45±1%)                  | Excelente<br>Produce un efecto de galvanizado<br>en frío a superficies de acero. | 50 a 75 micras.               |
| Primario<br>Epóxico de<br>alquitrán<br>de hulla   | 2 Catalizador<br>1 Reactor<br>20% Solvente<br>(62±1%)                  | Buena<br>Protección anticorrosiva, excelente<br>adhesión y resistencia al agua.  | 38 micras como mínimo         |

Para garantizar que el espesor del recubrimiento sea homogéneo así como su total curado, éste se aplicó mediante pistola de aire, a una distancia aproximada de 10 [cm] y utilizando una presión de 14 kPa (60 psi), las probetas para este fin fueron dispuestas de la siguiente forma:

- En posición vertical, adheridas con cinta adhesiva, se realizó la aplicación del recubrimiento, con una distancia aproximada entre probetas de 1 [cm] y con una velocidad constante, para evitar espesores excesivos.
- Fueron dejadas secar a temperatura ambiente durante un plazo no menor a 48 horas, para asegurar el curado del recubrimiento, colocándolas en posición horizontal para evitar escurrimientos y heterogeneidad en el espesor de la película al secar.

Se debe mencionar que se utilizaron las concentraciones por partes en volumen mencionadas por el fabricante, pero a excepción del primario acrílico base agua, los espesores obtenidos son mayores que los recomendados (tabla 3.1).

Los espesores con lo que cuenta cada probeta fueron obtenidos utilizando un medidor de espesor de película seca, marca Elcometer (figura 3.2)



**Figura 3.2 Ejemplo de la obtención del espesor de recubrimiento para una probeta con cierto recubrimiento.**

### **3.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS.**

Para obtener valores cuantitativos de la protección ofrecida por los recubrimientos es que se emplearon las técnicas electroquímicas. Para este fin se utilizó un potenciostato tipo *GillAC* de *ACM Instruments* con una interfase electrónica de datos a una PC, la cual permite la programación de los ensayos, almacenamiento, análisis y manipulación de los datos.

Para este fin, se inició con la preparación de la celda electroquímica, colocando perfectamente la probeta en la zona de prueba con un área circular de exposición de 1 [cm<sup>2</sup>] y con el cuidado de mantener un perfecto sellado para evitar fugas. Como electrolito se utilizó una solución de agua destilada con cloruro de sodio al 3.5% en peso, que aunque no es exactamente una condición que se da en la realidad, es la forma más útil y usual de analizar electroquímicamente este tipo de recubrimientos ya que tiene la intención de garantizar una baja resistencia al paso de los iones y por tanto de interferir lo menos posible con los datos que se obtengan. Una vez con la probeta y

el electrolito en la celda, se colocaron los electrodos en posición, utilizándose un electrodo de Calomel saturado como referencia, un electrodo de grafito como auxiliar y evidentemente la probeta como electrodo de trabajo (figura 3.3).

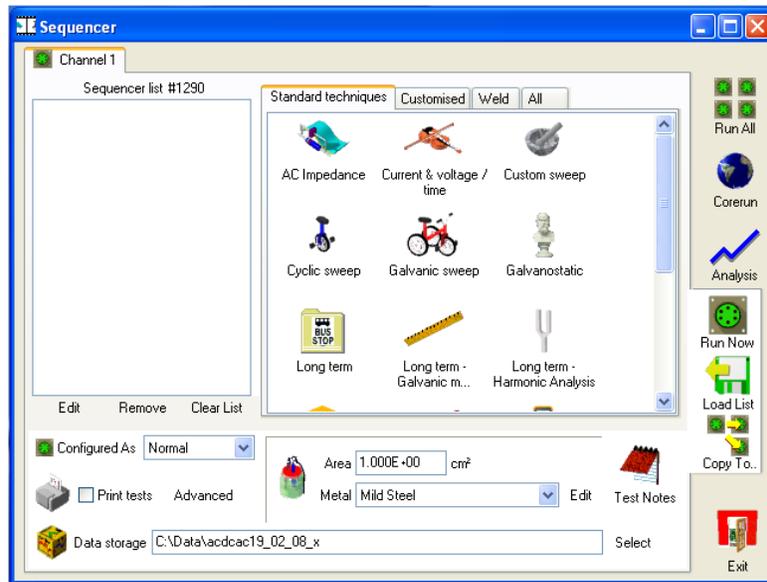


**Figura 3.3 Potenciostato y una de las celdas electroquímicas utilizadas con sus respectivas conexiones, donde: 1. Electrodo de trabajo, 2. Electrodo de referencia, 3. Electrodo auxiliar.**

Para asegurar el correcto comportamiento funcionamiento del potenciostato, se realiza una calibración al instrumento antes de efectuar los ensayos.

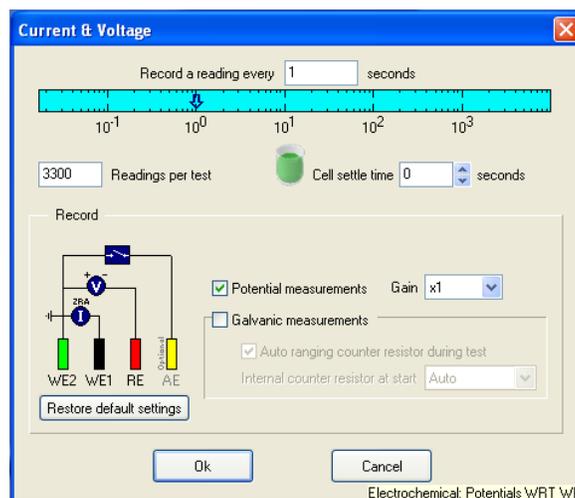
Inmediatamente después se programó una secuencia que consta de una lectura de potencial a circuito abierto (*OCP*) y del uso de la espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*), con la finalidad de asegurar que el sistema armado en la celda electroquímica se encuentre estable y de obtener valores cuantitativos acerca de la protección ofrecida por el recubrimiento con una técnica que garantiza bajas perturbaciones del sistema respectivamente.

Esta programación se realizó mediante el ACM Instruments-Sequencer, dentro de la cual además de poder programar secuencias de los ensayos, se debe de especificar el tipo de material utilizado como sustrato y el área de exposición (figura 3.4).



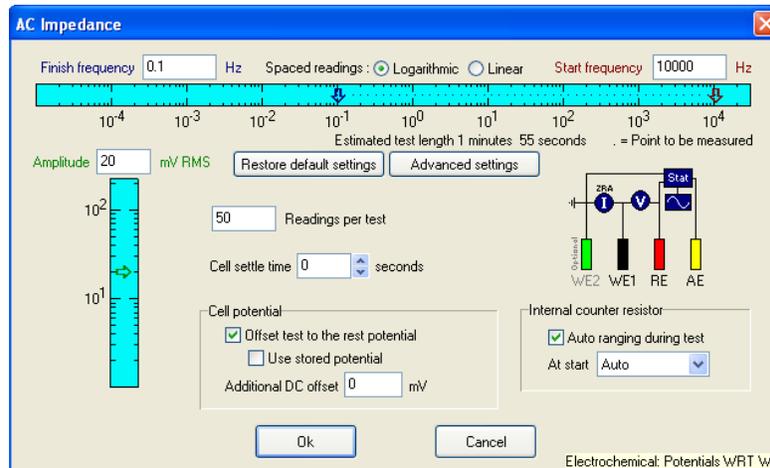
**Figura 3.4 Interfase de programación y comunicación con el potenciostato, en el cual se observan varias de los ensayos que se pueden realizar.**

Dentro de ésta se selecciona *Current & Voltage time (OCP)* para medir el potencial a circuito abierto durante 3300 [s] (figura 3.5) y el cual se considera estable si el potencial no muestra variaciones de  $\pm 5$  [mV]. Cabe señalar que para el recubrimiento acrílico base agua y el epóxico rico en zinc se observó que con menos tiempo alcanzaba para llegar a esta condición. Es más para el acrílico base agua se generaban inconvenientes, como una absorción de agua, por lo que el tiempo de estabilización usado fue de 1800[s].



**Figura 3.5 Lectura del potencial a circuito abierto para una de las muestras empleadas.**

Se continua con la programación de *AC Impedance (EIS)* para conocer la resistencia al paso de iones que supone cada uno de los recubrimientos y particularmente la película depositada en cada probeta de estudio. Se aplica un barrido de frecuencias que va de 0.1 a 10,000 [Hz] y con una amplitud de voltaje para los recubrimientos de acrílico base agua y epóxico rico en zinc de 20 [mV] (figura 3.6) y para el epóxico de alquitrán de hulla de 50 [mV]. En total en cada ensayo se toman 50 lecturas o 10 puntos por década.



**Figura 3.6 Programación de un ensayo de *EIS*, en estos equipos el barrido de frecuencias se inicia al revés de lo recomendado que es ir de la menor a la mayor para evitar perturbaciones.**

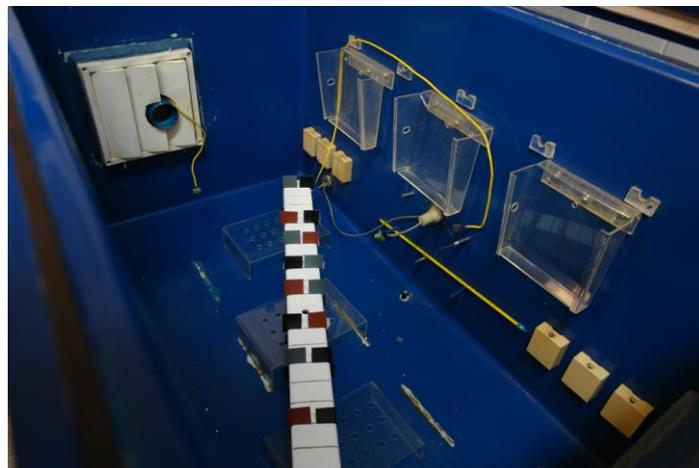
Si se tenían inconvenientes al obtener las lecturas, se procedía a repetir el ciclo comprendido por los ensayos anteriormente mencionados, en especial sucedió con más frecuencia con el epóxico de alquitrán de hulla.

### **3.4 CÁMARA DE PRUEBAS ACELERADAS DE CORROSIÓN (CAPACA).**

Es conveniente mencionar que el primer objetivo perseguido al introducir el uso de la cámara de pruebas aceleradas (CAPACA), era el de correlacionar en la medida de ser posible, los resultados obtenidos con anterioridad mediante la técnica *AC-DC-AC* [Gómez, 2008; López, 2010; Sánchez, 2010], que consiste, de manera resumida, en evaluar una pintura mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*) y enseguida aplicar un potencial directo, mediante el cual se realiza una polarización catódica, generando fenómenos que degradan al recubrimiento como son hidrólisis alcalina y de desprendimiento de H<sub>2</sub> y OH<sup>-</sup> y cuyos resultados también se presentan en

el siguiente capítulo de este trabajo. Además de existir el interés de aprovechar este sistema de pruebas como elemento complementario de evaluación de los recubrimientos orgánicos. La ventaja de éste radica en la posibilidad de reproducir condiciones controladas similares a las que se presentan por corrosión atmosférica en ambientes industrial y marino. En este tipo de ambientes deberán desempeñarse los recubrimientos hasta el final de su vida útil. Se pretende que al colocarse en la cámara se logren los mismos efectos que en el ambiente, evidentemente, a una mayor velocidad. Con esto se pretende provocar los fenómenos de respuesta y protección por parte de la película depositada; reproduciendo así, lo que se puede presentar en el lapso de años, en semanas.

De este modo se llevaron a cabo pruebas, en los que se colocaban las probetas de tal forma que mantengan una posición de  $30^\circ$  respecto de la horizontal un cierto número de ciclos, protegiendo de un posible daño la parte desnuda de la probeta (figura 3.7). Al ser la primera vez que se utiliza la cámara para evaluar este tipo de elementos, se siguió para programar cada ciclo la metodología usada para pruebas aceleradas de corrosión atmosférica en macro-componentes electrónicos [Cueva, 2004] y que se menciona a continuación. Es necesario mencionar que la forma de llevar a cabo los ensayos no es definitiva, siendo el método de prueba un punto de partida y el cual será modificado, de ser preciso, a partir de los resultados obtenidos.



**Figura 3.7 Colocación de las probetas dentro de la cámara de pruebas aceleradas de corrosión atmosférica (CAPACA).**

El procedimiento para llevar a cabo la prueba comenzaba, con la programación para que el humidificador, en el cual se empleó agua destilada, y que libera un rocío durante 10 segundos por ciclo. Con esto se logra elevar el interior de la cámara hasta una humedad relativa (80% HR aprox.) de trabajo para la simulación (tabla 3.2).

Un ciclo de trabajo, una vez contando con la humedad relativa necesaria, consiste en elevar la temperatura hasta un valor  $T_1 = 40^{\circ}\text{C}$ , este valor se mantiene constante durante un tiempo  $t = 3$  minutos y posteriormente se disminuirá la temperatura hasta  $T_2 = 5^{\circ}\text{C}$  de igual forma se mantendrá constante por el mismo periodo de tiempo  $t = 3$  minutos, con lo cual concluye el ciclo (tabla 3.2). Es de mencionarse que al mismo tiempo que se realiza lo anterior, por prueba se inyectan gases contaminantes, los cuales son el óxido nitroso, el cual se inyecta un flujo de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  durante 4 segundos alcanzando una concentración de 7 ppm, así como dióxido de azufre, el cual se encuentra dentro de la cámara con una concentración de 12 ppm. Esta concentración de gases está normada y es cien veces la máxima encontrada en un atmósfera industrial para garantizar un deterioro acelerado (figura 3.8).

**Tabla 3.2 Condiciones de exposición por ciclo de variables como la temperatura y humedad al interior de CAPACA [Cueva, 2004].**

| Variable                               | Estado  |  |
|--|---|--|
| Temperatura °C                         | Calentamiento<br>$T_1=40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ | Enfriamiento<br>$T_2= 5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ |
| Humedad relativa (%)                   | $30 \pm 1 \%$   | $80 \pm 1 \%$  |
| Tiempo para cada evento                | 50 %  | 50 %   |
| (Relativa al tiempo total de un ciclo) | 12 minutos  | 12 minutos   |

Se considera que el comportamiento ideal de las variables temperatura y humedad contra el tiempo dentro de la cámara es de tipo trapezoidal, con lo que cuando la temperatura llegue a su valor máximo, la humedad relativa estará en su mínimo y viceversa.



**Figura 3.8** Se indican las variables para la degradación de recubrimientos orgánicos dentro de la cámara de pruebas aceleradas de corrosión atmosférica (CAPACA).

Finalmente, debe mencionarse que las probetas que se introdujeron para llevarse a cabo pruebas, fueron expuestas a ensayos con una duración de 200, 400 y 500 ciclos, siendo evaluadas en cada intervalo mediante las técnicas electroquímicas mencionadas en el punto anterior. La razón del límite en el número de ciclos, es que según lo experimentado en otro tipo de cámaras, como niebla salina, y reportado por algunos autores [Deflorian, 2006], el detrimento más importante del grado de protección del recubrimiento se dio entre las 100 y 200 horas de prueba, rango de tiempo comprendido en el número de ciclos utilizado.

Con los dos ensayos arriba descritos es que se cuantifica la protección brindada por los recubrimientos, al emplear el potencióstato y se degrada mediante la cámara de pruebas aceleradas de atmósfera.

### **3.5 EVALUACIÓN COMPLEMENTARIA DE PROBETAS.**

#### ***Observación a Bajos Aumentos***

Terminada la exposición a los 200, 400 y 500 ciclos en la cámara de atmósfera de pruebas aceleradas (CAPACA), el objetivo perseguido con esto, era observar la manera en que se alteraba la morfología de la superficie del recubrimiento después de las solicitudes impuestas dentro de la cámara y encontrar mayor evidencia que auxiliara a explicar lo obtenido con los ensayos potencióstáticos.

Para hacer esto se empleo un microscopio óptico y para lo cual primero a simple vista se determinó si existían zonas con daño o defectos. De ser así, esta parte era la primera en visualizarse (todas la observaciones se hicieron con aumentos de entre 50 y 200x) y se verificaba qué características presentaba. En cualquier caso se examinó particularmente el área que se expuso para la evaluación mediante técnicas electroquímicas.

### ***Evaluación de la adherencia al sustrato***

Al ser la adherencia del recubrimiento uno de los factores que determinan su buen desempeño en campo, se decidió evaluar mediante el ensayo estandarizado ASTM D 3359, utilizando los dos métodos “a” y “b” a los que hace alusión la norma. Es conveniente mencionar que el método “a” considera para ensayar, espesores de película de pintura mayores a 125 [ $\mu\text{m}$ ], mientras que el método “b”, espesores por abajo de las 125 [ $\mu\text{m}$ ]. Se recurrió a ambos métodos, debido a que los espesores, para el caso de las probetas con recubrimiento base agua, fue en promedio de 43 [ $\mu\text{m}$ ]; mientras que para los epóxicos rico en zinc y de alquitrán de hulla se tuvieron promedios de 168 [ $\mu\text{m}$ ] y 263 [ $\mu\text{m}$ ] respectivamente.

Esta prueba es relativamente sencilla ya solo se necesita el auxilio de una cuchilla y una cinta adhesiva con 25 [mm] de ancho.

Cuando se utiliza el método “a”, después de elegir una zona limpia y libre de imperfecciones, se realizan dos cortes, con un movimiento constante, de aproximadamente 40 [mm] de largo. Estos deben intersectarse, formando un ángulo entre 30 y 45 grados y llegando a verse al final del corte hasta el sustrato; y de no alcanzarse se debe proceder a realizar otros dos cortes. Finalmente se debe depositar la cinta, de forma homogénea, en la intersección de los cortes y en dirección de la abertura entre cortes más pequeña; para posteriormente retirarla, habiendo transcurrido aproximadamente 2 minutos de haberse aplicado, de forma rápida y constante en un ángulo de 180 grados y se evalúa el nivel de adhesión de acuerdo a patrones establecidos por la norma.

En el método “b”, se realizan para muestras con un espesor hasta 50 [ $\mu\text{m}$ ], once cortes y si se encuentran espesores entre 50 y 125 [ $\mu\text{m}$ ] solo se deben de realizar seis cortes, considerando para ambos casos que estos deben llegar hasta el sustrato. Para el primer caso se debe mantener una

distancia entre cortes de 1 [mm]; mientras que si se encuentra un probeta dentro de los límites de la segunda disposición, los cortes necesitan una separación entre cada uno de estos de 2 [mm]. En las dos procedimientos la longitud de los cortes debe ser de 20 [mm], obteniendo como resultado una cuadrícula. Antes de que se fije la cinta adhesiva (para lo que se utilizaron trozos con una longitud de 75 [mm] aproximadamente), se limpia la zona de las incisiones, de los remanentes de los cortes con un cepillo de cerdas suaves para evitar interferencias de las partículas desprendidas. Una vez colocada la cinta de forma homogénea, se retiró rápidamente (sin tirar bruscamente) tratando de mantener un ángulo de 180 grados respecto de la probeta, es decir, se aplica una fuerza de corte al realizar el desprendimiento de la cinta adhesiva.

Posteriormente se inspeccionó, comparó y clasificó la cuadrícula obtenida al separar la cinta, de acuerdo a la escala (aparece ilustrada para el método “b”) establecida en la norma, siendo solamente un indicador de una adecuada adhesión al sustrato sin distinguir el nivel de ésta.

Para ésta, se empleó como elemento auxiliar papel milimétrico, el cual después de ser adherido a cada probeta, se utilizó como guía para generar los cortes necesarios y llegando hasta el sustrato en cada uno de estos (figura 3.9).



**Figura 3.9** Realización de los cortes –izquierda- y desprendimiento de la cinta adhesiva –derecha- ejecutados durante las pruebas de adherencia para los tres recubrimientos.

# *Capítulo 4.*

## *Análisis de Resultados*

### **4.1 INTRODUCCIÓN.**

En este capítulo se utilizarán, además de los resultados obtenidos mediante la degradación por cámara de atmósfera controlada y evaluación mediante espectroscopía de impedancia electroquímica para los diversos recubrimientos primarios, los conseguidos en trabajos previos mediante la técnica *AC-DC-AC* para las mismas pinturas [López, 2010]. Lo anterior es con la intención de correlacionar los resultados observados mediante dos distintos tipos de prueba, de no ser factible esto, evaluar si pueden ser complementarios o analizar, si fuera el caso, la razón de que sean totalmente discordantes.

También se expondrá lo observado mediante microscopía óptica y los resultados obtenidos mediante las pruebas de adherencia ambos siendo elementos auxiliares, que den indicios del inicio y estado final del recubrimiento de manera cualitativa, y por tanto en la formación de un juicio de mejor aproximación a la realidad del fenómeno.

### **4.2 ENSAYOS ACELERADOS AC-DC-AC.**

#### *Evaluación de las probetas ensayadas*

A continuación se mostrará un resumen de los parámetros bajo los que se llevaron a cabo estas pruebas para los distintos recubrimientos, pudiéndose resaltar que son básicamente de tipo electroquímico (tabla 4.1), así como gráficos que se pueden considerar como característicos y representativos del comportamiento presentado por cada recubrimiento (figuras 4.1 a 4.9).

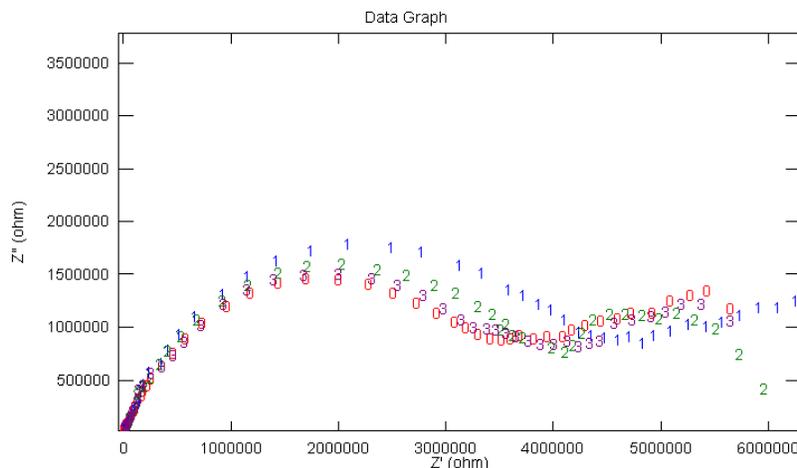
Es prudente mencionar que se utilizó un electrodo de referencia de Calomel saturado, uno auxiliar de grafito y un electrolito a base de agua destilada al 3.5% en peso de NaCl. Del mismo modo los tiempos de estabilización indicados para cada recubrimiento se establecieron considerando que el potencial a circuito abierto tenía una variación de 5 [mV] como máximo. El

potencial utilizado como potencial de polarización catódica se estableció por trabajos previos [Gómez, 2008] en -2200 [mV] y tienen como propósito producir fenómenos de hidrólisis alcalina y de desprendimiento de  $H_2$  y  $OH^-$ , ocasionando una disminución de la adherencia del recubrimiento al sustrato. Aunque el potencial directo máximo que comúnmente es aplicado en ensayos AC-DC-AC es de -2 [V] [Bethencourt, 2003], se optó por proponer la utilización de un valor ligeramente más alto (-2.2 [V]), con la intención de generar mayor daño. Al respecto algunos autores han llegado a utilizar, para recubrimientos más especializados, hasta potenciales de -4 [V] [Allahar, 2010].

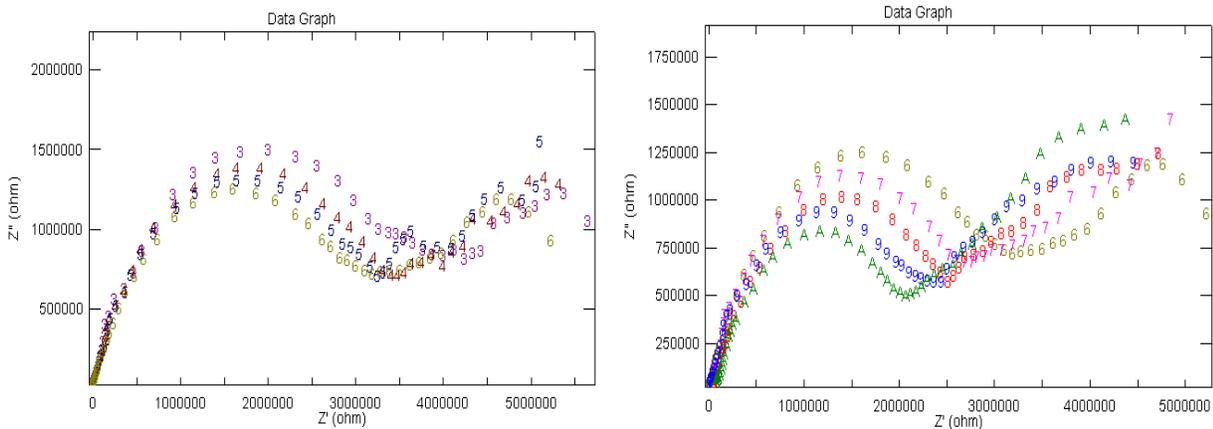
**Tabla 4.1 Parámetros de los ensayos AC-DC-AC realizados, estos parámetros se optimizaron según la respuesta generada por cada recubrimiento.**

| Parámetro                                      | Rango              |                      |                               |
|--|--------------------|----------------------|-------------------------------|
|  | Acrílico base agua | Epóxico rico en zinc | Epóxico de alquitrán de hulla |
| Número de ciclos AC-DC-AC                      | 12 a 15            | 12 a 15              | 12 a 15                       |
| Frecuencia del barrido EIS                     | 0.1 a 10000 [Hz]   | 0.1 a 10000 [Hz]     | 0.1 a 10000 [Hz]              |
| Amplitud de onda EIS                           | 20 [mV]            | 20 [mV]              | 50 [mV]                       |
| Lecturas por década                            | 10                 | 10                   | 10                            |
| Sobrepotencial de polarización catódica        | -2200 [mV]         | -2200 [mV]           | -2200 [mV]                    |
| Tiempo de estabilización del sistema por ciclo | 35 a 50 [min]      | 35 a 50 [min]        | 50 a 60 [min]                 |

**a) Acrílico base agua.**



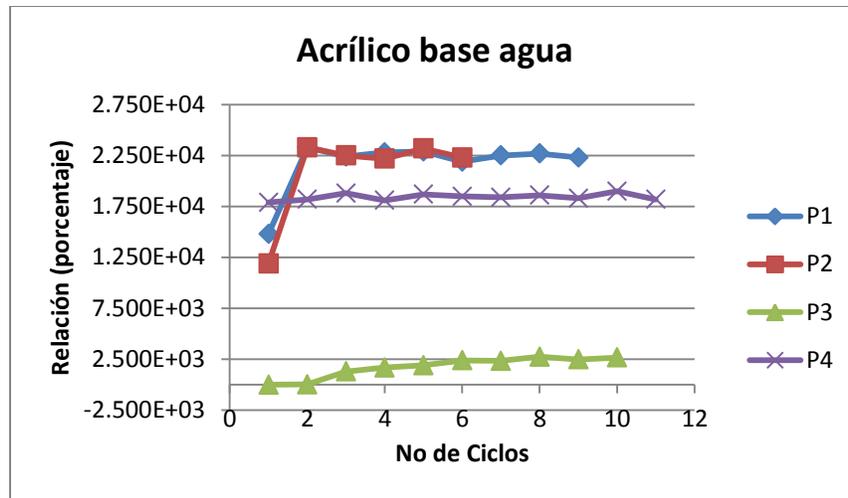
**Figura 4.1 Impedancia mostrada por el recubrimiento antes de someterse a degradación y durante los tres primeros ciclos del ensayo AC-DC-AC (cada número alude a un ciclo), desde el primer espectro se forma una pendiente warburg y en los últimos dos hay una tendencia a formar un segundo semicírculo [Ortiz, 2009].**



**Figura 4.2 Progresión del deterioro a lo largo de los ciclos que comprenden el ensayo en donde se nota la tendencia a formar pendientes warburg y segundos semicírculos [Ortiz, 2009].**

Donde se registra un valor inicial de la impedancia resistiva de 3,839,000 [ $\Omega$ ] y la cual al haber transcurrido el primer ciclo tiene un aumento a 4,704,000 [ $\Omega$ ], adicional a esto, se observa una pendiente warburg desde el inicio de la prueba en la figura 4.1 (gráfica marcada por ceros), indicio de que, muy probablemente, procesos difusivos hacia el electrolito por parte del recubrimiento o del sustrato, debido a la disminución en la capacitancia del sistema en los siguientes tres ciclos. Posteriormente se degrada constantemente, hasta que al final de la prueba (gráfica marcada con A) se obtiene un valor de 2,377,000 [ $\Omega$ ]. En este punto es conveniente mencionar que el espesor promedio de la película depositada fue de 58 [ $\mu\text{m}$ ].

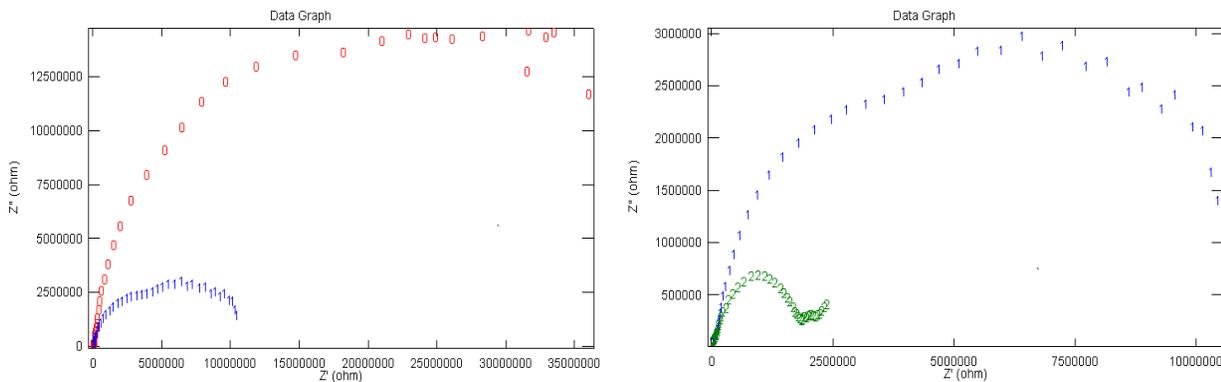
De forma paralela, se ha propuesto el establecer una comparación gráfica de la evolución de las probetas a lo largo de los ciclos a reserva de verificar si realmente auxilia al identificarse de manera simple y ágil algún patrón de comportamiento o en su defecto enmascara alguna característica muy particular por parte del recubrimiento. Considerando los valores registrados para todas las probetas y tomando como referencia la muestra que presentaban la menor impedancia inicial de todas, es que se realizó una comparación entre los datos recopilados durante los ensayos *AC-DC-AC* mediante evaluación electroquímica. Cabe destacar que solamente se agruparon resultados de probetas con un mismo recubrimiento depositado.



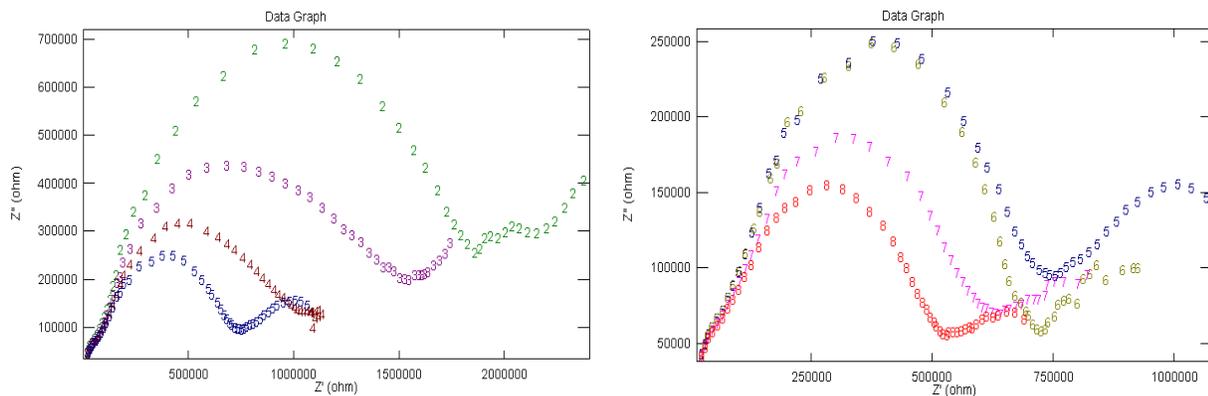
**Figura 4.3** Gráfica comparativa que muestra la evolución del deterioro a lo largo del ensayo AC-DC-AC, se observa una tendencia de aumento de la impedancia, en mayor o menor grado según la probeta [Ortiz, 2011].

Por lo que al implementarse los primeros ciclos del ensayo, puede identificarse un incremento en la impedancia, siendo bastante considerable para dos probetas, y posteriormente se marca el comportamiento con pequeños incrementos y decrementos de la impedancia resistiva del sistema.

**b) Epóxico rico en zinc.**

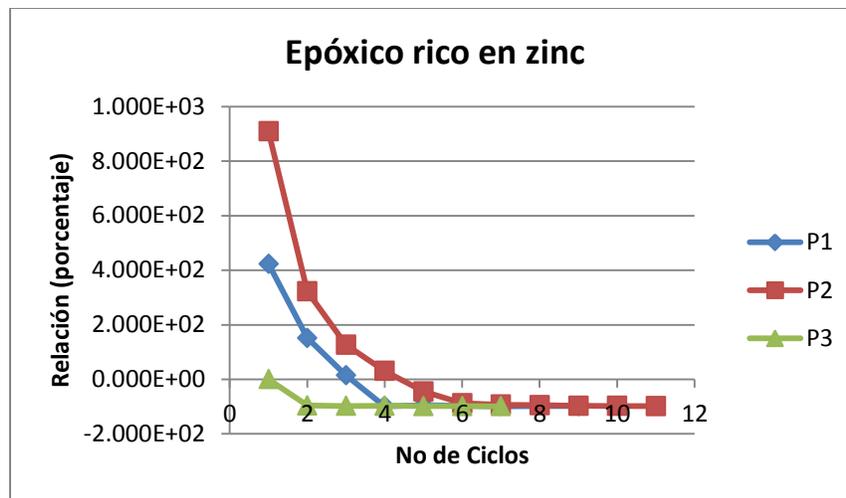


**Figura 4.4** Deterioro mostrado en los primeros dos ciclos que comprenden el ensayo en donde se nota una caída muy importante de la impedancia inicial y los subsiguientes ciclos [Ortiz, 2010].



**Figura 4.5 Evolución del deterioro en los ciclos complementarios del ensayo en donde se nota una tendencia a formar segundos semicírculos y en algunos casos inmediatamente la formación de pendientes que se acercan a 45° o Warburg [Ortiz, 2010].**

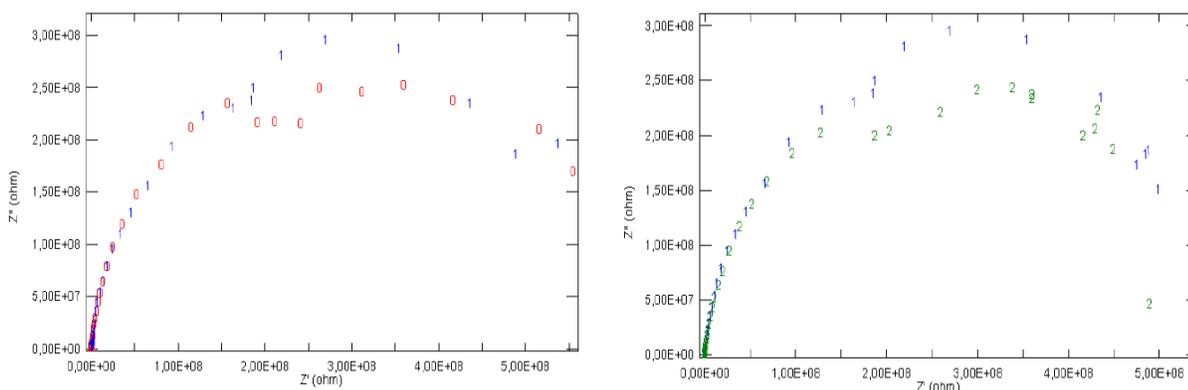
Por lo observado en los diagramas anteriores, se puede notar una rápida pérdida en la resistencia brindada por el recubrimiento (en los primeros 4 ciclos), mostrando durante estos procesos difusivos al interior del recubrimiento, como lo constatan la formación de pendientes warburg y por ende un detrimento de sus cualidades protectoras; contando con una impedancia resistiva inicial de 42.7 [MΩ], para el primer ciclo de 11.6 [MΩ] y al final de la prueba, gráfica marcada con 8, es de 518.5 [kΩ] (1.21% de la inicial). Las probetas utilizadas contaban con un espesor promedio de 130 [μm]. Considerando las demás probetas e intentando una comparativa entre ellas, tomando como referencia a la probeta número 3, todo de manera gráfica (figura 4.6). Además de una comparación, se pretende que se pueda apreciar el desempeño del recubrimiento a lo largo de la prueba.



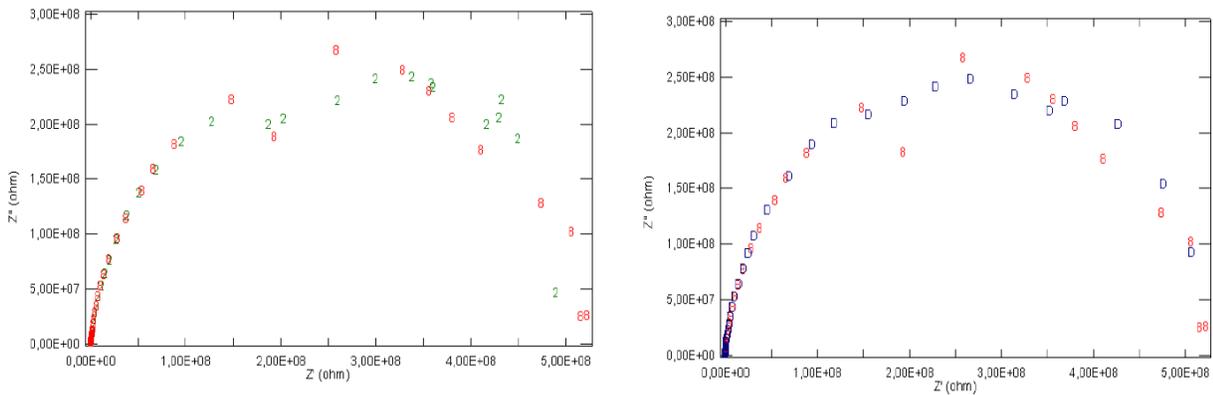
**Figura 4.6 Comparación del comportamiento registrado para tres diferentes probetas con epóxico rico en zinc, las cuales sufren una caída muy marcada en los primeros 3 ciclos de la prueba.**

De la gráfica anterior, es fácil notar un detrimento muy importante, tanto en magnitud como en la velocidad con la que decaen las condiciones de protección a la corrosión, de especial manera al transcurrir los primeros 3 ciclos. Después aparentan, desde la perspectiva de la gráfica, un comportamiento constante. Al finalizar se puede apreciar una diferencia en la protección muy marcada respecto de la mostrada al iniciar el ensayo.

**c) Epóxico de alquitrán de hulla.**

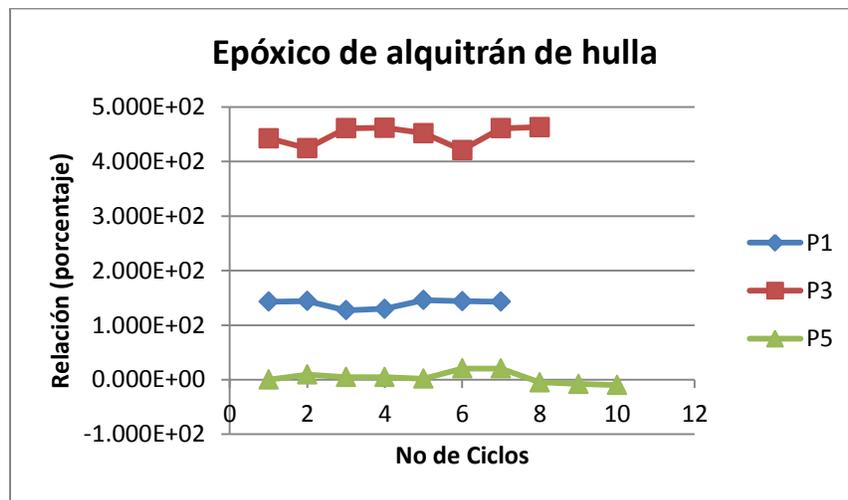


**Figura 4.7 Comportamiento del recubrimiento epóxico de alquitrán de hulla, se observa la nula degradación del recubrimiento respecto de la impedancia inicial [López, 2010].**



**Figura 4.8** Seguimiento de la impedancia mostrada a través de los ciclos que comprenden el ensayo (13 ciclos), donde se muestra la nula variación de la impedancia. Por esta razón se seleccionaron para graficarse solo algunos ciclos [López, 2010].

Para este caso en particular, la impedancia resistiva varía de un valor inicial de 574 [MΩ], siendo de hecho la magnitud máxima presentada por este parámetro y variando muy poco, siendo su límite inferior los 500 [MΩ], considerando que las probetas cuentan con un espesor promedio de 130 [μm]. Identificando la existencia de una tendencia en el comportamiento por parte de este recubrimiento, considerando las demás probetas ensayadas, así como la evolución de la respuesta del recubrimiento, como en los para las pinturas anteriores, se presenta el gráfico de la figura 4.9.



**Figura 4.9** Comparación del comportamiento registrado para tres diferentes probetas con epóxico de alquitrán de hulla, las cuales sufren muy pequeños incrementos y decrementos a lo largo del ensayo.

Al observar la gráfica comparativa, queda claro que el recubrimiento epóxico de alquitrán de hulla nunca sufre degradación de consideración por el efecto de someterlo a un ensayo del tipo *AC-DC-AC* ya que las variaciones tan ínfimas de la impedancia, hacen que se considere como constante a este parámetro.

### **4.3 ENSAYOS CON DEGRADACIÓN MEDIANTE CÁMARA ATMOSFÉRICA.**

#### *Evaluación de las probetas expuestas*

En este apartado, se mostrarán los espectros obtenidos mediante impedancia de espectroscopía electroquímica (*EIS*), en forma isométrica como lo establece la norma ASTM G3-89, así como los resultados de la aplicación de pruebas de adherencia, después de ser sometidas las probetas a las condiciones dentro de la cámara de pruebas aceleradas de corrosión atmosférica (*CAPACA*), durante las diferentes etapas, y su respectiva duración, que comprendieron esta prueba.

Los parámetros con los que se realizaron las evaluaciones mediante *EIS* se mantienen prácticamente sin cambio alguno (tabla 4.2), respecto de lo realizado con la técnica *AC-DC-AC*, usando como electrodo de referencia uno de Calomel saturado, uno auxiliar de grafito y un electrolito a base de agua destilada al 3.5% en peso de NaCl. Los tiempos de estabilización se establecieron considerando de nuevo que el potencial a circuito abierto tenía una variación de 5 [mV] como máximo y lo cual es factible todavía tomando en cuenta la impedancia presentada por los recubrimientos y el equipo utilizado (con barridos hasta de 10 [pA]) [ACM Instruments, 2013].

Es importante mencionar que tanto para el acrílico base agua como para el epóxico rico en zinc, los tiempos manejados para la estabilización del sistema fueron menores, a los que se habían manejado mediante la técnica *AC-DC-AC*, justamente por la experiencia adquirida durante estos ensayos, donde se observó que con un menor tiempo del impuesto se cumplía esto.

De la misma manera que en el apartado anterior, primero se presentarán gráficos característicos, obtenido para una de las probetas; específicamente, en el caso del recubrimiento acrílico base agua se utilizó la número diecinueve -P19-, la número cuarenta y tres -P43- para el epóxico rico en zinc y en el caso del epóxico de alquitrán de hulla se muestran los espectros de la probeta

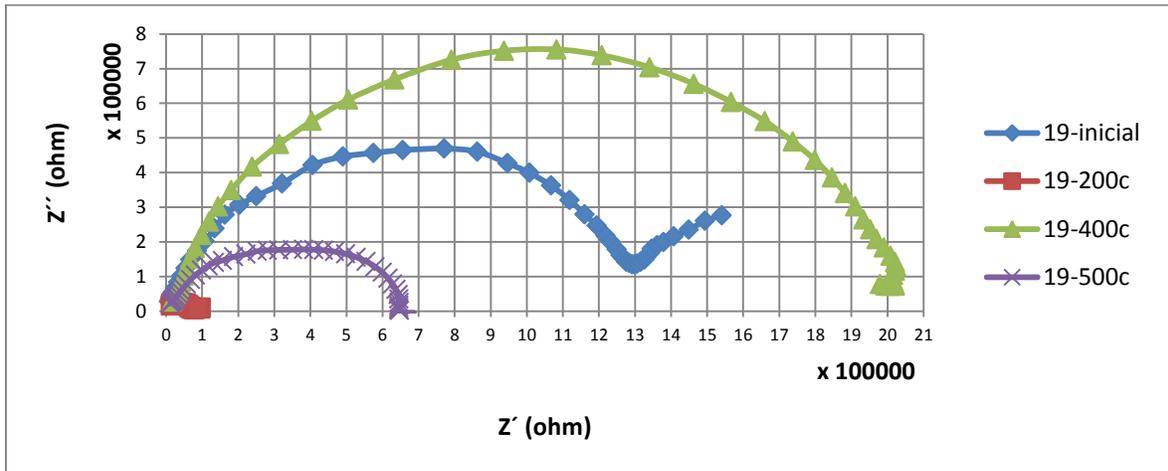
número tres -P3- (figuras 4.9, 4.10; 4.14 a 4.16 y 4.20 a 4.22). Por la diferencia en las magnitudes de impedancia mostrados, se ha decidido no utilizar el promedio de la impedancia mostrada para los ciclos evaluados, ya que esto derivaría en errores de la tendencia del comportamiento para cada recubrimiento.

Para auxiliarse en el análisis del comportamiento de cada recubrimiento, considerando las probetas restantes de las antes mencionadas y considerando los resultados obtenidos mediante la técnica *AC-DC-AC*, se propone el empleo de una gráfica comparativa, que toma como referencia la impedancia inicial más baja presentada por alguna de las probetas cubierta con cada pintura y verifica la proporción existente entre esta y sus demás pares (figura 4.12, 4.13, 4.18, 4.19, 4.24). A través de esta se pretende evaluar un patrón o comportamiento medio por parte de las pinturas. Igualmente se incluye una gráfica donde se muestra el desempeño de la capacitancia registrada, esto para dos probetas seleccionadas de cada recubrimiento (figuras 4.11, 4.17, 4.23).

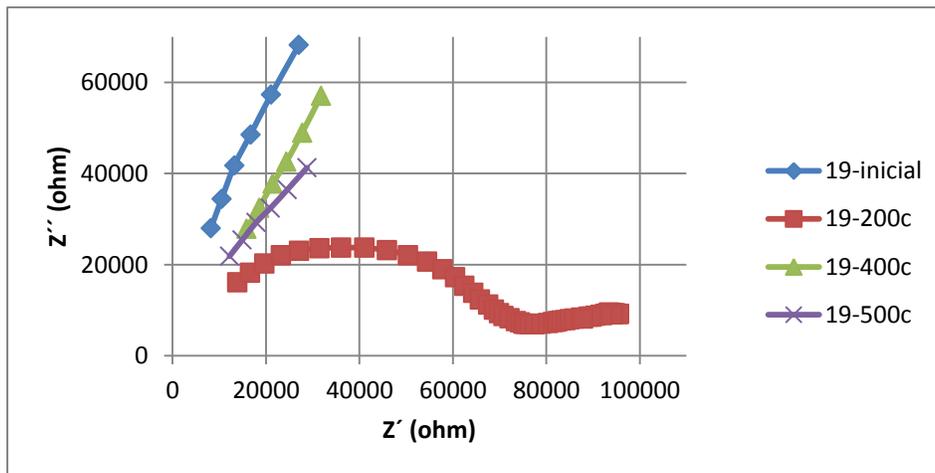
**Tabla 4.2 Parámetros de los ensayos *EIS* realizados, estos parámetros se optimizaron según la respuesta generada por cada recubrimiento.**

| Parámetro                                      | Rango              |                      |                               |
|--|--------------------|----------------------|-------------------------------|
|  | Acrílico base agua | Epóxico rico en zinc | Epóxico de alquitrán de hulla |
| Frecuencia del barrido <i>EIS</i>              | 0.1 a 10000 [Hz]   | 0.1 a 10000 [Hz]     | 0.1 a 10000 [Hz]              |
| Amplitud de onda <i>EIS</i>                    | 20 [mV]            | 20 [mV]              | 50 [mV]                       |
| Lecturas por década                            | 10                 | 10                   | 10                            |
| Tiempo de estabilización del sistema por ciclo | 15 a 30 [min]      | 15 a 30 [min]        | 50 a 60 [min]                 |

a) Acrílico base agua.



**Figura 4.9** Espectro de Nyquist obtenidos a lo largo de la exposición en la cámara atmosférica (probeta 19). Inicialmente (rombo) la impedancia resistiva es de 1.36 MΩ, además se observa una tendencia a generar un posible segundo semicírculo cuestión que no se puede concluir con total certeza.



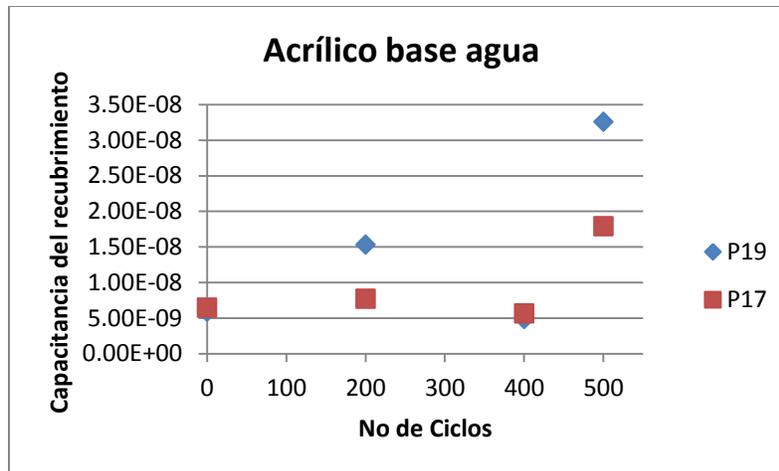
**Figura 4.10** Debido a la sensible diferencia de la magnitud de los resultados obtenidos a 200 ciclos respecto de los demás, se muestra una amplificación del diagrama generado con un valor de la impedancia resistiva de 77 kΩ y la tendencia a formar un segundo semicírculo. Esta diferencia queda clara cuando se registra, al completar 400 ciclos, un valor 2.07 MΩ y a los 500 ciclos 691 kΩ.

De los figuras 4.9 y 4.10 se observan algunas particularidades del recubrimiento en cuestión. Antes de llevar a efecto algún ciclo al interior de la cámara se observa una mayor capacidad de oposición al paso de cargas por parte del recubrimiento que al concluir los 200 ciclos de exposición, reflejado por la magnitud de impedancia resistiva de 1.36 MΩ y 77 kΩ

respectivamente lo que es un indicativo de una menor habilidad para evitar la penetración de agua a través de los defectos del recubrimiento. Otra característica visible en ambos casos es la tendencia aparente a formar una segunda semicircunferencia, lo que es señal de un posible daño del recubrimiento así como de fenómenos corrosivos en el sustrato.

A los 400 ciclos la condición de protección, considerando la impedancia de resistiva, aumenta de forma sustancial a  $2.07 \text{ M}\Omega$ , volviendo a disminuir a los 500 ciclos a  $691 \text{ k}\Omega$  y que es muestra de una mejora en la capacidad de barrera de la pintura. También es de destacarse que para ambos diagramas, a diferencia de lo registrado en la parte final de los espectros de Nyquist generados al inicio y a los 200 ciclos, no existe evidencia que indique alguna tendencia a formar un segundo semicírculo o algún otro elemento que pudiera indicar daño o algún otro tipo de comportamiento, como por ejemplo difusión, por parte del recubrimiento.

Considerando la evolución de la capacitancia a lo largo de los ciclos, y su correlación con la absorción de agua que presenta la pintura, se tiene que al llegar los 200 ciclos esta aumenta en comparación con la que se poseía en un inicio. A los 400 ciclos disminuye ésta y al finalizar la prueba, en los 500 ciclos, de nuevo vuelve a existir un incremento de la impedancia capacitiva. De hecho en particular para la probeta diecinueve -P19- se registra este incremento y decremento subsecuente mientras que para las demás probetas la capacitancia se mantiene de forma que podría considerarse constante y al llegar a los 500 ciclos se tiene un aumento súbito. En la figura 4.11 se ilustra lo anterior, considerando la probeta diecinueve -P19- y la diecisiete -P17-, ya que esta última ejemplifica de manera acertada lo que sucedió con las restantes.



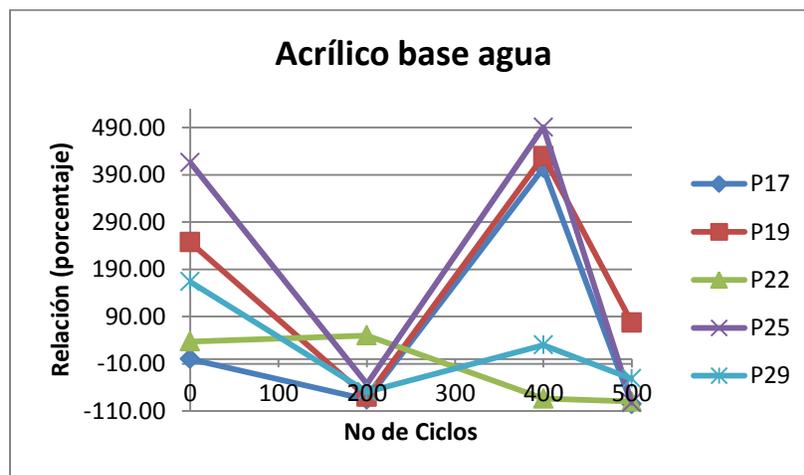
**Figura 4.11 Evolución de la impedancia capacitiva a lo largo de las etapas en que fue evaluada durante los 500 ciclos. Mientras que a los 200 ciclos se registra un incremento, este es de mayor magnitud para la probeta 19 que para la 17, considerando para esta última que hasta los 400 ciclos casi es constante. Al alcanzar los 500, para ambas, se tiene un aumento bastante importante.**

Lo anterior sugiere que el electrolito ha sido absorbido a través de los defectos que la película aplicada pudiera tener. Tomando en cuenta la limitada variación de esta propiedad hasta los 400 ciclos, en especial para la probeta diecisiete -P17-, podría ser un indicativo de que en algún momento estos poros o daños se tapan o saturan de algún modo. El importante incremento registrado a los 500 ciclos probablemente es una señal de que el elemento que hacía de tapón cede, el cual pudiera ser herrumbre que se desprendió, o simplemente se genera más espacio entre el recubrimiento y el sustrato dando lugar a más espacio que entre agua.

Para la elaboración de la gráfica comparativa (figura 4.12), de acuerdo a los resultados obtenidos del acrílico base agua presentados en la tabla 4.3, se seleccionó como referencia la impedancia inicial de la probeta diecisiete -P17- al presentar la menor magnitud.

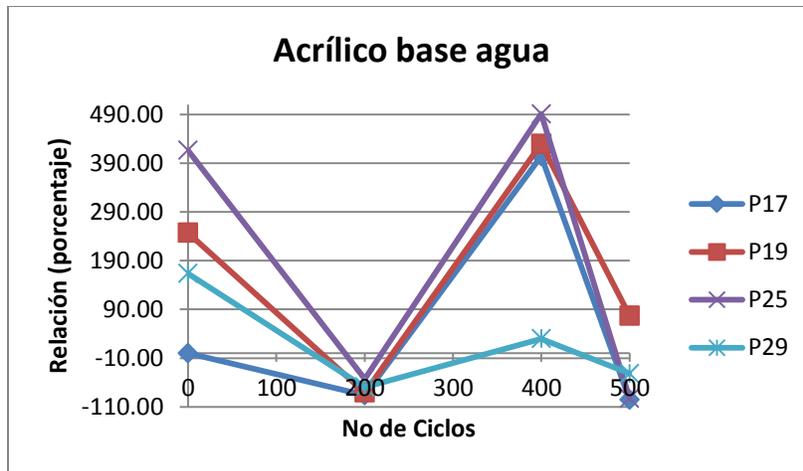
**Tabla 4.3 Magnitudes de la impedancia resistiva, para cada probeta, durante los ciclos de degradación mediante la cámara de atmósfera controlada.**

| No Probeta      | Espesor [ $\mu\text{m}$ ] | Espec. de Imp. Electroquímica (EIS) [Ohm] |            |            |            |
|-----------------|---------------------------|---|------------|------------|------------|
|                 | Promedio                  | Inicial                                   | 200 ciclos | 400 ciclos | 500 ciclos |
| 17              | 40 $\pm$ 2                | 3.912E+05                                 | 5.479E+04  | 1.972E+06  | 1.721E+04  |
| 19              | 43 $\pm$ 2                | 1.358E+06                                 | 7.675E+04  | 2.071E+06  | 6.910E+05  |
| 22              | 37                        | 5.359E+05                                 | 5.854E+05  | 6.247E+04  | 3.926E+04  |
| 25              | 46 $\pm$ 1                | 2.019E+06                                 | 1.856E+05  | 2.311E+06  | 2.804E+04  |
| 29              | 49 $\pm$ 2                | 1.031E+06                                 | 1.201E+05  | 5.075E+05  | 2.279E+05  |
| <b>Promedio</b> | 43 $\pm$ 5                | 1.067E+06                                 | 2.045E+05  | 1.385E+06  | 2.007E+05  |



**Figura 4.12 Gráfica comparativa que muestra la evolución del deterioro a lo largo de la exposición en la cámara de atmósfera controlada, se observa una tendencia de disminución y un posterior aumento, en mayor o menor grado según la probeta, de la impedancia resistiva.**

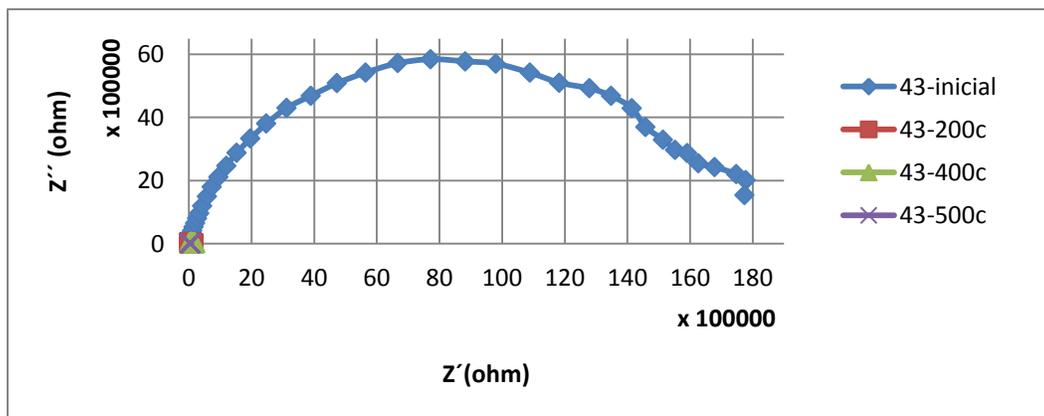
Del gráfico anterior, se puede identificar una tendencia por parte de cuatro de las cinco probetas, del comportamiento otorgado por este recubrimiento, donde la impedancia resistiva dentro de los primero 200 ciclos de exposición tiende a disminuir. Posteriormente se tiene un aumento, el cual alcanza una magnitud importante (con excepción de la probeta veintinueve -P29-); a partir de los 400 ciclos solo se presenta un decremento por parte de la impedancia resistiva hasta el final del ensayo. De todas las probetas, la única que no describe un comportamiento como el antes mencionado es la veintidós -P22-, la cual describe un comportamiento particular en el que después de un crecimiento menor, se exhibe una continua disminución de las propiedades de protección. Debido a esto, se decidió eliminar la gráfica obtenida para esta probeta y por consiguiente, para posteriores análisis se utilizaran los datos registrados en la figura 4.13.



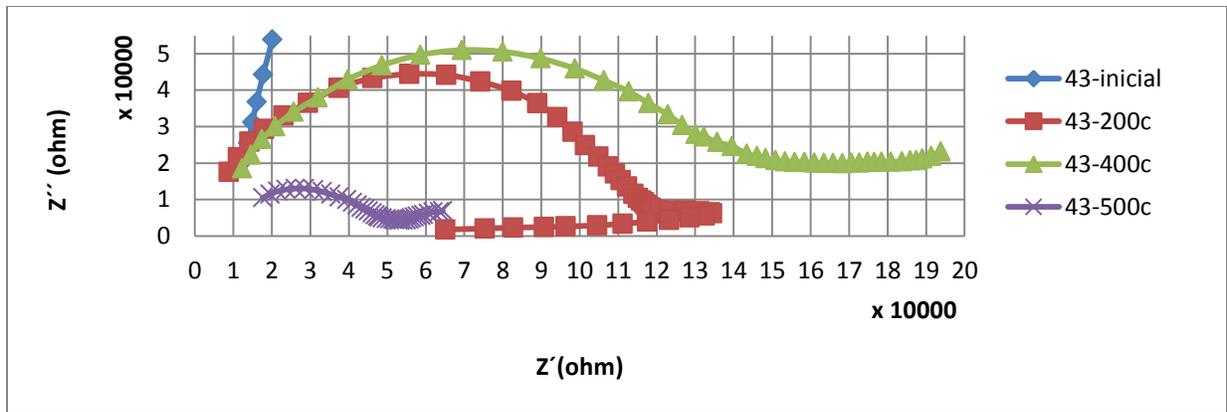
**Figura 4.13** Tendencia característica que describe el comportamiento del recubrimiento de acrílico base agua frente a la exposición dentro de la cámara de atmósfera.

Por lo que la gráfica comparativa sugiere como comportamiento general del recubrimiento, la tendencia a sufrir una disminución de la parte resistiva de la impedancia dentro de los primeros 200 ciclos, para posteriormente tener un incremento en los siguientes 200 ciclos y de nuevo empezar a decaer de forma continua hasta el final del ensayo.

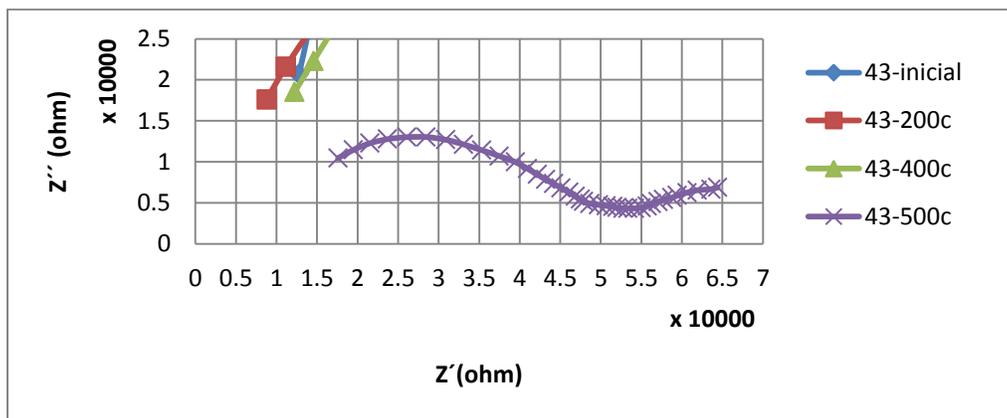
**b) Epóxico rico en zinc.**



**Figura 4.14** Espectros obtenidos para la probeta 43 recubierta con el epóxico rico en zinc. Queda en evidencia la sustancial diferencia entre la impedancia resistiva antes de generar un ataque en él (17.76 MΩ) y al transcurrir la prueba.



**Figura 4.15** Se muestra una ampliación de la respuesta brindada por este recubrimiento al completarse la prueba. A los 200 ciclos la parte resistiva de la impedancia registra un valor de 119.4 k $\Omega$ , mientras que a los 400 ciclos es de 145.5 k $\Omega$ .

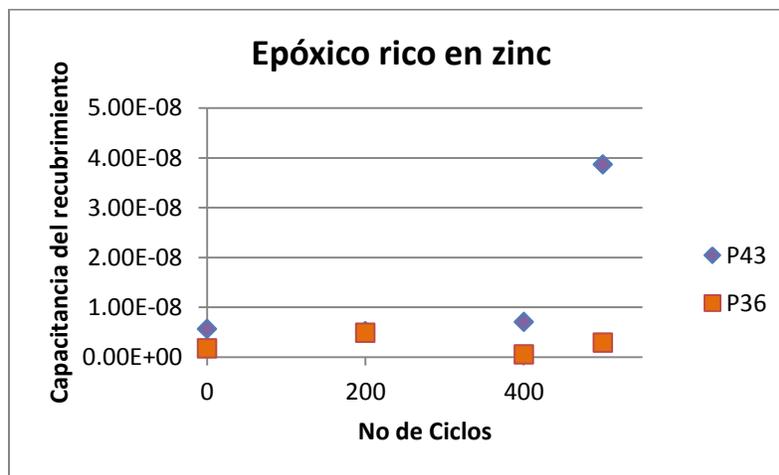


**Figura 4.16** Realizando un acercamiento al diagrama de Nyquist obtenido a los 500 ciclos se puede evidenciar su tendencia a formar un segundo semicírculo. También debe mencionarse que el valor registrado para la impedancia resistiva fue de 46.71 k $\Omega$ .

De los espectros anteriores (figuras 4.14, 4.15 y 4.16) se hacen visibles algunos detalles del recubrimiento epóxico en cuestión. Sin haberse efectuado degradación alguna mediante la cámara y considerando la magnitud de la impedancia resistiva que registra (17.76 M $\Omega$ ), cabría esperar un recubrimiento con una capacidad de protección ante la corrosión muy buena, en especial considerando una función de barrera, añadiéndose además un efecto de galvanizado en frío por parte del zinc. En cuanto empieza la degradación por efecto de la cámara, el decremento de la impedancia resistiva es bastante marcado, llegando a valores de 119.4 k $\Omega$ , 145.5 k $\Omega$  y 46.71 k $\Omega$  a los 200, 400 y 500 ciclos de exposición respectivamente. Por tanto es de esperarse una menor capacidad de protección así como un probable aumento de daño o porosidad por parte de la película depositada. Para estos tres últimos espectros en la parte final se visualizan elementos

extra; en el caso de los generados a 200 y 400 ciclos un elemento de fase constante (constante de tiempo), sin que se comprenda físicamente que las genera. A los 500 ciclos se presenta una tendencia aparente a formar una segunda semicircunferencia, señal de un posible daño del recubrimiento así como de fenómenos corrosivos en el sustrato.

Considerando la evolución de la capacitancia a lo largo de los ciclos, y su correlación con la absorción de agua que presenta este epóxico con zinc, se tiene que al llegar los 200 ciclos esta tiene un decremento ínfimo en comparación con la que se poseía en un inicio. Al llegar a los 400 ciclos presenta una variación a la alza; llegando a registrar un aumento significativo, en comparación con los valores anteriores, a los 500 ciclos. Algunas otras probetas muestran un comportamiento que dista solamente en la magnitud obtenida para el último punto de evaluación y denotando un comportamiento cercano a considerarse constante, tal como se muestra en la figura 4.17 para la probeta treinta y seis -P36-.



**Figura 4.17 Comportamiento mostrado por la parte capacitiva de la impedancia a lo largo de la prueba. Este se mantiene aproximadamente constante para la probeta 36 mientras que para la 43 existe un crecimiento importante a los 500 ciclos.**

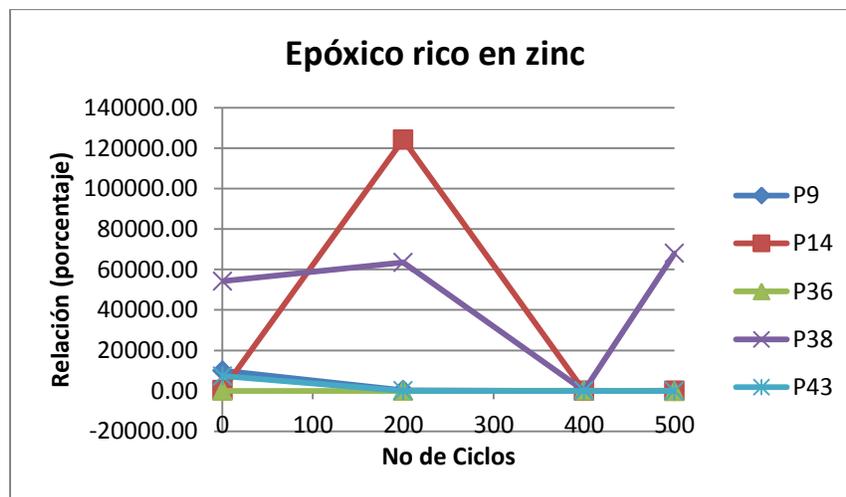
Lo anterior sugiere que la absorción del electrolito ha saturado el sistema, ya que la impedancia capacitiva tiene unas variaciones muy pequeñas. Lo anterior sucede para todos los puntos de adquiridos para la probeta treinta y seis -P36-. Sin embargo para la probeta cuarenta y tres -P43-, en el último punto de adquisición de datos muestra un aumento que contrasta con lo que se había registrado durante toda la prueba para ambas probetas. Este aumento puede estar relacionado con el daño al recubrimiento sugerido por el espectro de Nyquist de la figura 4.16 y la posible

corrosión en el sustrato al que apunta el segundo semicírculo, ya que de seguro se generó un mayor espacio para que se depositara agua entre el sustrato y la película del epóxico.

Para construir la gráfica comparativa de la figura 4.18 fueron considerados los datos obtenidos de impedancia resistiva para las restantes muestras (tabla 4.4), tomando como referencia al menor valor inicial y que correspondió a probeta treinta y seis -P36-.

**Tabla 4.4 Impedancia resistiva de las probetas recubiertas con el epóxico rico en zinc, durante los ciclos de degradación mediante la cámara de atmósfera controlada.**

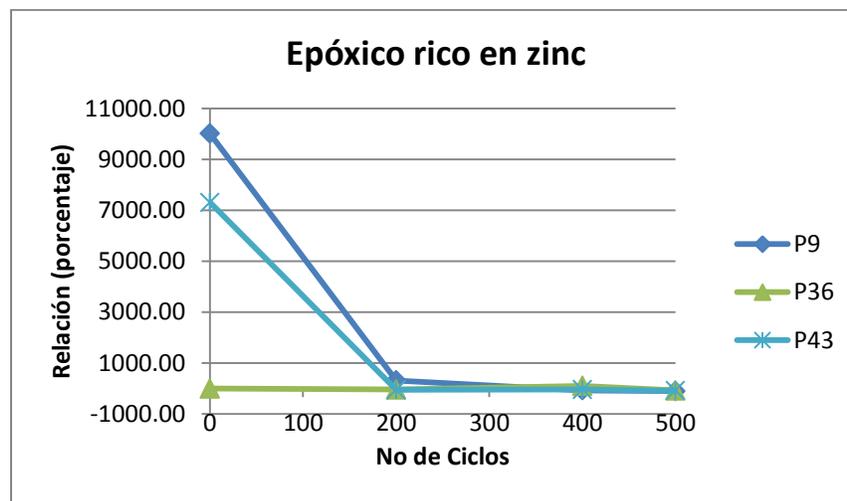
| No Probeta      | Espesor [ $\mu\text{m}$ ] | Espec. de Imp. Electroquímica (EIS) [Ohm] |            |            |            |
|-----------------|---------------------------|---|------------|------------|------------|
|                 | Promedio                  | Inicial                                   | 200 ciclos | 400 ciclos | 500 ciclos |
| 9               | 182 $\pm$ 4               | 2.423E+07                                 | 9.983E+05  | 7.021E+04  | 4.302E+03  |
| 14              | 150 $\pm$ 1               | 8.669E+05                                 | 2.978E+08  | -          | 3.543E+05  |
| 36              | 207 $\pm$ 1               | 2.396E+05                                 | 1.480E+05  | 4.896E+05  | 5.793E+04  |
| 38              | 156 $\pm$ 3               | 1.301E+08                                 | 1.524E+08  | 4.837E+05  | 1.630E+08  |
| 43              | 149 $\pm$ 2               | 1.776E+07                                 | 1.194E+05  | 1.455E+05  | 4.671E+04  |
| <b>Promedio</b> | 169 $\pm$ 25              | 3.464E+07                                 | 9.029E+07  | 2.973E+05  | 3.269E+07  |



**Figura 4.18 Comparación del comportamiento registrado, durante la exposición al interior de CAPACA para el epóxico rico en zinc.**

De la figura 4.18, se distinguen tres comportamientos mostrados. Primero se tiene uno identificado, para la probeta catorce -P14-, donde existe un aumento bastante importante dentro de los primeros 200 ciclos, continuando con una disminución igualmente marcada durante los siguientes 200 ciclos y finalizando la prueba con un pequeño aumento hasta el final de la prueba.

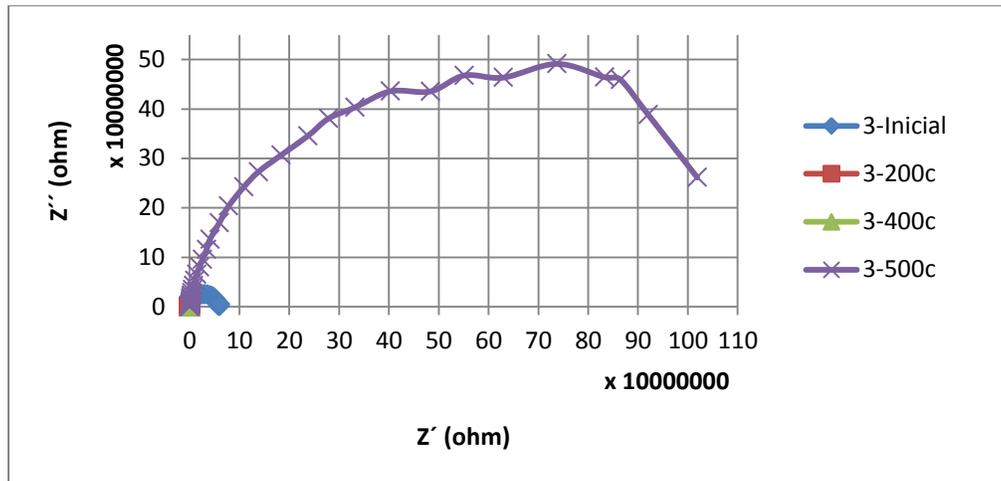
Otro de los comportamientos es el expuesto por la probeta treinta y ocho -P38-, donde después de un aumento moderado, dentro de los primeros 200 ciclos, viene un decremento hasta el final del experimento. Finalmente, una tendencia presentada por una mayor cantidad de muestras y de la cual se podría considerar un patrón y el cual se caracteriza por un decremento continuo de la impedancia, seguido por un pequeño aumento al alcanzar los 400 ciclos y una posterior disminución hasta los 500 ciclos. Por lo cual, en coherencia a lo realizado para el recubrimiento de acrílico base agua, se utilizaran para describir una tendencia en el comportamiento de esta pintura lo obtenido para estas tres últimas probetas (figura 4.19).



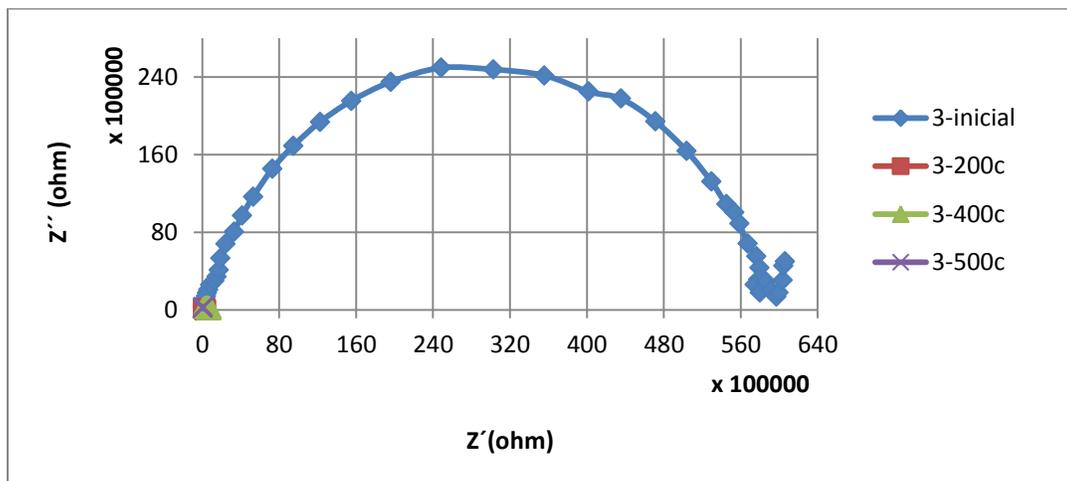
**Figura 4.19** Tendencia del comportamiento el epóxico rico en zinc bajo las solicitaciones impuestas a lo largo de los ciclos dentro de la cámara de atmósfera controlada.

Del cual se puede observar como generalidad de la protección brindada una disminución de esta, ya sea en mayor o menor medida como se puede observar para la probeta treinta y seis -P36-, en los primeros 200 ciclos de degradación dentro de la cámara de atmósfera. Al cumplirse los 400 ciclos, se detecta un mínimo incremento para finalizar el ensayo con una reducción, igualmente pequeña, de sus propiedades protectoras.

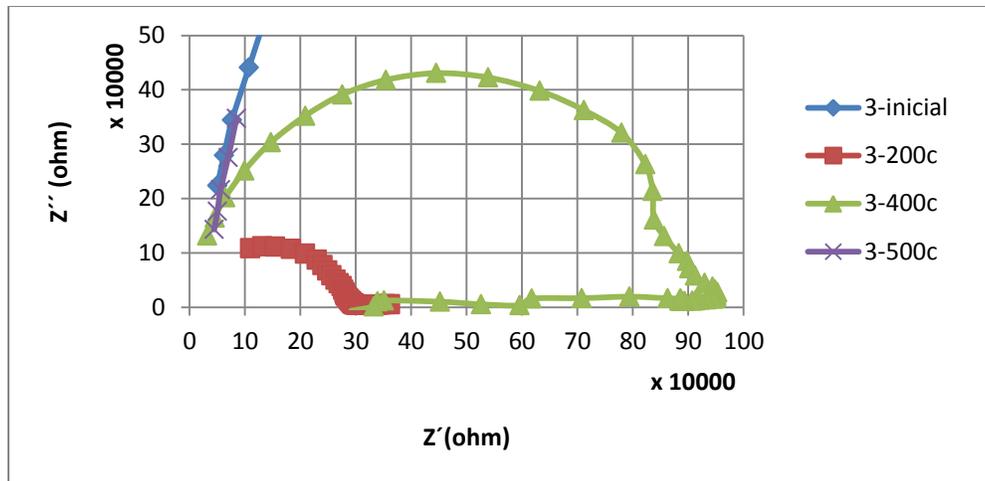
c) Epóxico de alquitrán de hulla.



**Figura 4.20** Diagramas de Nyquist obtenidos al evaluar la probeta 3 de este epóxico de alquitrán de hulla. Particularmente el espectro mayormente visible es el obtenido a los 500 ciclos y de una magnitud de la impedancia resistiva de 1.15 GΩ. De hecho apenas se observa lo obtenido al inicio del ensayo.



**Figura 4.21** Realizando una ampliación sobre los espectros apenas visibles de la figura anterior se tiene que la impedancia resistiva al inicio respecto de la obtenida a los 200 y 400 ciclos de prueba, y apenas detectables como un punto, es mayor (58.93 MΩ).

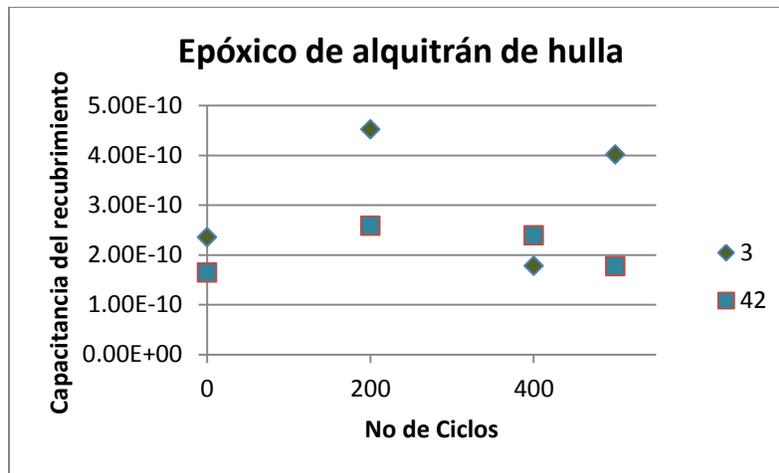


**Figura 4.22** Finalmente observando el par de diagramas restantes generados a los 200 y 400 ciclos, se puede notar que la menor magnitud se reporta a los 200 ciclos (295.4 kΩ) mientras que a los 400 ciclos se registra un valor de 926.2 kΩ. En la parte final de ambos espectros se pueden notar más puntos que tendrían que modelarse considerando un elemento constante de fase (ctte. de tiempo).

De los espectros presentados en las figuras 4.20, 4.21 y 4.22 se pueden comentar algunos aspectos de la película de epóxico de alquitrán de hulla depositada. La mayor capacidad de oposición al paso de cargas por parte del recubrimiento se presenta, de manera curiosa, al final de la prueba siendo esta de 1.15 GΩ. De hecho entre la que se manifiesta en un inicio (58.93 MΩ) y la subsecuente a 200 ciclos se encuentra con una disminución bastante importante alcanzando un valor para la impedancia resistiva en este punto de 295.4 kΩ. En seguida esta empieza a aumentar, alcanzado a los 400 ciclos una magnitud de 926.2 kΩ y siguiendo en orden ascendente a los 500 ciclos que fueron mencionados previamente. Por lo aparentemente, lo que en un principio pareciera va a convertirse en una menor habilidad para evitar la penetración de agua a través de los defectos del recubrimiento, acaba siendo todo lo contrario ya que hacia el final de la prueba aumenta a valores por arriba del estado inicial del recubrimiento. Un elemento que en los casos de las pinturas anteriores en algún momento llegaba a presentarse, aunque fuera solamente en alguno de los espectros generados, era la tendencia a formar algún otro semicírculo y que en el caso de este epóxico en ningún momento llega a generarse, por lo cual no se puede hablar de daño en el recubrimiento o posible corrosión del sustrato. De forma similar nunca llega a formarse una pendiente warburg que indique difusión a través del recubrimiento. Lo que sí puede destacarse es que a los 100, 200 y 400 ciclos, especialmente para los últimos dos, se visualizan

elementos extra y que deben ser modelados mediante un elemento de fase constante (constante de tiempo), sin embargo no se comprende físicamente que es lo que genera estas.

Tomando en consideración la evolución de la capacitancia a lo largo de los ciclos, y desde luego el grado de absorción de agua por parte de la pintura que esta indica, se tiene que al llegar los 200 ciclos esta aumenta un poco respecto de la que poseía en un inicio. A los 400 ciclos disminuye y a los 500 ciclos nuevamente aumenta, sin embargo de nueva cuenta estos decrementos e incrementos son mínimos. Con las demás probetas lo anteriormente descrito solamente se reafirma, llegando a considerarse como si se mantuviera constante esta propiedad, tal como se ejemplifica en la figura 4.23 a la cual se añade lo obtenido para la probeta cuarenta y dos -P42-.



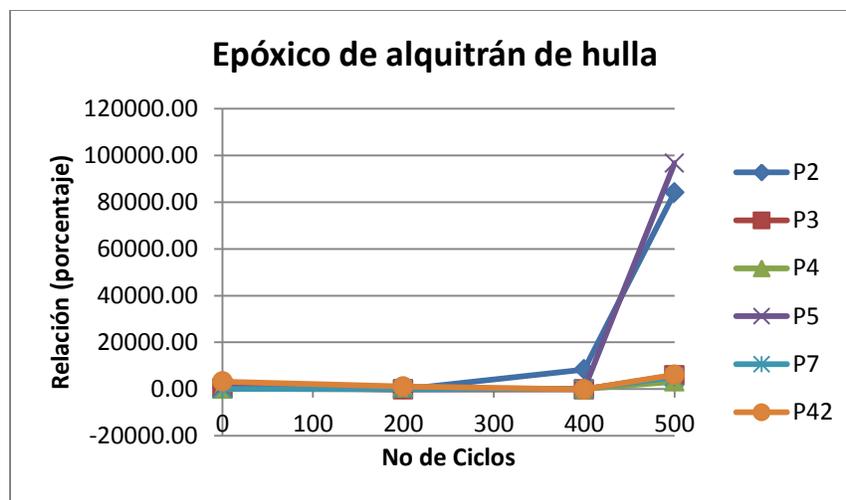
**Figura 4.23 Evolución de la impedancia capacitiva para el epóxico de alquitrán de hulla a lo largo de los 500 ciclos de los que consta la prueba. Se puede observar que los cambios que sufre son mínimos y siempre se mantienen dentro de los mismos ordenes de magnitud.**

Lo anterior sugiere que aunque si hay absorción de agua por parte del recubrimiento, esta satura el sistema y prácticamente no cambia por efecto del daño al interior de la cámara atmosférica, debido a las pequeñas variaciones de la impedancia capacitiva del sistema. Lo anterior también sugiere que nunca se genera un mayor espacio entre la película y el sustrato.

Al igual que para los recubrimientos anteriores, se generará una gráfica comparativa (figura 4.24) fueron considerados los datos obtenidos de la impedancia resistiva de las restantes muestras (tabla 4.5). En este caso se seleccionó como referencia a la probeta siete -P7- ya que posee el menor valor inicial.

**Tabla 4.5 Resultados obtenidos para el recubrimiento epóxico de alquitrán de hulla, donde se muestran los resultados de las pruebas de EIS y el espesor de cada probeta.**

| No Probeta      | Esesor [ $\mu\text{m}$ ] | Espec. de Imp. Electroquímica (EIS) [Ohm] |            |            |            |
|-----------------|--------------------------|---|------------|------------|------------|
|                 | Promedio                 | Inicial                                   | 200 ciclos | 400 ciclos | 500 ciclos |
| 2               | 211 $\pm$ 1              | 1.281E+08                                 | 7.533E+05  | 1.626E+09  | 1.608E+10  |
| 3               | 264 $\pm$ 2              | 5.893E+07                                 | 2.954E+05  | 9.262E+05  | 1.146E+09  |
| 4               | 284 $\pm$ 3              | 3.957E+07                                 | 1.448E+08  | -          | 6.269E+08  |
| 5               | 256 $\pm$ 2              | 1.481E+08                                 | 1.536E+07  | -          | 1.847E+10  |
| 7               | 294 $\pm$ 2              | 1.908E+07                                 | 1.695E+07  | -          | 9.785E+08  |
| 42              | 211 $\pm$ 1              | 6.283E+08                                 | 2.355E+08  | 1.286E+06  | 1.190E+09  |
| <b>Promedio</b> | 253 $\pm$ 35             | 1.703E+08                                 | 6.894E+07  | 5.427E+08  | 6.415E+09  |



**Figura 4.24 Comportamiento registrado para las diferentes probetas con película a base del epóxico de alquitrán de hulla, durante los 500 ciclos al interior de CAPACA.**

De la gráfica anterior (figura 4.24), se percibe lo que al parecer es un comportamiento general de todas las probetas evaluadas. Se tiene que dentro de los primeros 400 ciclos dentro de la cámara de atmósfera controlada la pintura sufre una disminución, constante pero a la vez bastante pequeña, de sus propiedades protectoras. A partir de este momento y hasta el final del ensayo tiene un crecimiento, donde difiere para cada probeta en magnitud, ya que mientras que para las probetas tres -P3-, cuatro -P4-, siete -P7- y cuarenta y dos -P42- este es en promedio sensiblemente alto (alrededor del 5000%), respecto del menor valor inicial de impedancia registrado, para las probetas dos -P2- y cinco -P5- este es bastante superior, llegando en el caso de la probeta dos a una diferencia del 84,176%. Debido a esta tendencia mostrada, es que se ha

decidido no descartar ninguna de los resultados obtenidos y considerar las seis probetas estudiadas (figura 4.24).

Por lo que la gráfica parece indicar que el aparente comportamiento del epóxico de alquitrán de hulla como una pequeña pérdida de la capacidad del recubrimiento durante los 400 ciclos iniciales y un incremento considerable de esta al finalizar el ensayo.

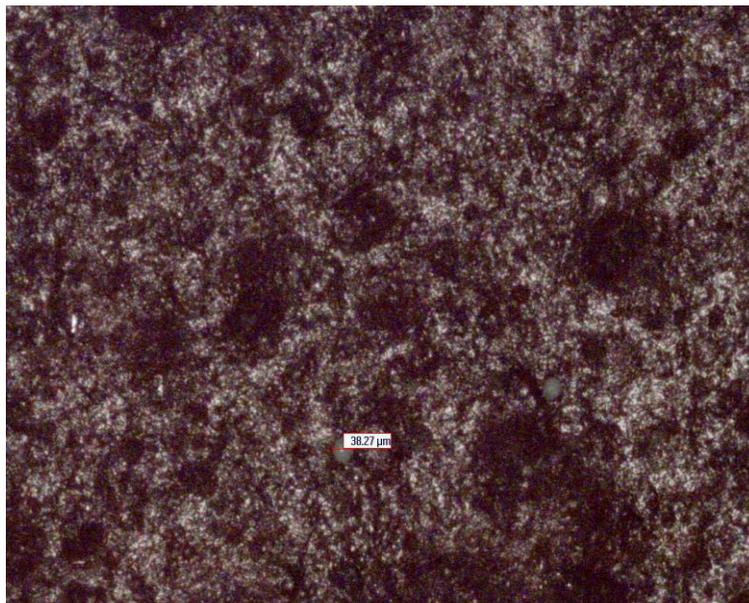
#### **4.4 EVALUACIÓN COMPLEMENTARIA DE PROBETAS.**

##### ***Observación a bajos aumentos de las probetas expuestas en CAPACA***

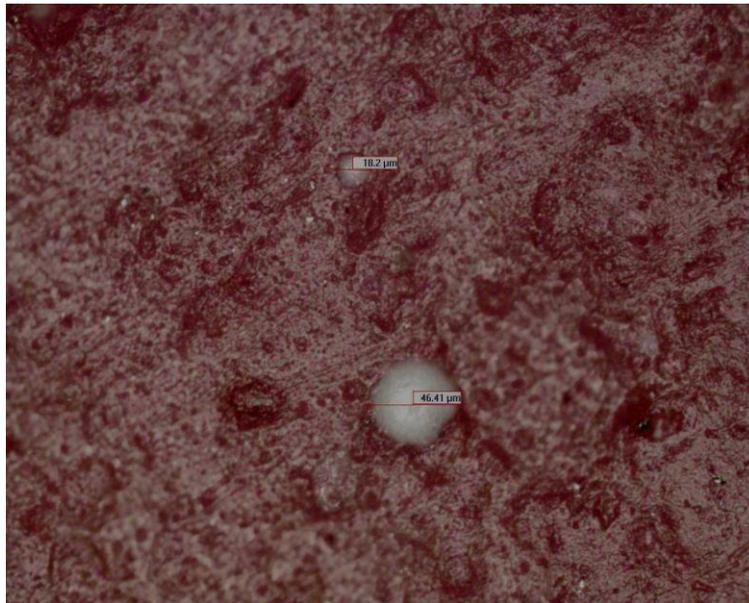
Para complementar la información recabada mediante los ensayos de impedancia electroquímica (*EIS*), se presentan imágenes donde se pretende observar la evolución de la morfología superficial de las muestras antes de ser introducidas a la cámara de atmósfera controlada así como al completarse los 200, 400 y 500 ciclos respectivamente, mediante el uso de microscopía óptica.

##### **a) Acrílico base agua.**

##### **a.1) Al inicio.**

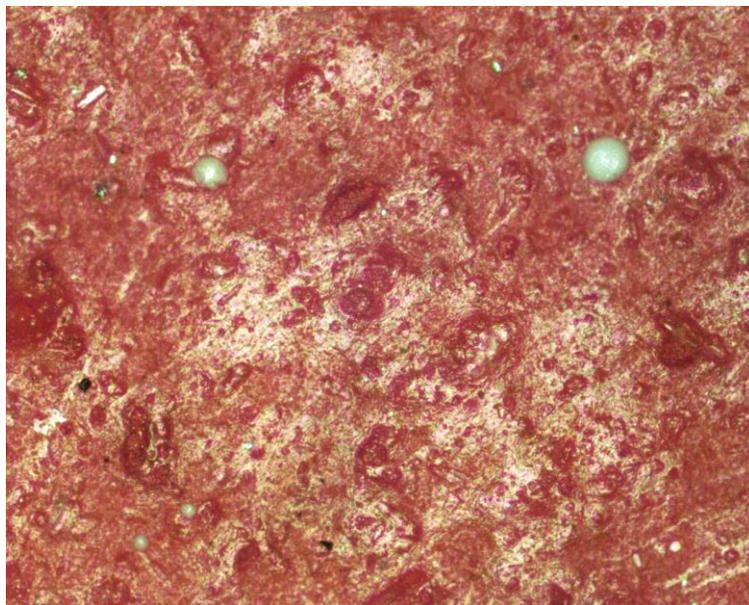


**Figura 4.25 Imagen tomada con un aumento de 50x. Para esta probeta, la cual únicamente fue sometida a un ensayo de *EIS* se le percibe un pequeño depósito de sal con un tamaño aproximado de 38 µm (probeta 18).**

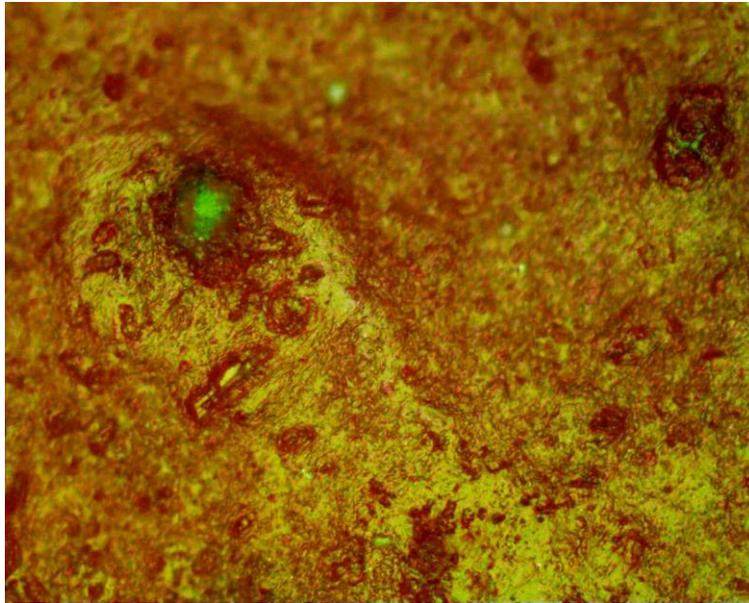


**Figura 4.26** Superficie de la misma probeta que la figura anterior solo que vista a 200x, en ésta se notan las irregularidades características de esta pintura, así como depósitos de sal a mayor detalle y de los cuales anclaron un número considerable.

**a.2) A los 200 ciclos.**

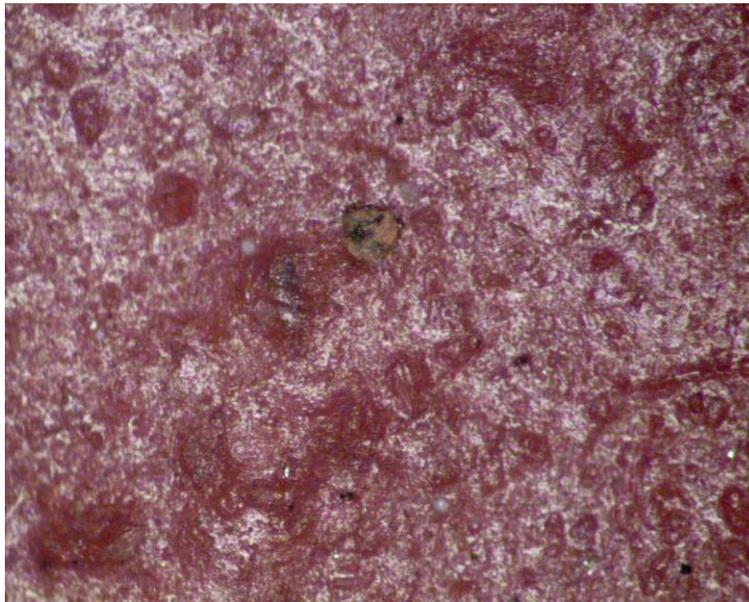


**Figura 4.27** Morfología de la pintura a los 200 ciclos dentro de CAPACA. Se observa una superficie con depósitos de sal, algunos relieves con forma de ampollamientos y en algunas zonas de la parte inferior izquierda, algunos con diferente tonalidad que presumiblemente es herrumbre del sustrato. Esta fue adquirida a 100x (probeta 17).

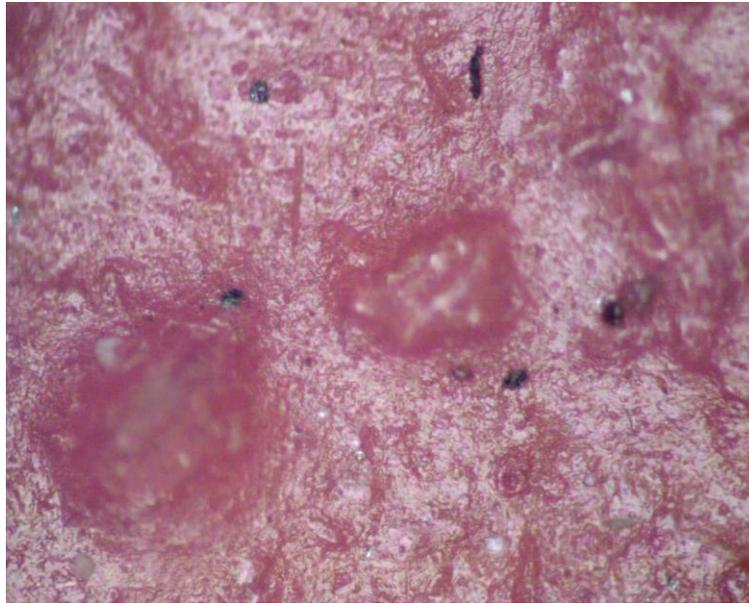


**Figura 4.28** Para el mismo número de ciclos de la prueba, ahora para la probeta 25, se tiene un mayor detalle sobre uno de los ampollamientos (200x). Se identifica en la punta de éste un depósito de sal.

a.3) A los 400 ciclos.

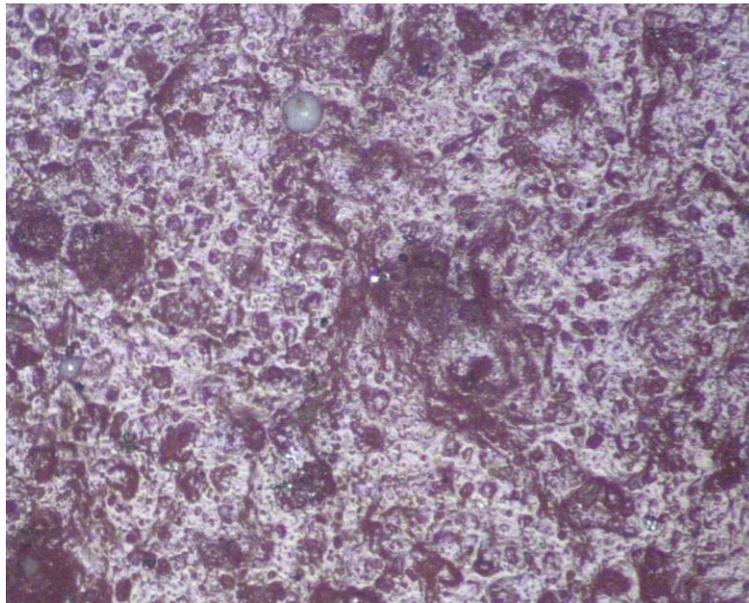


**Figura 4.29** Estado en el que se encuentra el recubrimiento a los 400 ciclos de prueba. Además de encontrarse algunos ampollamientos y depósitos de sal, se tiene la presencia de óxidos (centro) y picaduras (abajo); todo esto a un aumento de 100x (probeta 22).



**Figura 4.30** Mayor detalle (200x), de otra de las zonas de esta probeta 22. Se vuelven a notar ampollamientos de mayor o menor tamaño así como la presencia de picaduras.

**a.4) A los 500 ciclos.**



**Figura 4.31** Evolución del estado en que se encuentra la superficie al transcurrir 500 ciclos del ensayo, donde se encuentran cada vez más ampollamientos. Imagen adquirida a 100x (probeta 25).

De las imágenes anteriores, lo que se puede observar es que la película depositada del recubrimiento es muy susceptible a que se le anclen algunas sales, ya que desde un inicio (figura 4.25 y 4.26) y solamente habiendo sometido la probeta a un ensayo de *EIS* (y por tanto estando

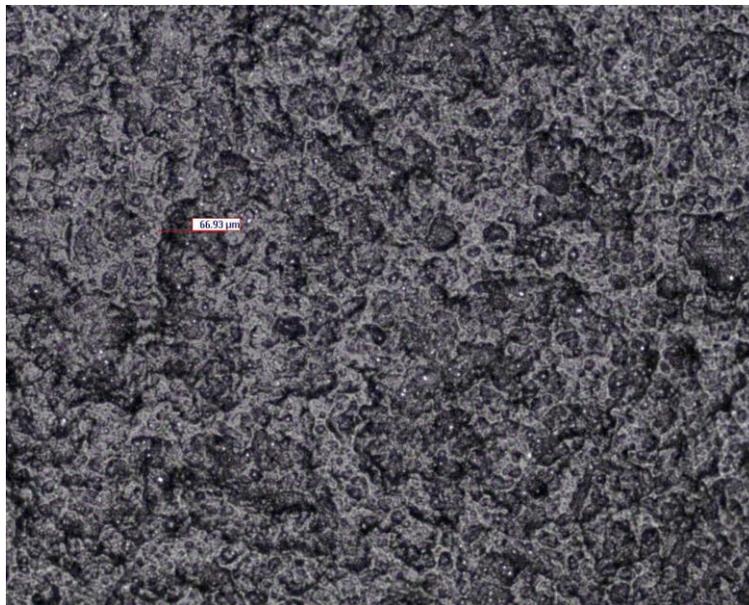
en contacto con solución salina) se puede detectar depósitos de éstas. También se puede verificar que este recubrimiento posee una superficie irregular, lo cual es de esperarse debido a que se trata de un primario y que este debe garantizar una adecuada adherencia de una siguiente capa de recubrimiento, aunque tiene demasiadas cavidades aun considerándose esto.

Al completarse los primeros 200 ciclos (figura 4.27 y 4.28), se presenta la formación de algunas pequeñas protuberancias en la superficie que manifiestan la existencia de ampollas y que a simple vista no son visibles. De igual manera se encuentran algunas pequeñas zonas oscuras, que distan mucho del color rojo original del primario, por lo que se considera puede ser corrosión localizada y óxidos provenientes del sustrato.

Al transcurrir los posteriores ciclos (figuras 4.29 a 4.31), lo que se tiene es un aumento en el número y tamaño de las ampollas así como en las picaduras observadas.

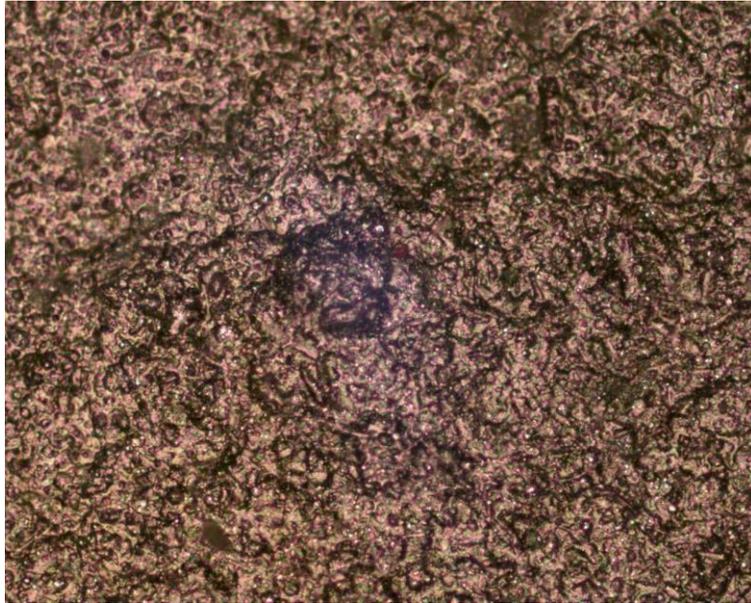
## **b) Epóxico rico en zinc.**

### **b.1) Al inicio.**



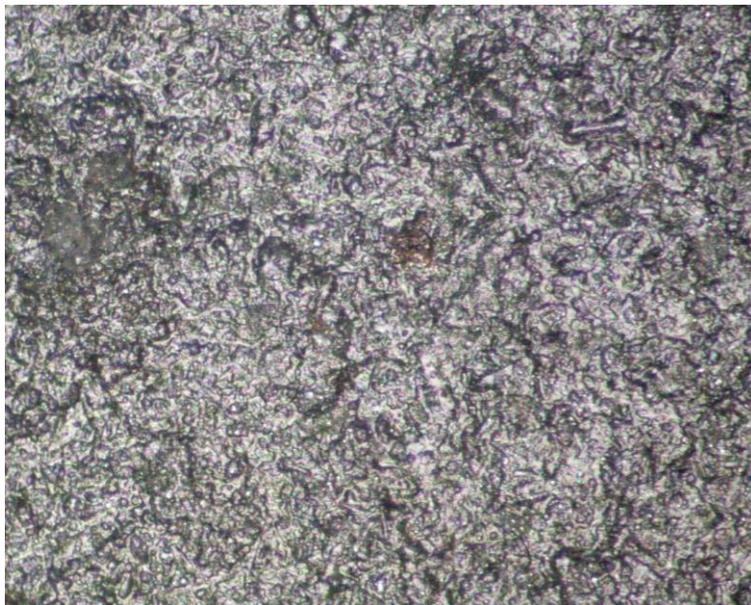
**Figura 4.32** Aspecto del estado inicial del recubrimiento epóxico rico en zinc adquirida a 100x de aumento. Lo que se observa es una apreciable irregularidad al igual que varios puntos que reflejan la luz, lo cual debe ser el zinc añadido (probeta 33).

**b.2) A los 200 ciclos.**



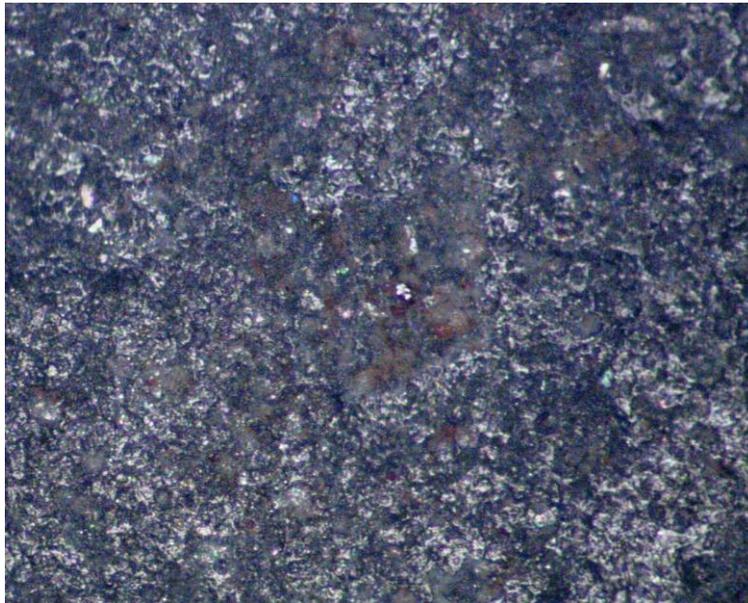
**Figura 4.33** Imagen obtenida para la probeta 38 a 100x al transcurrir los 200 ciclos dentro de la cámara de atmósfera controlada. Se puede notar una superficie más homogénea que al inicio, pero también la formación de pequeñas ampollas así como ocasionales puntos de tonalidad más oscura (centro), lo que presumiblemente sería la formación de un óxido.

**b.3) A los 400 ciclos.**



**Figura 4.34** Recubrimiento epóxico rico en zinc a los 400 ciclos de prueba. Se presenta uniformidad superficial con algunas ampollas. De igual forma que a los 200 ciclos, ocasionalmente se encuentran puntos con óxido. El aumento utilizado fue 100x (probeta 9).

**b.4) A los 500 ciclos.**

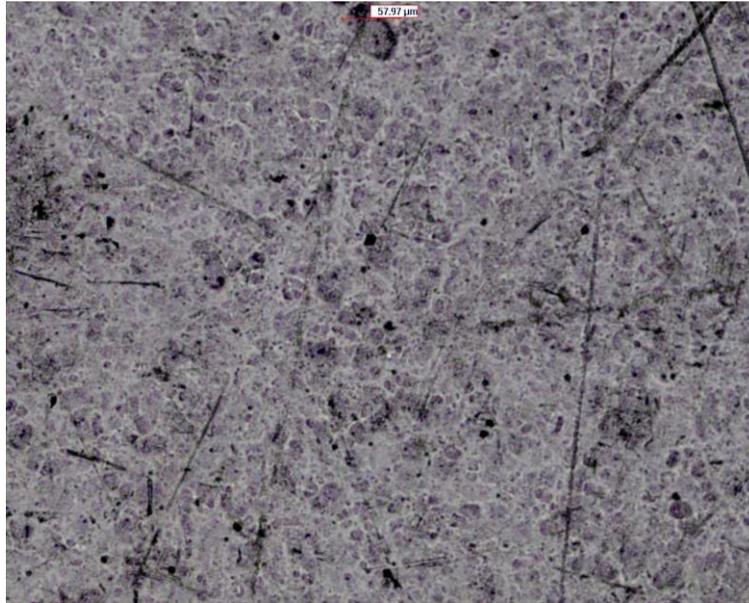


**Figura 4.35** Al cabo de los 500 ciclos, se tiene un incremento en las zonas con aparente óxido proveniente del sustrato. En el caso de los ampollamientos, no se nota un cambio sustancial en la cantidad y forma de estos. La fotografía proviene de la probeta 36 y fue adquirida a 100x.

Para el recubrimiento epóxico rico en zinc se tiene inicialmente (figura 4.32) una superficie irregular, la que se puede considerar hasta un poco porosa, debido a que se debe garantizar que el zinc añadido, que aparentemente refleja parte de la luz incidida, se degrade y forme óxido de zinc (galvanizado en frío) el cual auxilia en la protección proporcionada por el epóxico. Rápidamente existe una formación de ampollamientos, que indican un ingreso de electrolito al sustrato y la posterior reacción de este, ya que a los 200 ciclos (figura 4.33) se empiezan a observar estos. Posteriormente este comportamiento, aparentemente solo va incrementando ya que a 400 y 500 ciclos, figura 4.34 y 4.35 respectivamente, se nota un aumento en el número de ampollas, así como en algunas zonas en particular se tiene un incremento de óxidos. Cabe destacar que al igual que en el caso del acrílico base agua, estos defectos (ampollas y óxidos) no son visibles a simple vista.

c) Epóxico de alquitrán de hulla.

c.1) Al inicio.



**Figura 4.36** Forma, antes de someter las muestras al ensayo en CAPACA (probeta 1), en la que se encuentra la superficie del epóxico de alquitrán de hulla. En esta imagen a 100x se percibe una superficie que aunque es más regular a las pinturas anteriores contiene algunos defectos y rayaduras, estas últimas producto del largo tiempo para el secado de la película.

c.2) A los 200 ciclos.

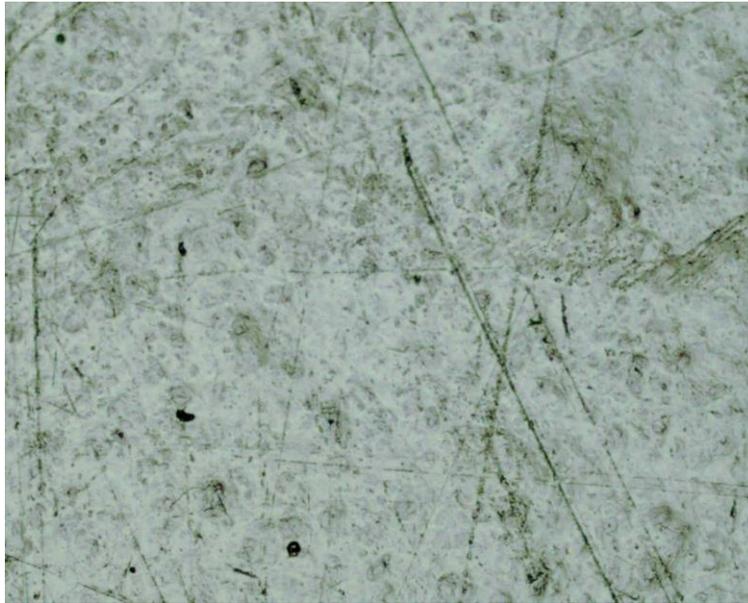
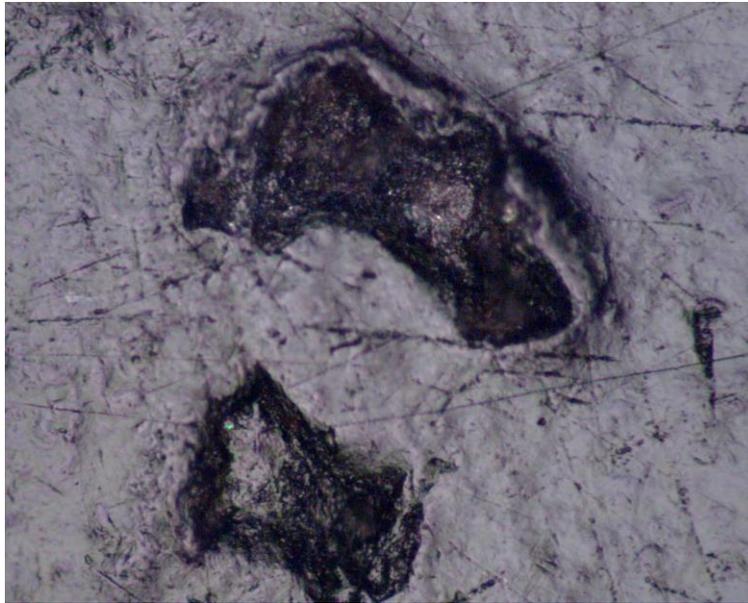


Figura 4.37 Al concluirse 200 ciclos de prueba, se puede notar una superficie aún más regular y aunque se perciben pequeñas protuberancias, estas pueden ser producto de ampollamiento pero sobretodo, considerando su geometría irregular, debidas a la gran cantidad en sólidos que posee este recubrimiento (probeta 42 a 100x).

c.3) A los 400 ciclos.

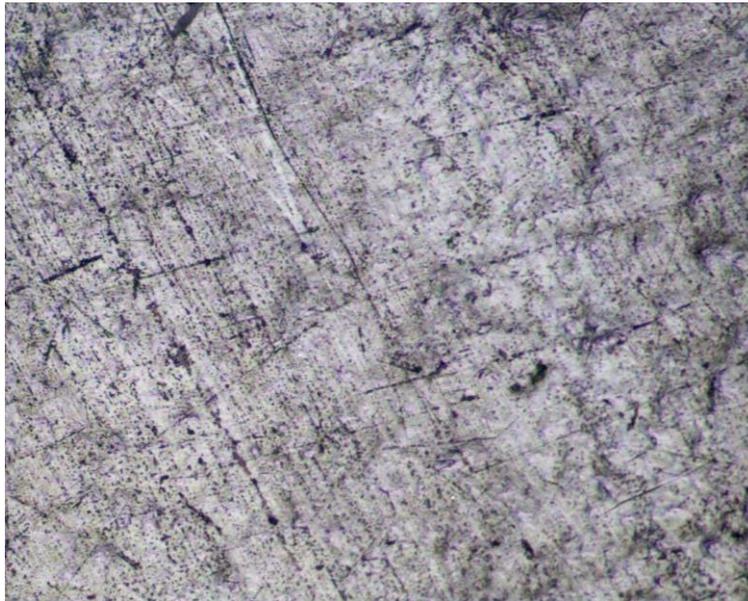


Figura 4.38 Estado de la superficie de la probeta 4 a 100x tras haberse concluido 400 ciclos. La película formada se presenta de forma más irregular que la anterior.



**Figura 4.39** Vista a mayores aumentos (200x) de algunos defectos presentados para la probeta 3. De igual forma que la imagen anterior, la muestra llevaba 400 ciclos al interior de CAPACA.

**c.4) A los 500 ciclos.**



**Figura 4.40** Estado del primario a base de alquitrán de hulla al finalizar el experimento (500 ciclos), en particular la probeta 4. Con un aumento de 100x, se percibe una superficie con una morfología regular pero al mismo tiempo con bastantes defectos sobre ella.

Este recubrimiento presenta, desde el inicio, la superficie más regular, en comparación con las anteriores pinturas (figura 4.36), aunque con un alto número de rayas, las cuales son producto de

una limpieza realizada, mediante gaza de algodón, aproximadamente a las 120 horas de su pintado. Esto es señal de que las 48 horas indicadas para esta acción por el fabricante son insuficientes.

Al transcurrir la prueba (figuras 4.37 a 4.40), se presenta una progresión en la regularidad de la película depositada, aunque también un aumento en el número de defectos que se presentan a lo largo de ésta, en especial al completarse los 500 ciclos de exposición dentro de la cámara de atmósfera controlada (figura 4.40).

Para finalizar este apartado, y simplemente para términos comparativos del efecto de la cámara de pruebas aceleradas de corrosión atmosférica sobre el sustrato de acero de bajo contenido de carbono AISI 1008 a tan solo 100 ciclos de exposición, ilustrando esto con el auxilio de la figura 4.41.



**Figura 4.41** Capa de herrumbre sobre el material del sustrato. Se nota la que tiene un espesor importante.

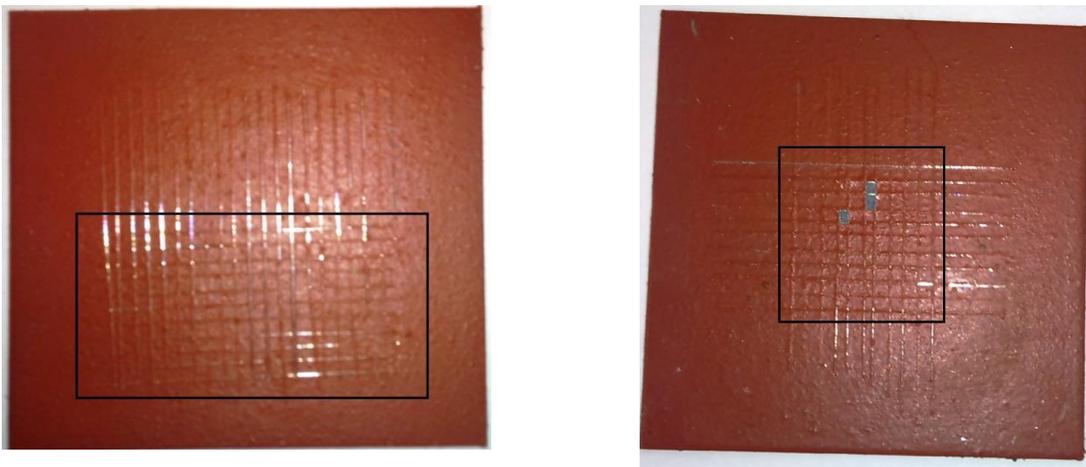
#### *Evaluación de la adherencia al sustrato*

Como último agregado de este complemento de la información recabada durante la experimentación, se presentan algunas fotografías de los ensayos de adherencia, donde se usaron probetas sin haber sido sometidas a la cámara de pruebas aceleradas de corrosión atmosférica y las resultantes de haber sido sometidas durante 500 ciclos dentro de esta misma cámara. Para esto

se emplearon los dos métodos descritos por la norma correspondiente (ASTM D 3359) para todas las pinturas, ya que, se manejaron probetas con espesores menores a 50 [ $\mu\text{m}$ ] para el caso del primario acrílico base agua y espesores mayores a 125 [ $\mu\text{m}$ ] para los recubrimientos restantes, con la intención de intentar correlacionar, de ser posible, los resultados obtenidos. Es necesario mencionar también que los resultados derivados de esto son cualitativos y se refieren a la adherencia en seco de la película depositada.

**a) Acrílico base agua.**

**a.1) Al inicio.**

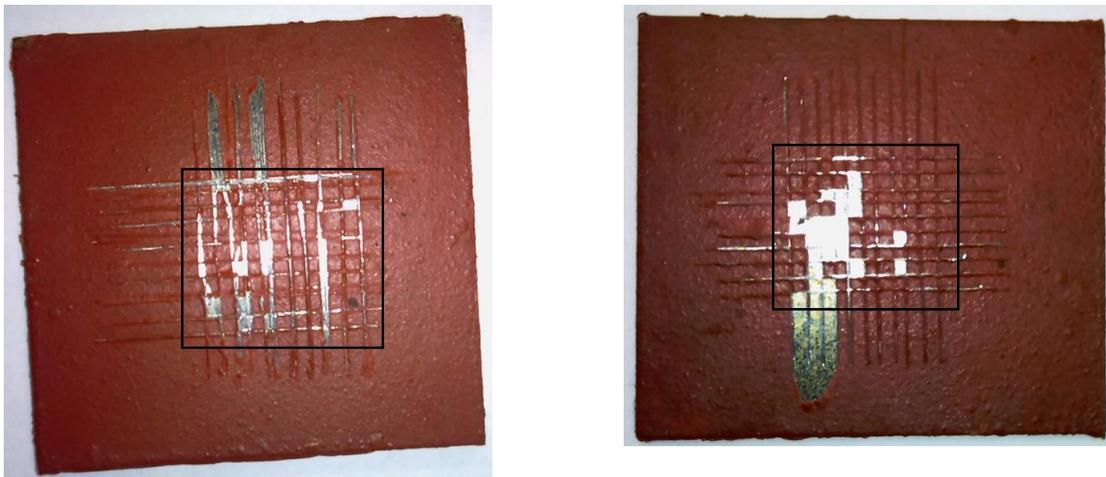


**Figura 4.42 Evaluación de la adherencia, considerando los cortes realizados dentro del cuadrado de color negro, para las probetas 21 (izquierda) y 30 (derecha) las cuales no se sometieron a ensayos de degradación dentro de la cámara.**



**Figura 4.43** Considerando la técnica con un corte en “X”, considerando que no es la técnica recomendada para el espesor promedio de esta pintura (aproximadamente 43  $\mu\text{m}$ ). Se muestran los resultados para muestras sin ataque (probeta 26 y 24 respectivamente).

**a.1) A los 500 ciclos.**



**Figura 4.44** Resultados para las probetas 25 –izquierda- y 29 –derecha-, las cuales estuvieron durante 500 ciclos dentro de la cámara de atmósfera controlada.



**Figura 4.45** Imágenes de las probetas 22 y 19 respectivamente, después de ser sometidas a 500 ciclos y generar el desprendimiento considerando cortes en “X”.

Como se puede observar en la figura 4.42, desde un principio la adherencia mostrada por parte del recubrimiento es buena ya que el desprendimiento es nulo, en el caso de la probeta veintiuno -P21-, y menor al 5% en el caso de la probeta treinta -P30-, por lo que según la norma tendrían la clasificación 5B y 4B respectivamente, debido a que no hay área afectada por la prueba o esta es menor al 5%.

Para el caso del rayado en “X” (figura 4.43), que considerando el espesor del recubrimiento no es el método recomendado por la norma, se obtuvo un resultado bastante contrastante ya que mientras la probeta veintiséis -P26- muestra un desprendimiento importante en uno de los vértices la probeta veinticuatro -P24- tan solo en la zona de los cortes. Esto tiene su explicación, en que la región con menor adherencia para cualquier elemento son las orillas, lo cual queda ejemplificado en el borde inferior derecho de la probeta veintiséis; si a esto se le añade que los cortes llegan al final de la probeta y que la dirección en la que retiró la cinta adhesiva fue desde este punto, se entiende porque no es un indicativo fidedigno de la adherencia al sustrato.

Considerando las imágenes de las probetas sometidas a 500 ciclos en la cámara de atmósfera controlada y el rayado en cuadrícula (figura 4.44), se tiene el desprendimiento de los bordes de corte y algunos de los pequeños cuadrados generados en la probeta veinticinco -P25- y acentuándose ligeramente esta pérdida en la zona izquierda de la probeta veintinueve -P29-. Por

tal motivo quedarían clasificadas según el estándar en 2B (pérdida del 15 al 35% de la cuadrícula) y 1B (área afectada del 35 al 65%) respectivamente.

De la figura 4.45 donde se realizaron los cortes cruzados, los resultados obtenidos son discordantes, ya que mientras la probeta veintidós -P22- tiene el desprendimiento de un lado en la probeta diecinueve -P19- esto es práctica nulo. Por la diferencia tan marcada entre ambas, se consideraría como no concluyente el ensayo efectuado.

**b) Epóxico rico en zinc.**

**b.1) Al inicio.**



**Figura 4.46 Probetas 37 (izquierda) y 12 (derecha), con los cortes en “X”, ya que posee un espesor por arriba de las 125  $\mu\text{m}$  (en promedio 170  $\mu\text{m}$ ) antes de ser sometidas a cualquier sollicitación.**



**Figura 4.47** Se ilustra lo obtenido al utilizar el corte en retícula para muestras sin ataque, esto para las probetas 13 y 15 respectivamente.

**b.2) A los 500 ciclos.**



**Figura 4.48** Probetas, de izquierda a derecha, 36 y 14. Se notan muy ligeros desprendimientos para éstas al completarse el ensayo.



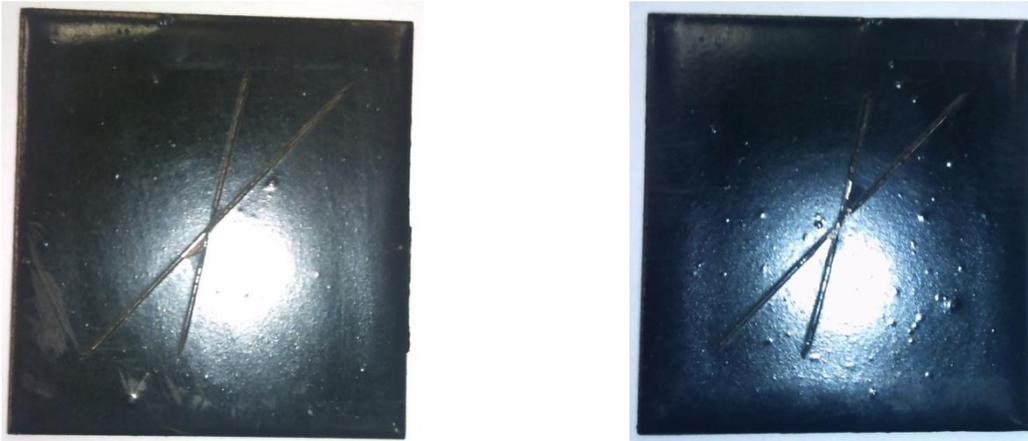
**Figura 4.49** Otras de las muestras que fueron sometidas a los 500 ciclos en CAPACA (número 9 a la izquierda y 38 a la derecha), evaluadas mediante el método alternativo usado para películas cuyo espesor no sobrepase las 50  $\mu\text{m}$ .

Respecto a la técnica que corresponde utilizar, al tener como espesor promedio aproximado de 170  $\mu\text{m}$ , que sería con los cortes cruzados, la cantidad que se retira de la pintura para las probetas antes y al finalizar los ensayos es mínima (figura 4.43 y 4.45), y según la norma entrarían dentro de las primeras clasificaciones, es decir 5A (sin remoción) y 4A (remoción a lo largo de las incisiones o en su intersección). Por tal motivo se puede considerar que la adherencia no sufre modificación sustancial al terminar el experimento.

En contraste, al generar los cortes finos en retícula, la remoción del recubrimiento es importante, aún para las probetas sin ataque alguno (figura 4.47), cercana a la clasificación estandarizada 1B (pérdida entre 30 y 65%), aumentado esta condición para los elementos sometidos hasta los 500 ciclos de prueba (figura 4.49). De hecho, para el caso de la muestra treinta y ocho -P38-, esta es total y avanza más allá de los cortes realizados (clasificación 0B, que equivale a un desprendimiento superior a la clasificación 1B).

c) Epóxico de alquitrán de hulla.

c.1) Al inicio.



**Figura 4.50** Epóxico de alquitrán de hulla (probetas 8 y 10) sin que se haya sometido a ataque alguno al interior de CAPACA. La técnica óptima para la evaluación de esta pintura (espesor promedio de 220  $\mu\text{m}$ ) es mediante los cortes en cruz.



**Figura 4.51** Superficie restante al utilizar las incisiones en forma de cuadrícula, se observa una sensible diferencia de resultados entre la muestra de la izquierda (probeta 40) y la de la derecha (probeta 6). Al igual que las muestras de la figura anterior, éstas no fueron introducidas en ningún momento a los efectos de la cámara de atmósfera controlada.

a.1) A los 500 ciclos.



**Figura 4.52** Habiéndose completado los 500 ciclos de prueba se llevaron a cabo los ensayos de adherencia. Para ambas probetas, 2 y 3 respectivamente, no existe remoción alguna.



**Figura 4.53** Área restante de las probetas 42 (izquierda) y 4 (derecha), ambas sometidas a 500 ciclos, en donde existe una clara diferencia entre las rejillas desprendidas.

Al revisar las figuras 4.50 y 4.52, es decir, antes y después de ser sometidas a la acción de la cámara de pruebas aceleradas, las diferencias son nulas y no existen en ningún momento una pérdida de la película. En base a la norma quedaría bajo la clasificación 5A. Al igual que en el caso del epóxico rico en zinc, esta metodología sería la que llevaría la decisión acerca de que tan adecuada es la adherencia al sustrato.

En el caso de los cortes realizados para generar la rejilla, existen diferencias muy marcadas. Por ejemplo en la figura 4.51, y a pesar de que ambas muestras se conservaron intactas después de

haberse secado, se tiene que mientras la probeta cuarenta -P40- registra una pérdida de entre el 35 y 65% (rango de adhesión 1B), para la número seis -P6- esta es superior al 65% (rango 0B).

Al considerar las muestras de 500 ciclos (figura 4.53), esta condición es más extrema; debido a que mientras la probeta cuarenta y dos -P42- tiene un desprendimiento menor al 5% (rango 4B), el de la probeta cuatro -P4- es casi en su totalidad (rango 0B). Por lo cual el resultado de aplicar esta técnica no puede ser usado para realizar alguna conclusión.

Finalmente y considerando tanto lo obtenido para el epóxico rico en zinc como para el de alquitrán de hulla es que usando estos cortes tan pequeños en forma de cuadrícula, la respuesta, para estos espesores, es demasiado susceptible dependiendo de las características (como sólidos o imperfecciones) que se interpongan en el camino de los cortes. Por consecuencia, la intención original de usarse como punto comparativo con los resultados del acrílico base agua tendrá que desecharse.

## *Discusión y Conclusiones.*

A través del tiempo uno de los elementos que se han trabajado en lo que concierne al estudio de la protección brindada por los diversos recubrimientos existentes, sin que exista aún una solución definitiva y que por tal motivo se ha convertido en una especie de santo grial es el de optimizar una prueba que sea capaz de reproducir los efectos del tiempo y la exposición a la intemperie en cada ambiente en que los recubrimientos se van a exponer. En general y sobre todo desde el punto de vista de la industria la prueba que más se utiliza con este fin es la exposición en cámara de niebla salina aunque desde hace tiempo se ha discutido acerca de la poca cercanía respecto de los fenómenos de deterioro dados al exponer a la naturaleza y por tanto de la acertada predicción que se pueda obtener. Con otros ensayos como el de inmersión, por mencionar alguno podría considerarse la misma polémica. Algunos autores han utilizado algunas técnicas existentes, diferentes a las mencionadas, y algunas normalizadas, ya que previamente se ha mostrado la validez de estas, que conjuntándose tratan de provocar una afectación, cada una en una de las diferentes propiedades del recubrimiento, y que generen un daño similar al de un ambiente natural [Valentinelli, 2002]. Como una mención extra a lo anterior, uno de los elementos que aparentemente han resaltado que tiene un efecto negativo es la generación de solicitaciones (esfuerzos) al recubrimiento por efecto de cambios de temperatura.

Por tal motivo el trabajo desarrollado en el presente proyecto considero el utilizar y verificar, al tratarse de una primera experiencia, la factibilidad de utilizar otro tipo de pruebas como lo supone el uso de la Cámara de Pruebas Aceleradas de Corrosión Atmosférica (CAPACA). En un inicio de manera teórica se pensó en su empleo debido a que utiliza parámetros íntimamente relacionados con la corrosión atmosférica (cambios de temperatura, humedad, gases contaminantes) y esperando por tal motivo que fuera una mejor aproximación al tratar de recrear las condiciones de un cierto ambiente, y que pueden variarse, y que generaran el daño que puede sufrir un recubrimiento en tal lugar. Dicho de otra forma, verificar si podría ser una herramienta más cercana en comparación de las técnicas utilizadas comúnmente como inmersión o cámara de niebla salina y en consecuencia obtener una mejor predicción del comportamiento de estos durante su vida útil en un periodo de tiempo relativamente corto. A pesar de las ventajas antes

expuestas existen dos inconvenientes. El primero es que no es una prueba normalizada, lo cual considerando su reproducibilidad se traduce como un punto negativo. El otro es que un parámetro que se ha observado es relevante para las películas depositadas y que no se considera en este estudio, que es el efecto ocasionado por la radiación solar.

A favor de la metodología propuesta, es que tiene la característica de ser simple, sin embargo es necesario que sea complementada con elementos que simulen de forma acelerada el efecto de la radiación solar en los recubrimientos; esto mediante lámparas de luz ultravioleta. Asimismo es conveniente complementar los resultados con pruebas de cromatografía para tener más elementos de análisis, principalmente del estado de las cadenas del polímero que constituyen la pintura para cada condición de prueba en CAPACA.

Respecto de los experimentos realizados y los datos obtenidos así como su manejo, se ha evitado utilizar valores promedio para describir el comportamiento de estos a lo largo de los ensayos, debido al amplio rango de valores de impedancia resistiva en el que responde cada probeta para cada una de las pinturas. Esto puede tener su origen en la utilización de un área de prueba pequeña (1 [cm<sup>2</sup>]) y por lo tanto una mayor probabilidad de evaluar solamente una zona de baja resistencia iónica o con buena resistencia (en la literatura se maneja como área tipo D o I respectivamente [Babic, 1993]); por lo mismo es conveniente emplear, en posteriores experimentos, celdas electroquímicas y probetas que manejen un área mayor, situación que actualmente ya se realiza dentro del grupo de trabajo donde las celdas cuentan con un área de prueba de aproximadamente 14 [cm<sup>2</sup>].

En el muy particular caso del autor es la primera vez que se utilizan técnicas electroquímicas para evaluar pinturas. Por lo que resaltando un aspecto trascendente de la espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*), relacionando con lo antes especificado, es que de los resultados obtenidos la impedancia resistiva del recubrimiento no es el único elemento físico que se puede estimar; la cual se relaciona con la habilidad de éste para repeler la penetración de electrolito a través de la película que se hubiese depositado y por tanto con los defectos que posea. Por lo que

puede relacionarse esta resistencia de forma muy puntual con la zona donde se esté evaluando y el nivel de desperfectos que existan en esta. La otra propiedad que puede evaluarse también mediante *EIS*, volviéndola sumamente atractiva desde hace algunos años en comparación con el ensayo de resistencia a la polarización, es la capacitancia mostrada por el recubrimiento que se vincula con la absorción de agua por parte del recubrimiento, no solamente en un punto o sección sino por toda la película depositada [Reyes-Mercado, 2008]. Esta última característica física es muy importante considerarla para un adecuado análisis con los espectros obtenidos por *EIS*, de lo contrario simplemente no se toma en cuenta una parte del comportamiento del recubrimiento, ya que puede brindar indirectamente y en forma cualitativa el estado de la adherencia en húmedo de la pintura [Deflorian, 1999]. Tan importante puede llegar a ser el medir esta propiedad, que en algunos trabajos donde se analiza el estado de protección de distintos recubrimientos después de ser sometidos a pruebas de abrasión, al evaluar la capacitancia mostrada en posteriores análisis de impedancia electroquímica se obtuvo con éxito, para etapas iniciales de desgaste, el espesor final de la película [Reyes-Mercado, 2008].

Se había propuesto como elemento auxiliar en el análisis de resultados el empleo de una gráfica comparativa, la cual para su construcción solo consideraba la parte resistiva de la impedancia y como referencia al menor valor inicial mostrada por alguna de las probetas. Partiendo de estas y a pesar del rango de magnitudes obtenidos mediante *EIS* para cada pintura, las tendencias mostradas por el acrílico base agua y el epóxico de alquitrán de hulla son consistentes para las probetas evaluadas, mientras que para el epóxico rico en zinc el comportamiento característico no ha quedado definido claramente, teniendo como resultado la selección de un menor universo de probetas para definir éste. Sin embargo para la posible correlación con la prueba *AC-DC-AC*, no se puede ser concluyente debido al número de puntos obtenidos de la degradación con *CAPACA*, aunque en los ciclos iniciales de ambos ensayos existen coincidencias.

Como punto negativo por parte del empleo de este tipo de gráficas comparativas, al utilizar la resistencia como único parámetro, es que ocultan o en algunos casos enmascaran otras características de la respuesta del recubrimiento.

De la experiencia adquirida durante la experimentación las conclusiones más generales son las que se han presentado anteriormente. En específico considerando los datos y resultados obtenidos durante las pruebas se pueden discutir algunas cuestiones.

***Para el recubrimiento primario acrílico base agua:***

- Parece sumamente curioso, ya que no sería de esperarse, que durante el primer par de puntos de análisis, sin degradación alguna y al transcurrir 200 ciclos, la respuesta obtenida por el recubrimiento se ajustara a un circuito equivalente como el mostrado en la tabla 2.4 con dobles semicírculos, como si desde un principio en el punto de análisis la cantidad de defectos fuera tal que se pudiera considerar una pérdida del efecto de barrera así como de daño por parte del recubrimiento y la posible existencia de corrosión en el sustrato situación que no hacía más que agravarse al ingresar a la cámara atmosférica.

Sin embargo esta condición cambiaba al completarse los 400 y 500 ciclos respectivamente. En ambos casos los resultados sugieren que la capacidad de penetración de agua al interior de la pintura, así como el daño que aparentaba, se ha recuperado posiblemente tapándose los poros de esta por partículas de herrumbre que pudiera darse en el sustrato; hasta el punto de considerar modelar el comportamiento con el primer circuito equivalente de la tabla 2.4.

Complementado con los resultados de la capacitancia, estos sugieren que la absorción de agua va aumentando y aunque para una probeta (la -P19-) está aumenta un poco alrededor de la mitad del experimento, para todas las probetas va manteniéndose con variaciones constantes y un aumento súbito al final, de un orden de magnitud. Esto sugiere que se ha generado un mayor espacio entre la película y el sustrato y por tanto, considerando un comportamiento como el de la figura 2.11, que la adherencia en húmedo de la película va decayendo ya que muestra las fases dos y tres de la figura antes comentada [Deflorian, 1999]. La fase uno, que señala la difusión del agua por el recubrimiento no se presenta. Tampoco se puede ser categóricamente con la anterior conclusión para este, así como para los recubrimientos faltantes por analizar, debido al universo de resultados generados mediante el análisis por *EIS* y particularmente la capacitancia.

La obtenido mediante la técnica *AC-DC-AC* evidencía un comportamiento similar al descrito anteriormente.

- A partir de lo reportado en la literatura una de las primeras justificaciones dadas para emplear una pintura de este tipo es ecológica, al ser base agua y no contener algún otro tipo de solvente perjudicial para el ambiente. Continuando con esta perspectiva, también se han modificado el tipo de pigmentos, eliminando el uso de metales pesados que puedan ser contaminantes [Bethencourt, 2003].

Respecto de las condiciones de protección a la corrosión que brindan estos recubrimientos, considerando que en el caso reportado el daño se debió a la inmersión en un electrolito al 3.5% de NaCl, estas poseen un comportamiento similar al reportado en este trabajo. Con una importante disminución de la resistencia y un aumento de la capacitancia en las primeras 12 horas de exposición. La posible explicación dada para esto es que al tratarse de una resina base agua, con polímeros lineales, presenta por tanto una alta permeabilidad a ésta. Al avanzar el tiempo de prueba las propiedades protectoras de la película aumentan hasta que hacia el final del ensayo estas caen de forma estrepitosa. La explicación propuesta a todo este comportamiento considera el efecto del inhibidor de la pintura que es zinc fosfatado, que aunque aún no se comprende del todo si actúa pasivando la superficie del sustrato o si produce un compuesto a base del mismo fosfato y el hierro que tapa los poros de la pintura, si se sabe que necesita electrolito para activarse y que de hecho la entrada antes descrita de este por los defectos del recubrimiento llega a justificarse. Consideran que el mecanismo de este tipo de recubrimientos se describe a través de tres pasos. El primer paso es el incremento de la actividad del sistema como una consecuencia de la penetración de agua; el segundo consiste en la activación del pigmento y una menor actividad electroquímica del sistema al alcanzar un nivel crítico de electrolito y finalmente el último paso señala una pérdida de la capacidad protectora del recubrimiento al agotarse el pigmento [Bethencourt, 2003].

También se han llegado a utilizar técnicas del tipo *AC-DC-AC* en este tipo de recubrimientos, llegando a sugerirse que el uso de estos ensayos no introducen alteración alguna en el mecanismo de degradación de la pintura [Bethencourt, 2004].

- Aunque de todo lo anterior reportado en la literatura pudiera encontrarse una posible explicación al comportamiento generado durante las pruebas efectuadas, no es factible

concluir lo mismo para el particular recubrimiento de estudio debido a que no se conoce la naturaleza del pigmento, si es que se añade alguno. Lo cierto es que existe algún paliativo a los defectos de la pintura que se hizo presente a lo largo del estudio.

- Las imágenes obtenidas muestran, en el caso del acrílico base agua, la presencia de sales aun cuando éste ha estado muy poco tiempo en contacto con el electrolito, lo cual lleva a pensar que el tamaño de los poros de la película es mayor al de los otros dos recubrimientos.
- De los ensayos de adherencia en seco, realizados con el corte en cuadrícula, puede apreciarse una pequeña disminución de esta propiedad. Esto es algo que la gráfica de capacitancia parecía predecir en cierta manera, aunque sin olvidar que a través de esto se evalúa cuantitativamente la adherencia en húmedo la cual siempre es menor que en seco [Deflorian, 1999].

***Para el recubrimiento epóxico rico en zinc:***

- De los diagramas reportados queda de manifiesto, considerando la impedancia resistiva, que el recubrimiento va perdiendo de forma continua sus propiedades protectoras de barrera. Esto es indicativo de que en forma localizada en el área de estudio se generaron más defectos conforme evolucionaba la prueba. Aunque al final de los espectros de Nyquist generados desde los 200 ciclos se forman otros elementos de fase constante (constantes de tiempo) solamente en el obtenido a los 500 ciclos puede identificarse una característica física de la película, lo cual no sucede para las etapas previas, que es la aparente formación de un segundo semicírculo señalando algún tipo de daño. Por tal motivo podría modelarse con un circuito equivalente para una pintura sin deterioro (primer circuito de la tabla 2.4) y para los 500 ciclos un circuito eléctrico que considera también la resistencia la transferencia de carga y la capacitancia de doble para describir corrosión en el sustrato o simplemente un daño (tercer diagrama tabla 2.4).

La parte capacitiva señala la saturación de agua por parte del recubrimiento, manteniéndose esta propiedad con mínimas variaciones al punto de considerarse constante a excepción de un par de probeta donde a los 500 ciclos hay un aumento de

alrededor de un orden de magnitud de esta característica. Razón por la cual puede relacionarse con la segunda fase de la figura 2.11 y en algunos contados casos alcanzando la fase tres y en consecuencia una aparente pérdida de adherencia en húmedo.

Del ensayo *AC-DC-AC* esta condición también aparece durante los primeros ciclos de prueba, es decir se presenta una importante reducción en las capacidades de barrera de la película y posteriormente, después del cuarto ciclo de degradación, aunque siguen disminuyendo esto se da en menor medida. De lo obtenido al aplicar esta metodología [López, 2010] se generó la hipótesis de que el zinc y sus óxidos eran especialmente sensibles a reaccionar y por ende a degradarse bajo las condiciones impuestas por el ensayo *AC-DC-AC*, ocasionando que el efecto de galvanizado en frío se perdiera y dejando una película más porosa que cuando se aplicó.

- En la literatura se comentan algunas características relevantes de este recubrimiento que aunado a la protección de barrera con las buenas condiciones de los epóxicos para ser impermeables incorporan partículas de zinc dando un efecto de galvanizado en frío, el cual auxilia en la protección del sustrato, incrementando el pH bajo el recubrimiento, sellando poros [Knudsen, 2005] o incluso en el caso de que se generara un leve daño mecánico en la película. Debido a este efecto que se pretende las características del recubrimiento cambian, aún respecto de epóxicos mismos, y no se debe sólo al agregado de zinc. Esta situación deriva a que más allá de pretender una típica protección de barrera, y por tanto impermeabilidad al electrolito, en el caso de los que contienen zinc se necesita de agua, es decir justamente que sea permeable, buscando un contacto que promueva la formación de óxidos. De un punto de vista de la formulación, mientras que para un recubrimiento con protección de barrera, la proporción entre la concentración y la concentración crítica de pigmento en volumen es menor a uno (la cual directamente influye en las características mecánicas y de permeabilidad), en los que contienen zinc esta relación es mayor a la unidad justamente para promover la permeabilidad del electrolito en la pintura y generar la respuesta como ánodo de sacrificio del recubrimiento. Esto podría explicar de algún modo la saturación de agua del recubrimiento que sugieren los resultados de la figura 4.17, donde se observa un parecido con la segunda fase reportada en la figura 2.11.

En relación con lo anterior, se ha encontrado que la morfología del zinc depositado afecta el desempeño de éste, ya que partículas pequeñas y laminares proporcionan mejores resultados que depósitos grandes y esféricos [Subrahmanya, 2010].

Considerando el comportamiento exhibido a lo largo de la experimentación, durante el cual la pintura se sometió a la inmersión en un electrolito de NaCl, se reporta una degradación continua por parte de este epóxico rico en zinc con la peculiaridad de esto ha sido encontrado solamente para recubrimientos con un porcentaje en volumen de zinc entre 60 y 70% en la película seca. Quedando entonces de manifiesto que en la proporción antes mencionada los epóxicos ricos en zinc pierden el efecto pretendido de galvanizado [Subrahmanya, 2010].

Para ensayos donde las probetas elaboradas fueron expuestas por un largo periodo a un ambiente natural muy agreste, en una plataforma petrolera en el mar, así como a pruebas de laboratorio se menciona que logran un buen desempeño en función del espesor que posean. A este mismo factor se le considera que puede afectar el tiempo de protección brindada en comparación con otro tipo de epóxicos como aquellos a los que se les añaden partículas de zinc de diferente naturaleza como los silicatos de zinc [Knudsen, 2005].

- De todo el tratamiento y consideraciones reportados en la literatura, pareciera lo más probable que la cantidad de zinc depositada en el recubrimiento evaluado podría estar en los rangos citados como críticos y de menor protección; sin embargo el fabricante de dicho producto no lo especifica y por tanto no se puede concluir tajantemente en este sentido. Considerando que el espesor de la película es importante y dentro de lo especificado por quien elabora el producto ( $169 \mu\text{m} \pm 25$ ), no se considera podría estar la deficiencia en este punto. Lo único cierto es que la película depositada se ve deteriorada de forma importante y con saturación de electrolito, que lo más seguro tenga que ver con una disminución del zinc o del contacto que este debería tener con el sustrato.
- Las imágenes obtenidas muestran una superficie irregular y solamente después de alcanzarse los 500 ciclos evidencia un pequeño daño y en secciones muy localizadas se percibe un color entre rojizo y anaranjado que probablemente sea herrumbre del sustrato.
- De los ensayos de adherencia en seco, realizados con el corte en "X", con el mínimo desprendimiento obtenido, en zonas críticas como la intersección de las líneas de corte, bien puede considerarse que esta propiedad se mantiene sin cambio. De hecho de la figura

4.17, considerando que siempre la adherencia en húmedo es menor que en seco, no se puede concluir que exista cambio en esta salvo por algunas cuantas probetas a las que no se les realizó ensayo de adherencia como es el caso de la probeta cuarenta y tres (-P43-).

***Para el recubrimiento epóxico de alquitrán de hulla:***

- El epóxico de alquitrán de hulla fue el de mejor desempeño a lo largo de las pruebas, de hecho la impedancia resistiva que al principio se ve disminuida hacia el final del ensayo llega a magnitudes por arriba de lo que inicialmente mostraba. El circuito equivalente para modelar la respuesta obtenida sería aquel utilizado para recubrimientos sin daño (primer diagrama de la tabla 2.4). Lo único que no se ha podido determinar es el significado físico de los puntos formados al final de los espectros de Nyquist obtenidos a los 200 y 400 ciclos. Por todo lo anterior, pareciera que se sugiere que un buen método para el óptimo desempeño de estos es el generar una degradación o envejecimiento, cosa que párrafos adelante se retomará.

Tomando en consideración la impedancia capacitiva se concluye que aunque ha absorbido agua, se llegó a una saturación por parte de esta ya que varía de manera minúscula y puede identificarse un patrón como el de la fase 2 de la figura 2.11. Inclusive de los tres recubrimientos evaluados es en el que cambia menos esta propiedad.

De lo recabado de los ensayos *AC-DC-AC* se nota la nula variación de los espectros a lo largo de los ciclos evaluados.

Conviene señalar que el pintado de las probetas para *AC-DC-AC* y para la cámara se elaboró con un par de meses de distancia por el sustentante, que dicho sea de paso carece de una vasta experiencia en esta labor, bajo las condiciones dadas por el fabricante. De hecho un inconveniente detectado con las probetas elaboradas para la cámara atmosférica es el tiempo de secado, mucho mayor al reportado por el fabricante.

- Una de las primeras observaciones encontradas en la literatura es el que cada vez este tipo de recubrimientos son menos deseables para utilizarse en muchos países industrializados, al grado de prohibirse por los efectos adversos en la salud del personal encargado de aplicarla.

Respecto del desempeño del recubrimiento cuando es utilizado se debe tener cuidado con las temperaturas medioambientales bajo las cuales se aplican debido a que la vida útil de la mezcla puede variar de forma importante y afectar la calidad final de la capa depositada. En este mismo reporte, enfocado en un análisis de falla, se hace referencia de una porosidad para la película bajo estudio que afectaba de sobremanera las condiciones de pared impermeable esperadas para este tipo de pinturas. Consideran que es muy difícil que se deba a aire atrapado en la mezcla tomando en cuenta la viscosidad del recubrimiento. La posible explicación a este fenómeno iba en una de tres posibles causas: 1) Un producto pobremente formulado para las condiciones de temperatura a las cuales fue aplicado, 2) Se le aplicó más solvente al recomendado (5%) o 3) El solvente utilizado no fue el recomendado. Al término de algunas pruebas sobre hojuelas recabadas de la pintura, siendo la más relevante la cromatografía de gases, se llegó a la conclusión de que el solvente utilizado no era recomendado para la pintura ya que al ser de rápida evaporación y estar trabajando a una temperatura más alta de la especificada podría haber desarrollado una considerable presión de vapor contribuyendo a un exceso de porosidad [Weldon, 2009].

Una forma que se ha venido analizando para disminuir el riesgo de porosidad en este tipo de recubrimientos es la de agregar aditivos a base de óxido de titanio. Uno de los inconvenientes es que necesita ser optimiza la cantidad de aditivo a añadir, ya que con el monto adecuado ayuda para rellenar microporos y microfracturas. Si se introduce fuera de la fracción recomendada, debido a la poca humectabilidad o mojabilidad entre las partículas metálicas y la resina, se presenta una mayor cantidad de defectos de entre las partículas y el epóxico [Zhang, 2009].

- De los resultados obtenidos y lo reportado en la literatura se pueden acotar algunas observaciones. Respecto de la aparente sugerencia de que la degradación o envejecimiento del recubrimiento genera un aumento de la protección habría que relacionársele el tiempo en el que se reusó la resina después de su primera aplicación (dos meses) con el tiempo de secado mayor del reportado, si fue adecuada su aplicación y el acabado final de la película depositada. Probablemente la resina se degrado de algún modo, aunque fue almacenada en las condiciones que establecía el fabricante, y considerando la saturación de agua que sugiere la capacitancia podría ser que el electrolito

hidrato provocando algún reacomodo de los constituyentes de la resina obteniendo como resultado una película con menor porosidad y de mejor acabado superficial.

- Las imágenes obtenidas muestran al principio una superficie irregular y llena de importantes rayas debidas al tiempo de secado. Al avanzar de los ciclos, como se había comentado previamente, la superficie es más regular aunque sin perder los rayones generados desde el secado.
- Los ensayos de adherencia en seco dejan en claro, realizados a partir del corte en “X”, que no existe desprendimiento alguno. Es más desde los resultados de capacitancia ni siquiera se evidencia que la adherencia en húmedo pudiera verse reducida (figura 4.23).

***De las pruebas utilizadas durante el desarrollo de la metodología:***

- A pesar de que diversos autores han desestimado el uso del ensayo de resistencia a la polarización para recubrimientos orgánicos, los rangos de magnitud obtenidos para clasificar como buena, regular o pobre las propiedades de protección (generado desde finales de los años cuarenta, considerando un banco de pruebas del orden de 300 pinturas) se siguen tomado estos como referencia [Bos, 2008]. Pero, en la literatura más reciente, cada vez se hace referencia no solo a las propiedades electroquímicas, también se ha dado gran importancia a las características, físicas y/o químicas, del recubrimiento. Por todo lo anterior, fue que dentro de esta metodología, se tomó la decisión de incorporar la observación al microscopio y la evaluación de adherencia, que aunque tienen sus defectos, se caracterizan por ser simples y utilizar equipo que cualquier laboratorio puede poseer.
- En consideración al punto anterior, también para la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), diversos autores [Amirudin, 1995] han analizado la validez de su empleo bajo las condiciones en las que se estudian y experimentan los recubrimientos orgánicos. No obstante esto, y aunque se ha introducido el uso de pruebas como ruido electroquímico para esta aplicación, sigue siendo la impedancia electroquímica la técnica más socorrida por muchos investigadores debido a la facilidad de preparación de muestras, ejecución y análisis de resultados. En este último apartado es quizá donde más confusiones se pueden generar, ya que justamente para facilitar el análisis de resultados y su acoplamiento a los circuitos eléctricos equivalentes, se ha intentado generalizar la

correlación entre el resultado obtenido con el comportamiento del recubrimiento, siendo ésta no siempre acertada. Por ejemplo es muy común encontrar la mención de que la existencia de un segundo semicírculo, en el caso de que se utilicen diagramas de Nyquist, está íntimamente relacionado con una degradación por parte de la película evaluada. En el particular caso de algunas pinturas ricas en zinc, aun una superficie que no ha sido sometida a ataque alguno, se puede generar este par de semicírculos, donde uno de los arcos obtenidos está relacionado con la respuesta del zinc, al cual denominan como “poroso” y el otro con el recubrimiento [Amirudin, 1995].

- A pesar de la amplia difusión del empleo de la espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*) para evaluar pinturas, actualmente apenas se encuentra en preparación una norma ISO para este fin. La relevancia de esta falta de empleo estandarizado se ve reflejado en que dependiendo el autor, la amplitud de onda del potencial eléctrico aplicado puede variar, usualmente, de entre 10 a 100 [mV] y a veces se manejan mayores potenciales. En este momento no existe en la literatura un rango sugerido para evaluar cada uno de los tipos de pintura existentes. Esto es de gran trascendencia, ya que se puede afectar la linealidad esperada para la impedancia electroquímica (*EIS*) y por lo tanto invalidar los datos obtenidos.
- Una pregunta muy básica en la que se debería reflexionar es la siguiente: ¿Por qué si los recubrimientos orgánicos se desempeñan, en su mayoría, bajo la acción de la atmósfera para evaluarse se pone en contacto, casi como si fuera inmersión, en un electrolito que se puede considerar como agua de mar artificial; siendo el agua de mar de naturaleza muy diferente a los contaminantes y gases atmosféricos? Esta situación evidentemente no ocurre en la realidad y por lo tanto aparentemente no serían las condiciones más adecuadas de realizar estos ensayos.
- Las evaluaciones realizadas a 200, 400 y 500 ciclos, mediante la cámara de pruebas aceleradas de corrosión atmosférica, fue principalmente motivada por investigaciones anteriores en las que se empleaba, en su lugar, cámara de niebla salina [Deflorian, 2006]. Esta decisión se fundamenta en la avanzada degradación, alcanzada con la niebla salina, al transcurrir las primeras 200 horas de prueba; tiempo que se ajusta a los 500 ciclos utilizados en este experimento. Se sugiere para posteriores estudios aumentar los tiempos de exposición en la cámara de atmósfera controlada.

- Ambas técnicas estandarizadas para la evaluación de la adherencia al sustrato también han sido criticadas [Weldon, 2009] a causa de que no se puede garantizar la misma unión para todos los recubrimientos usando una misma cinta o pegamento ya que depende de la afinidad de éste con la pintura bajo estudio. Igualmente uno de los puntos más atacados ha sido el significado o interpretación de la escala de evaluación del que hace alusión la norma; ya que solamente es comparativa entre ella, pero no puede decirse, por ejemplo, que si se tiene un grado “5” es el resultado de una buena adherencia.
- Aunque el grado de ampollamiento se puede evaluar mediante el uso de normas (ASTM D714), dentro de este trabajo no se ha hecho, motivado esencialmente en que las ampollas fueron observadas mediante el uso de instrumentos y no a simple vista como indica la norma.

Por último cabe destacar algunas conclusiones generadas a partir de la experiencia generada durante la experimentación.

- Lo más óptimo a considerar como espesor “crítico” de la película depositada del recubrimiento sería el mínimo medido en la zona de prueba a diferencia del espesor promedio considerado.
- En particular para los gráficos de capacitancia contra número de ciclos sería conveniente, para obtener una posible mejora en la comparación entre los datos, el expresar el eje de las ordenadas (impedancia capacitiva) en una escala logarítmica.

# ***Bibliografía.***

## ***Libros, Artículos y Tesis***

- [1] Ahmad Z., “Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control”, Butterworth-Heinemann/ICChemE Series, 2006.
- [2] Akbarinezhad E., Bahremandi M., Faridi H.R., Rezaei F., “Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy”, Corrosion Science 51, p. 356-363, Science Direct, 2009.
- [3] Allahar K.N., Bierwagen G.P., Johnston V., “Understanding ac–dc–ac accelerated test results”, Corrosion Science 52, p. 1106-1114, Science Direct, 2010.
- [4] Amirudin A., Thierry D., “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals” Review paper, Progress in organic coatings 26, p. 1-28, Elsevier, 1995.
- [5] Ávila J., Genescá, J., “Mas allá de la herrumbre”, La Ciencia desde México No 9, Fondo de Cultura Económica, 1987.
- [6] Babic R., Metikos-Hukovic M., “The study of coal tar epoxy protective coatings by impedance spectroscopy”, Progress in organic coatings 23, p. 275-286, Elsevier, Estados Unidos, 1994.
- [7] Bethencourt M., Botana F.J., Cano M.J., Osuna R.M., Marcos M., “Degradation mechanism of an acrylic water-based paint applied to steels”, Progress in organic coatings 47, p. 164-168, Elsevier, Estados Unidos, 2003.

[8] Bethencourt M., Botana F.J., Cano M.J., Osuna R.M., Marcos M., “Lifetime prediction of waterborne acrylic paints with the AC-DC-AC method”, *Progress in organic coatings* 49, p. 275-281, Elsevier, Estados Unidos, 2004.

[9] Bos T., “Prediction of Coating Durability, Early detection using electrochemical methods”, Tesis Doctoral, Technische Universiteit Delft, Países Bajos, 2008.

[10] Cerrud S., Jacobo V., Ortiz A., Shouwenaars R., “Corrosión y Protección”, UNAM F.I., UDIATEM, México D. F., 2003.

[11] Cueva I., “Desarrollo y Validación de Pruebas Aceleradas de Corrosión Atmosférica en Macro-Componentes Electrónicos”, Tesis de Maestría, UNAM F.I., México D. F., 2004.

[12] Deflorian F., Fedrizzi L., “Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance electroscopy”, *Journal of Adhesion Science and Technology* vol. 13 no. 5, p. 629-645, Taylor and Francis, Estados Unidos, 1999.

[13] Deflorian F., Rossi S., Fedrizzi L., Zanella “Comparison of accelerated tests and natural weathering of protective organic coatings: use of meteorological data”, *Progress in organic coatings* 59, p. 244-250, Elsevier, Estados Unidos, 2007.

[14] Ekekwe N., “Electrochemical impedance electroscopy: Corrosion behavior application – Theory, modeling and experimentation-”, VDM, Alemania, 2009.

[15] Forsgren A., “Corrosion control: through organic coatings”, CRC Press, Estados Unidos, 2006.

[16] Geenen F. M., “Characterisation of organic coatings with impedance measurements –A study of coating structure, adhesion and underfilm corrosion-”, Tesis Doctoral, Technische Universiteit Delft, Países Bajos, 1991.

[17] Genescá J., “Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión”, UNAM F.Q., México D.F., 2002.

[18] Gómez A., “Degradación y evaluación de recubrimientos orgánicos por medio de la técnica AC-DC-AC”, Tesis de Licenciatura, UNAM F.I., México D. F., 2008.

[19] Knudsen O., Steinsmo U., Bjordal M., “Zinc-rich primers-Test performance and electrochemical properties”, Progress in Organic Coatings 54, p. 224-229, Elsevier, Estados Unidos, 2005.

[20] Leygraf C., “Atmospheric corrosion”, Wiley-Interscience (John Wiley), Estados Unidos, 2000.

[21] Loveday D., Peterson P., Rodgers B., “Evaluation of organic coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy”, JCT CoatingsTech, Estados Unidos, 2004-2005.

- Part 1: Fundamental of electrochemical impedance spectroscopy. 2004.
- Part 2: Application of EIS to coatings. 2004.
- Part 3: Protocols for testing coatings with EIS. 2005.

[22] Mariaca L., “Corrosividad atmosférica (Micat-México)”, Plaza y Valdés editores, México D. F., 1999.

[23] McCafferty E., “Introduction to Corrosion Science”, Springer, Estados Unidos, 2009.

[24] Ortiz A., “Simulación Acelerada de la Corrosión Atmosférica en Equipo Electrónico”, Tesis Doctoral, UNAM F.I., México D. F., 2004.

[25] Ortiz J.A., Ortiz A., López R.N., “Aplicación de la técnica AC-DC-AC en la evaluación de recubrimientos orgánicos”, XV Congreso Internacional Anual de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica SOMIM, Cd. Obregón, Sonora, 2009.

[26] Ortiz J. A., Sánchez E., Ortiz A. E., Ortiz A. “Evaluación de recubrimientos orgánicos de uso comercial mediante técnicas potencioestáticas”, XVI Congreso Internacional Anual de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica SOMIM, Monterrey, Nuevo León, 2010.

[27] Ortiz J.A., Ortiz A.E., Schouwenaars R., Ortiz A., “Evaluation of organic coatings through correlation between exhibition and potenciostatic test”, The European Corrosion Congress EUROCORR 2011, Estocolmo, Suecia, 2011.

[28] Perera D. Y., “Effect of pigmentation on organic coatings characteristics”, (Review) Progress in Organic Coatings 50, p. 247-262, Elsevier, Estados Unidos, 2004.

[29] Revie R. W., “Uhlig’s corrosion handbook”, The electrochemical society - John Wiley, Estados Unidos, 2011.

[30] Reyes-Mercado Y., Rossi S., Deflorian F., Fedel M., “Comparision of different abrasion mechanisms on the barrier properties of organic coatings”, Wear 265, p. 1820-1825, Elsevier, Estados Unidos, 2008.

[31] Roberge P. R., “Handbook of Corrosion Engineering”, McGraw-Hill, Estados Unidos, 1999.

[32] Sánchez E., “Evaluación de recubrimientos orgánicos por métodos potencioestáticos en ensayos de corrosión”, Tesis de Licenciatura, UNAM F.I., México D. F., 2010.

[33] Schweitzer P.A., “Fundamentals of corrosion mechanisms, causes and preventative methods”, CRC Taylor and Francis, Estados Unidos, 2010.

[34] Schweitzer P.A., “Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance”, CRC Taylor and Francis, Estados Unidos, 2006.

[35] Subrahmanya S., Priyansh B., Mallik B.P., “Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism”, *Electrochemical Acta* 55, p. 5129-5134, Elsevier, Estados Unidos, 2010.

[36] Valentinelli, L., Vogelsang, J., Ochs, H., Fedrizzi, L., “Evaluation of barrier coating by cycling testing”, *Progress in Organic Coatings* 45, p. 405-413, Elsevier, Estados Unidos, 2002.

[37] Virmani, P., “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States”, U.S. Department of Transportation, publicación FHWA-RD-01-156, Estados Unidos, 2002.

[38] Weldon D., “Failure Analysis of Paints and Coatings”, John Wiley, 2009.

[39] Winston R., “Corrosion and Corrosion Control: and Introduction to corrosion science and engineering”, John Wiley, 2008.

[40] Zhang X., Wang F., Yuanlong D., “Protective performance of epoxy resin modified with coal tar coating studied by electrochemical impedance spectroscopy”, *Progress in Organic Coatings* 53, p. 302-305, Elsevier, Estados Unidos, 2005.

## ***Fichas técnicas***

[41] <http://www.nervion.com.mx/web/literatura/literatura.php> Nervion pinturas: productos y fichas técnicas, Pinturas Nervion, México.

[42] <http://www.acminstruments.com/datasheets/gillac-datasheet.pdf> ACM Instruments: ficha técnica del potencióstato Gill AC, Applied Corrosion Monitoring Instruments, Reino Unido.

## ***Normas***

De la American Society for Testing and Materials (ASTM).

[43] ASTM G1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

[44] ASTM D3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.

[45] ASTM G3-89 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.