



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
FACULTAD DE INGENIERÍA

“ESTUDIO DEL DETERIORO DE SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS POR MEDIO DE
LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

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

SEBASTIÁN ZETINA ULLOA

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. ARMANDO ORTIZ PRADO UNAM - FACULTAD DE INGENIERÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL

Dr. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

**Dr. RAFAEL SCHOUWENAARS FRANSSENS, FACULTAD DE INGENIERÍA,
UNAM**

MÉXICO, D.F. MARZO DE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Objetivos

- **Objetivo principal:**

Evaluar la capacidad protectora de recubrimientos orgánicos y sistemas de recubrimientos por medio de técnicas electroquímicas y una atmósfera acelerada.

- **Objetivos secundarios:**

- ✓ Utilizar una cámara de clima la cual incluye ciclos de humedad, temperatura, radiación ultravioleta (UV) y contaminantes para envejecer artificialmente recubrimientos primarios y sistemas bicapa sobre acero 1006.
- ✓ Emplear la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para evaluar el desempeño inicial de los recubrimientos y habiendo finalizados 100 y 210 ciclos de envejecimiento y deterioro acelerado.
- ✓ Utilizar la microscopía óptica para la inspección a bajos aumentos.
- ✓ Discernir el efecto adicional de la radiación UV comparando resultados obtenidos en trabajos anteriores.

RESUMEN

Se estudiaron sistemas de recubrimientos utilizando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). En primer lugar se aplicaron tres recubrimientos primarios diferentes (dos a base de resinas epóxicas y una de tipo acrílica) a probetas de 5 x 7 *cm* de acero 1006. Posteriormente se seleccionaron especímenes para aplicarles un acabado final recomendado por el fabricante. Se utilizó una atmósfera artificial para envejecer y deteriorar las películas orgánicas completando 100 y 210 ciclos. Se dio seguimiento del estado de las películas con EIS junto con observaciones a bajos aumentos.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	I
CAPÍTULO 1 CORROSIÓN	1
1.1 ECONOMÍA DE LA CORROSIÓN	1
1.2 CLASIFICACIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN	2
1.3 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.....	3
1.4 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA.....	4
CAPÍTULO 2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.....	12
2.1 IMPORTANCIA DE LAS SUPERFICIES Y ECONOMÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS	12
2.2 COMPOSICIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ORGÁNICO	13
2.3 PREPARACIÓN SUPERFICIAL	15
2.4 APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	15
2.5 ENVEJECIMIENTO Y EFECTO DEL CLIMA.....	17
2.6 ENSAYOS DE CORROSIÓN SOBRE RECUBRIMIENTOS.....	19
CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	24
3.2 APLICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	27
3.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	27
3.4 OPERACIÓN DE LA CÁMARA DE CLIMA CAPACA.....	31
3.5 INSPECCIÓN A BAJOS AUMENTOS.....	32
CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS	33
4.1 MONITOREO DE OCP Y ENSAYOS DE EIS Y CP PARA EL METAL BASE	33
4.2 ESPESORES DE PELÍCULA SECA	36
4.3 PRUEBAS DE SOBRE BLANCOS	37
4.4 DETERIORO Y ENVEJECIMIENTO TRAS 100 CICLOS EN CAPACA	52
4.5 DETERIORO Y ENVEJECIMIENTO TRAS 210 CICLOS EN CAPACA	63
4.6 DISCUSIÓN	75
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	78
CONCLUSIONES.....	78
RECOMENDACIONES	79
BIBLIOGRAFÍA	81
ANEXO I. FUNDAMENTOS DE EIS.....	86
ANEXO II. ESPESORES DE PELÍCULA SECA	88
ANEXO III. PARÁMETROS DETERMINADOS POR CIRCLE FIT DE EC LABV10.44	92

INTRODUCCIÓN

Al iniciar cualquier día de la vida no existe la noción del papel protagónico que los metales juegan como herramientas o componentes de equipos y estructuras (la mente está ocupada en rentas, pagos, viajes, comidas, trabajo etc.). No obstante, estos satisfactores están altamente acoplados a la forma de vida moderna y sería imposible concebir la humanidad sin ellos. Llegar a este nivel de dominio en las propiedades mecánicas y eléctricas de los metales además de la sofisticación para su producción no ha sido fácil. Ha requerido de una gran cantidad de energía para obtenerlos a partir de los minerales como se les encuentra a la gran mayoría de los metales en la naturaleza [1]. Regresando a este día habitual, el cual suele presentarse sin ningún sobresalto ni acontecimiento memorable por ser parte de una rutina diaria, está repleto de ejemplos donde la utilidad de los metales se manifiesta. Uno de éstos se encuentra en el concreto de muchas viviendas que requieren de varillas de acero para soportar cargas de tracción debido a que el concreto no ofrece resistencia a ese tipo de esfuerzos. Una vez en el exterior de la misma, se encuentran infinidad de personas operando diversos dispositivos electrónicos donde se asume que los metales son componentes clave. No puede evitar cuestionarse lo siguiente. ¿Qué sucede cuando hay deterioro metálico o corrosión? ¿Cómo afectan las fallas por corrosión a las personas? ¿Cuáles son los costos económicos en los que se incurre? Al responder a la primera pregunta, es importante distinguir entre una falla de *tipo estético*, como puede ser el no obtener una película de óxidos de los colores deseados para un acabado superficial (que no se forme una patina verde azulada en una estatua de cobre emblemática), o una falla de *tipo funcional* como la generación de picaduras en una tubería que transporta un producto altamente volátil provocando más tarde una explosión. La respuesta a ambas interrogantes son consecuencias de tipo económico o lesiones y pérdidas de vida humanas. Ésta últimas no pueden cuantificarse económicamente ni recuperarse. En estudios donde se profundizó en las consecuencias económicas, debe comentarse que estos esfuerzos presentaron complicaciones debido a la falta de información por parte de diversos sectores económicos. Suele haber consenso en que estas pérdidas rondan el 4% del producto interno bruto de los países industrializados [2].

Transcurrido un tiempo en la jornada, aunque existan tantos problemas sin resolver, es posible percibir que los metales que tantos beneficios aportan, están sufriendo deterioro. Sin embargo, no están sumergidos en algún líquido o enterrados. Están expuestos al sol, lluvia, condensación, contaminantes atmosféricos y temperatura. En este punto se hace evidente el efecto que tiene la atmósfera en los metales. Alguna vez durante la estancia en alguna playa maravillosa, el lector pudo quizás notar los efectos devastadores que tienen las sales marinas aunado a los elevados niveles de humedad en las costas. Como anécdota el autor puede mencionar que habitantes de la playa se han convencido de la “inexistencia” del acero inoxidable. Ciertamente la condición de inoxidable, dependerá de muchas otras variables y una de ellas es el ambiente al que esté expuesto. No solamente en los ambientes urbanos y marinos descritos se percibe una “intensidad” de deterioro diferente, también en los ambientes industriales altamente contaminados existen tasas de corrosión variables demostrando la complejidad que conlleva la influencia de la atmósfera [3].

De vuelta a una rutina que ya provocó cansancio, se emplean un grupo de medidas para luchar contra la corrosión atmosférica. Al recorrer la gran urbe (Ciudad de México) en un Sistema de Transporte Colectivo “Metro” resalta su característico color naranja en los vagones. Este color

proviene del pigmento incluido en el acabado final de un sistema bien empleado de recubrimientos, aspecto que se abordará en el capítulo 2. Las pinturas como se les conoce coloquialmente, ofrecen protección aislando al metal del medio corrosivo. Es posible que ofrezcan un beneficio adicional como el encanto que provoca auto nuevo deportivo Ferrari con su distintivo color rojo. Además del atractivo visual del acabado, cumple con la función de proteger las demás películas del sistema, por ende al metal.

Consumido tiempo del lector pero habiendo conseguido ingresarlo al mundo del deterioro metálico, es momento para dar a conocer que el propósito de este trabajo es el estudio de recubrimientos orgánicos para emplearlos como medidas de protección metálica. La utilización de películas orgánicas es lo mayormente empleado debido a una positiva relación costo-beneficio. No se enfoca esta tesis en la corrosión del sustrato, se sabe que de existir esa posibilidad, el metal base sufrirá la corrosión. Se hace énfasis en el estudio del deterioro de la película de polímero o del sistema que lo protege. Para este trabajo, se emplearon láminas de acero 1006 aplicándoseles tres diferentes recubrimientos primarios. Posteriormente a algunas de estas láminas se les aplicaron acabados finales recomendados por el fabricante. Debido a que en la actualidad se busca celeridad para elegir recubrimientos para determinados ambientes, se optó por la utilización de una atmósfera acelerada para envejecer y deteriorar las películas. La herramienta empleada para el monitoreo de los recubrimientos fue la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) que se ha establecido como una herramienta útil para hacer este tipo de estudios [4].

Este trabajo está estructurado de la siguiente manera. El capítulo 1 corresponde a aspectos generales de la corrosión enfocándose en los efectos de la atmósfera, finaliza mencionando las medidas de protección que se emplean para mitigar su efecto. El capítulo 2, consta de fundamentos de los recubrimientos orgánicos empleados como medida de protección contra la corrosión. Los aspectos de la formulación son comprendidos de una manera intuitiva. Más adelante se mencionan las herramientas para estudiar el desempeño de los recubrimientos y los estudios en atmósferas aceleradas. El capítulo 3, describe toda la metodología experimental empleada, la programación de los equipos utilizados junto con alguna descripción pertinente de su funcionamiento. En el capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos junto con su respectivo análisis. Finalmente con base en los resultados, se finaliza el documento con las conclusiones y recomendaciones que surgieron a partir del mismo

CAPÍTULO 1 CORROSIÓN

La corrosión como término proviene del sustantivo en latín (*corrosio, corrosionis*) que significa roer o deterioro. Actualmente el descendiente de éste en español se conoce como corrosión, cuando se haga mención a la corrosión a lo largo del texto, se estará aludiendo al deterioro de un metal producto de una reacción química de este con el medio al que se le encuentra expuesto. Esta distinción cabe aclararla desde un inicio ya que cuando se haga referencia a lo largo del capítulo siguiente al deterioro de recubrimientos orgánicos se empleará el término degradación. El empleo de ambos términos se debe principalmente a que los mecanismos de deterioro de metales y películas orgánicas son diferentes. Volviendo al tema inicial, cualquiera identifica la presencia de la corrosión en la vida cotidiana, se le caracteriza por la presencia de óxidos, hidróxidos, sulfuros o sulfatos. También se está consciente de las fallas que puede provocar. En la Ilustración 1-1 se tienen imágenes donde se identifica la (a) corrosión en un medio marino y (b) corrosión en recubrimientos.



Ilustración 1-1 Ejemplos fácilmente identificables de corrosión: (a) Estructura metálica deteriorándose en un medio marino (b) Falla de corrosión en recubrimientos.

La corrosión es termodinámicamente inevitable. Es un inconveniente que estará siempre presente debido a que los productos de corrosión tienen menor energía en estado de óxido que como metal. Por esa razón se indica que el proceso es espontáneo [5]. Es también la causa por la cual el acero no se encuentra en estado metálico en la naturaleza y sea necesario suministrar una importante cantidad de energía para producirlo.

1.1 ECONOMÍA DE LA CORROSIÓN

Se han hecho diversas estimaciones de los costos que representa la problemática de la corrosión. Estos costos suelen dividirse en dos clasificaciones importantes

- **Costos directos**
- **Costos indirectos.**

La falla de un ducto que transporta hidrocarburo suma ambos tipos de costos. El costo de reparar el ducto e incluir una sección nueva junto con sus medidas de protección serían reportadas como *costos directos*. Por otro lado, las pérdidas de hidrocarburo que podrían cuantificarse en órdenes de magnitud superior corresponderían a *costos indirectos*. La falta de información aunada a cambios de componentes sin identificar fallas por corrosión por parte de las industrias dificulta estimar dichos costos.

Estudios disponibles en Japón, Australia, Gran Bretaña y otros países calcularon los costos alrededor de un 3 y 4% del producto interno bruto [6]. El reporte con mayor alcance fue realizado por el Departamento Federal de Administración Carretera de Estados Unidos de Norteamérica (FHWA) del 2002 [2]. Los costos se presentan por sectores en la Ilustración 1-2. La investigación concluyó que aplicando la tecnología actual y el conocimiento disponible se mejoraría en 25 y 30% los costos de la corrosión en varias áreas de la economía en EUA.

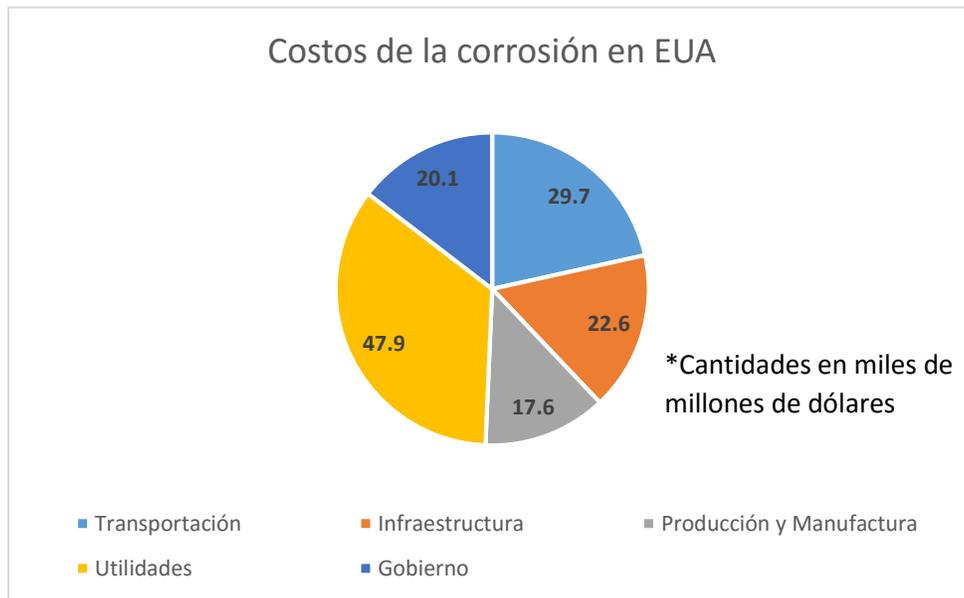


Ilustración 1-2 Costos estimados para la corrosión en EUA divididos en sectores de interés. [2]

1.2 CLASIFICACIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN

Se explicó que la corrosión es el deterioro de los metales mencionando que la misma ocurría debido a reacciones químicas de estos con el medio en contacto. Debe añadirse que estas reacciones químicas pueden ser de *tipo electroquímico* (las cuales involucran intercambio de electrones) y de *tipo químico* (reacciones químicas puras). Para establecer una clasificación que sea de interés para este proyecto, el autor se enfocó en el tipo de corrosión en la cual suelen utilizarse recubrimientos orgánicos como medida de protección. Este tipo de corrosión es la corrosión atmosférica que

también es parte del universo donde la corrosión electroquímica está presente. La clasificación empleada se tiene en la Ilustración 1-3.

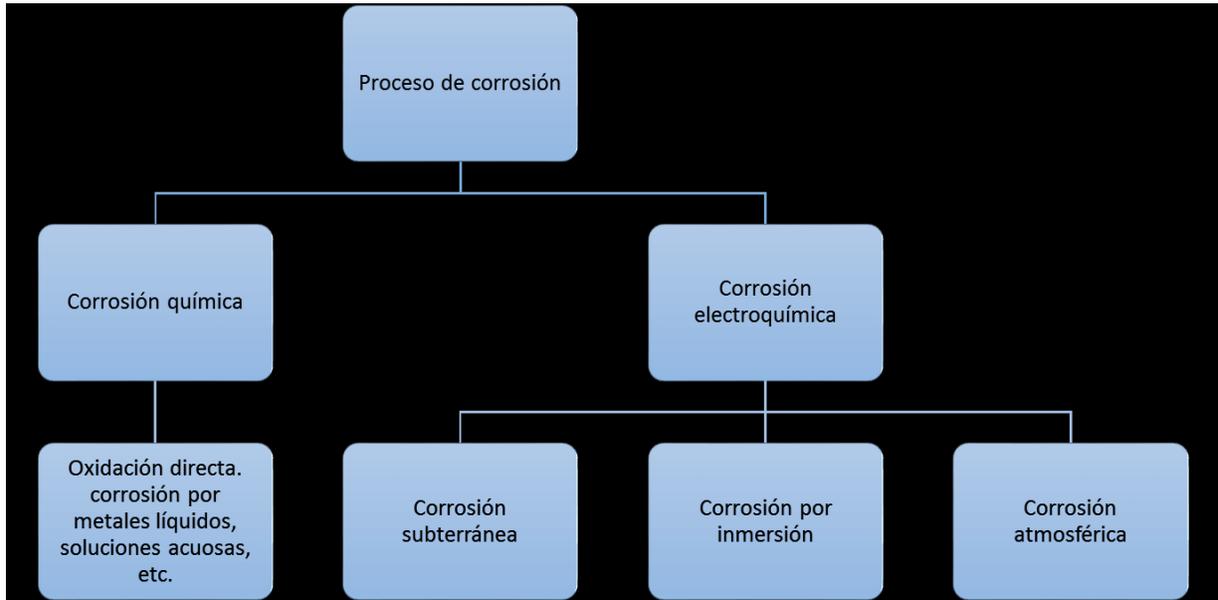


Ilustración 1-3 Clasificación de corrosión enfocada a este proyecto [7]

1.3 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Para comprender la corrosión electroquímica es necesario conocer los elementos para que esta ocurra. Éstos consisten en [8]: (1) Un cátodo donde ocurra la reacción de reducción, (2) Un ánodo donde ocurra la reacción de oxidación, (3) Un electrolito que permita la conducción iónica de especies, (4) Una conexión eléctrica que permita el paso de electrones entre las dos zonas donde están ocurriendo las dos reacciones. Cuando se interrumpe al menos uno de ellos, la corrosión electroquímica no se presenta. Estos elementos se identifican esquemáticamente en la Ilustración 1-4.

Por ejemplo, cuando se impide el contacto con el electrolito empleando recubrimientos, se limita la corrosión por un mecanismo que se conoce como protección barrera (véase capítulo 2). Por otro lado, al no existir contacto eléctrico se evita la corrosión galvánica. Aunque de presentarse la misma, los electrones que provee el ánodo (que se corroe) protegerán al electrodo convertido en cátodo. Finalmente puede alterarse el medio o electrolito por medio de inhibidores de la corrosión.

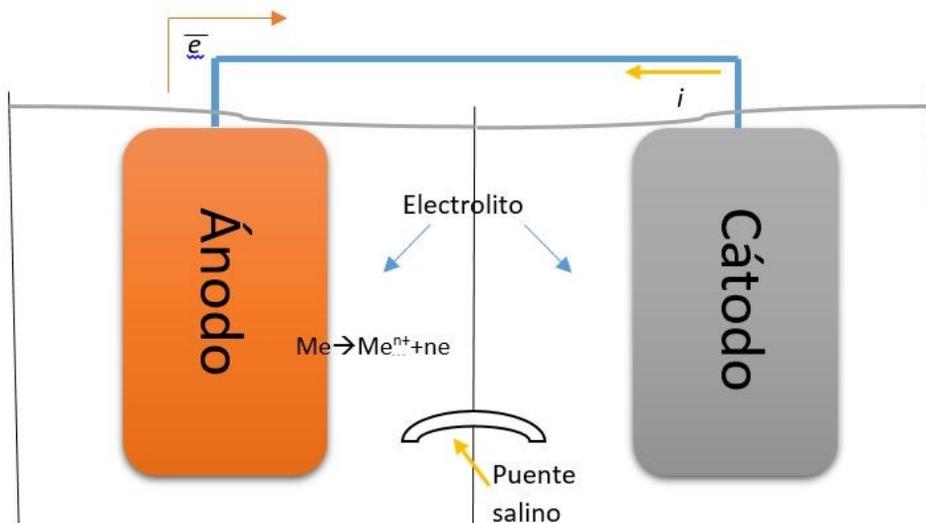


Ilustración 1-4 Elementos necesarios para que la corrosión electroquímica ocurra [9] modificado

1.4 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

El proceso de la corrosión atmosférica requiere de una película acuosa sobre la superficie metálica que funja como electrolito [10], la película puede generarse producto de gradientes de temperatura y humedad o de la precipitación de lluvia. Este proceso se distingue de la corrosión de tipo gaseosa, la cual solamente tiene lugar en gases a altas temperaturas y medios secos libres de humedad [11]. La corrosión de tipo atmosférica tiene un alto impacto en las sociedades donde alrededor del 50% de los esfuerzos económicos son utilizados para mitigar este tipo de deterioro [12]. El consumo del zinc es otro ejemplo de la importancia de la corrosión atmosférica, donde 50% del total producido a nivel mundial es empleado para recubrir el acero [13].

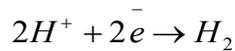
1.4.1 TEORÍA BÁSICA DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

Vernon en 1931 [14] propuso que existía un valor denominado como humedad relativa crítica (HRC) por debajo del cual la corrosión no se presenta. Este valor se ve afectado por diversos elementos tales como contaminantes, la tendencia de los productos de corrosión y la absorción de humedad por los depósitos superficiales. En seguida se describirán los procesos que se llevan a cabo en las zonas anódicas y catódicas durante la corrosión atmosférica para una superficie teóricamente limpia habiéndose formada la película de humedad.

- Proceso catódico:

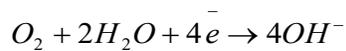
Si se asume que el electrolito es neutro o ligeramente ácido, entonces la producción de hidrógeno (Ecuación 1) puede ser ignorada para la mayoría de metales y aleaciones en corrosión atmosférica [7].

Ecuación 1



Las excepciones a esto serán los ataques de corrosión en recubrimientos, cuando la producción de hidrógeno provoca ampollas u otra condición de corrosión por hendiduras. La reducción del oxígeno atmosférico es una de las más importantes reacciones en las que se consumen electrones. En la presencia de contaminantes atmosféricos hay otras reacciones que deben tomarse en cuenta. Para la corrosión atmosférica en un electrolito neutro, la reducción de oxígeno es aplicable (Ecuación 2).

Ecuación 2



- Proceso anódico:

La (Ecuación 3) representa la reacción anódica generalizada correspondiente a la corrosión atmosférica.

Ecuación 3



En la Ilustración 1-5, se presenta esquemáticamente el proceso descrito para la corrosión atmosférica junto con las reacciones enunciadas. Se destacan todos los elementos requeridos para que se cumpla la corrosión electroquímica (aunque el esquema presentado sea diferente al anterior): (1) Los electrones de la zona anódica viajan hacia (2) la zona catódica donde la presencia de oxígeno provoca una polarización que trae por consecuencia que las dos zonas se comporten como materiales diferentes, (3) el contacto eléctrico está presente para permitir el flujo de electrones a las dos zonas junto con un (4) electrolito que en este caso es una capa delgada producto de la lluvia o de la existencia de un nivel determinado de humedad relativa en el ambiente. Es importante aclarar que la formación de productos de corrosión, la solubilidad de los mismos en la superficie del electrolito y la formación de capas pasivas afectan la tasa global del proceso de disolución anódico y causan desviación del comportamiento de las ecuaciones 2 y 3.

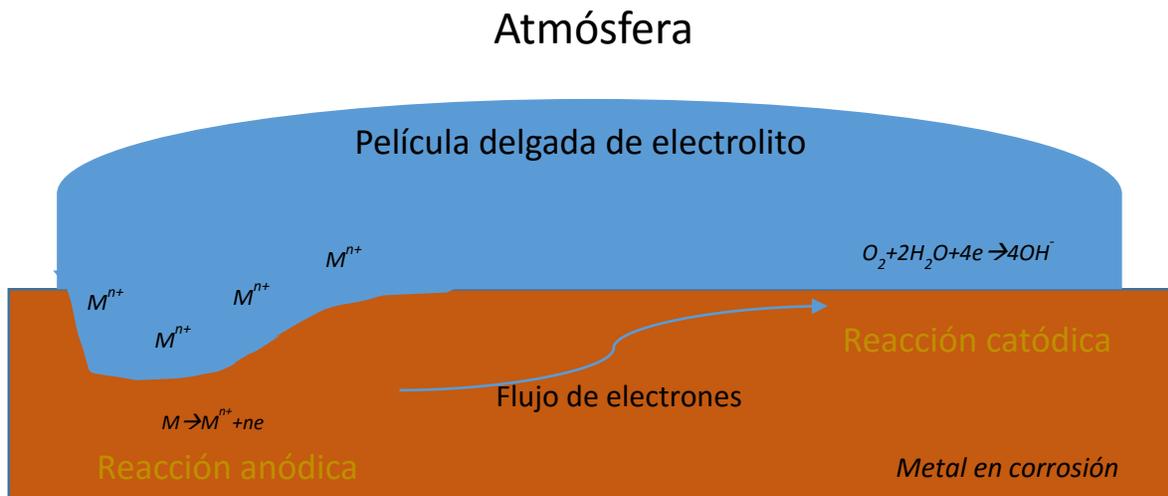


Ilustración 1-5 Mecanismo de corrosión atmosférica (para una superficie simplificada teóricamente limpia) [15]

1.4.2 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE EXPOSICIÓN

La humedad, la humedad relativa, el tiempo de humectación, la temperatura, las condiciones de exposición, la velocidad del viento, las partículas, el polvo y los contaminantes tienen efecto en la corrosión atmosférica (ver Ilustración 1-6) [16, 7, 17, 6, 18, 11, 19, 20, 21]. La humedad relativa determina la factibilidad para formar una película acuosa sobre la superficie y alcanzar el valor crítico de la misma para provocar la corrosión (HRC) en los diversos sustratos. Este valor dependerá a su vez de la presencia de contaminantes y de partículas siendo las de tamaño pequeño las más perjudiciales teniendo una mayor cantidad de iones solubles en agua. El tiempo de humectación, se ha calculado de diferentes maneras (por ej. el tiempo en el cual $HR > 80\%$ y $T > 0^\circ C$) siendo el tiempo que la superficie se mantiene humectada. El efecto de la temperatura es complejo, por un lado aumenta la cinética de las reacciones químicas acelerando la corrosión pero a su vez evapora el electrolito de la superficie y disminuye la solubilidad de los gases corrosivos inhibiendo la corrosión. El viento transporta contaminantes al sustrato y en algunos casos puede remover la película protectora de la superficie del metal. A pesar de haber sido identificados cerca de 2000 especies químicas atmosféricas, solamente un grupo reducido de ellas tienen efecto en la corrosión, su influencia provoca: (1) La formación de películas de humedad por medio de partículas higroscópicas, (2) El cambio del pH en las capas de humedad. (3) La disolución de capas de óxidos y favoreciendo cambios de enlace químico. Estos contaminantes conocidos junto con otros parámetros atmosféricos han originado la clasificación de las atmósferas exteriores de la corrosión como: (a) Rural, (b) Urbano, (c) Industrial y (d) Marino.

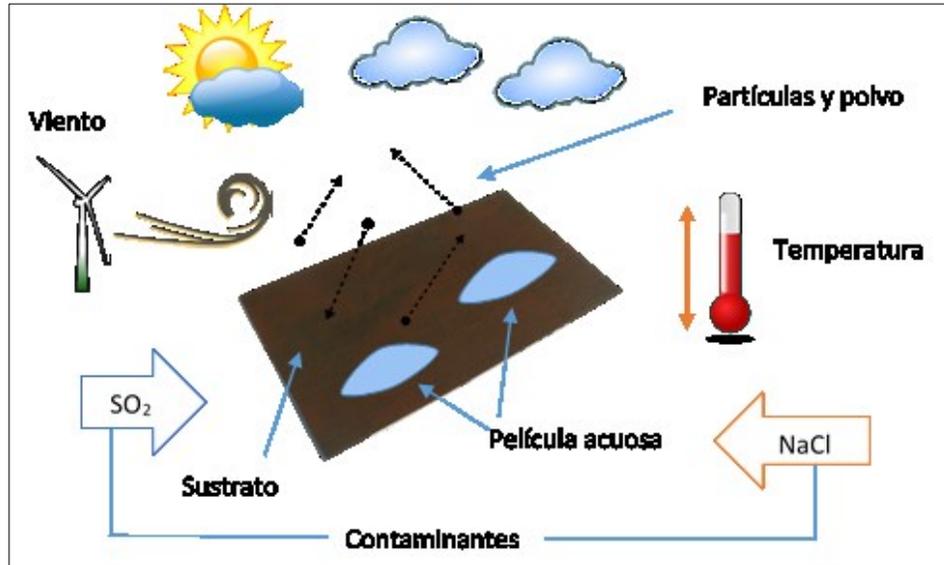


Ilustración 1-6 Parámetros de exposición [16, 7, 17, 6, 18, 11, 19, 20, 21]

1.4.2.1 CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA Y VELOCIDADES DE CORROSIÓN

La información proveniente de datos atmosféricos y de velocidades de corrosión (pruebas gravimétricas) de los materiales (acero medio carbono, cobre, aluminio y zinc) en los ambientes específicos proporciona clasificaciones de corrosividad. Al correlacionar la información obtenida simultáneamente, el conocimiento del fenómeno aumenta y es posible tomar medidas *a posteriori* para controlar la corrosión y selección materiales. La necesidad de caracterizar las diversas atmósferas motivó el surgimiento de los proyectos: (1) Sistema de Estandarización de Corrosividad, ISOCORRAG el cuál fue tomado posteriormente como modelo para el (2) Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica, MICAT. En la Ilustración 1-7 se tiene esquema empleado por la ISO para el programa ISOCORRAG.

Con toda la información recolectada y analizada por ambos programas se realizó la clasificación de las atmósferas y se implementaron mapas de corrosividad donde pueden discernirse entre diferentes zonas donde será menos factible el empleo de un metal. Esta metodología tiene desventajas: (1) Solamente se toma en cuenta dos tipos de contaminantes (Cloruros y SO_2), (2) La temperatura no es una variable que sea tomada en cuenta y (3) Solamente consideran cuatro materiales.

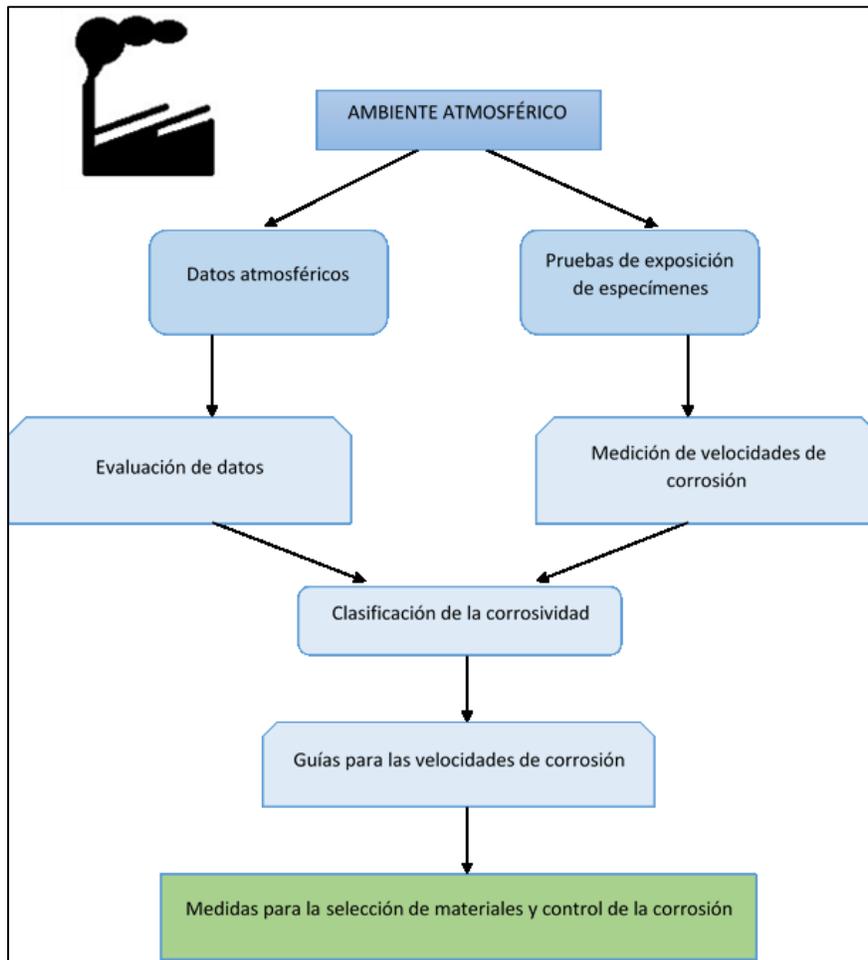


Ilustración 1-7 Maneras de abordar la clasificación de la corrosividad atmosférica [15]

1.4.3 TÉCNICAS EMPLEADAS EN ESTUDIOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

Entre otras técnicas los diversos autores han utilizado técnicas gravimétricas como la pérdida de masa [11, 22, 23, 24, 25, 26, 27] y la correlacionaron con datos atmosféricos y contaminantes; con base en ello han caracterizado la corrosividad de un lugar en particular. Genescá, Ávila *et al.* [3] estimaron el tiempo de humectación recabando datos históricos de humedad relativa para calcular el tiempo que se ha alcanzado la humedad relativa crítica. Su cálculo se realizó sin tomar en cuenta contaminantes atmosféricos considerando información histórica de un grupo de ciudades de México para obtener el tiempo de humectación (tiempo en que $T > 0$ y $RH \geq 80\%$). Esta información es de utilidad para construir mapas de corrosividad. El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) se utiliza para el estudio de productos de corrosión. Cerrud *et al.* [28] analizaron con MEB los equipos electrónicos en diversas regiones en atmósferas interiores de México. Encontraron un efecto importante en la preservación de equipos que estuvieron en un interior climatizado localizados en atmósferas tropicales consideradas *a priori* más agresivas que otras analizadas.

Predecir la corrosión atmosférica es un aspecto de interés en el estudio de la corrosión atmosférica, por esa razón se han generado modelos matemáticos para predecir la corrosión atmosférica. Díaz *et al.* [29] en su revisión de los aceros de baja aleación (*weathering steels*) han hecho un importante estudio de los modelos empíricos comúnmente utilizados para predecir el comportamiento de los materiales a largo plazo. Por otro lado, Marref *et al.* [30] encontraron expresiones de tasas de corrosión para el acero y zinc usando técnicas computacionales, a su vez Shaw y Andersson [11] obtuvieron una expresión empírica útil para predecir el comportamiento del acero en las regiones de la pradera de Canadá. Mendoza y Corvo [25], incluyeron la variable temperatura para mejorar la influencia del tiempo de humectación en su modelo de correlación de variables atmosféricas y velocidades de corrosión.

Para finalizar, se han utilizado atmósferas artificiales para acelerar el efecto de la atmósfera, las cuales pueden, como desventaja, generar mecanismos de corrosión diferentes a los encontrados en condiciones de operación reales. Altobelli *et al* [31] utilizaron MEB, Espectroscopía Raman y Mösbauer para correlacionar estudios de corrosión a largo plazo en aceros resistentes al medio ambiente (*weathering steels*) con dos pruebas aceleradas encontrando una buena correlación en solamente una de ellas debido a cambios en los productos de corrosión generados. Existen intentos de tener pruebas aceleradas en un menor tiempo, tal es el caso del SP Technical Research Institute of Sweden [26] que actualmente estudia modificar el método B de ISO 21207 utilizado para la industria automotriz. Esfuerzos multinacionales [32] buscan obtener datos de corrosión de diversos materiales en diferentes locaciones relacionando la presencia de contaminantes y tipos de atmósferas.

1.4.4 PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

Para completar este primer capítulo se explicarán las medidas que se practican en la actualidad para acometer la lucha contra la corrosión atmosférica. Básicamente todo el arsenal disponible se limita a cuatro alternativas: (1) Uso de recubrimientos, (2) Reducción de la humedad relativa, (3) Inhibidores de fase vapor y compuestos lodosos y (4) Uso de aleaciones. La posibilidad (1) será discutida a lo largo de todo el siguiente capítulo, por lo que a continuación se hará un breve resumen del funcionamiento de las otras alternativas.

- **Reducción de la humedad relativa** [12]: Una estrategia para disminuir la corrosión (aunque es en muchos casos imposible de aplicar) sería manipular o tener influencia sobre la humedad. Al calentar el aire o reducir el contenido de humedad resultará en una disminución de la humedad relativa. El hecho de reducir la humedad relativa al 50% será suficiente en muchos casos para proteger al metal. Sin embargo, la presencia de partículas de polvo que actúan de manera higroscópica provocará que el valor de humedad relativa crítica deba ser reducido mucho más allá del valor de referencia de 50%. Esta medida es efectiva excepto cuando la corrosión sea causada por vapores ácidos o por constituyentes volátiles de plásticos o pinturas.
- **Inhibidores en fase vapor y compuestos lodosos** [12]: Un inhibidor es una sustancia química que al ser agregada en pequeñas concentraciones a un medio disminuye efectivamente la tasa de corrosión. Hay varias clases de inhibidores convenientemente designadas como: a) pasivadores b) inhibidores orgánicos y c) inhibidores clase fase-vapor. Por el interés que se

tiene en su aplicación en la protección de metales en la corrosión atmosférica se hará énfasis únicamente en los inhibidores fase-vapor y en los compuestos lodosos (que forman parte de los inhibidores orgánicos).

- ✓ Aceites o ceras: Son utilizados para proteger las superficies metálicas temporalmente de oxidación durante la transportación o almacenaje. Consisten en aceites o ceras que contienen pequeñas cantidades de aditivos orgánicos. Estos últimos son compuestos con polaridad que se adsorben en la superficie metálica en la forma de una película orientada. Estos aditivos son adsorbidos de mejor manera en un rango cercano al pH neutro. El espesor de un recubrimiento aplicado varía de 0.1mm a 2.5 mm.
- ✓ Inhibidores fase-vapor: Las sustancias que tienen una baja, pero importante presión de vapor, estos vapores que tienen propiedades de inhibición de la corrosión son llamados inhibidores de fase-vapor. Son utilizados para proteger partes críticas de máquinas (ej. rodamientos u otros artículos manufacturados de acero) temporalmente contra corrosión producto de la humedad durante el almacenamiento o transportación. Tienen la ventaja respecto de los compuestos lodosos de que son más fáciles de aplicar con la posibilidad de utilizar inmediatamente el artículo protegido sin tener que remover algún aceite o cera. Tienen la desventaja de acelerar la corrosión de algunos metales no ferrosos, decolorar algunos plásticos y de requerir un sello efectivo contra la pérdida de la presión de vapor. El mecanismo de inhibición no ha sido estudiado en detalle, pero aparentemente se trata de una formación de una película adsorbida en la superficie metálica que da protección contra el agua u oxígeno, o ambos. En el caso de nitritos volátiles, el inhibidor también puede proveer de una cierta cantidad de NO_2^- que pasive la superficie.

Uso de aleaciones: Una manera de combatir la problemática de la corrosión es aprovechando el comportamiento benéfico que ofrecen las películas de óxidos limitando la transferencia de electrones aislando al material del medio, por ende, reduciendo las velocidades de corrosión. Esto ocurre con metales tales como el aluminio en ambientes libres de cloruros y los aceros inoxidable en una amplia gama de atmósferas corrosivas. Dependiendo de la aleación resistente que se vaya a emplear, la pasividad puede alcanzarse por medio de una polarización anódica en una solución que cuente formulada para realizar un ataque obteniendo un espesor de película deseada. Otra opción recurrente consiste en sumergir algún componente en una solución de algún ácido a una temperatura determinada para obtener propiedades particulares y homogéneas en su película protectora.

No obstante, no siempre es posible emplear una aleación resistente a la corrosión. Por un lado es probable que en el ejercicio de alguna función ingenieril, el material no cumpla con las propiedades mecánicas solicitadas, incluso existe la posibilidad de que el problema de corrosión sea más severo ya que estas aleaciones tienen la desventaja de presentar corrosión localizada (picaduras) la cual es una amenaza de falla *per se* aunque la pérdida de material sea despreciable. Otro inconveniente es el costo que en muchos casos aleja esta solución del alcance de los proyectos.

Contraviniendo a todas estas adversidades existe un grupo de materiales estructurales de gran popularidad y cuya aplicación sobresaliente es la resistencia a la corrosión atmosférica. A estos materiales se les conoce como Aceros Microaleados (*Weathering Steels, WS*) [15], su empleo en puentes y diversas estructuras se debe a que gracias a diversos ciclos de humectación/secado se forma una densa capa protectora también conocida como patina. Díaz *et al.* [29] resumieron en su revisión extensiva de este tipo de aceros, importantes generalizaciones y conclusiones a partir de la información actual sobre los mismos. Han mencionado los tiempos de exposición y de estabilización para los diversos medios junto con las características necesarias para que la patina se forme. Por lo que reduciendo costos en el mantenimiento y aplicación en muchos casos de recubrimientos, resulta ser una excelente opción para el ingeniero de la corrosión para la selección de material.

CAPÍTULO 2 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

En este segundo capítulo se incluyen aspectos teóricos de la protección metálica empleando recubrimientos orgánicos. En primer lugar se explica la función de los componentes de un recubrimiento, seguido del efecto que ocasiona el medio ambiente a los mismos. Se culmina este capítulo abordando el tema de la evaluación por medio de técnicas electroquímicas y ensayos especializados.

2.1 IMPORTANCIA DE LAS SUPERFICIES Y ECONOMÍA DE LOS RECUBRIMIENTOS

Hemsey *et al.* [33] argumentan que la importancia de las superficies radica en ser el lugar donde ocurren las interacciones entre objeto y el medio ambiente. También explican que la respuesta a factores de tipo físicos y químicos del entorno, corrosión, tolerancia al impacto y la abrasión, está determinada por éstas. Al emplear recubrimientos se obtienen las características de superficie de las películas añadiendo las propiedades mecánicas del metal subyacente. Es posible añadir un valor estético al producto en el proceso.

La importancia también se mide económicamente a partir de los reportes de diversas industrias o sectores económicos que requieren de ellos. En la Ilustración 2-1 se presentan los valores de los embarques de recubrimientos reportados por las industrias para el año 2002 en los cuales se considera la contribución de cuatro categorías definidas por el Departamento de Comercio de EUA. Estas son: (1) Recubrimientos arquitectónicos, (2) Recubrimientos utilizados por fabricantes de equipo original (OEM's), (3) Recubrimientos de propósito especial y (4) Diversos.

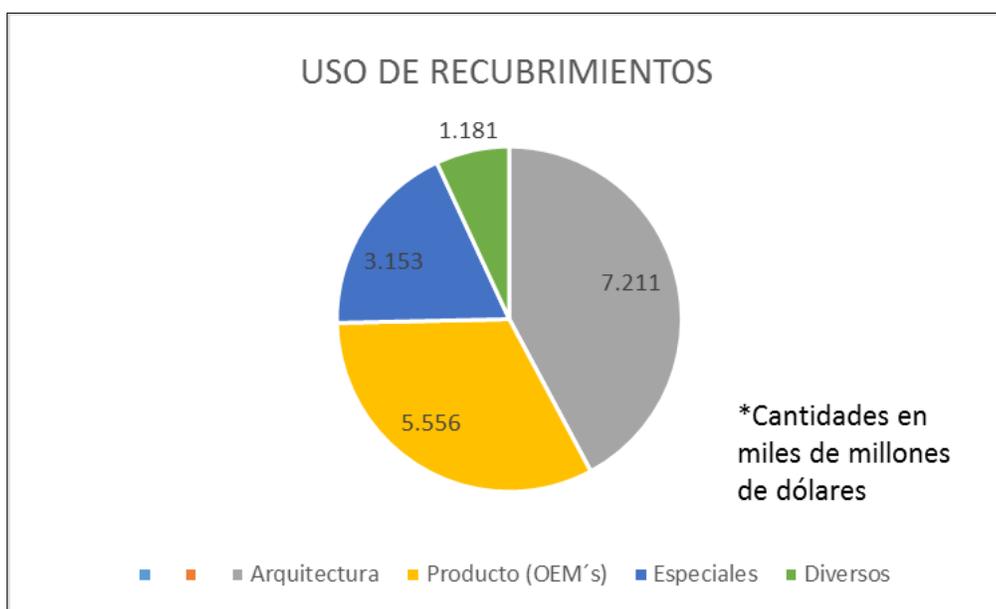


Ilustración 2-1 Uso de recubrimientos por sector y costos de su utilización al año en EUA [34]

El mercado global de recubrimientos se ha considerado de alrededor de $70 \cdot 10^9$ dólares anuales [34], encontrándose que la porción del mercado de EUA es similar a la de Europa y Asia, con este último creciendo rápidamente.

2.2 COMPOSICIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ORGÁNICO

La formulación de recubrimientos data desde hace milenios y su conocimiento ha sido transmitido a través del tiempo. Este desarrollo sostenido proviene principalmente del uso de pinturas con diversos fines donde en un comienzo se contaba solamente con pruebas empíricas para su perfeccionamiento. Actualmente el técnico o científico identifica el medio donde será utilizado el componente y su función específica. Una vez obtenida esa información, se emplean principios básicos para producir un recubrimiento efectivo. La mayor parte de los recubrimientos consiste en cuatro elementos básicos [35]: (1) aglutinante, (2) pigmentos, (3) disolventes y (4) aditivos. No es necesario que se presenten los cuatro elementos como ocurre en recubrimientos libres de pigmentos para la industria automotriz pero sí conocer la función de los mismos.

2.2.1 AGLUTINANTE (*BINDER*)

El aglutinante mantiene unido al recubrimiento en conjunto con sus demás componentes y es el principal responsable de la adherencia al sustrato. Está constituido principalmente de compuestos de tipo orgánico resinas naturales o polímeros sintéticos. Existen varios tipos de aglutinantes de los cuales es posible inferir determinadas propiedades para obtener las aplicaciones idóneas durante la práctica, entre estos tipos se incluyen [35]: (1) resinas naturales y aceites, (2) resinas alquídicas, (3) epóxicos y (4) poliuretano.

Los aglutinantes se clasifican de acuerdo a su mecanismo de curado o solidificación del mismo como [35]:

1. **Termoplásticos:** Se obtiene el curado al evaporarse el disolvente.
2. **Termoestables:** Su solidificación ocurre por medio de una reacción química durante la aplicación o posterior a esta.

Para conocer las propiedades mecánicas de la película es necesario conocer la influencia de la viscosidad desde el punto de vista cualitativo.

2.2.1.1 VISCOSIDAD [35]

La viscosidad es la resistencia al flujo y es un elemento de gran relevancia para la formulación o aplicación de un recubrimiento. Para la última, se necesita una viscosidad lo suficientemente baja sin presentar goteo. Cuando se logra lo anterior, la pintura fluye, cubre y nivela las imperfecciones resultando en una buena adherencia al sustrato. El peso molecular es el principal factor que controla esta propiedad, permitiendo dos alternativas para ser manipulado:

1. Variar el peso molecular del polímero o resina (uso de rec. termoestables).
2. Diluir el mismo con un disolvente (uso de rec. Termoplásticos).

Debido a las regulaciones ambientales, los recubrimientos termoestables son más empleados a pesar de ser posible obtener propiedades mecánicas superiores utilizando polímeros de alto peso molecular y disolventes.

2.2.2 PIGMENTOS

Los pigmentos tienen dos funciones, por un lado ofrecen un atractivo visual al recubrimiento suministrando color al sistema y por el otro otorgan una protección extra contra la corrosión. Una categoría adicional involucra pigmentos llamados extendedores [36] que básicamente sirven como relleno debido a que son económicamente competitivos y pueden mejorar algunas propiedades del recubrimiento. Un pigmento debe presentar compatibilidad con el aglutinante o resina además de serlo a su vez con el medio al que será expuesto. Por ejemplo, el carbonato de calcio no debe ser expuesto a un *pH* ácido por su baja resistencia a los ácidos. Los pigmentos anticorrosivos se clasifican a continuación.

2.2.2.1 TIPOS DE PIGMENTOS [37]

- a) **Obstacularizadores:** Estos se caracterizan por tener hojuelas paralelas a la superficie metálica en gran volumen dificultando el paso de iones para tener acceso a la misma haciendo estos caminos de difusión más largos.
- b) **Protectores anódicos:** Son pigmentos en forma de partículas metálicas distribuidos en la resina los cuales son más activos respecto de la superficie metálica. Al disolverse, proveen de protección proveyendo una corriente de protección a zonas sensibles del metal o pasivándolas.
- c) **Bloqueadores:** Al ser adsorbidos estos en el sustrato, se obtiene limita la superficie activa del metal formando una barrera para el transporte de especies. Entre este tipo de pigmentos se encuentran el carbonato de plomo, sulfato de plomo u óxido de zinc.

2.2.3 DISOLVENTES

Actúan reduciendo la viscosidad del aglutinante y otros componentes para su completa mezcla. Con esto, es posible la aplicación de una capa delgada, homogénea y continua sobre la superficie siendo el objetivo principal durante el proceso de aplicación. Los disolventes participan antes y después de la aplicación de la siguiente manera [35, 37]:

- a) Anterior a la aplicación (estado líquido): El disolvente debe promover una emulsión o dispersión estable del aglutinante con aditivos y pigmentos. Esto se consigue con fuerzas repulsivas entre los mismo para generar la mezcla homogénea de estos evitando que se formen aglomeraciones.
- b) Después de la aplicación: Se requiere de una fuerza de cohesión entre los componentes para producir una película continua. Esto requiere que la interacción del disolvente disminuya con los componentes y se lleve a cabo la evaporación de éste durante el proceso de curación.

La tasa de evaporación del disolvente tiene consecuencias importantes, un problema que se presenta en las pinturas de autos es la “piel de naranja”. Sucede cuando al aplicar el recubrimiento el disolvente evapora demasiado rápido impidiendo que la película se desarrolle adecuadamente sobre la superficie. Por otro lado, si el disolvente evapora muy lento se presentará goteo. Si llegara a subsistir disolvente retenido dentro del recubrimiento tras haber finalizado el curado, la falla del recubrimiento tenderá a ser prematura debido a formación de ampollas y poros

2.2.4 ADITIVOS [38]

Los aditivos son requeridos para la manufactura, aplicación y curado del recubrimiento, tienen un peso menor en cuanto a la corrosión respecto del aglutinante y los pigmentos (exceptuando los que son de tipo inhibidor). Existen una amplia variedad de ellos, se les utiliza para control de la reología, mejorar la tensión superficial, la coalescencia, la dispersión de pigmentos, catalizadores, biocidas *etcétera*.

2.3 PREPARACIÓN SUPERFICIAL

La preparación de superficie es un aspecto crítico para una aplicación exitosa, se ha encontrado que en 75% de las fallas están relacionadas a una pobre preparación [39]. En el caso de encontrarse aceites u otros contaminantes presentes en el sustrato, se afecta la adherencia del recubrimiento o se promueve la absorción de agua. Se utilizan productos químicos o medio medios mecánicos para la limpieza y remoción de aceites. Otro aspecto que debe considerarse es el perfil de rugosidad o de productos de corrosión protectores que generen el perfil de anclaje requerido. Este aspecto final de la preparación dependerá del sustrato, la forma de la pieza, su tamaño, así como del espesor del recubrimiento o sistema que será aplicado.

Las técnicas para efectuar los diversos desengrases están descritas en la literatura [33, 40, 41] y algunas presentan la desventaja de poderse utilizar en talleres especializados y de estar sujetas a regulaciones ambientales. Para crear el perfil de rugosidad adecuado, existen preparaciones de tipo abrasivo tales como [37] la lluvia de perdigones (*sandblast*) o la utilización de lijas; también se emplean, como es el caso del aluminio, soluciones para promover un anodizado o también dependiendo del sustrato la utilización de ácidos (*acid pickling*). Organismos tales como la Steel Structures Painting Council (SSPC), National Association of Corrosion Engineers (NACE), the Society of Naval Architects and Marine Engineers han planteado lineamientos para la preparación superficial. En la industria aeronáutica, las aerolíneas especifican en sus manuales de reparación el tipo de preparación superficial y la aplicación de recubrimientos.

2.4 APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

La aplicación representa un reto, existen diversas metodologías que pueden emplearse y su elección dependerá de diversos factores como lo son [37]:

1. El propósito para el cual la pieza o componente será empleada,
2. El medio al cual será expuesto el recubrimiento
3. El tipo de pintura

4. La forma y tamaño del objeto a ser recubierto
5. El período de aplicación
6. El costo.

Como se mencionó con anterioridad, el medio ambiente es susceptible al empleo de disolventes y químicos ya que producen en determinado tiempo un “smog de tipo fotoquímico” el cual se genera por medio de reacciones químicas de los disolventes y demás compuestos con la luz solar. Esta situación ha provocado que las emisiones y utilización de disolventes en determinados ambientes esté regulada y en muchos casos prohibida. La toxicidad y peligros potenciales a la salud requieren que durante la aplicación de los recubrimientos se tenga de preferencia un área bien ventilada y que el operador tenga el Equipo de Protección Personal (EPP) adecuado.

Cuando se lleva a cabo la aplicación se persiguen principalmente los siguientes objetivos [36]:

1. Ofrecer un método de aplicación que sea lo flexible, rápido y confiable para alcanzar un espesor de película dado el tiempo disponible para aplicar el recubrimiento a la pieza.
2. Proporcionar una película con un buen flujo libre de defectos tales como suciedad, piel de naranja (véase disolventes), escapes de disolventes, caídas (*sagging*) y cráteres.
3. Que se provea de un procedimiento de rociado capaz de absorber su propio sobrerrociado.
4. Maximizar la utilización de material o eficiencia de transferencia sin afectar la apariencia de la película o su procesamiento.

Para esta investigación se optó por el método de rociado con pistola de aire de tipo convencional, razón por la cual la descripción de las metodologías se limitará únicamente a la que concierne a este proyecto.

2.4.1 ROCIADO CONVENCIONAL CON AIRE

Para el rociado convencional con aire, un compresor de aire proporciona aire comprimido que atomiza y transporta aire comprimido mediante una pistola al sustrato. La pistola contiene válvulas para controlar tanto el patrón de rocío como el volumen de aire que ingresa a la misma. El cumplimiento de los siguientes requerimientos para que una aplicación son fundamentales [35]:

1. El compresor debe ser capaz de proveer un volumen de aire con una presión lo suficientemente alta (usualmente entre 55 y 90psi) como para atomizar el recubrimiento.
2. El aire debe estar limpio y seco (teniendo separadores de aceite y agua) y el patrón de rociado debe ser compatible con las dimensiones del objeto a recubrir.
3. La pistola debe utilizarse en ángulos rectos hacia la superficie y entre 12 y 25 cm (5 y 10 pulgadas) de distancia a la misma.
4. La distancia óptima debe evitar estar demasiado cerca (lo que provocaría caídas y corrimientos) y demasiado lejos (lo que generaría excesiva evaporación del disolvente dando como resultado una textura granular o grumosa).
5. Con el fin de obtener un espesor uniforme, las pasadas deben suponerse en un 50%.

2.5 ENVEJECIMIENTO Y EFECTO DEL CLIMA

En general se describen los pasos de envejecimiento de recubrimientos seguido de una falla en ambientes de operación a continuación [38]:

1. Debilitamiento de la matriz polimérica producto de la rotura de enlaces a causa de reacciones de hidrólisis, oxidación y de radicales libres o de tipo mecánico tras ciclos de compresión-tracción.
2. La protección barrera se ve disminuida a medida que los enlaces son destruidos en la columna vertebral polimérica. Esto ocurre cuando el transporte de agua e iones a través del recubrimiento aumenta dando por resultado una red polimérica emblandecida tras la absorción de agua y proclive a daño mecánico. También las fallas preexistentes en este punto tienden a crecer o pueden formarse unas nuevas.
3. Se presenta más transporte de agua, oxígeno e iones a través del recubrimiento.
4. Pérdida de adherencia en la interfase metal/recubrimiento.
5. Desarrollo de una fase acuosa en la interfase metal/recubrimiento.
6. Activación de la superficie metálica para que se lleven a cabo reacciones anódicas y catódicas.
7. Corrosión del sustrato y delaminación del recubrimiento.

Los factores que contribuyen para que ocurra un proceso similar al descrito son: (1) Radiación ultravioleta, (2) Absorción de agua y humedad, (3) Temperaturas elevadas, (4) Daño químico por contaminantes, (5) Cambios térmicos, (4) Oxígeno de tipo molecular y atómico, (5) Ozono y (6) Abrasión u otras sollicitaciones mecánicas. Los cuatro primeros tienen mayor relevancia en el deterioro de los recubrimientos y por esa razón se explicará su efecto a continuación.

2.5.1 DAÑO POR RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV) [38]

Todo este deterioro se traduce en agrietamiento, cuarteamiento y delaminación, no es producido por la luz visible debido a que ésta no tiene la energía necesaria para romper enlaces en la matriz polimérica. La luz visible (285 a 390 *nm* de longitud de onda) no provoca degradación. Fuera de esta región, se encuentra la radiación UV la cual contiene la energía requerida para romper enlaces y promover otros. Cuando la luz UV interactúa con el recubrimiento puede hacerlo de las siguientes maneras:

1. **Reflectancia:** Ocurre cuando la luz es reflejada desde la película, esto se logra con la incorporación de pigmentos que al momento del curado flotan hacia la superficie del aglutinante creando una barrera impenetrable a la luz.
2. **Transmitancia:** En este caso la luz pasa a través de la película sin ser absorbida y no causa daño a la estructura de la misma. Sin embargo, ocurrirán problemas si existe un recubrimiento por debajo de esta película sensible a la luz UV.
3. **Absorción:** El daño ocurre cuando se presenta la absorción por parte del pigmento o el aglutinante. Esa energía adicional provoca entrecruzamiento adicional o rompe los enlaces existentes creando radicales libres.

2.5.2 HUMEDAD

El agua está presente prácticamente todo el tiempo de vida del recubrimiento, es acumulada vía poros y microgrietas. El aglutinante también es capaz de absorber agua. El agua afecta al recubrimiento por medio de [38]:

- Actuando como disolvente para especies de la atmósfera que se transforman en iones relacionados al deterioro orgánico.
- Interactuando con otros factores del clima como la humedad, la radiación UV y la temperatura.
- Provocando esfuerzos higroscópicos de tracción y compresión durante los ciclos de absorción y secado de la película.

2.5.3 FORMACIÓN DE AMPOLLAS O PÉRDIDA DE ADHERENCIA

La formación de ampollas puede generarse en *ambientes alcalinos* o en *ambientes neutros*. En un *ambiente alcalino*, los cationes tipo Na^+ se combinan con iones OH^- producidos por la corrosión para formar $NaOH$. El resultado es una zona altamente alcalina que provoca un potencial químico que ingresa más agua a través de la película. El recubrimiento se deforma en la dirección normal a la superficie y comienza la formación de la ampolla. En un *ambiente neutro*, el primer paso es la pérdida de la adherencia por agrupación de agua en la interfase. A partir de allí, se ha postulado que el mecanismo responsable es la formación de una celda de aireación diferencial. El acero por debajo del agua no tiene tanto acceso al oxígeno como el adyacente y se produce una polarización. El centro pobre en oxígeno en la ampolla se vuelve anódico y la periferia catódica

2.5.4 TEMPERATURA

Los cambios en la temperatura ambiente pueden alterar el balance de esfuerzos en el sistema de metal/recubrimiento, las propiedades mecánicas del recubrimiento viscoelástico y la difusión a través del recubrimiento. El balance de esfuerzos se altera si la temperatura provoca entrecruzamiento, causando rigidez y fracturas con esfuerzos mecánicos mínimos. También pueden romperse enlaces importantes sin entrecruzamiento debilitando al polímero. El coeficiente de expansión térmica también es un factor a considerar, ser distintos respecto del metal subyacente se generan esfuerzos adicionales a la película. Si la temperatura rebasa la temperatura de transición vítrea (T_g), se tiene un efecto negativo al promover la difusión de agua y otras especies relacionadas al deterioro del recubrimiento.

2.5.5 DEGRADACIÓN QUÍMICA

Los contaminantes atmosféricos afectan al recubrimiento a medida que disminuye la resistencia de la película a la luz UV, agua o calor. Las especies químicas tales como sales y otros contaminantes atmosféricos se depositan continuamente en las superficies donde forman soluciones agresivas ácidas o alcalinas. Muchos de los recubrimientos actuales son resistentes a este tipo de soluciones, aunque los aditivos contenidos pueden ser susceptibles a estos agentes. Un ejemplo ocurre cuando

los estabilizadores de luz entran en contacto con ácidos y pesticidas dando por resultado una disminución en su desempeño. El resultado final sería una falla por radiación UV.

2.6 ENSAYOS DE CORROSIÓN SOBRE RECUBRIMIENTOS

A continuación se incluyen las técnicas empleadas por la UDIATEM enfocándose el uso de técnicas electroquímicas para el estudio de recubrimientos orgánicos.

2.6.1 ENSAYOS DE EXPOSICIÓN

La norma ASTM D1014 es una guía para realizar estudios de exposición en polímeros. Indica que los cupones expuestos deben instarse en *racks* con una orientación de 45° y simultáneamente monitorear los parámetros atmosféricos de temperatura, radiación solar, velocidad del viento, humedad relativa para encontrar una correlación con la degradación del polímero. Continuamente se aplican técnicas electroquímicas a las muestras retiradas para verificar el estado del polímero junto con otras herramientas de análisis. En la Ilustración 2-2 (a) se presenta una exposición de 2 años en un ambiente industrial donde la Universidad Politécnica del Valle de México colabora con el sector productivo. Se cuenta con una estación meteorológica (ver Ilustración 2-2 (b)) la cual transmite información a una computadora personal. Estos estudios validan los ensayos acelerados debido a que ambos deben presentar mecanismos de deterioro equivalentes. También debe tomarse en cuenta que el ángulo de exposición está relacionado con la radiación UV incidente (ver Ilustración 2-3).

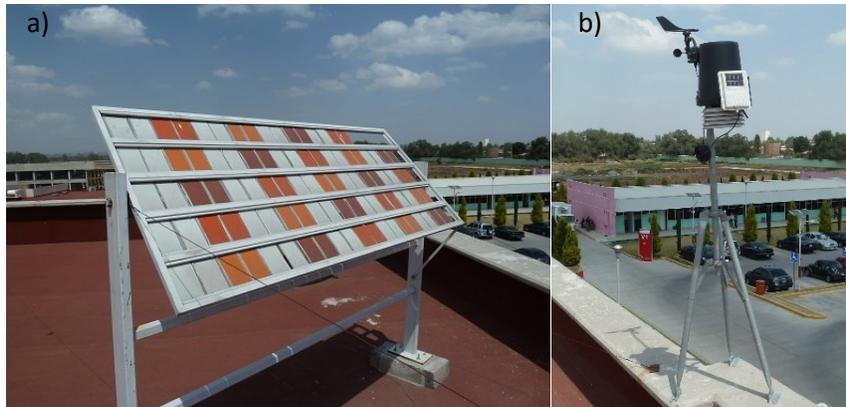


Ilustración 2-2 Ensayo de exposición de recubrimientos en un ambiente industrial

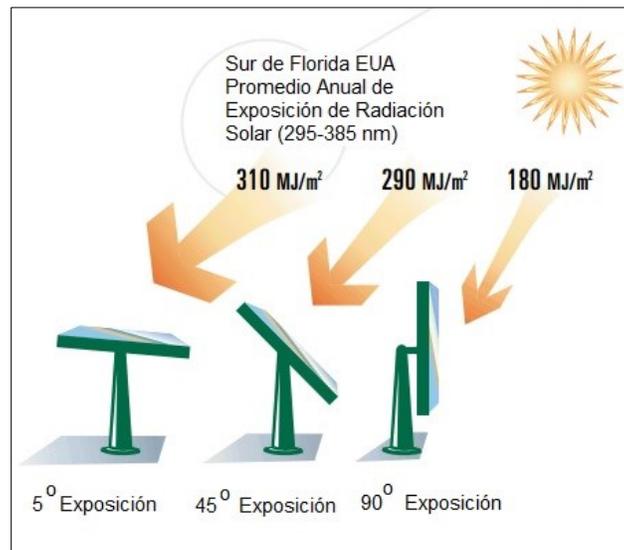


Ilustración 2-3 Efecto del ángulo de exposición en la radiación solar percibida [42] modificada

2.6.2 EMPLEO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN RECUBRIMIENTOS

El uso de técnicas electroquímicas se ha extendido para la evaluación y monitoreo de las capacidades protectoras de los recubrimientos destacándose entre ellas: la Resistencia a la polarización lineal, R_p [4], la técnica AC-DC-AC, el Ruido electroquímico [43] y la Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS). Cabe mencionar que la técnica AC-DC-AC ha sido una técnica con la cual no solamente se evalúa el estado del recubrimiento sino que se degrada el mismo durante ciclos de polarización catódica. Esta herramienta anteriormente en la UDIATEM como método para evaluar recubrimientos orgánicos [44] y posteriormente en un trabajo que incluyó ensayos en CAPACA y cámara salina [45]. Más adelante resultados donde se empleó el deterioro por AC-DC-AC [44] fueron empleados [46] para correlacionar el deterioro presentado con la cámara ambiental (CAPACA). En un principio R_p fue una técnica frecuentemente utilizada ya que se trata de una técnica no destructiva, requiriendo equipo menos sofisticado y costoso, mediante su determinación es posible inferir las propiedades de protección barrera del recubrimiento. Actualmente se emplea la técnica de EIS debido a que ofrece la posibilidad de caracterizar la interfase metal recubrimiento y comprende a su vez los resultados ofrecidos por medio de R_p . Estas características han decidido que la técnica de EIS sea elegida para el monitoreo del estado de los recubrimientos en este proyecto.

2.6.3 APLICACIÓN DE EIS A RECUBRIMIENTOS

EIS es un instrumento útil para la investigación de recubrimientos orgánicos por las siguientes razones [47]:

- Es capaz de distinguir efectos enmascarados u ocultos en otros tipos de pruebas
- Provee información precisa de tipo cuantitativa respecto del comportamiento de los recubrimientos

- Es un método más rápido para clasificar y homologar las pinturas de carácter protectoras.

También presenta Deficiencias o limitantes:

- Se dificulta derivar una función de transferencia a partir de mecanismos de reacción debido a la superposición de constantes de tiempo
- Una pobre reproducibilidad presentando variaciones de hasta de 3 órdenes de magnitud producto del efecto de la existencia de heterogeneidades en el recubrimiento
- No es posible discernir por medio de EIS en un sistema de recubrimientos.

EIS se utiliza en estudios de atmósferas aceleradas o naturales [48]. Cuando se emplea un electrolito externo para efectuar los ensayos electroquímicos se agrega complejidad a la evaluación. Amirudin & Thierry concluyeron [47] que el efecto del electrolito externo no impide que pueda obtenerse el desempeño relativo de diferentes pinturas protectoras expuestas a las mismas condiciones. Agregaron que debe tomarse en cuenta que los valores de la resistencia del recubrimiento (R_c) dependerán de la conductividad de la solución empleada para la evaluación. El tiempo de inmersión del electrolito antes de realizar los experimentos también es un elemento crítico y se ha reportado que 6 horas es el tiempo óptimo para tener la correlación de los estudios visuales y los de impedancia.

2.6.3.1 DETERMINACIÓN DE ACUMULACIÓN DE AGUA CON EIS

El acopio de agua sucede lentamente estando el recubrimiento expuesto a una solución acuosa y puede ser cuantificado con mediciones eléctricas. En la Ilustración 2-4 se observa el equivalente eléctrico de un recubrimiento orgánico sobre un sustrato metálico. Este sistema es análogo al modelo de capacitor de placas donde el recubrimiento es el dieléctrico. En la Ilustración 2-4 (b) también se tiene este circuito eléctrico equivalente caracterizado por la resistencia óhmica del recubrimiento, R_c , en paralelo con la capacitancia de la película, C_c . Su respuesta en impedancia se presenta en la Ilustración 2-4 (a) donde R_e es la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y de referencia. La capacitancia se calcula con la expresión de un capacitor de placas paralelas, considerando que la constante dieléctrica de un recubrimiento es pequeña comparada con la del agua, cuando permea el agua se induce un gran cambio en C_c .

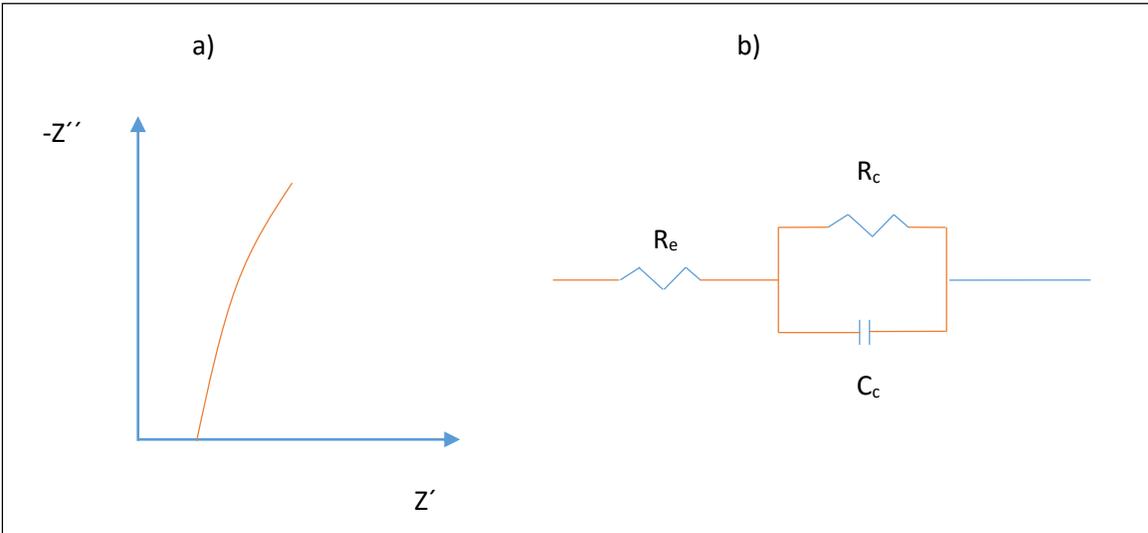


Ilustración 2-4 Diagrama de Nyquist para un recubrimiento intacto y su equivalente eléctrico [49]

2.6.4 ENSAYOS ACELERADOS EN CAPACA

La cámara ambiental CAPACA (ver Ilustración 2-5) fue construida y validada en su funcionamiento por diversos investigadores [50, 51]. CAPACA cuenta con las siguientes características:

1. Luz ultravioleta integrada,
2. Ciclos de humedad y Temperatura
3. Inyección de contaminantes.

Estos elementos simulan un ambiente para la degradación de recubrimientos orgánicos. Mediante una computadora personal se controlan actuadores que son continuamente retroalimentados por sensores. La Ilustración 2-6 muestra el comportamiento de la temperatura y la humedad en un ciclo ideal finalizado en CAPACA. La gráfica indica que la temperatura es mínima cuando la humedad relativa es máxima. Por el contrario, la humedad relativa es mínima cuando la temperatura es máxima. En el siguiente capítulo se incluyen los parámetros que se utilizaron para configurar las pruebas en particular.



Ilustración 2-5 Cámara CAPACA junto con sus elementos y su interfaz a computadora personal [51]

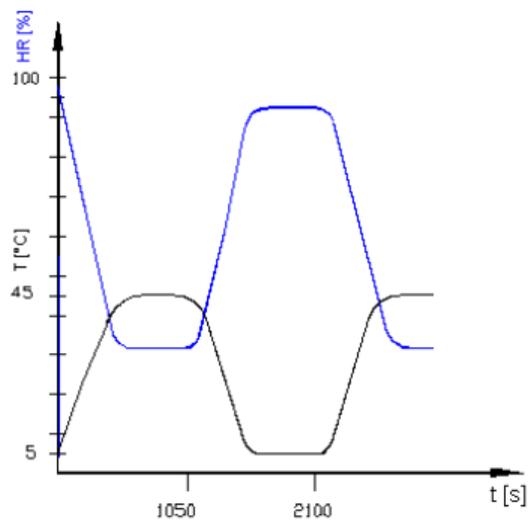


Ilustración 2-6 Humedad y Temperatura en un ciclo ideal en CAPACA [51]

CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En primer lugar se realizó una preparación superficial a las probetas dejándolas listas para la aplicación en una siguiente etapa donde se aplicaron recubrimientos primarios a todas los paneles y se esperó el tiempo recomendado para el curado. A la mitad del total de los paneles se le aplicó el acabado final recomendado por el fabricante. Una vez transcurrido el tiempo óptimo para el curado, se procedió en segundo lugar a la realización de las evaluaciones electroquímicas iniciales (pruebas a blancos) por medio de EIS para ser posteriormente introducidas a la cámara ambiental y ser sometidas a 100 y 210 ciclos. Finalizada la exposición, se efectuaron las evaluaciones electroquímicas seguidas de inspecciones a bajos aumentos. El procedimiento anteriormente descrito se resume en el siguiente diagrama de flujo (ver Ilustración 3-1):

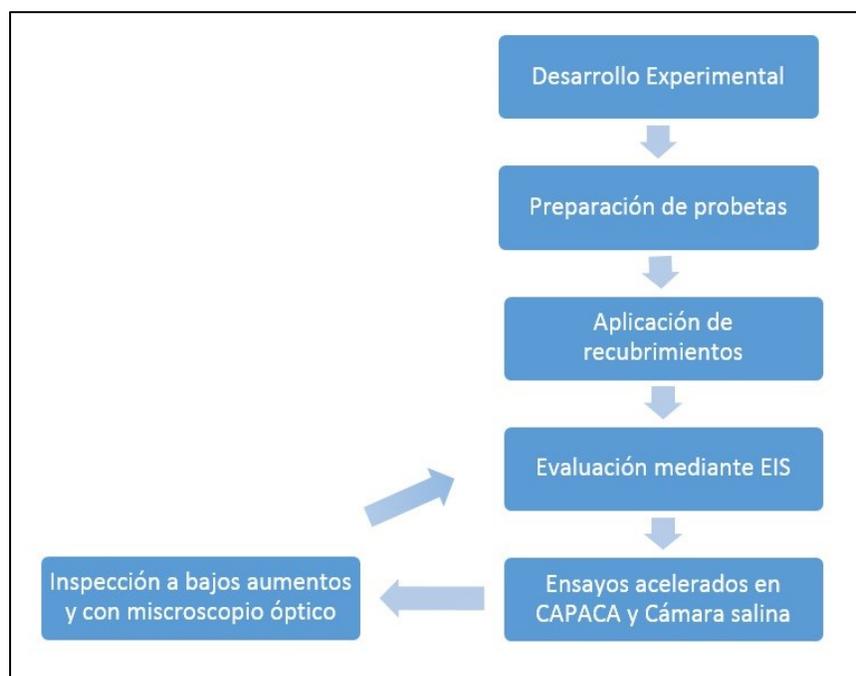


Ilustración 3-1 Esquema de trabajo para el desarrollo experimental de este trabajo.

3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se obtuvieron paneles de 7 x 10cm a partir de una lámina de acero 1006. Estos fueron desengrasados con acetona y colocados en un desecador para mantenerlos libres de la corrosión antes de ser requeridos para la preparación superficial final. Ésta consistió en un método abrasivo manual utilizando una lija 180 seguido de una 240 para promover un buen perfil de anclaje. Los residuos fueron limpiados a continuación con alcohol y las probetas secadas con aire caliente para su posterior preservación nuevamente en el desecador (ver Ilustración 3-2) como indica la norma ASTM G1. Se identificó cada probeta por medio de un marcador y la cara sobre la cual se aplicó el recubrimiento. En la Ilustración 3-3 se explica el sistema empleado para identificar por medio de un ejemplo para facilitar el significado del código.



Ilustración 3-2 Probetas resguardadas de la humedad en el desecador.

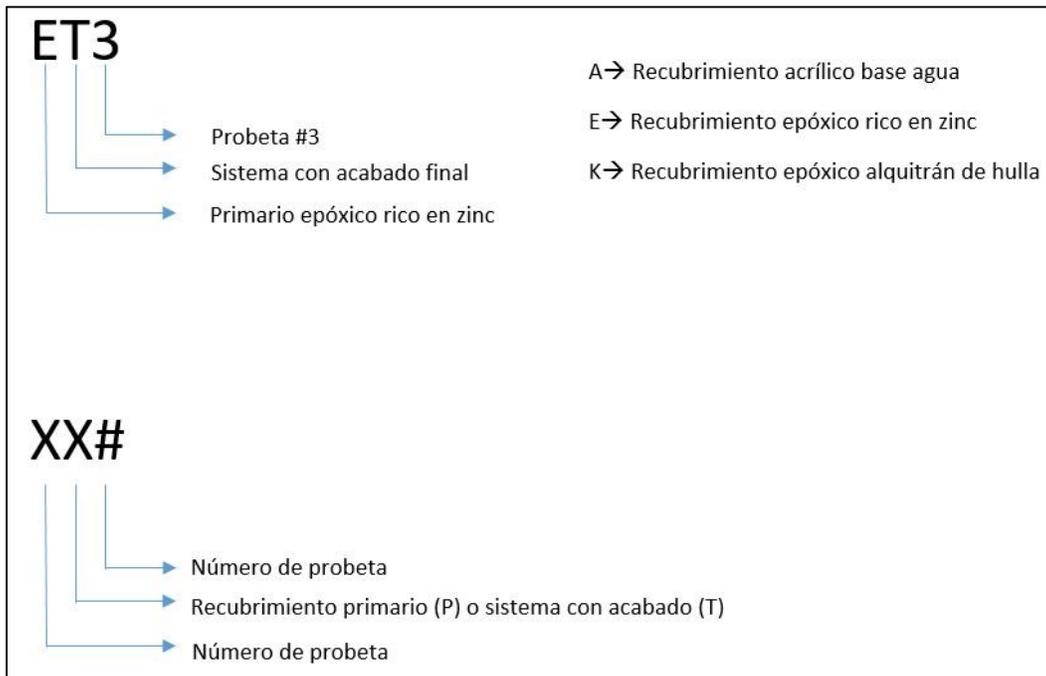


Ilustración 3-3 Sistema de identificación de probetas

Se emplearon los mismos recubrimientos primarios utilizados por A. Ortiz Valera [46], que fueron elegidos por su formulación, su aplicación en ambientes de exposición atmosférica y disponibilidad comercial. Para completar los sistemas de pinturas correspondientes a cada primario se siguió la recomendación del fabricante. En la Tabla 3-1 se tiene un resumen de las características de cada recubrimiento primario y su acabado final basado en la información proporcionada por el fabricante.

Tabla 3-1 Información proporcionada por el fabricante [46](modificada)

Sistema	a)Recubrimiento primario		Proporción por partes en volumen	Características anticorrosión	Espesores recomendados	Espesores recomendados
	b) Acabado				<i>mils</i>	<i>μm</i>
	a)Primario base agua	acrílico	1 Catalizador aplicación directa Max.30% adelgazante (34±1)	Buena Excelente adhesión y protección	1.5 a 3	50.8 a 76.2
	b) Acabado a base de resina epóxica emulsionada		2 Partes en volumen de base 1 parte de reactor	Excelente Buena resistencia a luz y adherencia	3 a 5	76.2 a 127
2	a)Primario catalizado rico en zinc	epóxico	2 Catalizador 1 Reactor 10% Disolvente (45±1%)	Excelente Produce un efecto de galvanizado en frío a superficies de acero.	2 a 3	50.8 a 76.2
	b)Acabado resina de poliéster	base	2 Partes en volumen Base de Color 1 Parte en volumen REACTOR	Acabado brillante de alta resistencia, resistencia química a ácidos, gasolina etc.	2 a 3	50.8 a 76.2
3	a)Primario Epóxico de alquitrán de hulla		2 Catalizador 1 Reactor 20% Disolvente (62±1%)	Buena Excelente adhesión y resistencia al agua.	6 a 8	152.4 a 203.2
	b)Acabado organometálico	vinílico	Adelgazador en un 10-30 %	Buena Resistencia buena a la luz y adherencia al 100%	4 a 5	101.6 a 127

3.2 APLICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Se utilizó una pistola de aire de gravedad conectada a un compresor con una presión de 14kPa (60psi). Esta operación la llevó a cabo un técnico con experiencia en la aplicación en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. La metodología empleada fue la siguiente:

1. La pistola de aire estuvo a 10 cm de distancia de las probetas al momento de su aplicación.
2. Las probetas fueron colocadas en posición horizontal y se aplicó a medida de lo posible una velocidad de barrido constante traslapando cada pasada en un 50% para evitar espesores no uniformes y evitar que se generaran derrames.
3. El tiempo de curado fue mayor de lo recomendado por el fabricante, las piezas permanecieron en posición horizontal evitando que se produjera heterogeneidad.
4. En el caso no haberse podido aplicar el recubrimiento final, éste se colocó en el desecador y posteriormente cada probeta fue lijada (lija 240) para mejorar la adherencia según lo sugerido en los manuales de aplicación proporcionados por la empresa.
5. Posteriormente se aplicaron los recubrimientos finales a las probetas correspondientes siguiendo las instrucciones de aplicación del fabricante.
6. El último paso de la preparación y aplicación de los recubrimientos fue la medición de sus espesores. Esto se realizó por medio un medidor de espesores para películas secas marca Extech CG204 (ver Ilustración 3-4).

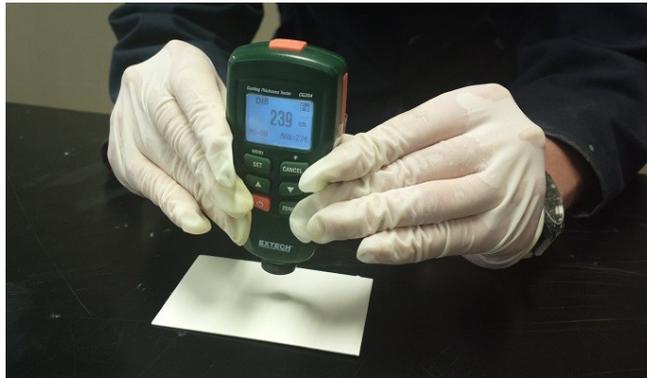


Ilustración 3-4 Medición de espesores de película seca

3.3 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

A continuación se describen los equipos utilizados en los ensayos electroquímicos, los parámetros de su configuración y las características de la celda electroquímica.

3.3.1 CELDA ELECTROQUÍMICA

La celda, los electrodos de trabajo, contraelectrodo, electrodo de referencia y ensamble de la probeta se muestran en la Ilustración 3-5. Se cuenta con *o-rings* que impiden la fuga de líquidos. Su área de exposición al electrolito de 1 cm^2 . Se empleó un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo de grafito.

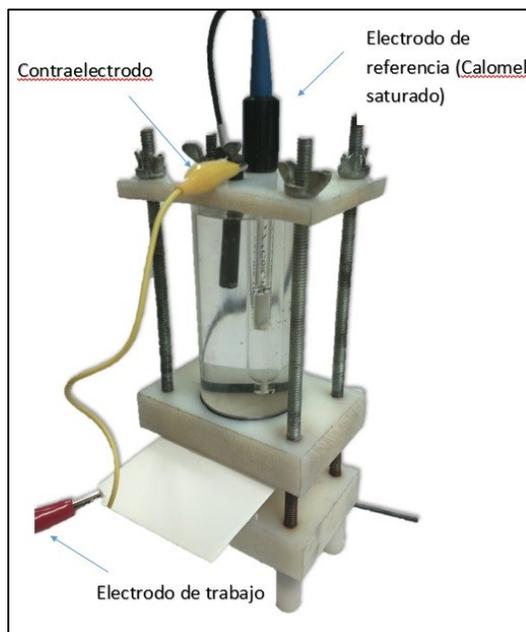


Ilustración 3-5 Celda electroquímica

3.3.2 USO DEL POTENCIOSTATO

Para la experimentación con EIS se empleó un potenciostato modelo SP-150 de la marca *Biologic* (ver Ilustración 3-6 (a)). A través del *software EC-Lab V10.44* se programaron las pruebas y recabaron los datos para ser posteriormente analizados a través de métodos gráficos, cálculos y herramientas matemáticas del programa. Es posible obtener instantáneamente los diagramas de Nyquist y de Bode/Impedancia. Los datos fueron exportados a *Origin 8* para obtener gráficas depuradas que de los gráficos de Nyquist y Bode/Impedancia. Previo a cada prueba electroquímica se utilizó una celda *dummy* (ver Ilustración 3-6 (b)) para comprobar que el equipo estuviera en condiciones de efectuar los experimentos.



Ilustración 3-6 Potenciostato BioLogic SP 150 (a) junto con su (b) celda "dummy" para constatar que su funcionamiento sea el adecuado

Previo a la ejecución de un ensayo de EIS, fue necesario alcanzar la estabilización del sistema mediante la lectura del potencial a circuito abierto (OCP). Esta establece que las fluctuaciones en potencial sean menores a $\pm 5 \text{ mV}$ alrededor de una recta paralela al eje de las abscisas durante unos 5 min .

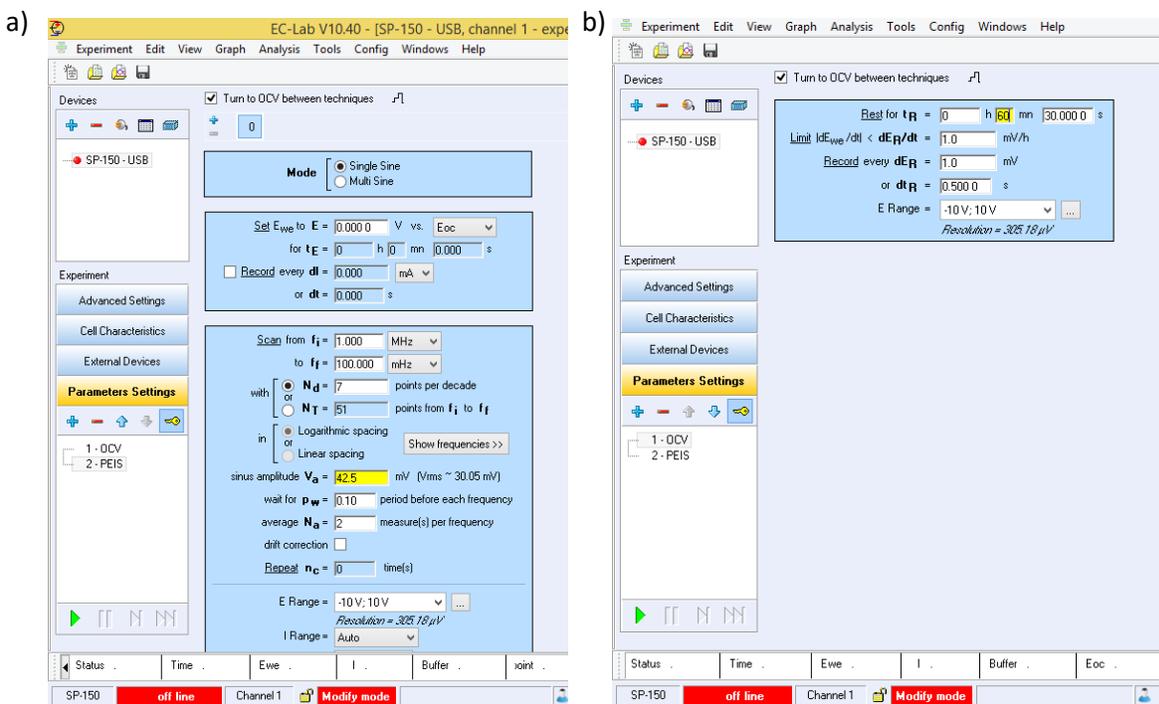


Ilustración 3-7 Configuración de OCP y EIS por medio del Software EC-Lab V 10.44

En la Ilustración 3-7 (b) se muestra la configuración para obtener las lecturas del OCP obteniéndose una lectura cada segundo. En un principio se configuró para recabar lecturas durante 3600s. No obstante, si se determinaba que el potencial se encontraba estable, se detenía la OCP sin perder información. Se comenzó la siguiente prueba en la secuencia establecida. En este caso, se procedió con una prueba de EIS (ver Ilustración 3-7 (a)). Los sobrepotenciales aplicados variaron para cada recubrimiento debido al espesor de película y otros factores. Los mismos se presentan en

cada gráfica usualmente no variando de 30 o 40 mV . En los casos en que estos sean diferentes de 30 mV se especificó en las curvas correspondientes. La magnitud de la perturbación se determinó experimentalmente al no existir un consenso [52, 53] de cuánto debe emplearse para el estudio de recubrimientos. Se buscó obtener la mejor respuesta evitando ruido. Una vez realizada la primera prueba de EIS, el siguiente paso fue encontrar la estabilización del sistema mediante *OCP*. Se aplicó otra prueba de EIS hasta obtener cinco ensayos de EIS para cada zona de pruebas. Las áreas se identificaron como zonas 1, 2 y 3. Al finalizar una primera serie de al menos cinco pruebas de EIS, se elegía otra zona hasta haber completado las 3 zonas de pruebas por cada espécimen analizado.

ENSAYOS DE EIS Y CP SOBRE EL METAL BASE

Se consideró importante obtener resultados del metal base en la solución de 3.5wt de *NaCl* para la comparación con los sistemas de recubrimientos. Estas pruebas consistieron en ensayos de EIS y Curvas de Polarización (*CP*) para estimar la velocidad de corrosión (v_{corr}) para el metal base y empleando las pendientes de Tafel obtenidas se calcula la v_{corr} en la expresión de Stearn & Geary [8]. Se inició con pruebas no destructivas (*EIS*, R_p). Una vez concluidos estos ensayos se procedió con una prueba destructiva de *CP* seguido de un cambio de electrolito obligado por reacciones ocurridas en el anterior durante la polarización. Posteriormente se obtuvieron resultados de EIS con la película de óxidos formados durante la polarización catódica de la *CP*. Toda esta secuencia se resume en el siguiente diagrama de flujo (ver Ilustración 3-8).

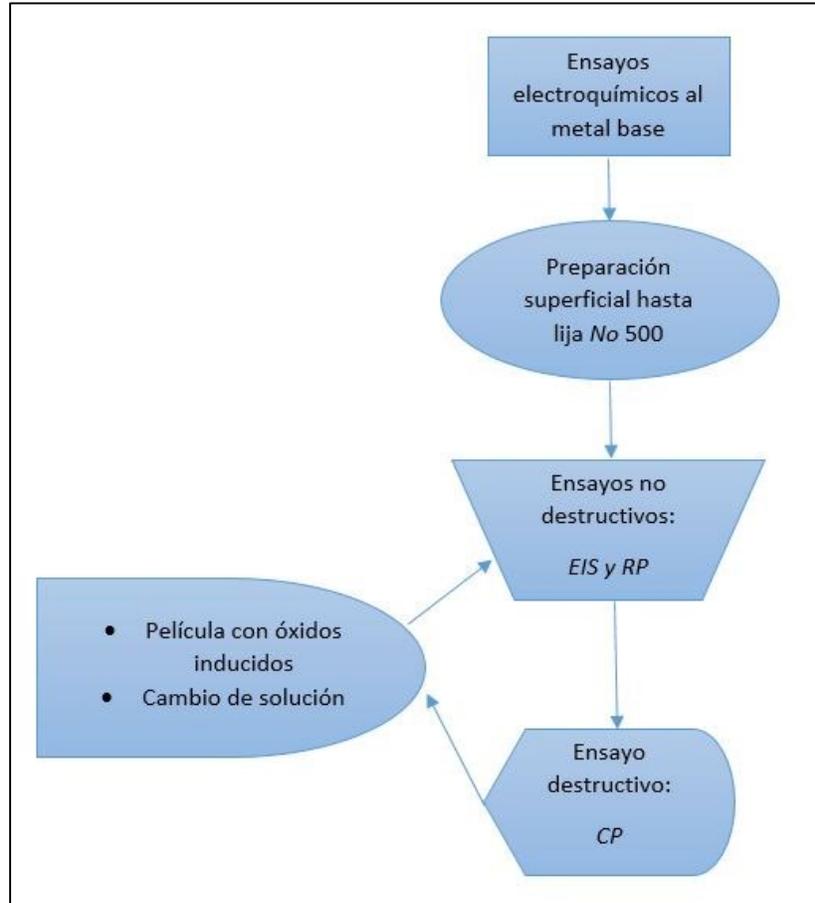


Ilustración 3-8 Ensayos electroquímicos sobre el metal base, previa preparación superficial.

3.4 OPERACIÓN DE LA CÁMARA DE CLIMA CAPACA

Al iniciar un ciclo de deterioro, se enciende un humidificador que libera un rocío de agua destilada durante 10 segundos. Esto eleva la humedad relativa al 80% para la operación. Posteriormente, una bomba de calor incrementa la temperatura hasta $T_1=40^{\circ}\text{C}$. Este valor permanece constante por 3 minutos siguiendo una caída en la temperatura hasta un valor de $T_2=5^{\circ}\text{C}$. Se conserva T_2 durante otros 3 minutos. Simultáneamente se inyectan gases contaminantes: óxido nitroso, N_2O , a una tasa de $50\text{cm}^3/\text{min}$ durante 4s alcanzando una concentración de 7 ppm y dióxido de azufre, SO_2 , con una concentración 12ppm . Estas concentraciones son 100 veces mayores a las encontradas en ambientes industriales alcanzando un efecto acelerado. Los ensayos incluyen la presencia de luz UV constante aunque la magnitud de la radiación UV sobre las probetas no esté determinada.

Una vez establecidos los parámetros anteriores por medio del *software* de la computadora, se procedió a colocar los especímenes (Ilustración 3-9) para cada conjunto de ciclos y se siguió la siguiente metodología:

1. Se colocaron los especímenes a 30° respecto de la horizontal.
2. Los especímenes seleccionados fueron sometidos a 100 y 210 ciclos.

3. Finalizada la cantidad de ciclos establecida se realizó una inspección a simple vista para reportar deterioro y alguna pérdida en las características estéticas.
4. Posteriormente fueron efectuados los ensayos de EIS sobre las probetas expuestas a deterioro y envejecimiento acelerado.

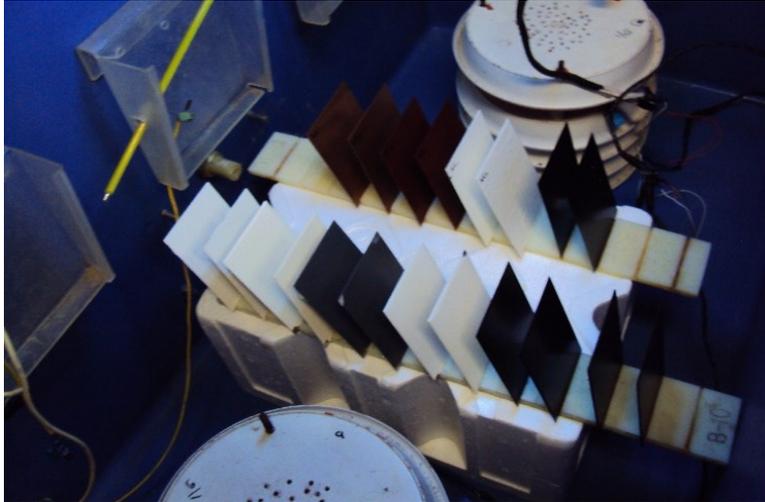


Ilustración 3-9 Rack con especímenes dentro de la cámara CAPACA

3.5 INSPECCIÓN A BAJOS AUMENTOS

Se recabaron diversas imágenes para caracterizar morfológicamente los defectos y discontinuidades que se presentaron en las probetas antes de ser deterioradas y poster al mismo. Cuando se constató algún defecto o característica de interés en el recubrimiento se procedió a efectuar visualizaciones entre 50, 100 y 200x. En la Ilustración 3-10 se observa el microscopio y la computadora utilizados para visualizar y obtener imágenes de diferentes zonas de cada muestra.



Ilustración 3-10 Uso del microscopio óptico con interfaz a computadora para recabar imágenes en formato electrónico.

CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este capítulo está organizado de la siguiente manera:

1. Se presentan promedios de mediciones de espesores de película seca obtenidos y las pruebas electroquímicas aplicadas al metal base.
2. Se incluye el análisis de EIS de las probetas antes de exponerse a la atmósfera de CAPACA y se comparan con las imágenes del microscopio óptico.
3. Se analizan resultados de las pruebas de EIS a recubrimientos deteriorados y se incluyen las inspecciones a bajos aumentos.
4. Discusión de resultados completa este capítulo.

4.1 MONITOREO DE OCP Y ENSAYOS DE EIS Y CP PARA EL METAL BASE

En la Ilustración 4-1 se monitorea la estabilidad del metal base con OCP. Puede observarse que el sistema empieza a limitar sus fluctuaciones después de 33s con valores de potencial próximos a $-0.6715V$. Transcurridos $3min$ de prueba se concluye que el sistema estaba estable para continuar con una prueba de EIS dadas fluctuaciones menores a $5mV$ alrededor de $-0.6715V$.

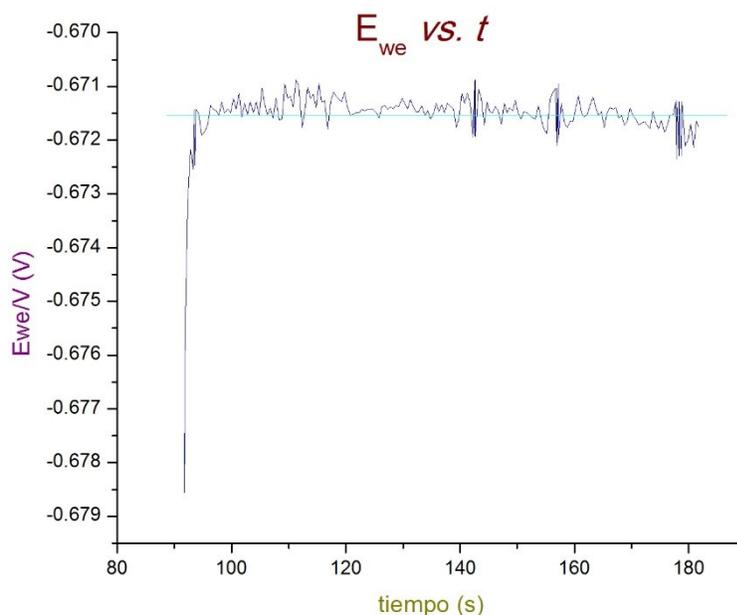


Ilustración 4-1 Lectura del Potencial a Circuito Abierto (OCP)

En la Ilustración 4-2 (a) se tiene el gráfico de Nyquist para el acero 1006 polarizando $10mV$ vs. E_{corr} . Se utilizó la herramienta *Circle fit de EC-LabV10.44* para extrapolar y determinar la intersección con $Re(Z)$. El semicírculo se encuentra depreciado con un centro por debajo del eje de las abscisas. Razón por la cual se consideró un modelo de Randles intercambiando el capacitor por *CPE* (ver Anexo I)

correspondería a los datos experimentales. Los parámetros obtenidos permitieron el cálculo de R_{tc} restando a la segunda intersección ($R_e + R_{tc}$) el valor de la primera (R_e). Donde E_{corr} , es el potencial de corrosión; R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga y R_e es la resistencia del electrolito. $R_{tc} = 960 - 26 \text{ Ohm} = 934 \text{ Ohm}$. La Ilustración 4-2 (b) corresponde al gráfico de Nyquist tras aplicarse CP. Empleando la herramienta *Circle fit* se obtuvo la extrapolación con $Re(Z)$ notando que este valor aumentó de 934 a $2317 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Los parámetros de ajuste se encuentran en el Anexo III de este trabajo. Estos valores identificaron lecturas del acero 1006 con y sin presencia de óxidos en los resultados de EIS de recubrimientos. Los gráficos Nyquist en ambas condiciones tuvieron reproducibilidad habiéndose realizado por triplicado.

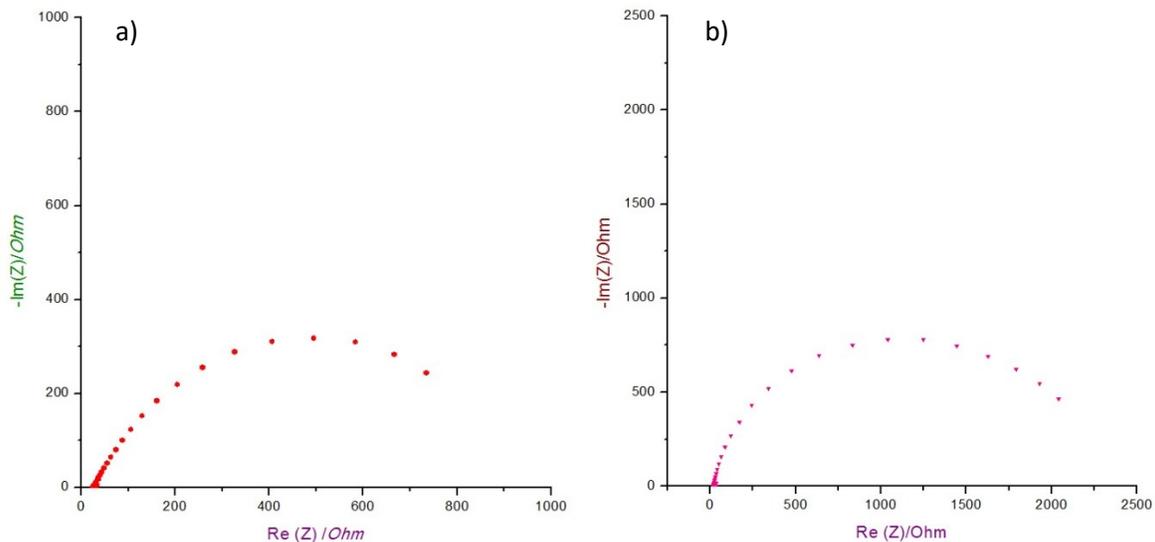


Ilustración 4-2 Ensayos de EIS sobre el acero 1006 3.5wt NaCl: (a) Acero desnudo (b) Formación de óxidos tras CP.

CP se obtuvo polarizando 300 mV en sentido catódico a partir de E_{corr} (-0.582 V). La velocidad de barrido fue de $10 \text{ mV}/\text{min}$ finalizando en 600 mV en sentido anódico. Esta curva tiene el comportamiento de un acero no resistente a la corrosión. No se forma película protectora alguna. Únicamente en el rango de -529 a -0.448 V se percibe la formación de un óxido al progresar la polarización sigue existiendo una dependencia proporcional con $|i_{corr}|$ (densidad de corriente). Se concluye que este óxido es no protector, poroso y no adherente. La información que se obtuvo con CP fue:

- (1) Pendientes de Tafel,
- (2) i_{corr} empleando la técnica de Extrapolación de Tafel y
- (3) las velocidades de corrosión (v_{corr}) aplicando las leyes de Faraday.

La curva completa se aprecia en la Ilustración 4-3.

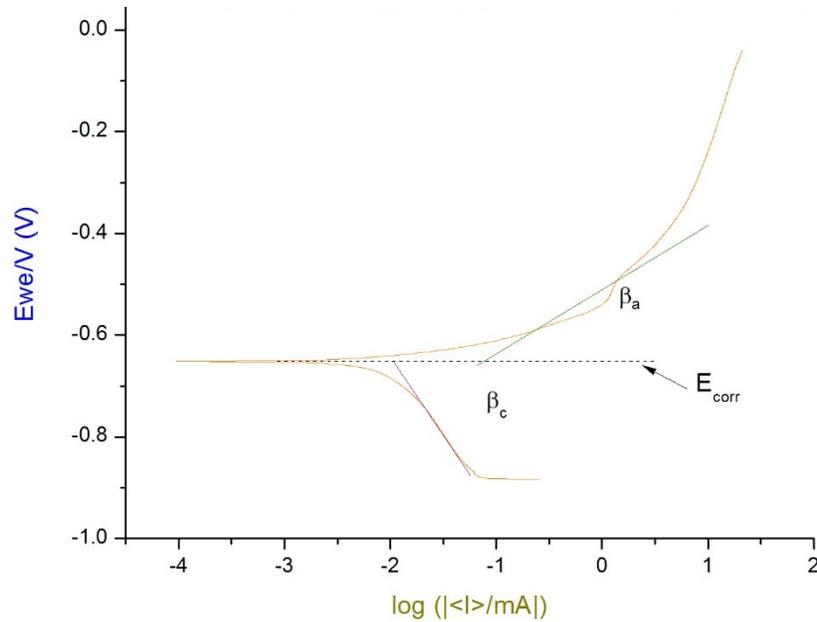


Ilustración 4-3 Curva de polarización para el metal base en solución de 5%wt NaCl (10mV/min)

Cálculo de i_{corr} :

Para obtener las pendientes de Tafel se localizan las zonas lineales a partir de 50 a 100mV de E_{corr} [8]. Se extrapolan ambas rectas hasta encontrar la intersección con E_{corr} . Las expresiones de dichas rectas fueron:

$$V_{anódica} [V] = 0.119 V / \log I \cdot \log I - 0.504V \quad -0.631 < V < -0.389$$

$$V_{catódica} [V] = -0.271 V / \log I \cdot \log I - 1.203V \quad -0.874 < V < -0.698$$

i_{corr} . se obtiene igualando ambas expresiones con la recta $E_{corr} = -0.6517 V$. Empleando 10^x se despeja el valor de i_{corr} de $\log[I]$. Los resultados fueron:

$$i_{corr} \text{ (anódica)} = 0.0573 \text{ mA/cm}^2$$

$$i_{corr} \text{ (catódica)} = 0.0092 \text{ mA/cm}^2$$

Empleando una expresión para estimar la pérdida de masa se obtuvo [19]:

$$r = C \cdot \frac{Mi}{n\rho}$$

Donde:

$r=v_{corr}$ en *mpy* (milipulgadas por año); ρ =densidad (g/cm^3); i =densidad de corriente (mA/cm^2); M =peso atómico ($g \cdot mol^{-1}$); n =número de electrones involucrados y C =Constante que incluye F y otros factores de conversión de unidades. $C=129$ para unidades de penetración de *mpy*.

$$v_{corr \text{ anódica}} = 129 \cdot (55.8)(0.0573) / ((2)(7.86)) = 26 \text{ mpy}$$

$$v_{corr \text{ catódica}} = 129 \cdot (55.8)(0.0092) / ((2)(7.86)) = 4.212 \text{ mpy}$$

4.2 ESPESORES DE PELÍCULA SECA

En el Anexo II se incluyen todas mediciones de película seca. Al comparar resultados respecto de los recomendados por el fabricante, cada uno de espesores obtenidos se encuentra por encima de lo establecido como ideal. Esto se debe a que no se empleó un medidor de espesores de película húmeda para estimar el espesor de película en seco. Esta herramienta aumentaría la capacidad para obtener una aplicación eficiente. Los sobreespesores tienen un efecto en las propiedades barrera de los recubrimientos y también en el comportamiento en ensayos acelerados [54]. Un mayor espesor reduce la cantidad de agua acumulada en la interfase y se evita la formación de ampollas.

Se optó por sintetizar la información con promedios para cada probeta y también se incluyó la variación estándar de cada probeta respecto de las demás (ver Tabla 4-1).

Tabla 4-1 Promedios de espesores de película seca por recubrimiento o sistema

Probetas con primarios μm		Probetas de recubrimientos finales μm	
<i>Promedio</i>	<i>Desviación. Estándar</i>	<i>Promedios</i>	<i>Desviación Estándar</i>
<i>Acrílico base agua</i>		<i>Acrílico base agua</i>	
187.435	8.703034	371.15	39.76778
<i>Epóxico rico en Zinc</i>		<i>Epóxico rico en Zinc</i>	
243.985	17.24464	334.25	43.8821
<i>Epóxico alquitrán de hulla</i>		<i>Epóxico alquitrán de hulla</i>	
220.19	14.01479	359	14.01238

4.3 PRUEBAS DE SOBRE BLANCOS

Los ensayos de EIS a probetas sin deterioro artificial (blancos) son empleados para compararlos con los resultados de probetas que completaron 100 y 210 ciclos en la cámara de clima. Los ensayos electroquímicos realizados al metal base complementan el análisis.

4.3.1.1 PRIMARIO DE BASE ACRÍLICO

La Ilustración 4-4 contiene gráficos de Nyquist para diferentes zonas de probetas con recubrimiento acrílico base agua. Los espectros de Nyquist encontrados son diferentes dadas similares condiciones experimentales. Esta variación se debe a la heterogeneidad de las películas orgánicas sobre el recubrimiento [47]. En la Ilustración 4-4 (a), (b) y (c) el comportamiento a bajas frecuencias indica porosidad al reducirse la capacidad protectora y disminuir la capacitancia. En las figuras (b) y (d) se identifica un primer semicírculo que corresponde a la impedancia del acero 1006, posteriormente a medida que el tiempo avanza los espectros se desplazan a la derecha. Esto se explica con la formación de óxidos tras el contacto con el electrolito del metal subyacente presentando una lectura similar a la obtenida de EIS después de aplicar CP al acero 1006.

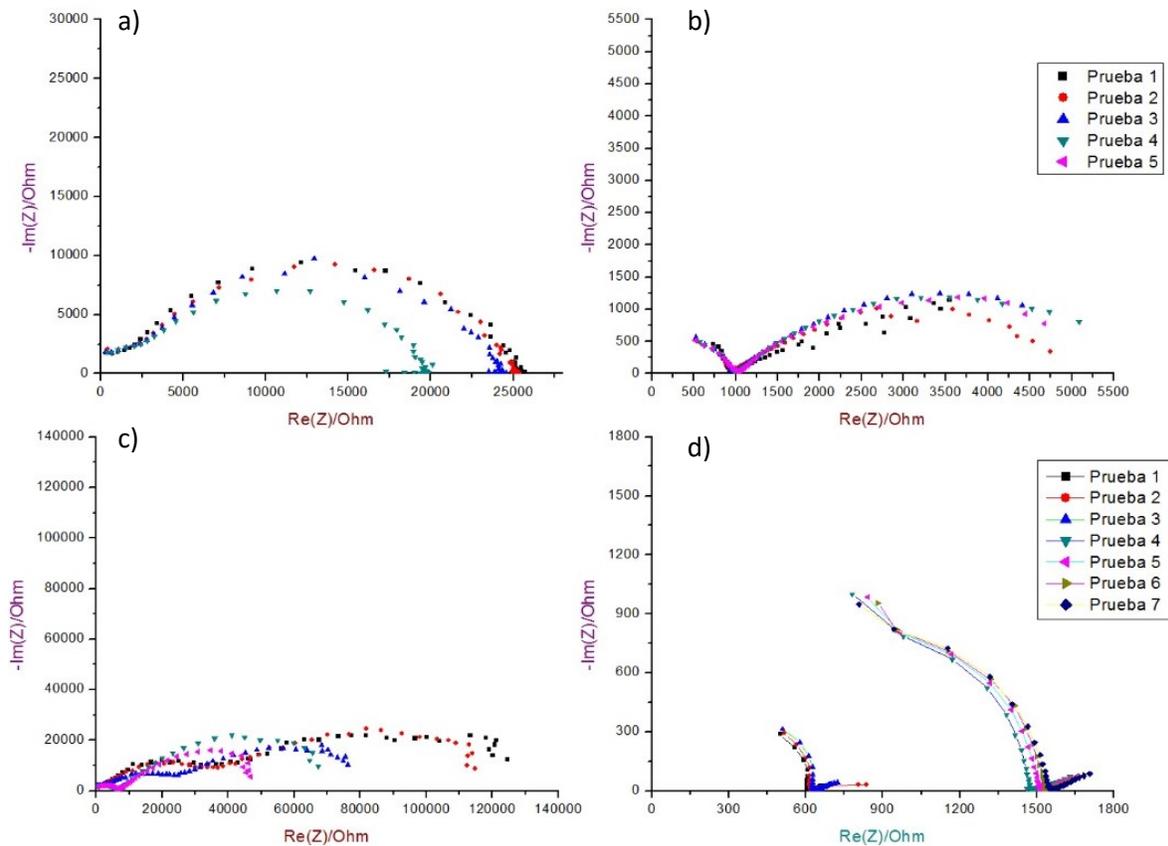


Ilustración 4-4 Gráficos de Nyquist para probetas con recubrimiento primario acrílico base agua vs. tiempo de inmersión: (a) Probeta AP1 zona 2 de evaluación, (b) AP2 zona 3 de evaluación, (c) AP1 zona 3 de evaluación y (d) AP1 zona 1 de evaluación.

La Ilustración 4-5 indica una evolución protectora producto de mejores lecturas conforme el tiempo de inmersión avanza. La Ilustración 4-5 (a) presenta un incremento en la capacitancia transcurrido un tiempo lo que indica absorción de agua [49]. Sin embargo todas las lecturas en ambas figuras a bajas frecuencias son menores a $10^7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ lo que implica un comportamiento no ideal.

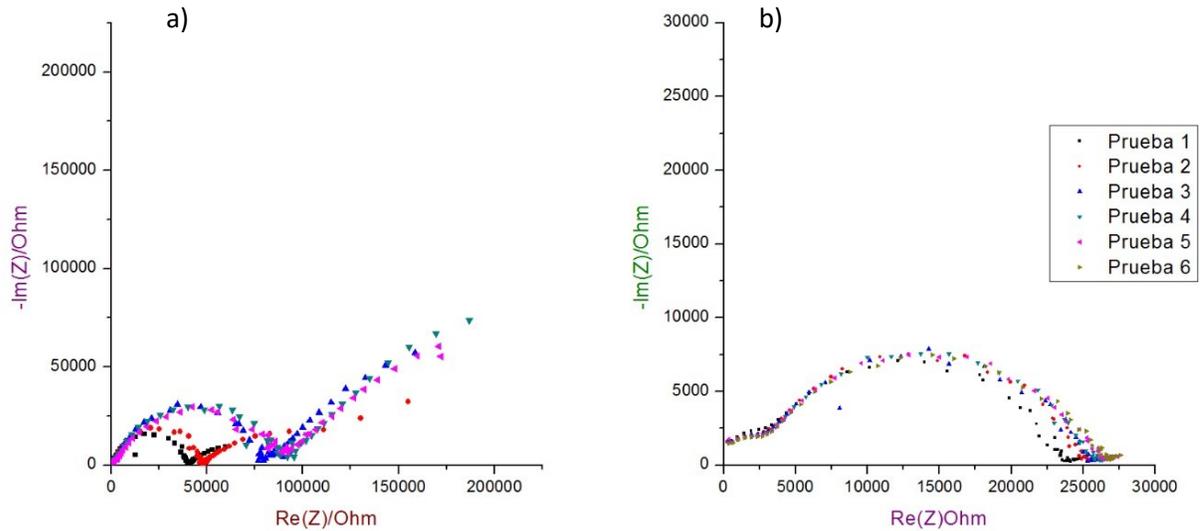


Ilustración 4-5 Gráficos de Nyquist de las probetas AP5 y AP3 vs. tiempo de inmersión: (a) AP5 zona 3 (b) AP3 zona 3.

Se encontró un comportamiento libre de defectos [55] en la probeta AP3 en su zona 1 de evaluación (ver Ilustración 4-6). Una vez sobrepasados ciertos limitantes del equipo y del sistema, este colapsa por lo que las lecturas ya no pueden recabarse (el equipo solamente puede proveer 800mA). De la figura se concluye que se trata de un solo proceso ($\log(|Z|/\text{Ohm})$) y que el comportamiento es puramente capacitivo (Bode).

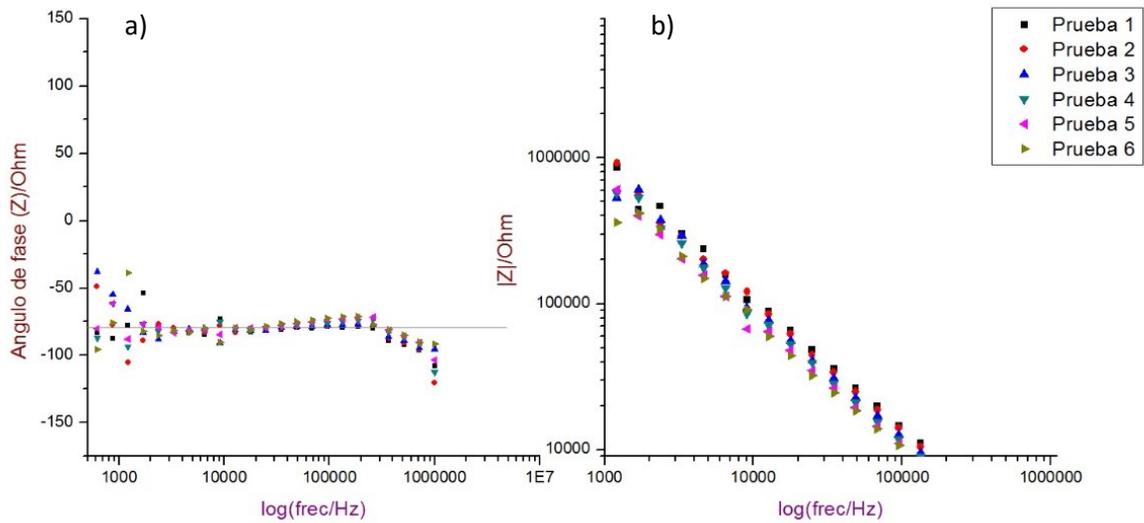


Ilustración 4-6 Diagrama de (a) Bode y de (b) Impedancia para la probeta AP3 en la zona 1 de evaluación

4.3.1.2 PRIMARIO EPÓXICO RICO EN ZINC

El primario epóxico rico en zinc otorga protección catódica adicional. Esta protección es óptima a partir de una concentración $\leq 80\%$ en Zn [52] película seca. En la Ilustración 4-7 se muestra un comportamiento ideal en Bode-Impedancia para la probeta EP1 [42]. Éste consiste en un ángulo de fase negativo constante y una línea recta en Impedancia correspondientes a un recubrimiento de alta resistividad con un sólo proceso ocurriendo (ver Ilustración 4-7 (b)).

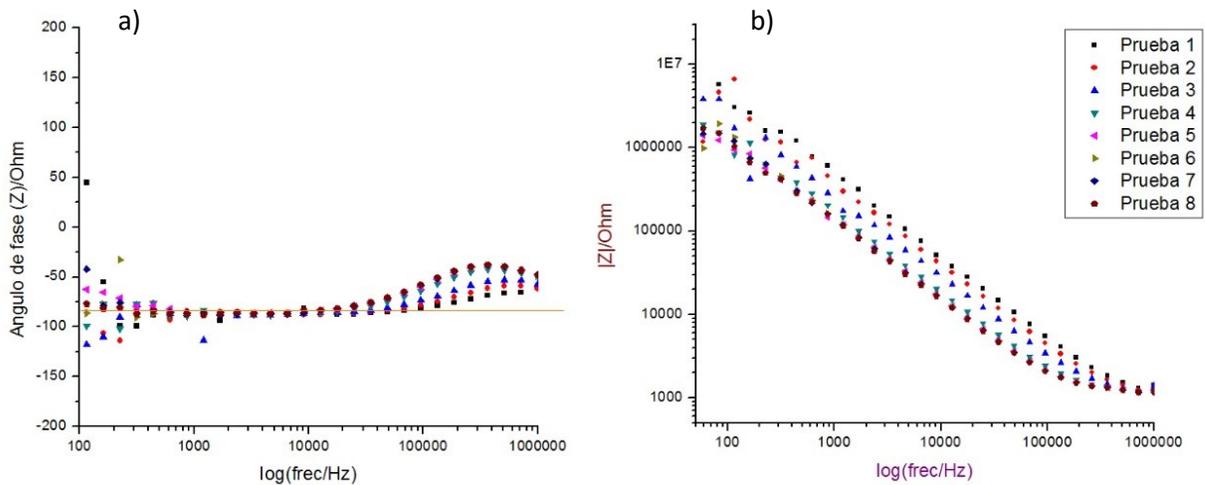


Ilustración 4-7 Diagrama de (a) Bode y (b) Impedancia para la probeta EP1 en su zona 1 de pruebas

Al igual que en el recubrimiento primario anteriormente analizado, se estableció variación en los resultados. En la Ilustración 4-8 se tienen diagramas de Nyquist donde los valores a bajas frecuencias son del orden de magnitud de 10^3 y $10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ en bajas frecuencias (ver Ilustración 4-8). Estos valores corresponden a metales desnudos o galvanizados en frío [52]. Lo anterior implica que aunque no se tenga una adecuada protección barrera sí se cuenta con una protección catódica. La efectividad de la misma podría estudiarse termodinámicamente con lecturas del OCP en inmersión durante semanas. La protección catódica estará presente siempre que el potencial permanezca por debajo del potencial de corrosión E_{corr} del metal base. También se sugiere para trabajos posteriores comprobar los alcances de la protección catódica provocando defectos en la probeta y utilizando una cámara salina.

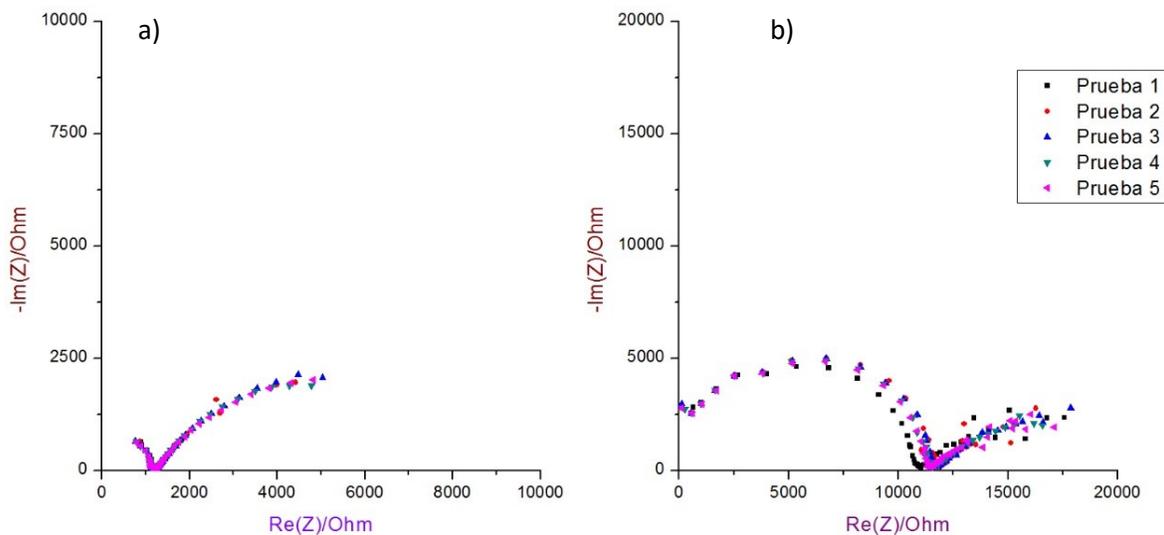


Ilustración 4-8 Diagramas de Nyquist para la probeta EP2 vs. tiempo de inmersión: (a) zona 1 y (b) zona 2 de pruebas.

4.3.1.3 PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

El primario alquitrán de hulla no cuenta con pigmentos anticorrosión por lo que su protección se limita a la de tipo barrera dada la información que el fabricante proporcionó. En la Ilustración 4-9 se tiene una variedad de diagramas de Nyquist para las probetas KP1 y KP4. Estos presentan una protección barrera no adecuada debido a que $Re(Z)_{bajas\ frecuencias} < 10^7 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$. Se identifica que a medida transcurre el tiempo, se presenta disminución en los valores $Re(Z)_{bajas\ frecuencias}$ lo que indica una disminución en la capacidad protectora y porosidad en el recubrimiento (ver Ilustración 4-9 (a) y (b)). La Ilustración 4-9 (c) tiene un comportamiento opuesto en sus valores de $Re(Z)_{bajas\ frecuencias}$ conforme aumenta el tiempo de exposición.

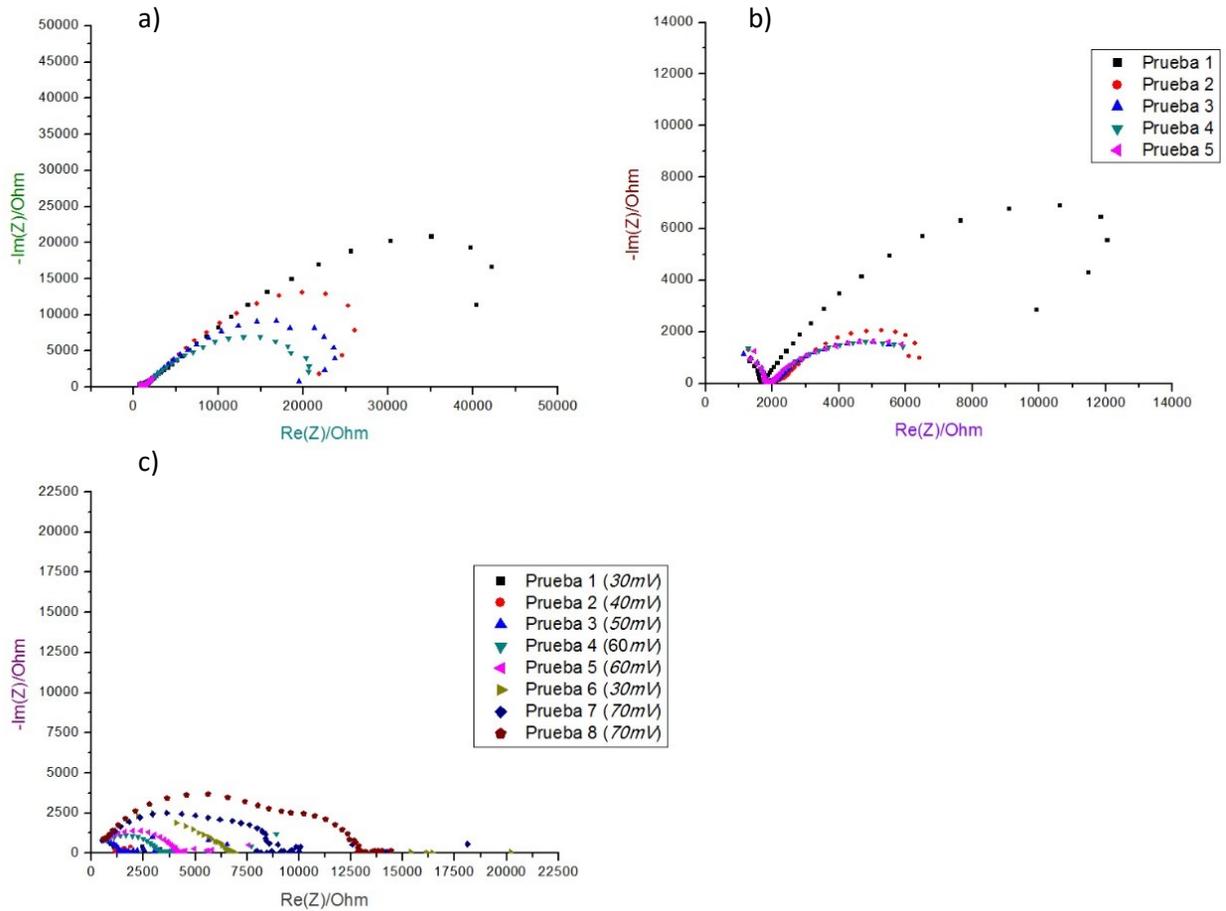


Ilustración 4-9 Diagramas de Nyquist para Epóxico Alquitrán de Hulla vs. tiempo de inmersión: (a) KP4 zona 2 (b) KP1 zona 1 y (c) KP1 zona 2.

Contrastando con los resultados anteriores, existen zonas del recubrimiento donde la película muestra un comportamiento capacitivo (ver Ilustración 4-10).

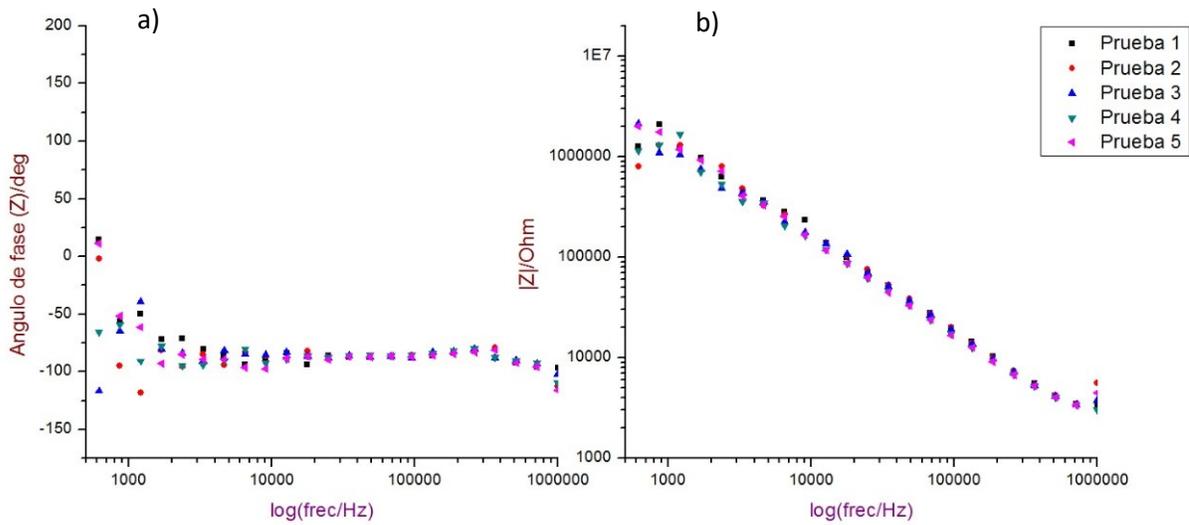


Ilustración 4-10 Comportamiento ideal para la probeta KP2 en su zona 1 de evaluación: (a) Bode y (b) Impedancia vs. $\log(\text{frec}/\text{Hz})$

4.3.1.4 ACABADO PARA PRIMARIO ACRÍLICO BASE AGUA

El sistema primario acrílico base agua/acabado epóxico base agua presentó los siguientes resultados representativos (ver Ilustración 4-11).

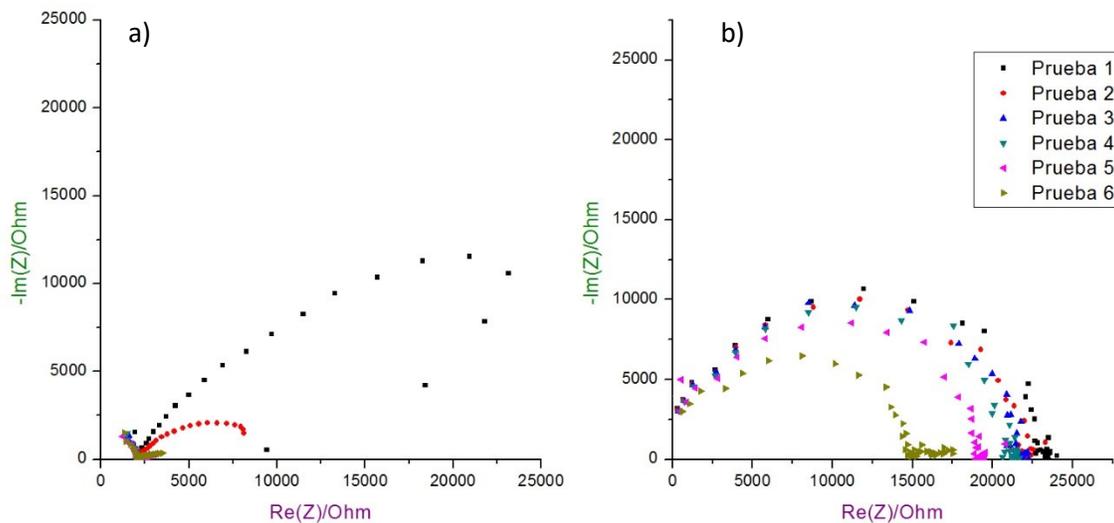


Ilustración 4-11 Espectros de Nyquist para la probeta AT1 en su zona 1 de evaluación

En la Ilustración 4-11 (a) se tiene un conjunto de pruebas efectuadas sobre la probeta AT1. En un comienzo se alcanza a cuantificar un espectro de Nyquist donde el recubrimiento final se hace presente con una protección barrera ineficiente. Tras un breve lapso esta posible protección del acabado disminuye significativamente. Finaliza la prueba 5 con una respuesta de EIS de una interfase acero 1006 con una película de óxidos ($Re(Z) = 2000 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$) seguido de un espectro donde se incluye el sistema bicapa. Por otra parte, la probeta AT5 en su zona 2 (ver Ilustración 4-11 (b)) presenta la misma tendencia salvo que en este caso la protección disminuye paulatinamente. La probeta AT4 zona 1 tuvo un comportamiento ideal (ver Ilustración 4-12) en contraste con otros resultados de EIS.

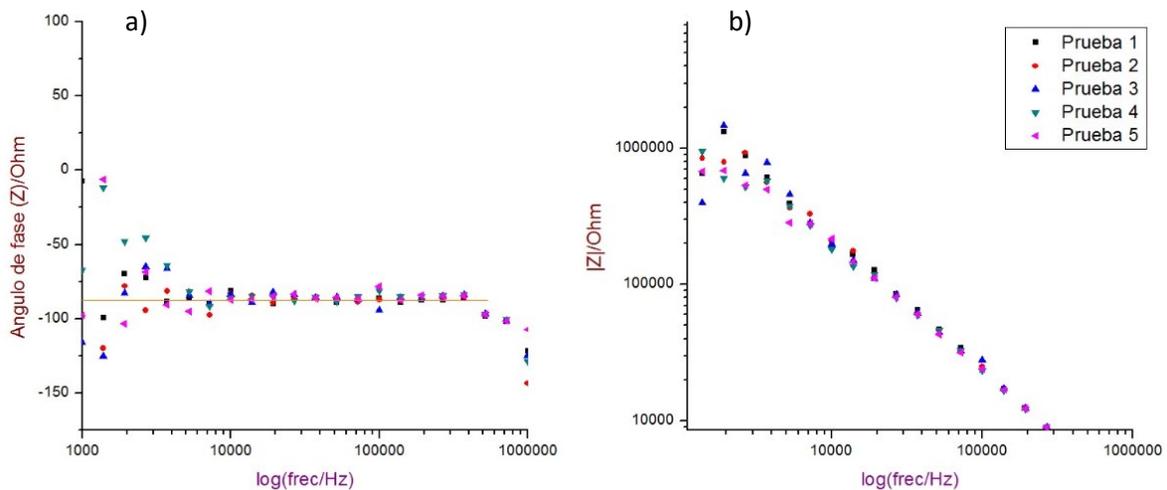


Ilustración 4-12 Comportamiento ideal en la probeta AT4 en su zona de evaluación 1 (Diagrama Bode-Impedancia)

4.3.1.5 ACABADO PARA PRIMARIO EPÓXICO RICO EN ZINC

Los resultados de EIS del sistema primario epóxico rico en zinc y su acabado formado a base de resinas de poliéster alifático polifuncional se resumen a continuación.

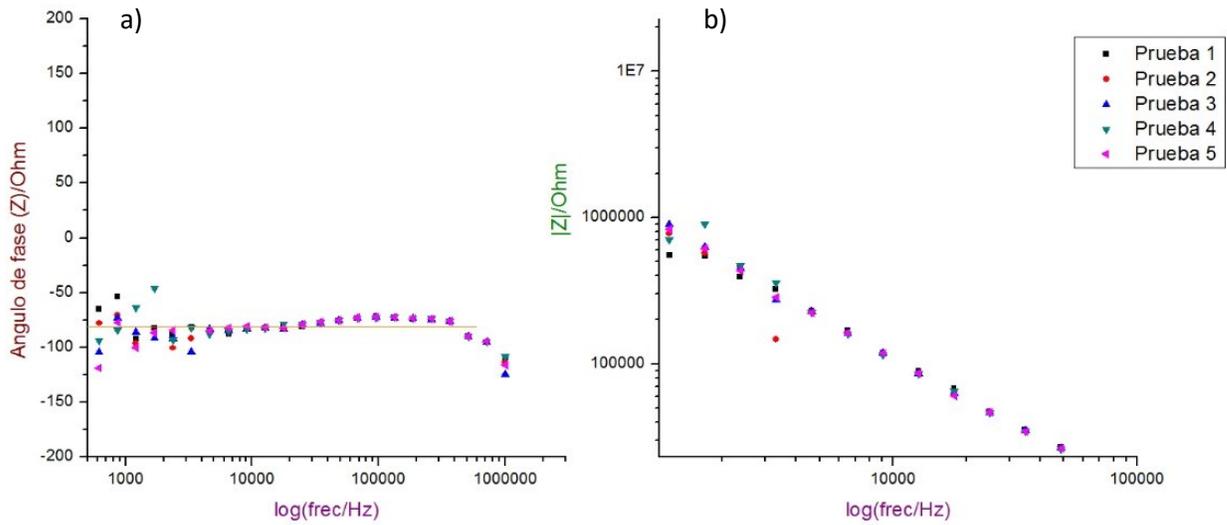


Ilustración 4-13 Comportamiento ideal para la probeta ET1 en su zona 1 de evaluación (Diagrama Bode-Impedancia)

La probeta ET1 (ver Ilustración 4-13) es un ejemplo de que ambas cualidades de protección confieren una buena protección. Este comportamiento se presenta con mayor frecuencia respecto de otros sistemas analizados. No obstante, sí hubo zona de evaluación donde la protección barrera no fue óptima (ver Ilustración 4-14).

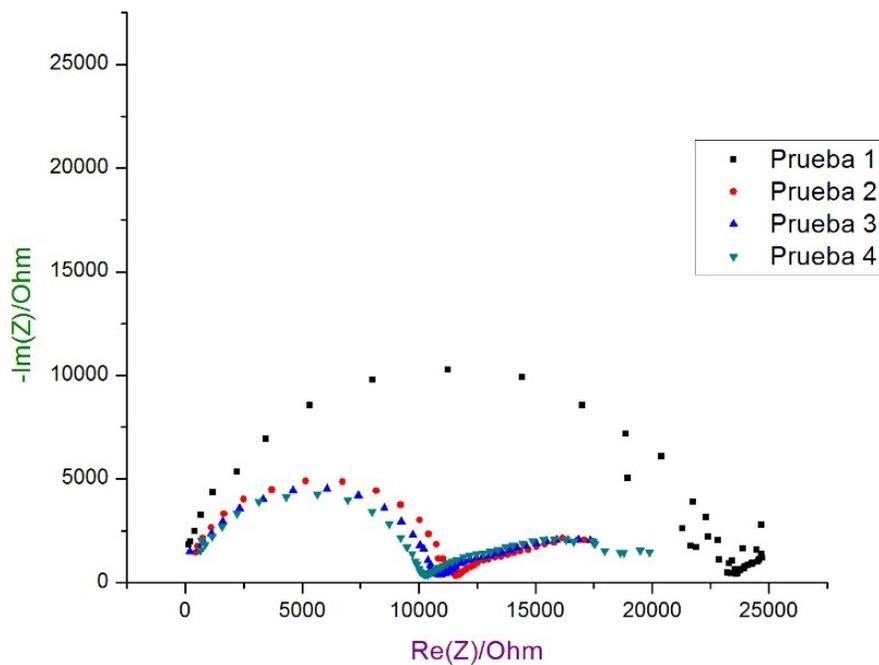


Ilustración 4-14 Espectros de Nyquist para la probeta ET4 en su zona 1 de evaluación

4.3.1.6 ACABADO PARA PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

El sistema epóxico alquitrán de hulla/acabado formado a base de resinas vinílicas con compuestos biocidas y alguicidas presentó fallas macroscópicas durante su aplicación. La viscosidad no fue la apropiada resultando en una falta de nivelación de la pintura final. A pesar de lo anterior, se procedió a las pruebas de EIS sobre los especímenes.

En la Ilustración 4-15 se presenta una serie de ensayos realizados para la probeta KT1 a diferentes amplitudes (40, 50 y 100mV). El resultado fue un comportamiento ideal. Las probetas KT2, KT3 y KT5 también tuvieron el mismo comportamiento en sus zonas de evaluación 2, 2 y 3, respectivamente.

En la Ilustración 4-16 (a) se aprecia un comportamiento no ideal donde un primer semicírculo (en Nyquist) obtiene una $Re(Z)_{bajas\ frecuencias}$ de $700000\Omega\cdot cm^2$. Tras un breve lapso, solamente pudieron obtenerse los espectros de Ilustración 4-16 (b). Los resultados de película libre de defectos se deben al primario epóxico alquitrán de hulla. Lo anterior se debe a la falla de aplicación mencionada.

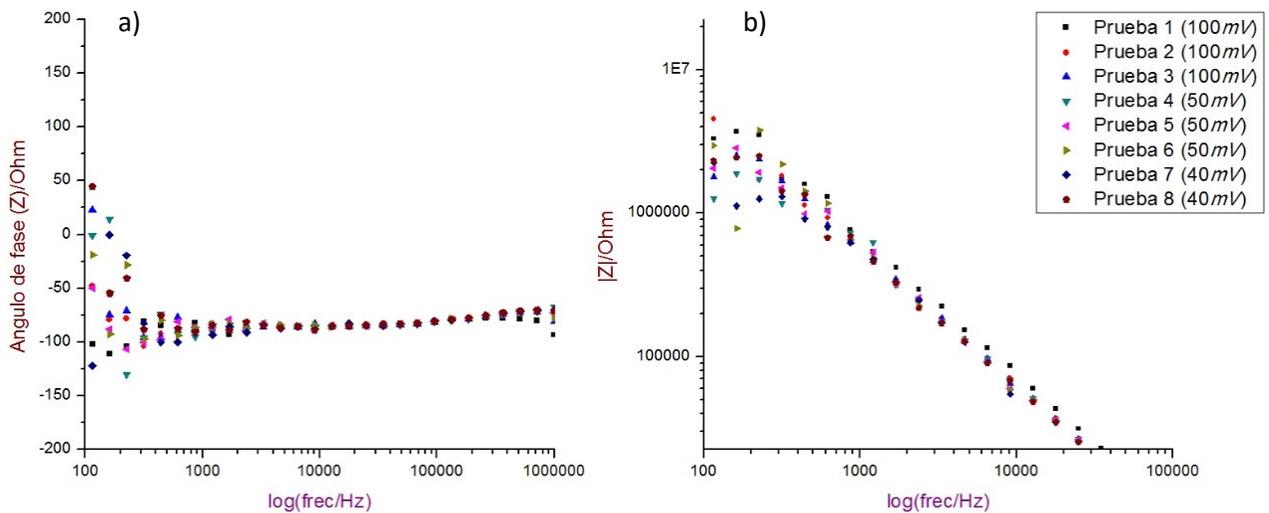


Ilustración 4-15 Comportamiento idóneo para la probeta KT1 en su zona de evaluación 1 (Diagramas de (a) Bode y (b) Impedancia)

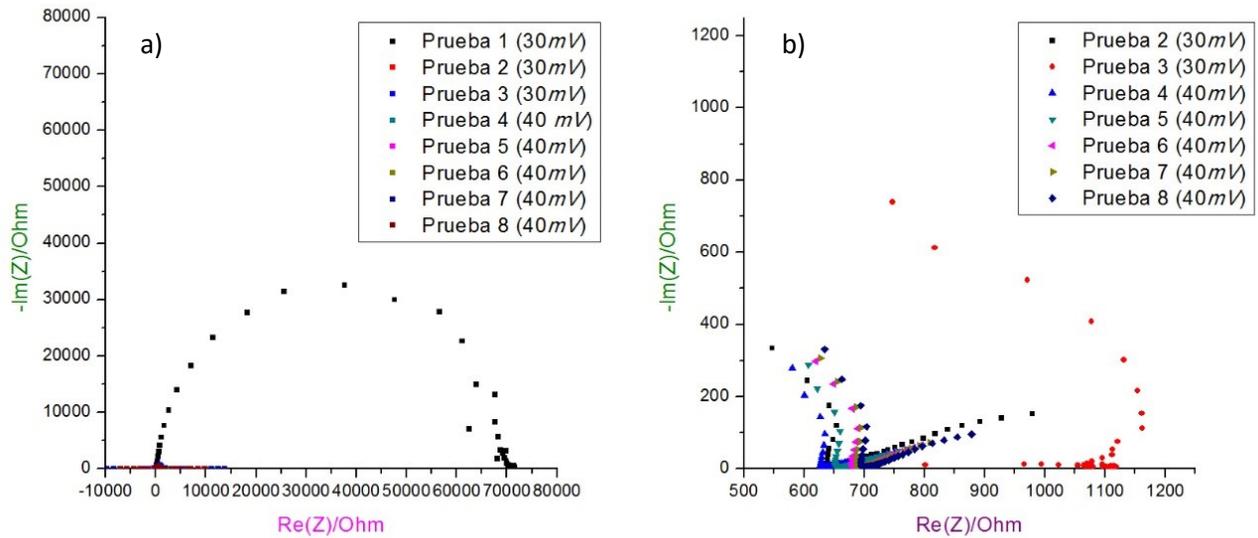


Ilustración 4-16 Espectros de Nyquist para la probeta KT2 en su zona 2 de pruebas: a) Lectura del recubrimiento o sistema.

4.3.2 ANÁLISIS POR MEDIO DE MICROSCOPIO ÓPTICO

A continuación se muestran imágenes que proveyeron información para relacionar el estado de los recubrimientos con lo identificado mediante EIS.

4.3.2.1 PRIMARIO ACRÍLICO BASE AGUA

Fue evidente la presencia de óxidos (herrumbre de color rojo, presumiblemente hematita) en zonas donde se realizaron ensayos electroquímicos. En las Ilustración 4-17 y Ilustración 4-18 se incluyen imágenes a 100x de las probetas AP2 y AP3 que describen lo anterior. Esto demuestra que el electrolito estuvo en contacto con el acero 1006 que reaccionó con la solución de $NaCl$.

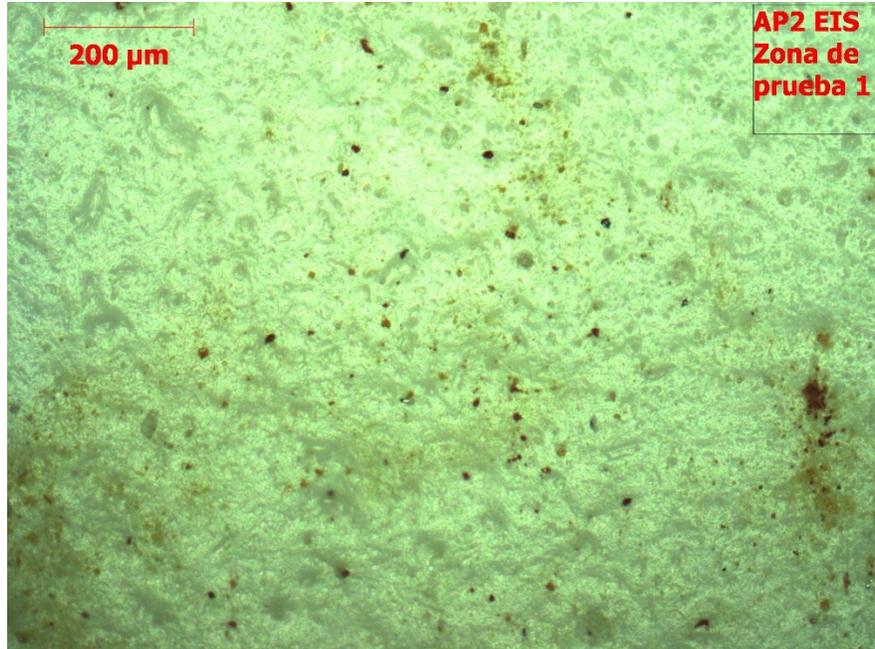


Ilustración 4-17 Imagen obtenida de la probeta AP2 en una zona donde se efectuaron ensayos electroquímicos

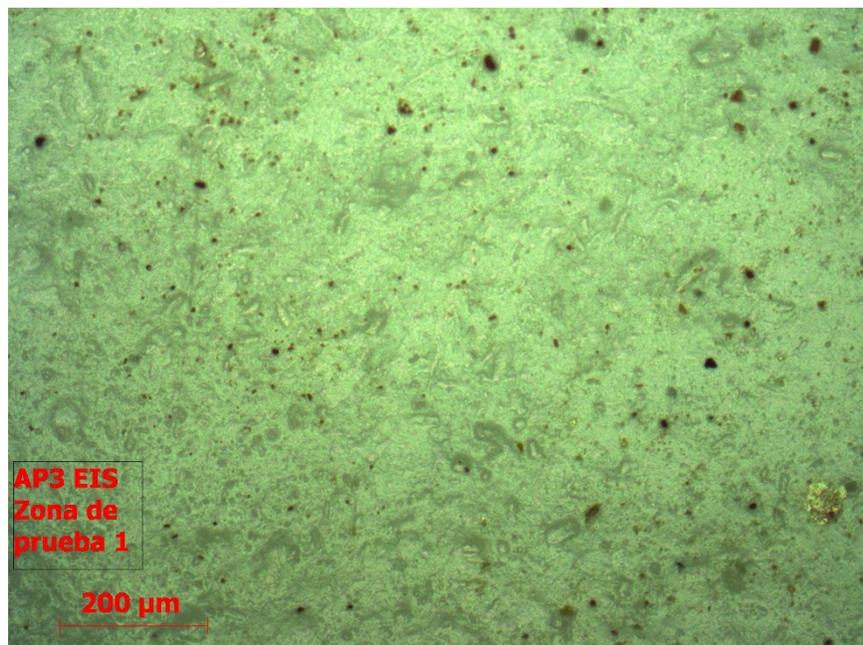


Ilustración 4-18 Imagen obtenida de óxidos provenientes del metal base en una zona de pruebas en la probeta AP3

4.3.2.2 PRIMARIO EPÓXICO RICO EN ZINC

En la Ilustración 4-19 se identifica una grieta que pudo ocasionarse durante el curado de la matriz. Este defecto puede obtener una corriente de protección a partir de zinc metálico. Otro aspecto de interés es el perfil de rugosidad del recubrimiento primario. En este caso se requiere un perfil de anclaje rugoso que favorezca la adherencia de una película subsecuente. En la Ilustración 4-20 se

perciben porciones más rugosas al interior de valles y estructuras formadas al ser aplicada una segunda pasada.

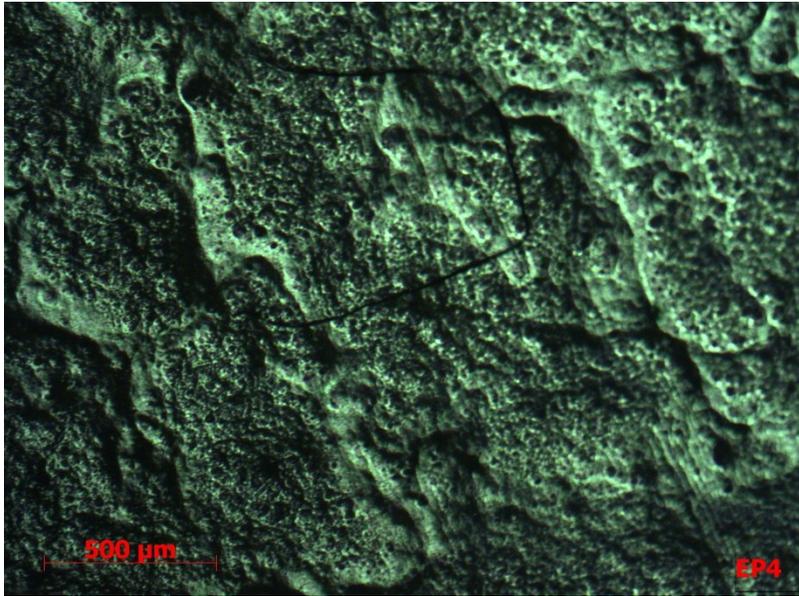


Ilustración 4-19 Grieta identificada en la probeta EP4 del recubrimiento epóxico rico en zinc a 50x

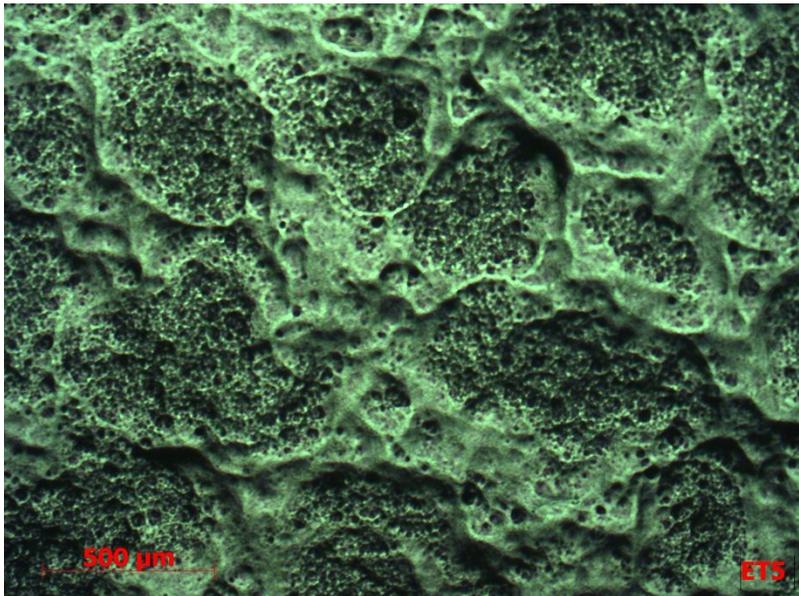


Ilustración 4-20 Morfología del perfil de rugosidad en el primario epóxico rico en zinc a 50x

4.3.2.3 PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

La Ilustración 4-21 es una zona donde ocurrió un comportamiento de película sin defectos. Se observa una superficie rugosa sin discontinuidades en la película a 100x. Sin embargo, no se obtuvo la morfología anterior en todas las probetas. En la Ilustración 4-22 se presenta un defecto de nivelación en forma de ondas que son de tamaño macroscópico. Este tipo de falta de homogeneidad contribuye para que los resultados de EIS sean difíciles de reproducir.

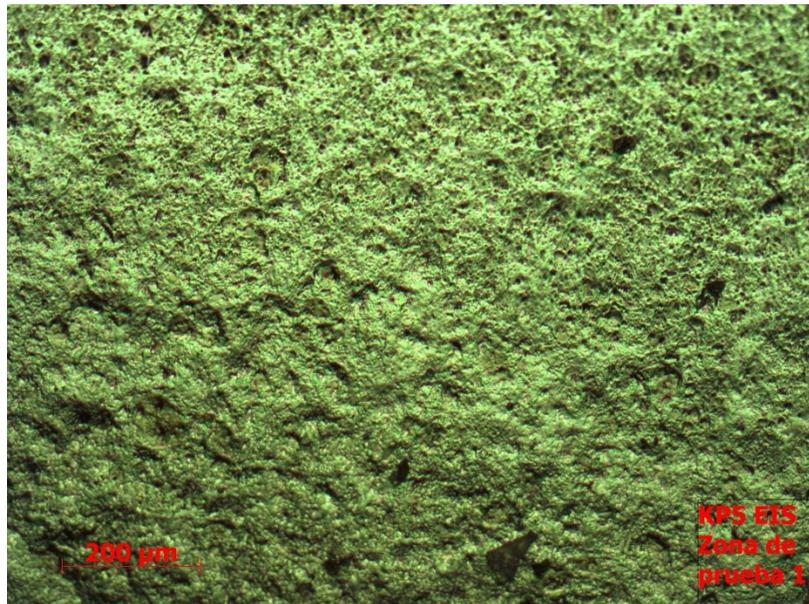


Ilustración 4-21 Morfología de la probeta KP5 correspondiente al primario epóxico alquitrán de hulla a 100x

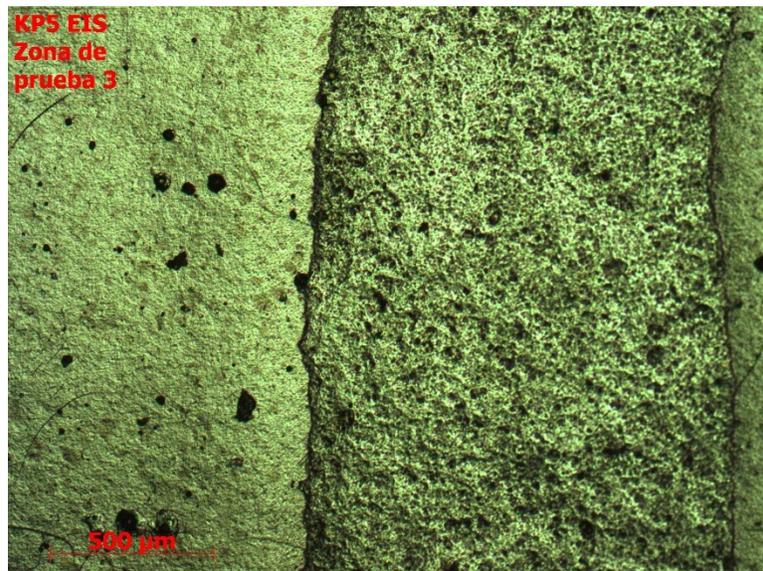


Ilustración 4-22 Imagen a 50x de un defecto en la nivelación de la película de la probeta KP5

4.3.2.4 ACABADO PARA PRIMARIO ACRÍLICO BASE AGUA

La Ilustración 4-23 muestra una superficie lisa requerida para un recubrimiento final aunque también existen defectos que causarían detrimento en las propiedades de protección. Para este sistema las zonas de evaluación no presentaron productos de corrosión perceptibles a diferencia de las imágenes del primario (ver Ilustración 4-25). Solamente se encontró un posible producto de corrosión del acero 1006 en la probeta AT5. La

Ilustración 4-24 (a) y (b) muestran el tamaño del defecto y un enfoque a 50 y 100x, respectivamente.

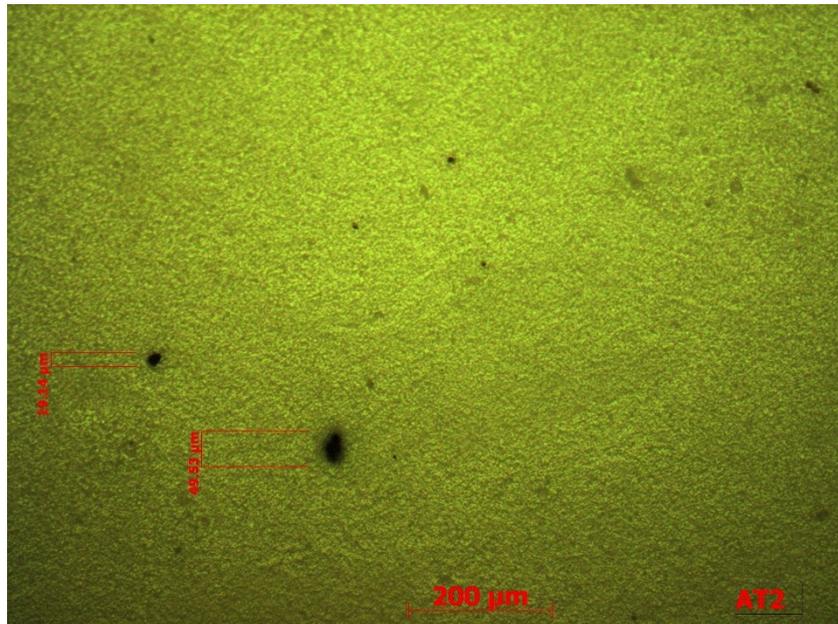


Ilustración 4-23 Poros identificados en la probeta AT2 correspondiente al acabado acrílico base agua

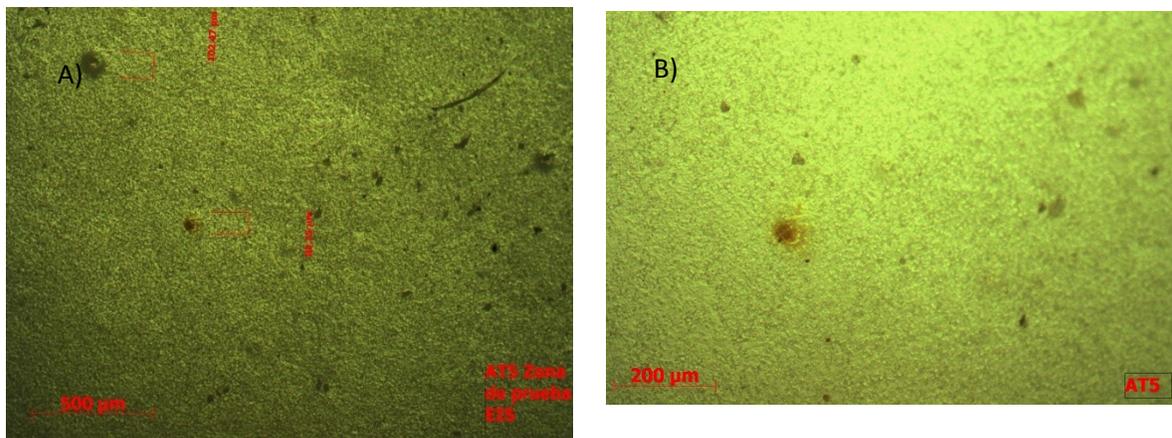


Ilustración 4-24 Brote de corrosión en la probeta AT5 del sistema de recubrimientos: a) 50x b) 100x.

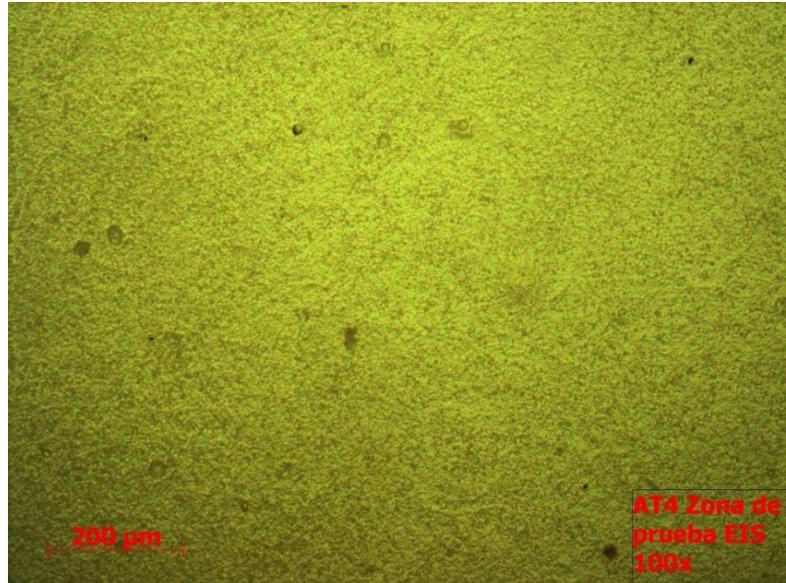


Ilustración 4-25 Imagen obtenida a 100x en una zona donde se realizaron ensayos electroquímicos

4.3.2.5 ACABADO PARA EPÓXICO RICO EN ZINC

En Ilustración 4-26 se tiene la morfología de la probeta ET1 a 100x (a) y una imagen tomada con una cámara digital (b). El objeto marcado con un radio menor a $150\mu\text{m}$ (Ilustración 4-26 (a)) es una carga que sobresale a la superficie y se distingue en todas las imágenes obtenidas a través del microscopio. En la figura Ilustración 4-26 (b) se distingue la contribución de esas cargas a la rugosidad macroscópica. Se planteó como hipótesis de trabajo que las ventajas del sistema bicapa tendrán efecto en la atmósfera acelerada de CAPACA.

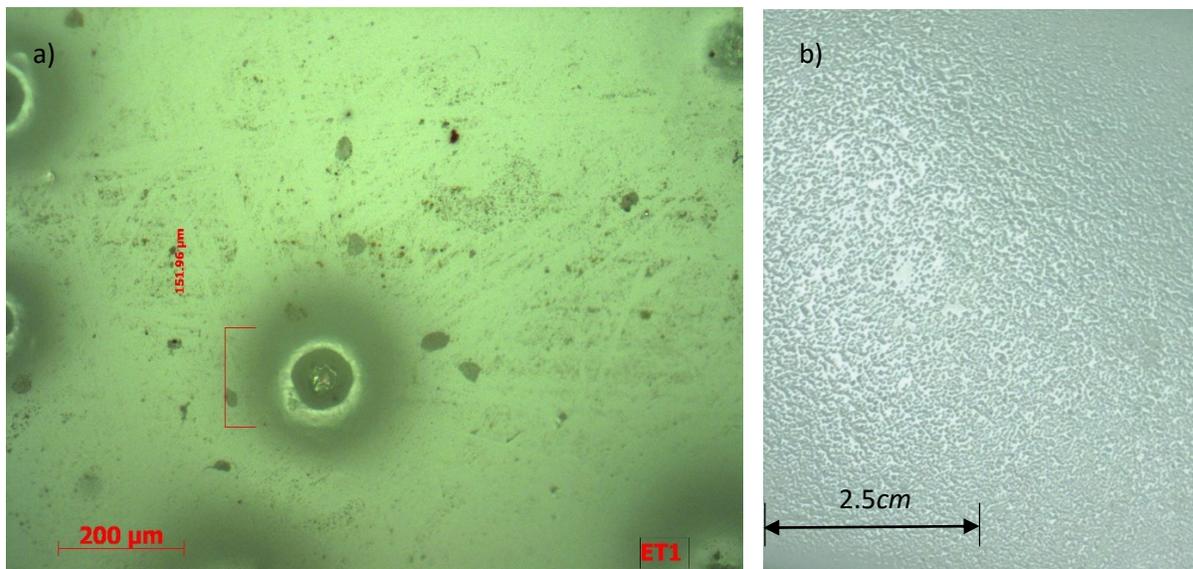


Ilustración 4-26 Morfología de la probeta ET1 presentando el relieve de la misma: a) 100 aumentos b) cámara digital

4.3.2.6 ACABADO PARA ALQUITRÁN DE HULLA

A pesar de la falla en la nivelación del acabado, se consideró didáctico analizar ésta bajo el microscopio. En la Ilustración 4-27 (a), se aprecia que la estructura del recubrimiento final consiste en un mallado superpuesto con otros similares. Su porosidad probablemente contribuya poco a la protección. Se propuso que perjudicaría al primario ya que promovería la acumulación de contaminantes y partículas higroscópicas. La Ilustración 4-27 (b) es una imagen obtenida con cámara digital. Ésta describe una superficie con problemas durante su aplicación formando hendiduras e irregularidad. Se consideró que problemática representaba una oportunidad para estudiar el efecto negativo que tendría para el sistema.

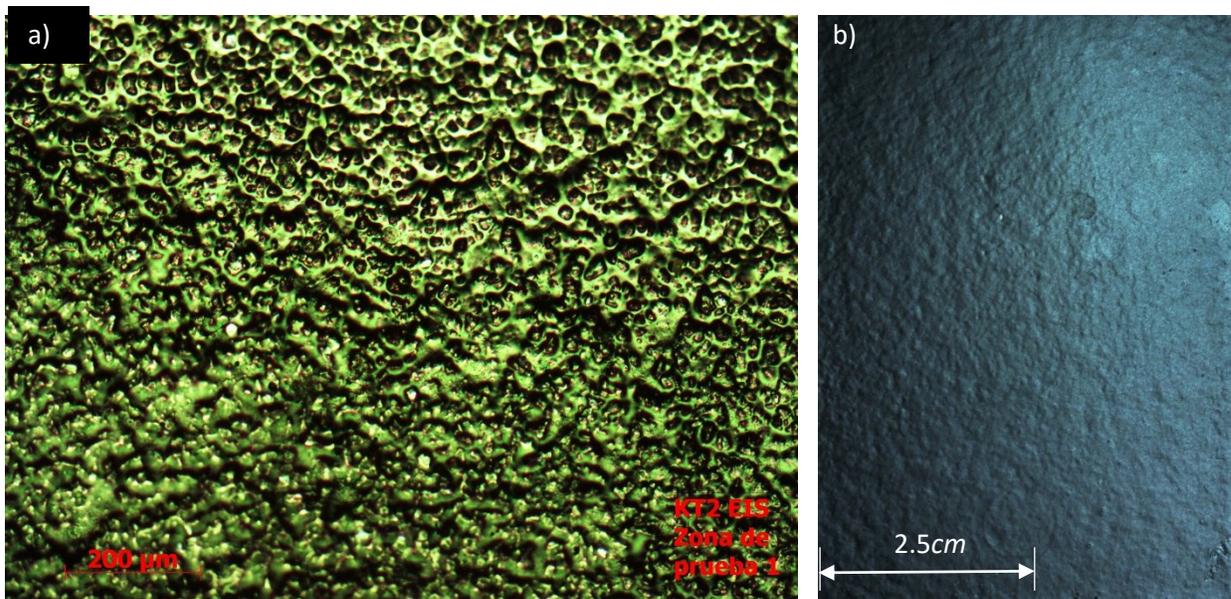


Ilustración 4-27 Morfología de la falla en la nivelación del acabado, probeta KT2: a) 100 aumentos b) cámara digital.

4.4 DETERIORO Y ENVEJECIMIENTO TRAS 100 CICLOS EN CAPACA

Siguiendo el mismo procedimiento de análisis efectuado a las probetas sin deteriorar. A continuación en esta sección se añade el efecto que tuvieron 100 ciclos en la cámara CAPACA sobre los especímenes.

4.4.1 PRUEBAS DE EIS SOBRE RECUBRIMIENTOS SOMETIDOS A 100 CICLOS

Las probetas AP3, AP4, AT3, AT4, EP3, EP4, ET3, ET4, KP3, KP4, KT4 y KT4 completaron 100 ciclos de deterioro artificial con la configuración descrita en el capítulo anterior. La información recabada por medio de EIS fue la siguiente.

4.4.1.1 PRIMARIO ACRÍLICO BASE AGUA

Este primario continúa presentando diagramas de Nyquist donde al aplicarse los ensayos electroquímicos se obtienen valores a bajas frecuencias que disminuyen progresivamente (ver Ilustración 4-28). Se interpreta que el electrolito permea tras unos minutos aumentando la conductividad del sistema. También es consistente en cada una de las pruebas un primer semicírculo no completamente desarrollado que indica que existen al menos dos procesos con su respectiva constante de tiempo. Habiendo analizado la zona 3 de la probeta AP3, se encontró un comportamiento en Nyquist y en Bode en la Ilustración 4-28 (a) y (b). El resultado es un comportamiento puramente resistivo a partir de frecuencias menores a 10^4 Hz.

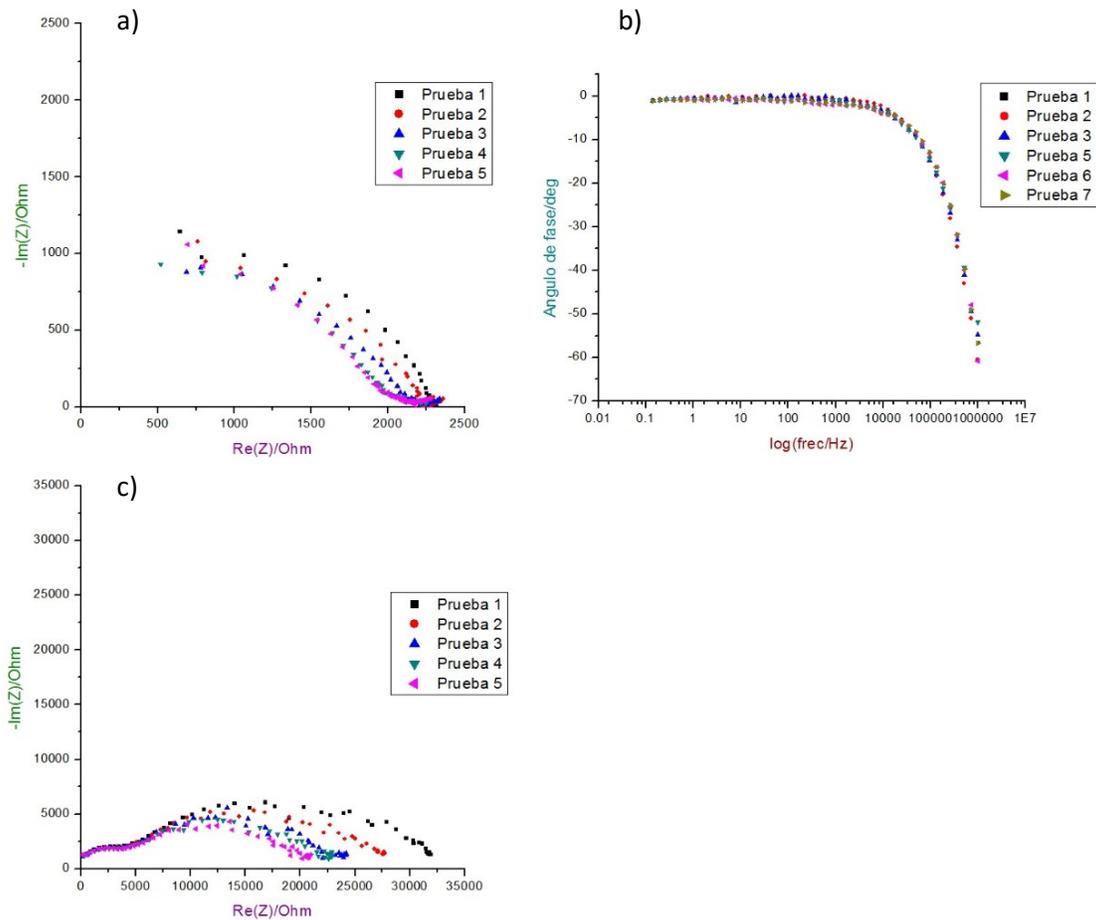


Ilustración 4-28 Ensayos de EIS para la probeta AP3 vs. tiempo de inmersión: (a) Nyquist zona 3, (b) Bode para zona 3 y (c) Nyquist zona 1.

4.4.1.2 PRIMARIO EPÓXICO RICO EN ZINC

El comportamiento capacitivo se hizo presente en la probeta EP3 tras 100 ciclos en la atmósfera de CAPACA. Lo anterior ocurrió en una serie de pruebas en una segunda zona de análisis (ver Ilustración 4-29). Un comportamiento idéntico ocurrió en la tercera zona de pruebas indicando resultados bueno respecto de sus propiedades de protección barrera. En la primera zona de pruebas no se tuvo tal resultado ($Z(Re)_{bajas\ frecuencias} \ll 10^7\ Ohm \cdot cm$). A pesar de lo anterior, estando activa la

protección catódica se considera que el metal base deberá encontrarse en buen estado. Los resultados del panel EP4 fueron similares a los presentados por la Ilustración 4-29. La frecuencia de modelo capacitivo fue mayor que en las pruebas sobre blancos.

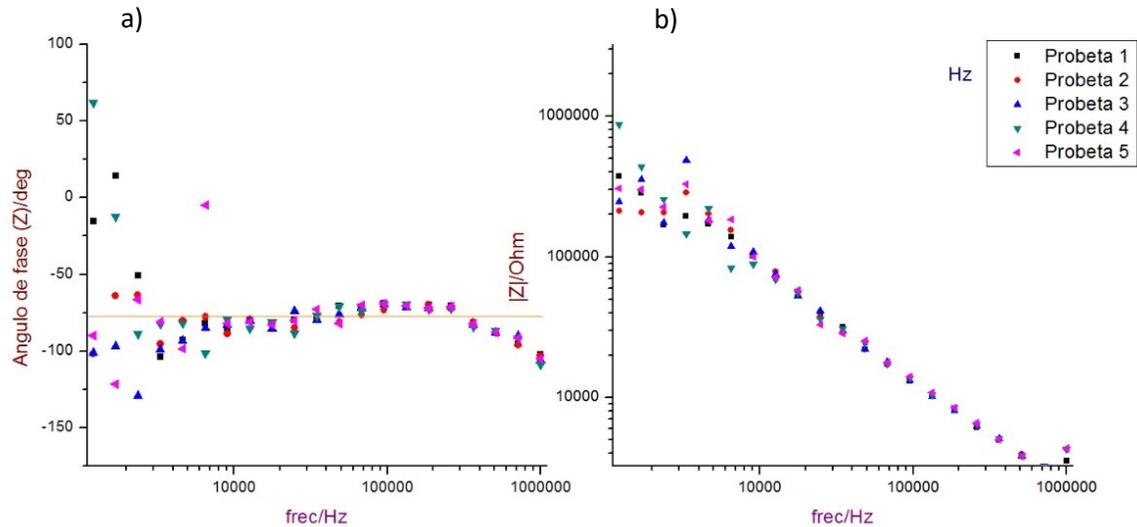


Ilustración 4-29 Diagrama de (a) Bode y (b) Impedancia con un comportamiento ideal para la probeta EP3 en su zona 2 de evaluación tras 100 ciclos en CAPACA

4.4.1.3 PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

Tras haber procesado todas las pruebas correspondientes a la probeta KP3, no hubo mejoras en su comportamiento de protección barrera. El fabricante afirma que no hay pigmentos con propiedades anticorrosivas. Por lo tanto, sin una aplicación óptima no existe capacidad adicional para poder inhibir u obstaculizar el ingreso de especies corrosivas al sustrato. En la serie pruebas de EIS en la zona 3 del pánel KP3 (ver Ilustración 4-30) hubo un comportamiento donde los valores de la capacitancia aumentaron en función del tiempo. En el diagrama de Bode, se observa que a valores menores a 10^3Hz el ángulo de fase tiende a cero y que el sistema responde un circuito con una sola resistencia total equivalente.

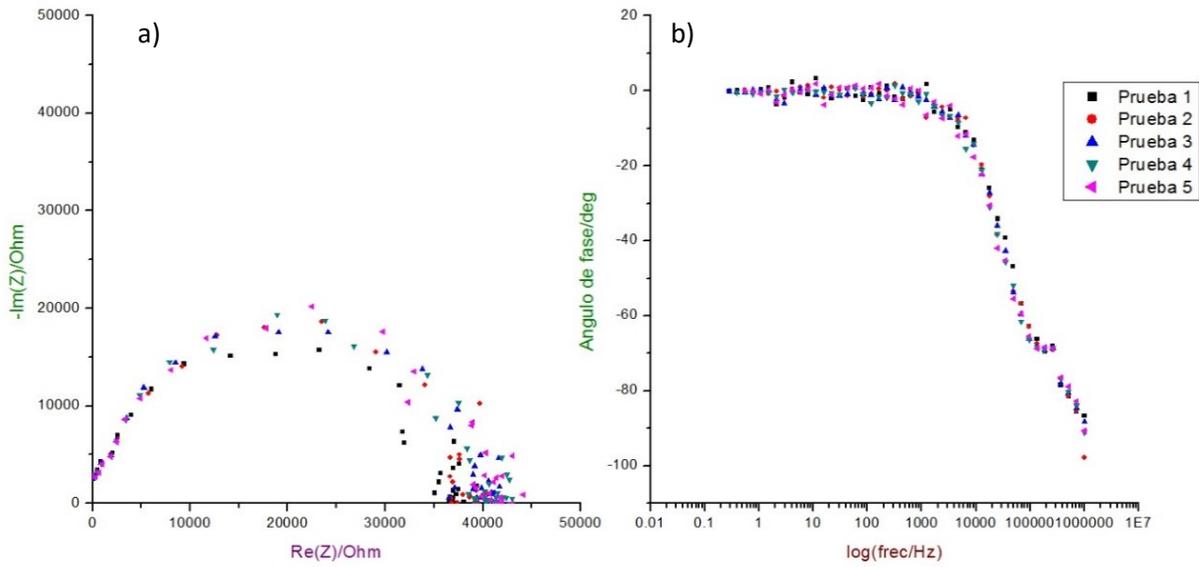


Ilustración 4-30 Ensayos de EIS en la probeta KP3 zona 3 vs. tiempo de inmersión: (a) Gráfico de Nyquist y (b) Diagrama de Bode.

La probeta KP4 tuvo un comportamiento ideal en las 3 zonas diferentes donde se realizaron pruebas electroquímicas (ver Ilustración 4-31). Este comportamiento se sostiene hasta $10^4 Hz$ cuando por razones ya comentadas el dispositivo ya no es capaz de obtener las lecturas. Al analizar ambas probetas se considera que comportamientos similares que en blancos.

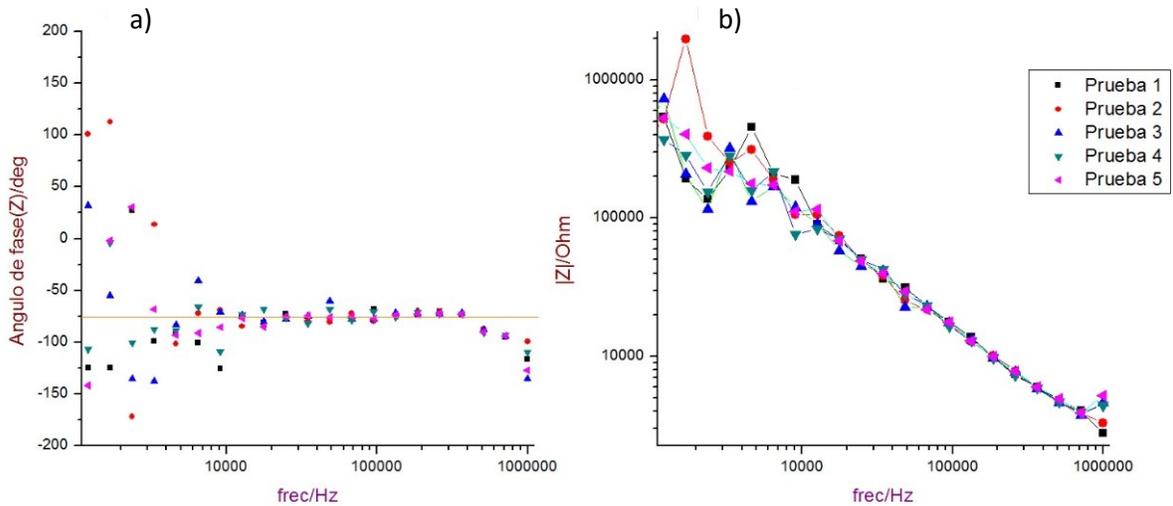


Ilustración 4-31 Comportamiento ideal en el diagrama (a) Bode y (b) Impedancia para la probeta KP4 en su zona 3 de evaluación tras 100 ciclos en CAPACA

4.4.1.4 ACABADO PARA ACRÍLICO BASE AGUA

La probeta AT3 presentó mejores resultados de EIS respecto de las pruebas sobre blancos. La Ilustración 4-32 muestra un comportamiento de recubrimiento intacto en su zona 3 de pruebas. Aunado a esto se obtuvieron lecturas de $Re(Z)$ bajas frecuencias del orden de $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ en Nyquist en la zona 1 implicando mejoras en las propiedades barrera. La probeta AT4 volvió a mostrar un comportamiento capacitivo en la zona de pruebas 1. En la Ilustración 4-33 se tienen los diagramas de Nyquist en la zona de pruebas 3 par la probeta AT4. El resultado fue que las intersecciones con $Re(Z)$ bajas frecuencias (ver Ilustración 4-33 (a)) indicaron una pobre protección barrera seguido del comportamiento resistivo (ver Ilustración 4-33 (b)) que impide al equipo de laboratorio registrar más información en Nyquist. Es probable la mejora global en resultados se deba a que los pigmentos de fosfatos de zinc pudieron intervenir en la respuesta a la corrosión. Estos cuentan con una solubilidad controlada que genera compuestos no conductores adheridos al metal base [37].

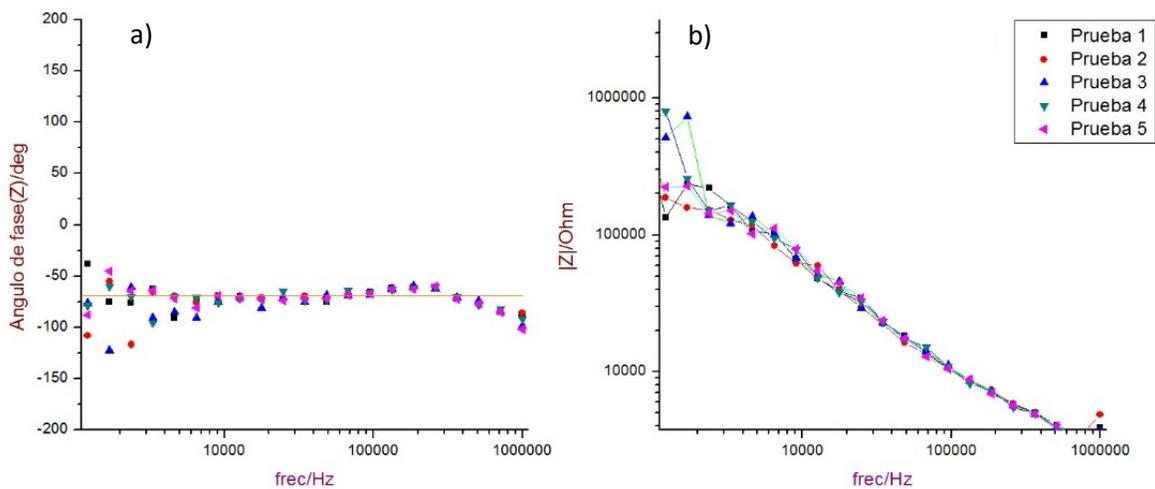


Ilustración 4-32 Diagramas de (a) Bode y (b) Impedancia ideales tras 100 ciclos de deterioro para la probeta AT3 en su zona 2 de evaluación

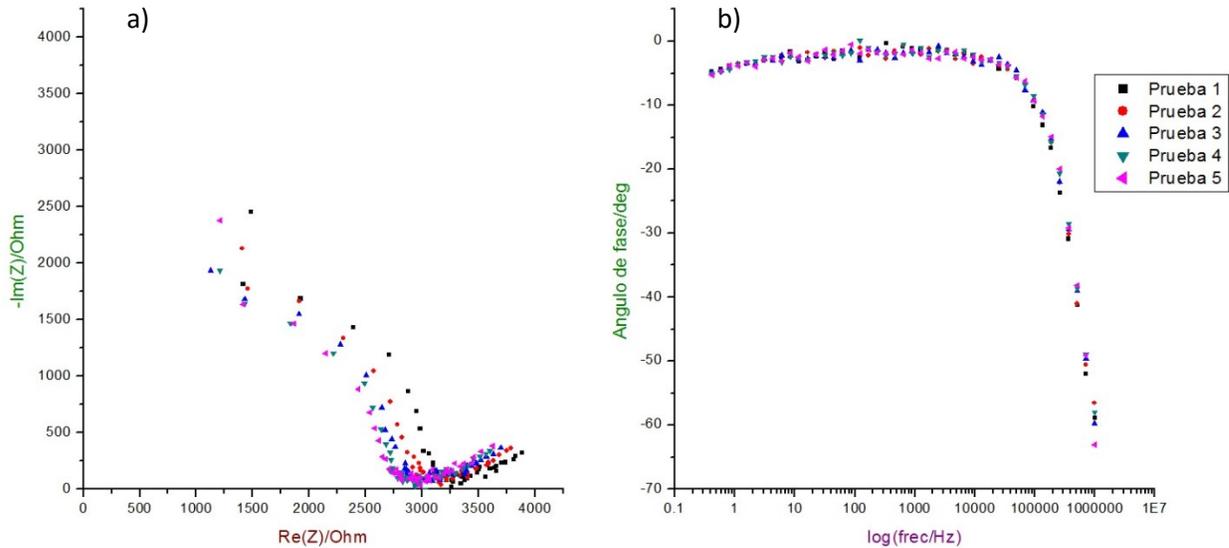


Ilustración 4-33 Diagramas de a) Nyquist y b) Bode para la probeta AT4 tras 100 ciclos en CAPACA en su zona 3 de análisis.

4.4.1.5 ACABADO PARA EPÓXICO RICO EN ZINC

La probeta ET3 tiene un comportamiento no deseable a bajas frecuencias en la zona 2 de pruebas teniendo intersecciones alrededor de los $45000 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ con Z_{Re} y un comportamiento resistivo en frecuencias inferiores a 10^3 Hz . A pesar de lo anterior el sistema cuenta con zinc metálico para proporcionar protección adicional. En la zona 3 se obtuvo en el rango de frecuencias comprendido entre 17783 y 12000 Hz intersecciones con el eje $Re(Z)$ alrededor de los $2000 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. A partir de ese evento no hubo progreso en la lectura en Nyquist. Por otra parte, el diagrama de Bode arrojó resultados de un comportamiento resistivo comenzando en frecuencias menores a 10^4 Hz . La probeta ET4 tuvo un comportamiento ideal en la zona 1 donde fueron efectuadas las pruebas, pero un comportamiento deficiente con intersecciones a bajas frecuencias en el eje $Re(Z)$ de $30000 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para las zonas 2 y 3 seguido de la formación de un segundo semicírculo. Debido a las características del sistema estudiado, se requiere identificar fallas mediante otra herramienta para establecer el deterioro del mismo.

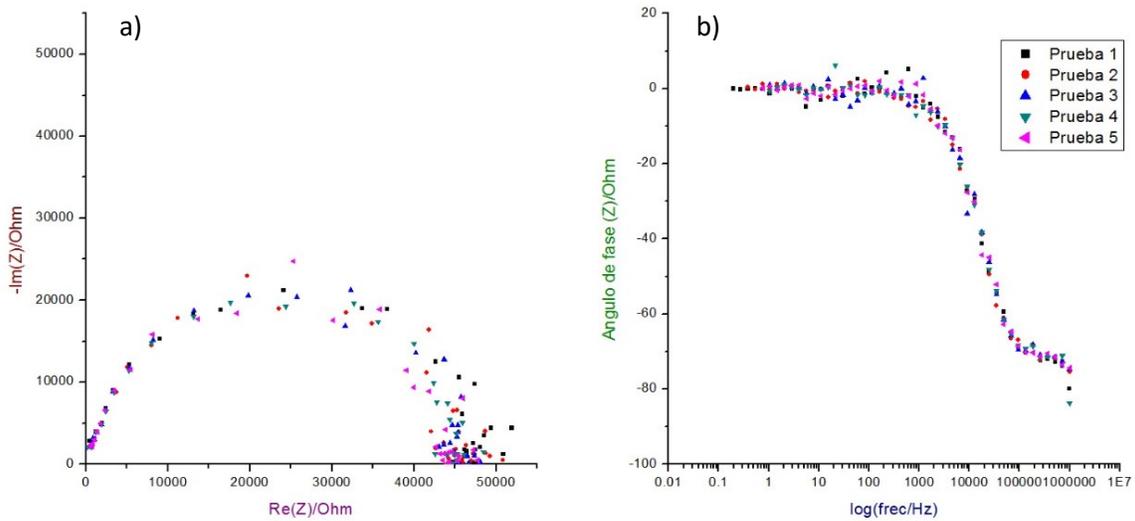


Ilustración 4-34 Diagramas de a) Bode y b) de Nyquist para la probeta ET3 tras 100 ciclos en CAPACA en su zona 2 de evaluación

4.4.1.6 ACABADO PARA PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

La probeta KT3 tuvo un comportamiento de película intacta en la zona 1 de ensayos, mientras que para la zona 2 presentó un comportamiento resistivo a partir de frecuencias menores a 10^4 Hz (ver Ilustración 4-35). La zona 3 de pruebas tuvo impedancias a bajas frecuencias entre 20000 y 25000 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ (disminuyendo este valor progresivamente) y un comportamiento resistivo a partir de 10^3 Hz . La probeta KT4 tuvo un deficiente comportamiento a bajas frecuencias en las 3 zonas donde se aplicaron ensayos de EIS. Estos resultados se infiere que la interfase metal/recubrimiento estaría presente con menor frecuencia en los sistemas KT3 y KT4. Lo anterior debido a las limitaciones del primario.

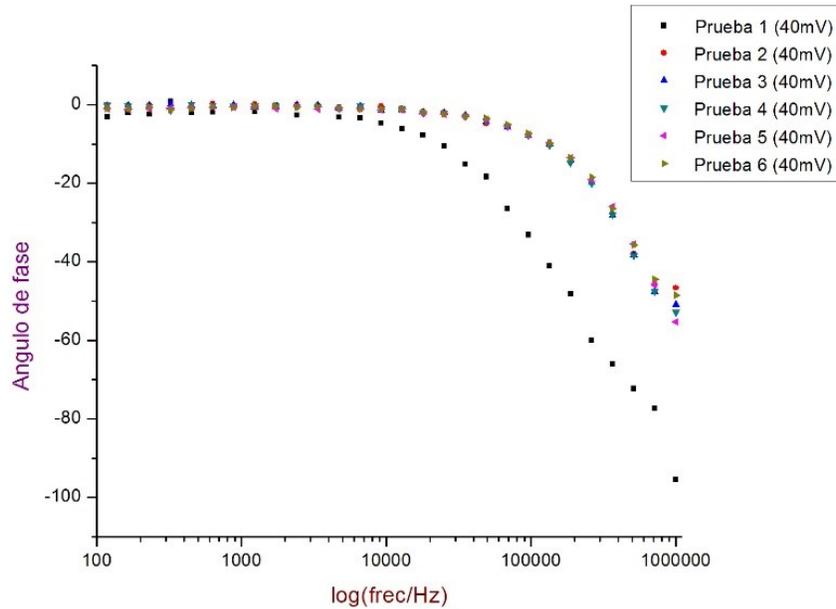


Ilustración 4-35 Espectros de Bode para la probeta KT3 tras 100 ciclos de deterioro acelerado en su zona 2 de prueba

4.4.2 ANÁLISIS A TRAVÉS DEL MICROSCOPIO ÓPTICO

Una vez que terminado el análisis de EIS a probetas sometidas a 100 ciclos de deterioro, se observaron las mismas para corroborar la información recabada con la técnica electroquímica.

4.4.2.1 PRIMARIO ACRÍLICO BASE AGUA

Es notable que las zonas de ensayos de EIS presentarán un mayor deterioro que el resto de las zonas de evaluación a pesar haberse completado 100 ciclos en la atmósfera de artificial. En la Ilustración 4-36 (a) y (b) se tienen imágenes a 100x donde se ejemplifica lo anterior. Mismas observaciones se obtuvieron al analizar la probeta AP4. Por otra parte, se aprecia a nivel macroscópico que los óxidos adheridos a la película en los bordes no provienen del metal subyacente (ver Ilustración 4-37). Los óxidos provienen de otras probetas que no fueron protegidas en su parte posterior estando en la cámara de clima. Esto se comprobó empleando una navaja (ver Ilustración 4-37 (b)).

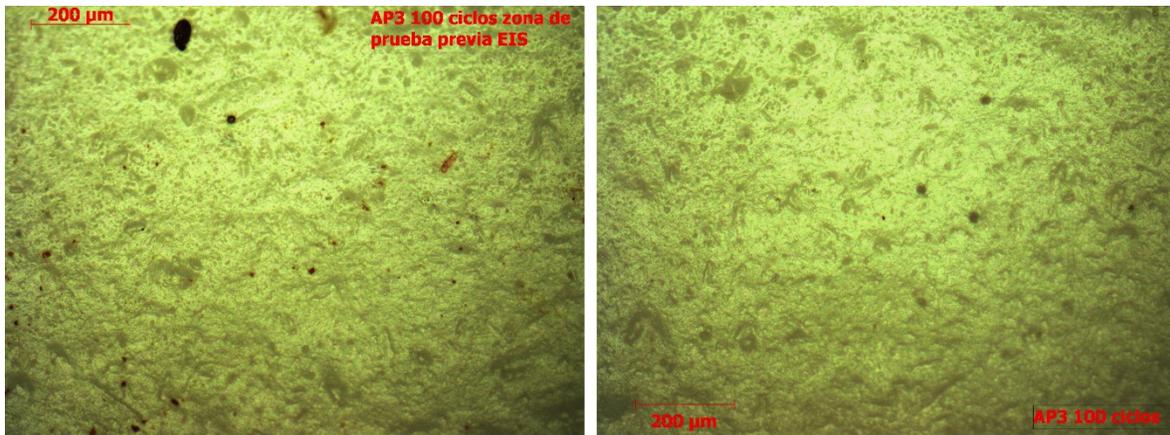


Ilustración 4-36 Imágenes obtenidas a 100x de la probeta AP3 tras 100 ciclos en CAPACA: a) área de ensayos de EIS y b) área sin ensayos de EIS

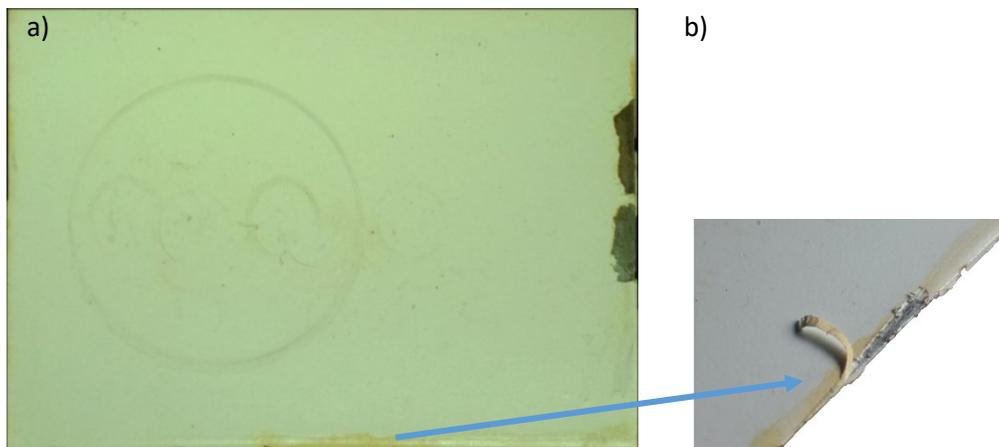


Ilustración 4-37 Borde de la probeta AP4: (a) anterior al uso de una navaja para revelar el origen de los óxidos adheridos (b) después de su uso.

4.4.2.2 PRIMARIO EPÓXICO RICO EN ZINC

No se presentaron cambios en la morfología de las probetas. Como prueba de esta aseveración se presenta la Ilustración 4-38.

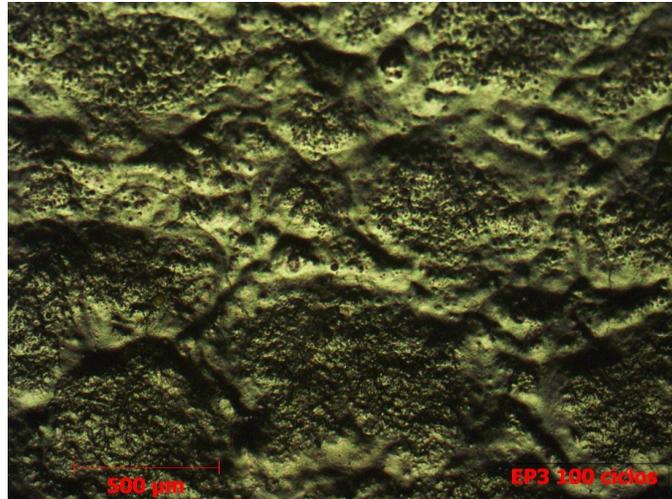


Ilustración 4-38 Morfología de la probeta EP3 tras 100 ciclos en CAPACA, sin cambios perceptibles respecto de otras imágenes obtenidas previo al deterioro (blancos).

4.4.2.3 PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

La Ilustración 4-39 (a) se obtuvo a 100x siendo representativa de las zonas donde el recubrimiento tuvo una mejor aplicación sin presentar cambios. Las que presentaron irregularidades (ver Ilustración 4-39 (b)) tampoco presentan cambios.

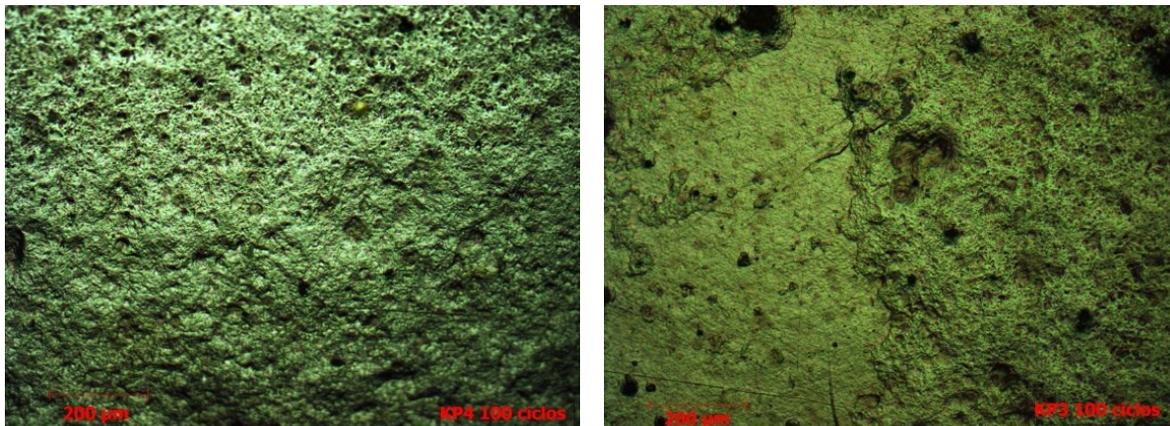


Ilustración 4-39 Imágenes obtenidas a 100x para las probetas tras 100 ciclos en CAPACA: (a) KP4 superficie con buen perfil de anclaje y (b) KP3 superficie con irregularidades

4.4.2.4 ACABADO PARA PRIMARIO BASE AGUA

Al buscar una buena conductividad en la probeta AT3 se desprendió con la ayuda de un exacto una porción de película. Al realizar el ejercicio anterior se descubrió la presencia de óxidos que estuvieron en contacto con el acero 1016 (ver Ilustración 4-40). La Ilustración 4-41 es un ejemplo de

lo visualizado regularmente en su superficie. Por otra parte, el sistema mostró una superficie regular con pocos defectos (ver Ilustración 4-41).

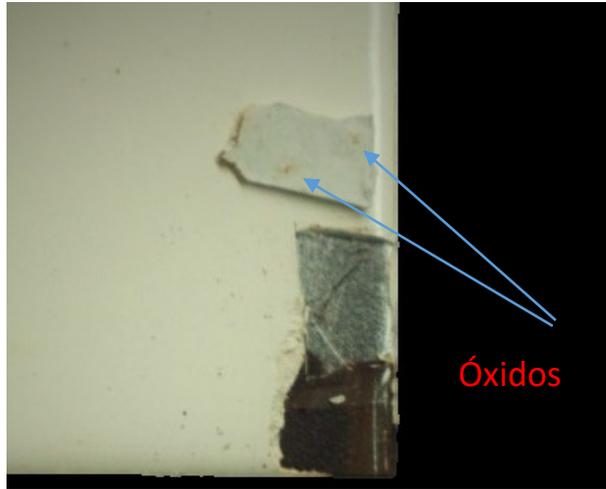


Ilustración 4-40 Presencia de óxidos por debajo de la película tras la aplicación de un corte.

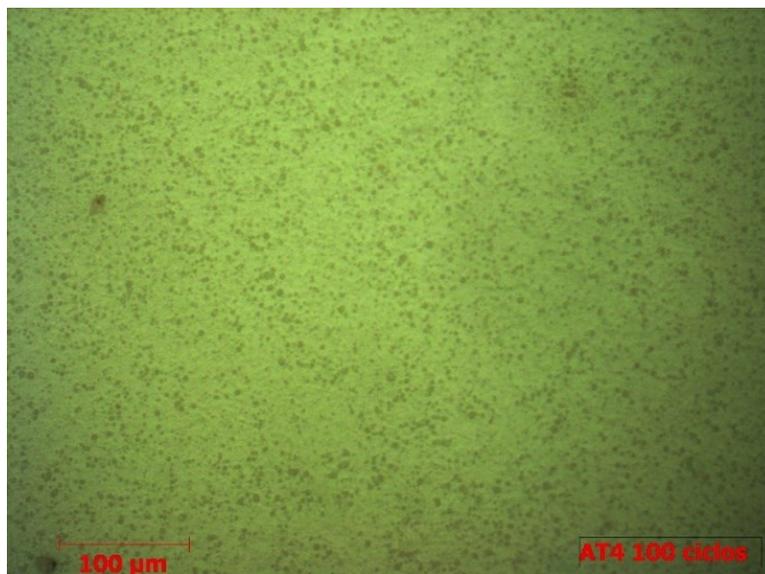


Ilustración 4-41 Superficie representativa en el acabado de la probeta AT4 a 200x.

4.4.2.5 ACABADO PARA EPÓXICO RICO EN ZINC

No se encontró ni a nivel a nivel macroscópico o ni microscópicamente algún cambio en la morfología del sistema. En la Ilustración 4-42 se perciben las mismas cargas identificadas anteriormente.

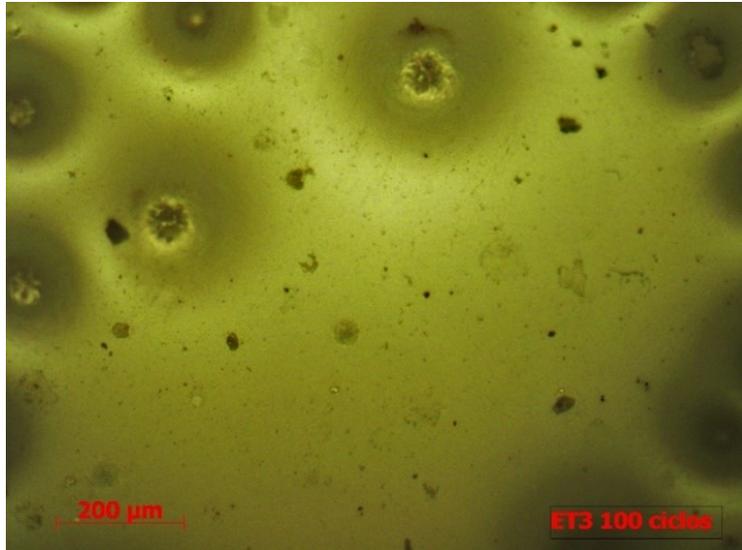


Ilustración 4-42 Recubrimiento final para primario epóxico rico en zinc tras 100 ciclos en CAPACA (Probeta ET3)

4.4.2.6 ACABADO PARA ALQUITRÁN DE HULLA

No se observó el efecto nocivo en bajos aumentos que presumiblemente provocaría la falla en el acabado. La Ilustración 4-43 es una réplica en comportamiento de blancos.

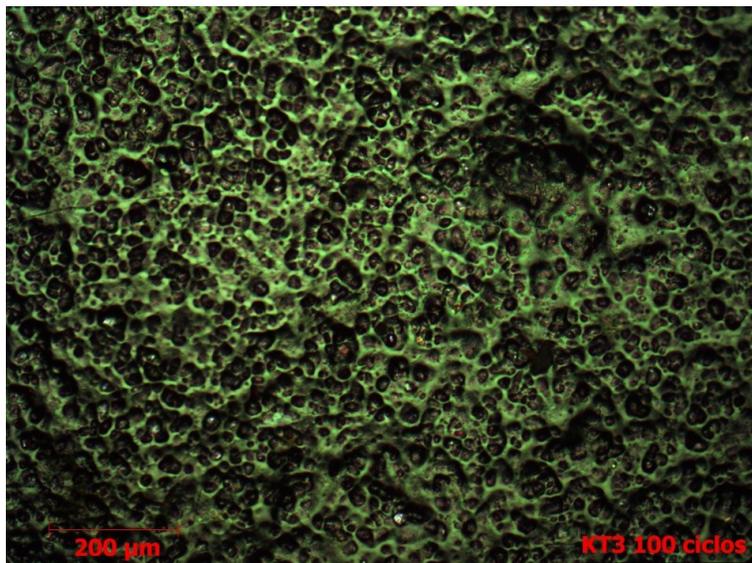


Ilustración 4-43 Morfología de la probeta KT3 con acabado para epóxico alquitrán de hulla a 100 aumentos tras 100 ciclos en CAPACA

4.5 DETERIORO Y ENVEJECIMIENTO TRAS 210 CICLOS EN CAPACA

A continuación se presentan resultados de 210 ciclos en la cámara comparando los obtenidos anteriormente.

4.5.1 PRUEBAS DE EIS SOBRE RECUBRIMIENTOS SOMETIDOS A 210 CICLOS

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo sobre las probetas AP1, AP2, EP1, EP2, KP1, KP2, AT1, AT2, KT1 y KT2.

4.5.1.1 PRIMARIO ACRÍLICO BASE AGUA

La Ilustración 4-44 presenta diagramas de Bode e Impedancia de la probeta AP1 sometida a 210 ciclos. Se distingue el comportamiento resistivo a partir de frecuencias menores a 10^4 Hz (ver Ilustración 4-44 (a) y (c)). La respuesta resistiva inicia a partir de una primera intersección en Nyquist a 1000 y $6000 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ en las zonas 1 y 3, respectivamente. La probeta AP2 presentó diagramas de Nyquist y de Bode similares a los descritos. Comparando con resultados en blancos, es posible inferir que la protección disminuyó al encontrarse menores valores de $Re(Z)_{\text{bajas frecuencias}}$. No se halló ninguna zona en Bode-Impedancia correspondiente a una película libre de defectos.

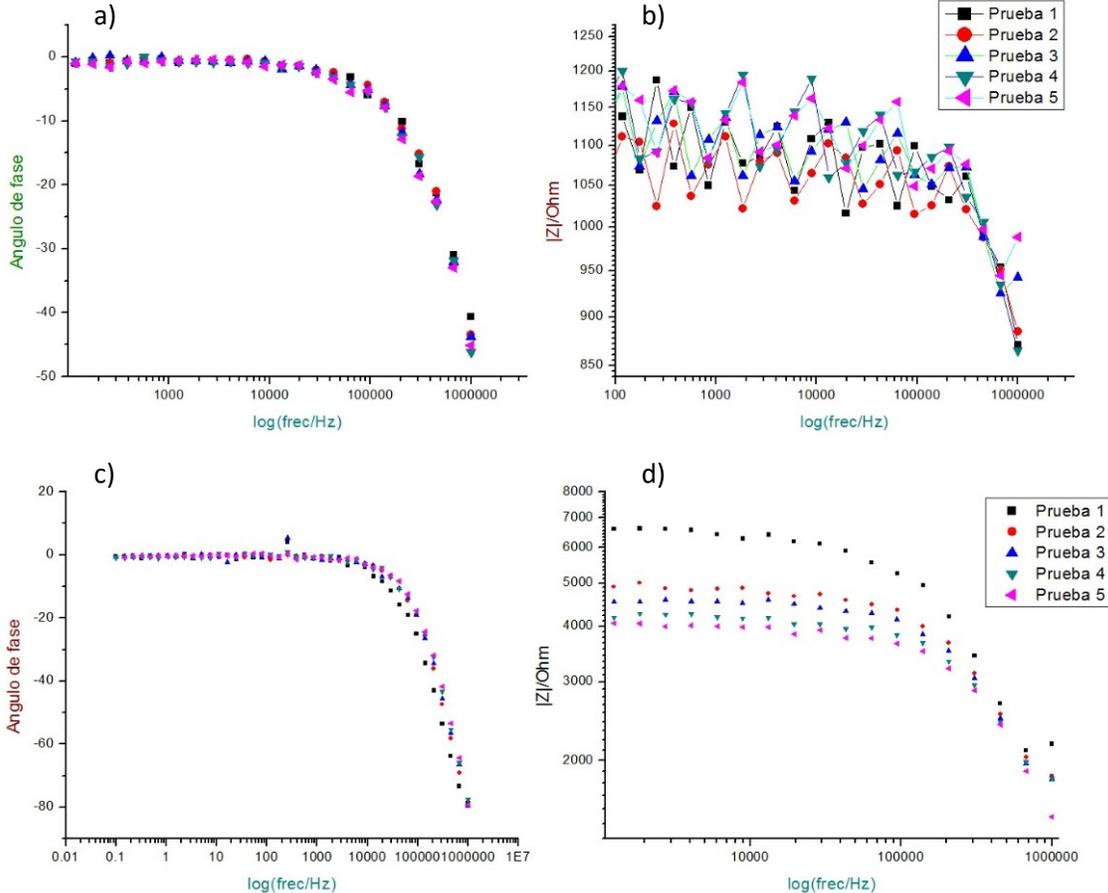


Ilustración 4-44 Diagramas de (a, c) Bode e (b,d) Impedancia para la probeta AP1: (a) y (b) zona 1, (c) y (d) zona 3.

4.5.1.2 PRIMARIO EPÓXICO RICO EN ZINC

La Ilustración 4-45 (a) y (b) muestra valores de $Re(Z)_{bajas\ frecuencias}$ con un orden de magnitud superior respecto de un buen conductor (EP2 zona 2). Esto implica que además del zinc metálico, la lectura involucra a la matriz epóxica. Por debajo de $10^3 Hz$ en Bode (Ilustración 4-45 (b)) se tiene un comportamiento puramente resistivo. No se identificó una interfase metal recubrimiento en ninguna de ambas probetas. Esto se interpreta como una tendencia hacia la disminución en las propiedades de protección barrera. Aunque no se identificaron fallas a nivel macroscópico, se concluye que tras 210 ciclos la protección dependerá mayormente del pigmento de zinc.

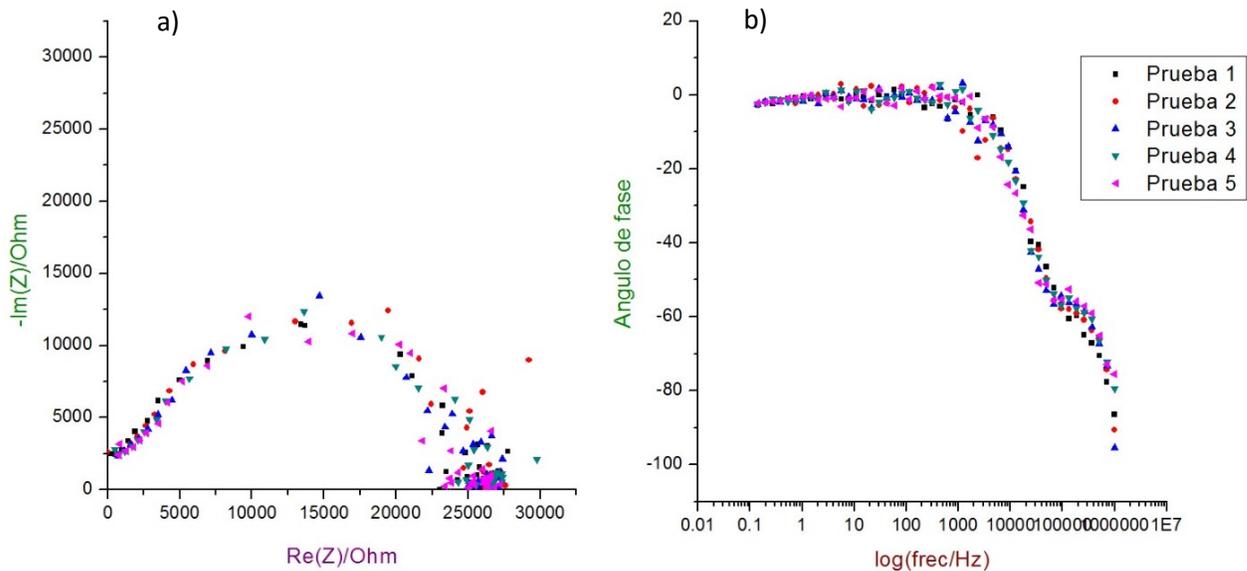


Ilustración 4-45 Espectros de a) Nyquist y b) Bode tras 210 ciclos para la probeta EP2 zona 2.

4.5.1.3 PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

La probeta KP1 tuvo un comportamiento ideal tras 210 ciclos en la atmósfera artificial en las zonas 1 y 3 (ver Ilustración 4-46). Sin embargo, las lecturas para la zona 2 fueron $Re(Z)_{bajas\ frecuencias} \ll 10^7$ presentando un comportamiento resistivo a frecuencias menores a $10^3 Hz$. El análisis de la probeta KP2 reveló una capacidad protectora disminuida y ninguna zona de análisis presentó comportamiento ideal. Lo anterior no tuvo un impacto a nivel macroscópico al no presentarse ampollas u otros defectos. No puede establecerse un deterioro tras 210 ciclos por medio de la EIS.

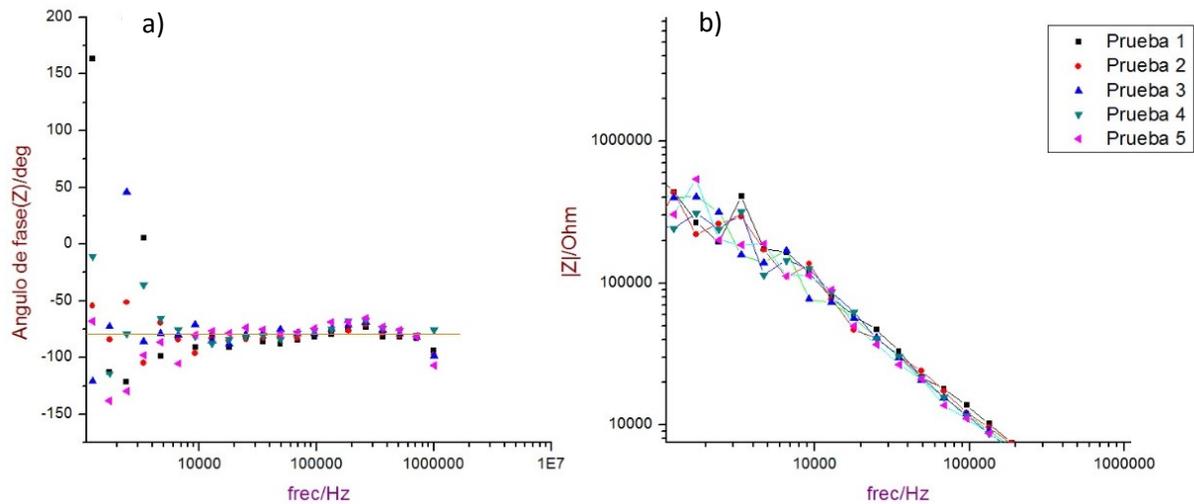


Ilustración 4-46 Diagramas de (a) Bode y (b) Impedancia para la probeta KP1 zona 1.

4.5.1.4 ACABADO PARA PRIMARIO ACRÍLICO BASE AGUA

El acabado no presentó comportamiento de película intacta para la probeta AP1. Los resultados en la zona 2, arrojaron un desempeño a bajas frecuencias que disminuyó desde el valor inicial de 15000 hasta 9200 $Ohm \cdot cm^2$ (ver Ilustración 4-47 (b)) y un comportamiento resistivo a $10^3 Hz$ en el diagrama de Bode (ver Ilustración 4-47 (a)). Lo anterior podría ser producto de dos procesos identificando un cambio de pendiente en $|Z|/Ohm$ (ver Ilustración 4-47 (c)). El análisis de la probeta AT2 por medio de diagramas de Nyquist y Bode indica una falta de protección óptima por parte del sistema. En Nyquist las intersecciones con $Re(Z) \ll 10^7 Ohm \cdot cm^2$ seguidos de una limitación del dispositivo para obtener mayor información. En Bode se obtiene un comportamiento puramente resistivo a frecuencias menores a $10^4 Hz$. Comparando con resultados de 100 ciclos, se establece una disminución respecto de las propiedades barreras al no encontrarse películas libres de defectos aunado a una disminución de $Re(Z)_{bajas\ frecuencias}$.

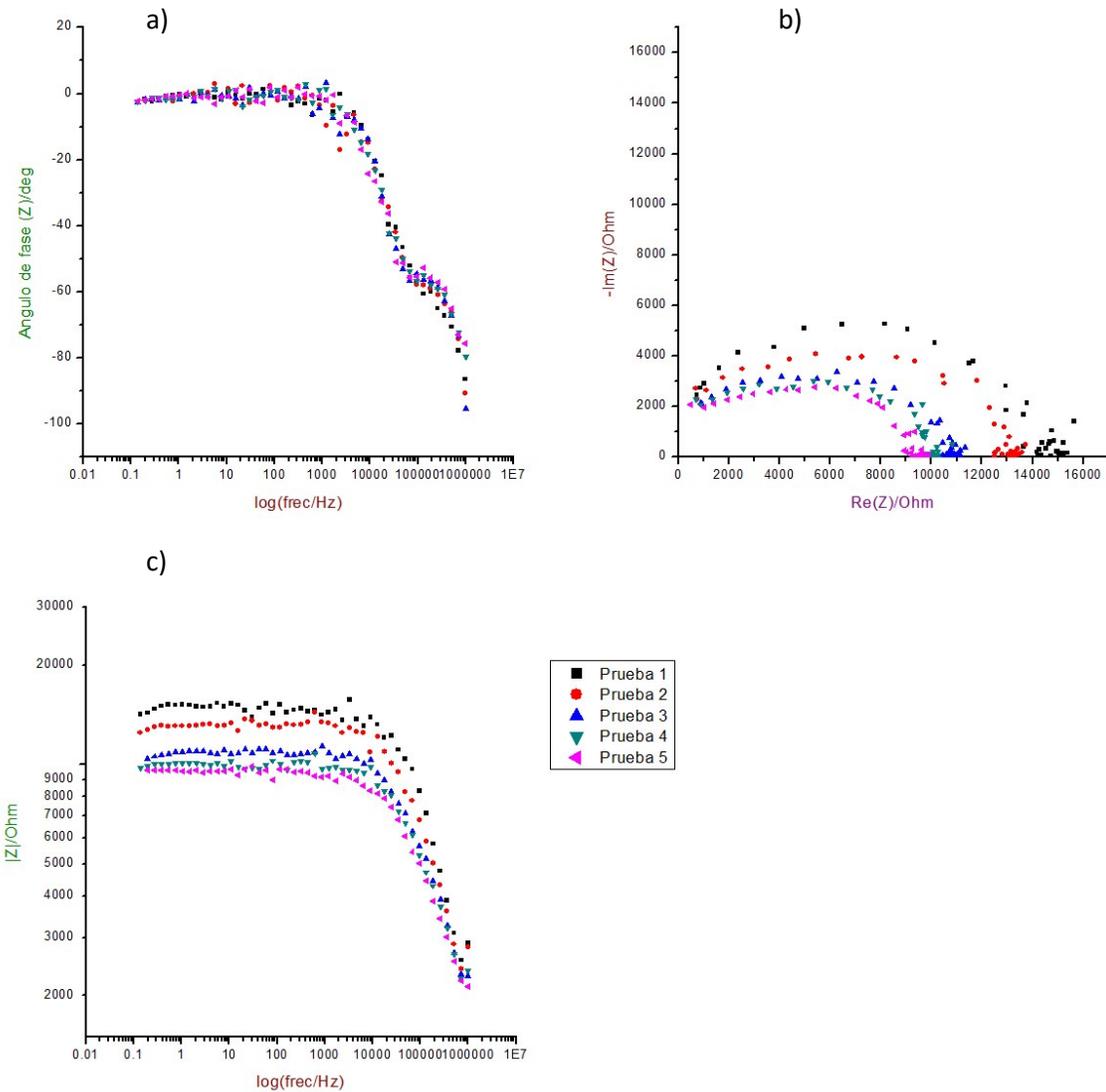


Ilustración 4-47 Espectros de a) Bode b) Nyquist y c) Impedancia vs. $\log(\text{frec})$ para la probeta AT1 zona 2

4.5.1.5 ACABADO PARA EPÓXICO RICO EN ZINC

La Ilustración 4-48 ejemplifica que ambas probetas sometidas a 210 ciclos presentan comportamientos ideales. En el caso de ET2, solamente la zona2 presentó dicho comportamiento (ver Ilustración 4-48 (c y d)). ET1 tuvo comportamiento capacitivo en las tres zonas estudiadas (ver Ilustración 4-48 (a y b)). Estos resultados son superiores a los obtenidos para paneles con recubrimiento primario. Por lo que se puede establecer que el sistema bicapa mejora la protección del metal subyacente. Éste tiene buenas propiedades barrera junto, cuenta con la protección catódica del pigmento del primario y una resistencia a la luz UV de la película final.

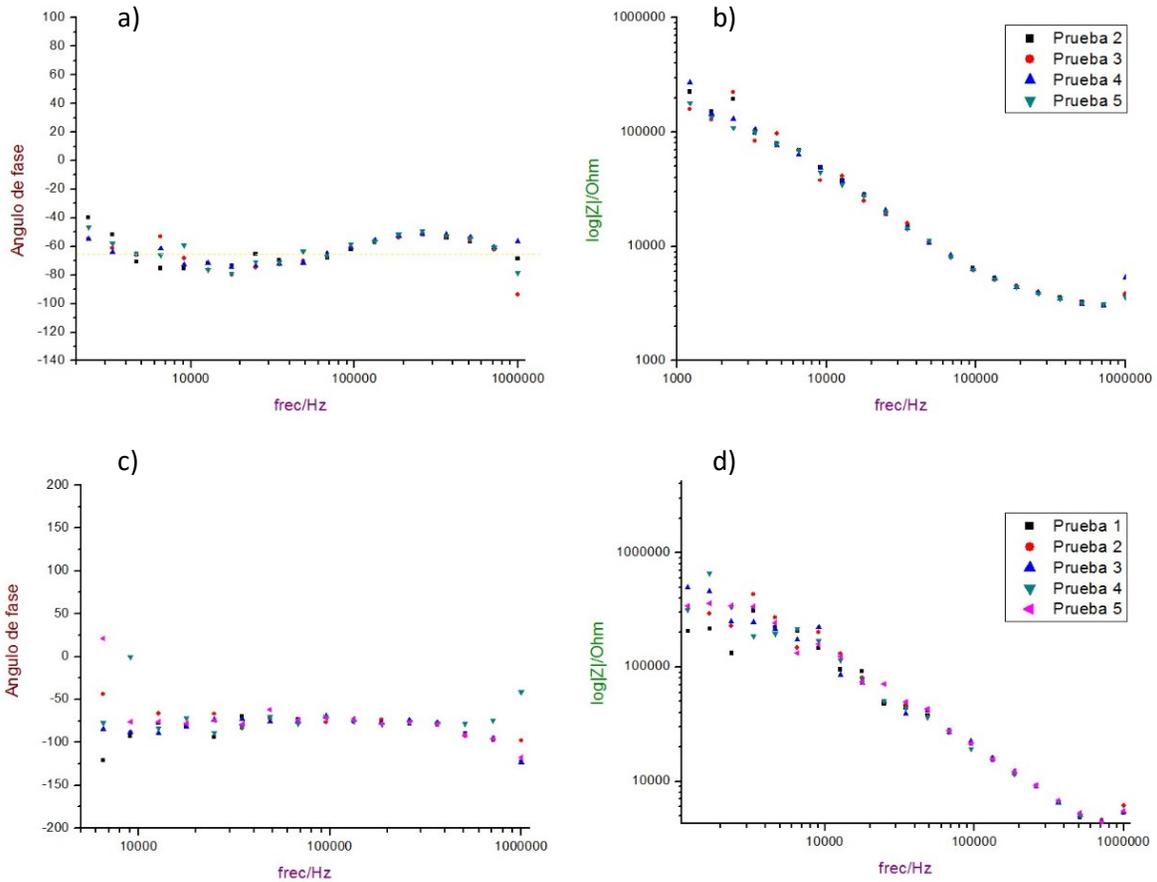


Ilustración 4-48 Diagramas de Bode e Impedancia para las probeta ET2 zona 1 (a) y (b) y ET1 zona 3 (c) y (d).

4.5.1.6 ACABADO PARA PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

La probeta KT1 presentó un comportamiento ideal en la zona 1 de pruebas (ver Ilustración 4-49). Este resultado se atribuye a la acción del primario únicamente. En las zonas de prueba restantes en ambas probetas los diagramas Nyquist mostraron valores de $Re(Z)_{bajas\ frecuencias} \ll 10^7 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$. Lo que supone una protección barrera no óptima. Ambos comportamientos son consistentes con lo mostrado por probetas con el recubrimiento primario sin acabado.

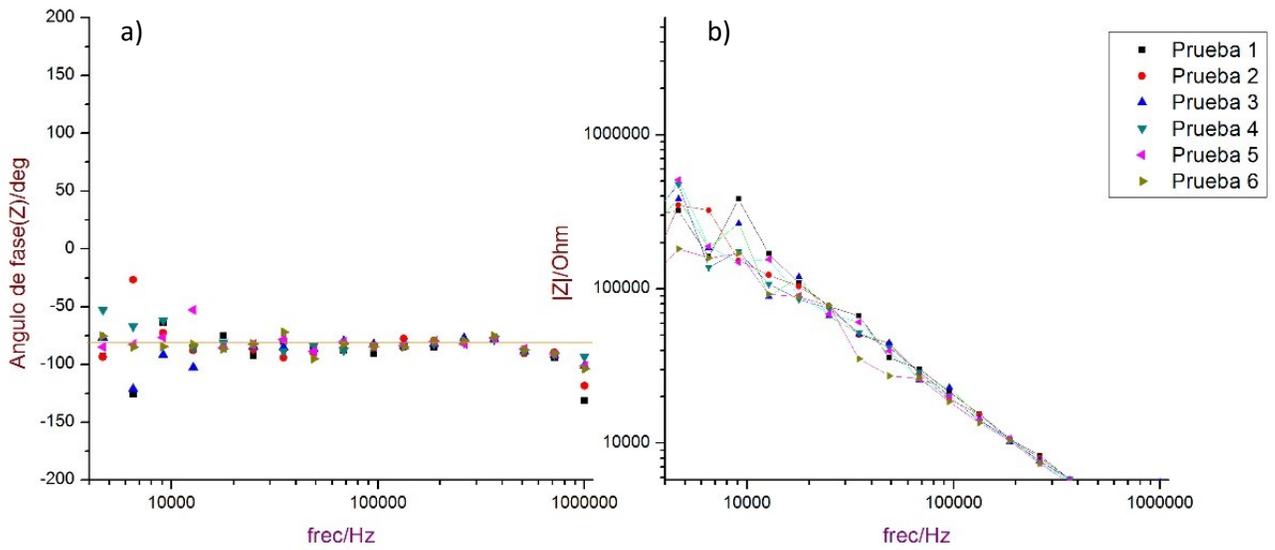


Ilustración 4-49 Diagramas de (a) Bode y (b) Impedancia para la probeta KT1 tras 210 ciclos en CAPACA.

4.5.2 ANÁLISIS POR MEDIO DE MICROSCOPIO ÓPTICO

Concluidos los ensayos electroquímicos se procedió a recabar imágenes a 50, 100 y 200x. Se incluyen algunas de ellas a continuación.

4.5.2.1 ACERO 1006 EXPUESTO A 210 CICLOS

El efecto de los 210 ciclos sobre el acero 1006 sin protección se puede constatar en la Ilustración 4-50. Se describe como una densa y uniforme capa de óxidos no adherente. Se califica la protección del metal base como deficiente estando inmerso en la atmósfera artificial. Aun el recubrimiento acrílico base agua siendo el peor evaluado en la misma atmósfera, mantiene al metal subyacente mayormente libre de oxidación macroscópica justificando el empleo de esta medida de protección.



Ilustración 4-50 Metal base expuesto a 210 ciclos de deterioro en CAPACA

4.5.2.2 PRIMARIO ACRÍLICO BASE AGUA

Las zonas donde se realizaron las pruebas electroquímicas presentan mayor deterioro en comparación con las zonas donde no hubo tales pruebas. A diferencia de las imágenes obtenidas a 100 ciclos, se observan óxidos provenientes del sustrato metálico en zonas donde no hubo contacto con la solución de 3.5%wt NaCl (ver Ilustración 4-51 (a)). El recubrimiento primario muestra fallas a nivel macroscópico.

En la Ilustración 4-51 (b), se percibe un mayor porcentaje de superficie con corrosión localizada respecto de imágenes obtenidas a los 100 ciclos. Estos resultados son consistentes con los espectros de Nyquist presentados para las mismas probetas donde se interpreta que se trata de un recubrimiento deteriorado caracterizado por una primera intersección con $Re(Z)$ corresponde a la impedancia del metal base con una película de óxidos seguido de la película del recubrimiento que no se desarrolló completamente debido a un comportamiento resistivo. Este primario cuenta con pigmentos a base de fosfato de zinc que causarían la pasivación de la superficie o impedirían la propagación de la corrosión a partir de defectos [37]. A pesar de facilitar la aplicación de una siguiente película e impedir la reacción con aceites en la pintura, su función de protección contra la corrosión no es tan efectiva.

En Ilustración 4-52, se compara el resultado de lo ocurrido con el primario AP2 con el efecto la misma cantidad de ciclos del sistema AT2. Se percibe que la superficie rugosa del primario promueve la adherencia de óxidos provenientes de otras probetas. En los bordes se formaron ampollas dirigidas al centro de la probeta. Finalmente los defectos tales como la porosidad se hacen presentes por medio de óxidos. El primario cumplió su función de recubrimiento de conversión al obtenerse

una buena adherencia con el acabado. No se percibe deterioro a nivel macroscópico en el recubrimiento final.

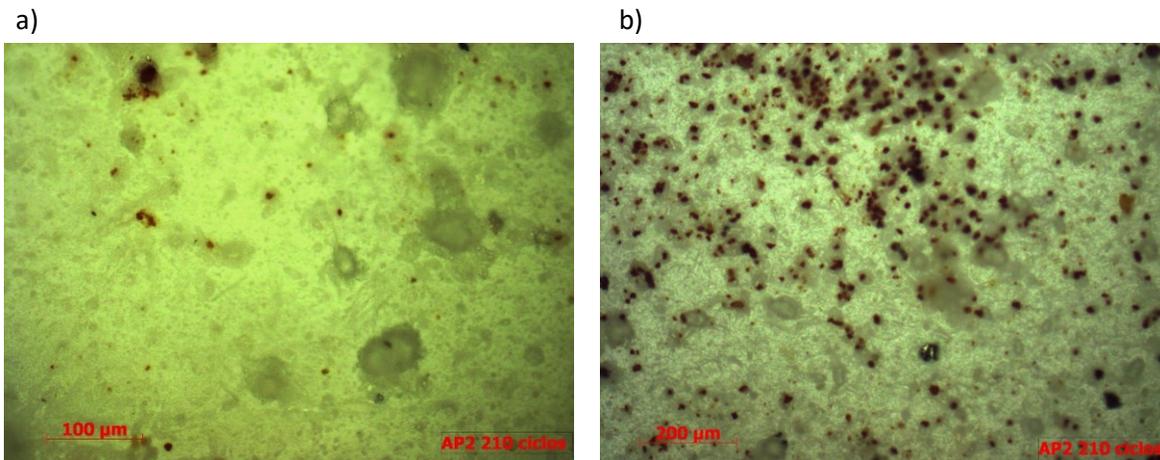


Ilustración 4-51 Imágenes de la aprobea AP2: (a) Imagen exenta en ensayos de EIS a 200x y (b) zona de ensayos de EIS a 100x.

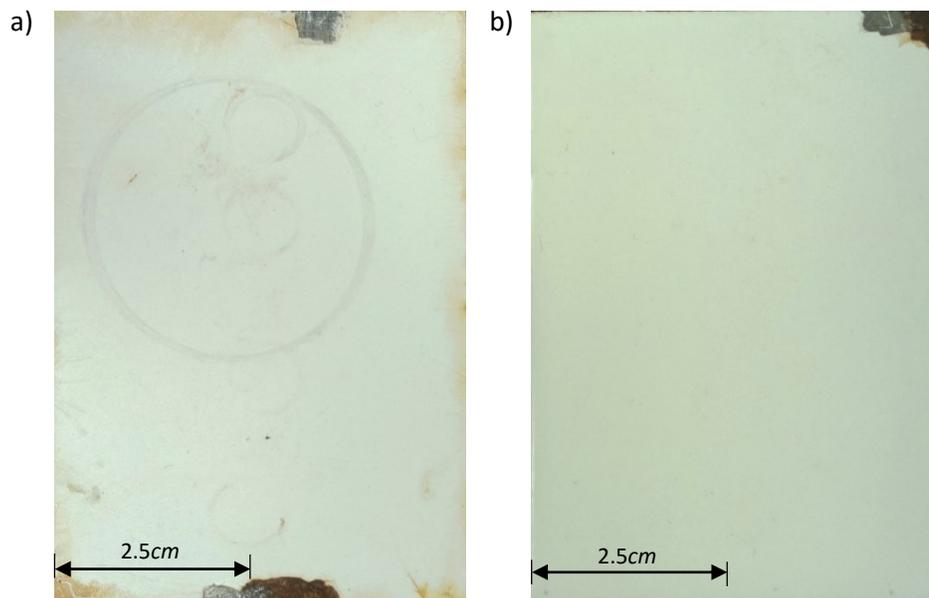


Ilustración 4-52 Probetas a) AP2 y b) AT2 tras 210 ciclos en CAPACA

4.5.2.3 PRIMARIO EPÓXICO RICO EN ZINC

La probeta EP1 en las zonas donde fue inspeccionada presentó pocos defectos. Sin embargo, sí fue posible identificar la presencia de óxido. El mismo se observa a 200x en la Ilustración 4-53 sin determinarse si el óxido nucleó a partir de la superficie del metal base hacia la superficie del recubrimiento o es el producto de la reacción del zinc con la atmósfera de CAPACA. La probeta EP2 no presentó ningún defecto durante la inspección a bajos aumentos. Su morfología fue la misma

antes ingresar a la atmósfera artificial. En conclusión, salvo el defecto mencionado, ambas probetas tras completarse 210 ciclos no presentan cambio en su comportamiento.

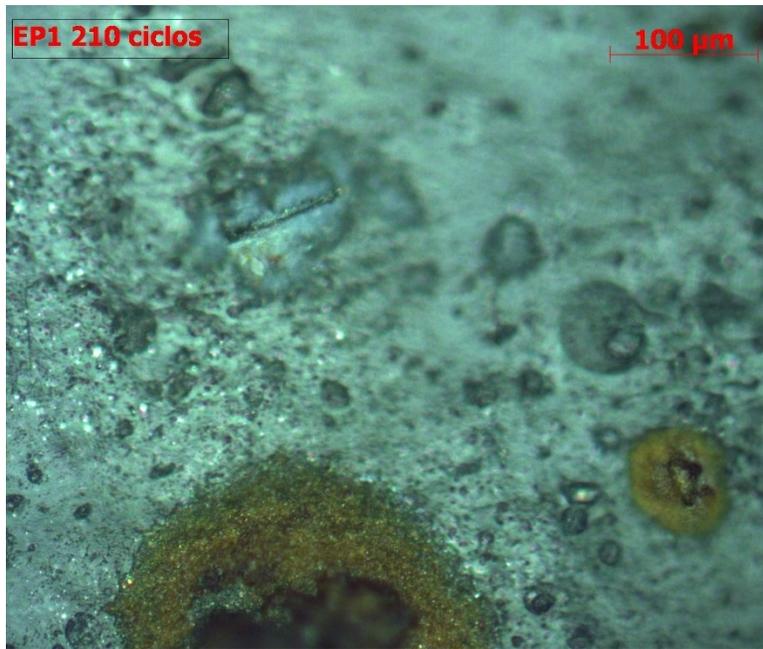


Ilustración 4-53 Presencia de óxido tras 210 ciclos en la probeta EP1 a 200x.

4.5.2.4 PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

En la Ilustración 4-54 se vuelve a identificar que la aplicación de la película no dio por resultado excelente nivelación en toda su superficie. La información proveniente de los ensayos EIS es por tanto inconsistente producto de tal falta de homogeneidad sin presentarse ninguna falla a nivel macroscópico (delaminación, alguna ampolladura etcétera). En resumen tomando en cuenta los resultados de EIS e inspecciones realizadas, el primario a pesar de la falta de homogeneidad tiene buenas propiedades de tipo barrera sin ser óptimas como mostraron varias zonas de evaluación. Estas características no cambian al ingresar a la cámara de clima.

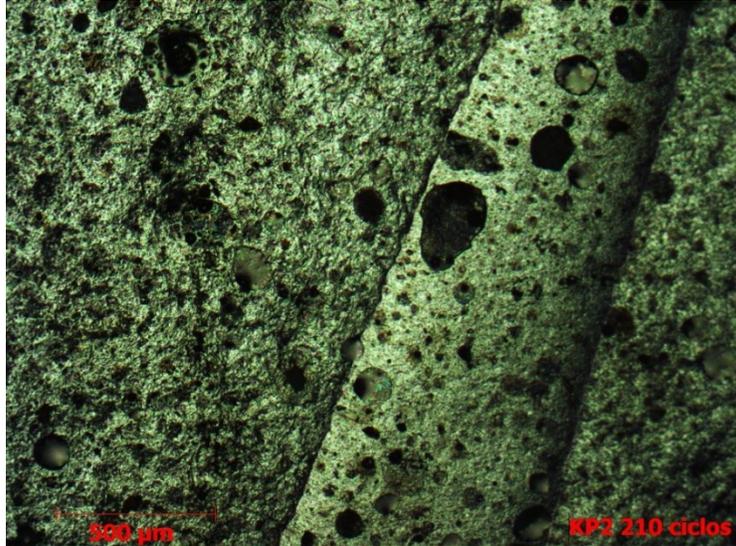


Ilustración 4-54 Defecto en la nivelación en la probeta KP2 tras 210 ciclos en CAPACA a 50 aumentos

4.5.2.5 ACABADO PARA PRIMARIO BASE ACRÍLICO

Existe una discrepancia entre las probetas AT1 y AT2 a bajos aumentos. Por un lado la probeta AT1 (ver Ilustración 4-55 (b)) muestra manchas indeterminadas no presentes en el panel AT2 (ver Ilustración 4-56 (a)). Este último presenta imágenes similares a las obtenidas previa y posteriormente a la experimentación. La probeta AT2 indica que posiblemente el recubrimiento se deterioró. Aunque no existe tal evidencia en los resultados de EIS. Es posible que los defectos identificados sean superficiales y se requiere de técnicas adicionales para su estudio. A nivel macroscópico existe diferencia perceptible entre ambas probetas.

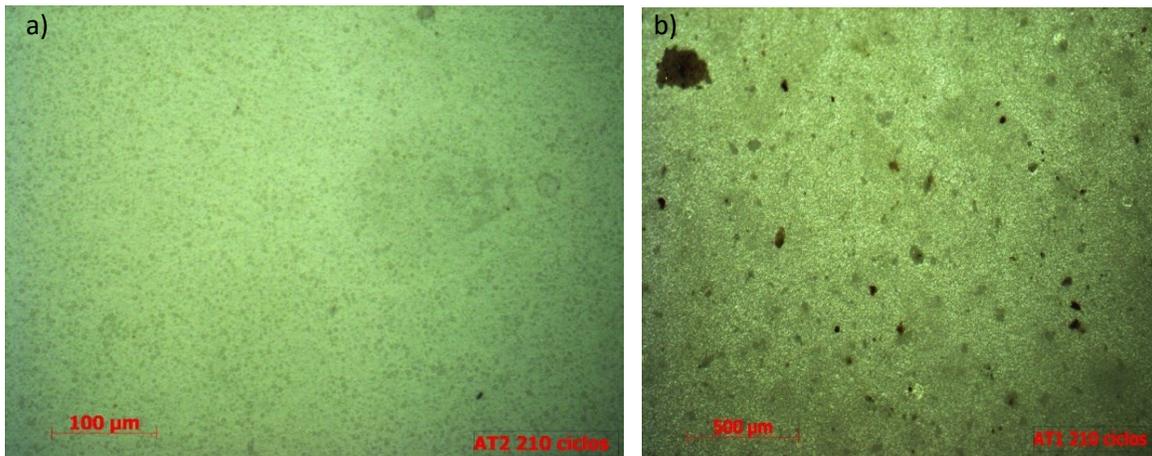


Ilustración 4-55 Diferencias en las morfologías de las superficies para las probetas inmersas 210 ciclos en CAPACA: (a) AT2 100x y (b) AT1 50x.

4.5.2.6 ACABADO PARA ÉPOXICO RICO EN ZINC

El acabado epóxico rico en zinc, dificulta su enfoque en el microscopio debido a las cargas adicionales que contiene. Estas no involucran ninguna función como pigmento con capacidad para la corrosión. Se alcanzan a visualizar en la Ilustración 4-56 algunos defectos y manchas que se presume estarán a nivel de la superficie del acabado. Este tipo de defectos no son diferentes a los descritos en las ilustraciones presentadas anteriormente. El no presenta cambios importantes.



Ilustración 4-56 Acabado para epóxico rico en zinc (ET2) presentando manchas de productos adheridos en su superficie a 200x tras 210 ciclos en una atmósfera acelerada.

4.5.2.7 ACABADO PARA PRIMARIO ALQUITRÁN DE HULLA

Como hipótesis se planteó la posibilidad de que los defectos creados durante la aplicación del acabado provocarían la falla del sistema. No obstante, no existe ningún cambio tras haber realizado las observaciones a bajos aumentos.

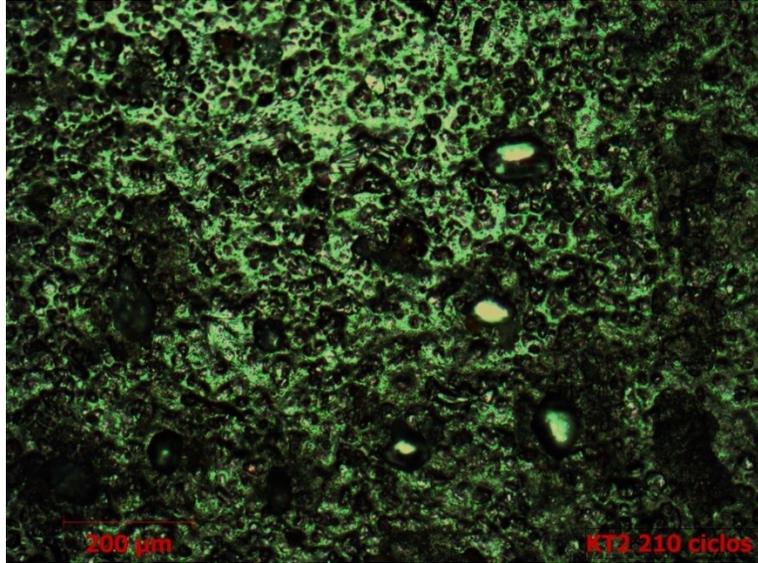


Ilustración 4-57 Morfología de la superficie para el acabado para epóxico alquitrán de hulla tras 210 ciclos en CAPACA: Probeta ET2 a 100 aumentos

4.6 DISCUSIÓN

Con base en los resultados obtenidos, esta discusión se dividió en recubrimientos primarios y sistemas de recubrimientos.

4.6.1 RECUBRIMIENTOS PRIMARIOS

De los tres primarios empleados, los primarios Epóxico rico en zinc y Epóxico alquitrán de hulla tuvieron los mejores desempeños tras haber sido sometidos a ciclos de deterioro y envejecimiento acelerados en CAPACA. Estas cualidades consisten en haber mostrado poco o nulo cambio en su morfología y no presentar fallas a nivel macroscópico al completar 100 y 210 ciclos.

En el caso específico del Epóxico rico en zinc, las pruebas de EIS revelaron que existe una buena protección de tipo barrera en algunas zonas de las probetas consistiendo en un comportamiento ideal en Bode-Impedancia. En las zonas restantes las impedancias a bajas frecuencias correspondieron a un buen conductor eléctrico. Se interpreta que se trata del zinc metálico embebido en la película y que proporciona protección catódica. Sumando toda la información recabada se considera que el recubrimiento permanece con buenas cualidades de protección para la atmósfera artificial empleada.

El primario epóxico alquitrán de hulla tuvo un desempeño producto de haber mostrado diversas zonas con un perfil de superficie rugoso constante. Sin embargo, la aplicación no resultó homogénea provocando resultados de EIS heterogéneos. Este recubrimiento no cuenta con protección adicional de pigmentos contra la corrosión en caso de limitarse la protección barrera. Lo anterior supone un riesgo potencial para la corrosión. Tras 100 ciclos no existieron cambios en el comportamiento en los ensayos de EIS. Solamente tras 210 se obtuvieron con menor frecuencia zonas de

comportamiento capacitivo. Las imágenes del microscopio no han comprobado el deterioro ni tampoco las inspecciones a nivel macroscópico.

El recubrimiento acrílico base agua fue evaluado como inferior respecto de los otros dos primarios empleados. Las imágenes del microscopio mostraron que durante los ensayos de EIS, el electrolito empleado estuvo en contacto con el metal base revelando porosidad en la película. Este resultado formuló la hipótesis de que el efecto de la atmósfera artificial provocaría fallas evidentes. Sin embargo, los resultados de 100 ciclos y 210 ciclos indicaron que la mayor parte del deterioro ocurrió producto de la solución empleada durante los ensayos electroquímicos. Se cree que a pesar de la porosidad presente, el fosfato de zinc habría generado la pasividad del sustrato bajo las condiciones de la cámara de clima. Las pruebas de EIS revelan que solamente en una zona de pruebas sobre este primario fue alcanzado un comportamiento ideal. La causa probable de la dificultad para encontrar estas zonas sin defectos sea la porosidad generada durante la evaporación del disolvente. A nivel macroscópico, a medida que la atmósfera artificial hacía su efecto, se revelaba una afinidad por retener los óxidos de otras probetas en su superficie. En un prueba subjetiva con la ayuda de una navaja se identificaron óxidos provenientes del metal base adheridos a la película sustraída. Las fallas macroscópicas son más evidentes en los bordes donde se produjeron ampollas a los 210 ciclos.

4.6.2 RECUBRIMIENTOS FINALES

El acabado para acrílico base agua presentó resultados de EIS que pudieran considerarse contradictorios. Por un lado a los 100 ciclos, las probetas AT3 y AT4 presentaron comportamientos cercanos al ideal y estos resultados superaron a los obtenidos en probetas sobre blancos. Esto podría indicar que los pigmentos a base de fosfato de zinc presentes habrían provocado una superficie menos reactiva en el metal base. Transcurridos 210 ciclos, las pruebas de EIS no mostraron ninguna mejora al compararlos con resultados de 100 ciclos. Esto sugiere que la protección barrera habría disminuido. Respecto de las imágenes obtenidas, a nivel macroscópico el acabado una vez finalizados los ciclos de deterioro luce sin defectos aparentes. Lo anterior contrasta con el primario donde se formaron ampollas desde el borde y de óxidos adheridos. Al no formarse ampollas en el sistema con el acabado se puede inferir que el fosfato de zinc aunque no sea una protección óptima contra la corrosión sí cumplió mejoró la adherencia del sistema bicapa e impidió la migración de especies a la interfase metal/recubrimiento. Las imágenes obtenidas con el microscopio muestran un acabado liso con pocos defectos superficiales sin presentar cambios debido a la atmósfera acelerada.

El acabado para epóxico rico en zinc es un sistema que conjunta una buena protección del primario con las cualidades de un acabado. Este recubrimiento final debería proteger adicionalmente al sistema una vez conocida su resistencia a exteriores (particularmente para los rayos UV). Las pruebas electroquímicas arrojó resultados superiores respecto del comportamiento de primario. Este consistió en zonas de comportamiento capacitivo. Para los 210 ciclos completados, el sistema bicapa tiene zonas de comportamiento libre de defectos que no fue posible identificar en el primario. Se fortaleció los resultados de EIS con las inspecciones a bajos aumentos encontrando que no hubo pérdida de brillo ni presencia de otros defectos. De ahí que la conclusión final es que tras

210 ciclos, el sistema mejoró las propiedades barrera del sistema y supone otros beneficios adicionales..

El recubrimiento final para el epóxico alquitrán de hulla presentó un interés especial para el autor debido a que podría demostrar que un problema de aplicación en un acabado final pudiera ser perjudicial para el primario. Se consideró la probabilidad de que la morfología de tela entrecruzada vista a 100x promoviera la permanencia de partículas higroscópicas, humedad y contaminantes. Se encontró que tras 100 y 210 ciclos no hubo cambios en los resultados de EIS ni en las imágenes obtenidas quedando sin poderse demostrar la hipótesis. El comportamiento ideal registrado mediante EIS se debió únicamente a la acción del recubrimiento primario.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- De los recubrimientos primarios estudiados, tanto el epóxico rico en zinc como el epóxico alquitrán de hulla tuvieron un buen comportamiento de protección contra la corrosión al no mostrar cambios en las imágenes recabadas por medio del microscopio óptico durante todo el monitoreo realizado.
- Para el epóxico rico en zinc, la respuesta obtenida consistió en zonas donde en el diagrama Bode/Impedancia correspondía a la de un recubrimiento sin deterioro y otras donde las impedancias a bajas frecuencias correspondían al de un buen material conductor. Estas últimas lecturas suponen que zinc metálico otorga protección catódica al acero 1006.
- El epóxico alquitrán de hulla presentó en varias zonas de análisis un comportamiento ideal. A medida que se completaron 210 ciclos fue menos frecuente encontrar este comportamiento. Las inspecciones a bajos aumentos no mostraron deterioro evidente sin poderse demostrar que este recubrimiento hubiera perdiendo su capacidad de protección.
- Es importante mencionar que un comportamiento a bajas frecuencias en el diagrama Nyquist ($Re(Z)_{bajas\ frecuencias} \ll 10^7 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$) o diferente al ideal en Bode/Impedancia; es un indicativo que la interfase metal recubrimiento no está presente y que la protección barrera no es óptima. Para el caso del primario epóxico alquitrán de hulla significaría un peligro para la corrosión debido a que no cuenta con pigmentos con función anticorrosiva.
- El primario acrílico base agua tuvo un comportamiento deficiente. Las fallas se originaron durante los ensayos de EIS donde fue evidente que la solución estuvo en contacto con el metal subyacente debido a la porosidad. La serie de pruebas electroquímicas revelaron que este recubrimiento estaba deteriorado (pruebas a blancos) encontrándose lecturas de R_{tc} del acero 1006 en 5%wt NaCl. Posteriormente se identificó una película de óxidos a medida que transcurría el tiempo debido al contacto de la solución con el acero 1006.
- A medida que los ciclos hacían su efecto en el primario acrílico base agua, la superficie se mostraba proclive a adherir óxidos provenientes de otras probetas no protegidas en su parte posterior. Las probetas sometidas 210 ciclos ya muestran un deterioro más evidente en los bordes con la formación de ampollas. Una prueba subjetiva donde se separó con una navaja la película reveló óxidos en la película en contacto con el metal base.
- Se reveló que las zonas donde se efectuaron ensayos de EIS sufrieron un mayor deterioro que lo provocado por 100 y 210 ciclos en la cámara CAPACA. La conclusión es que el metal contando únicamente este primario tendría poca protección en un ambiente marino y que probablemente el fosfato de zinc otorgue cierto nivel de protección al sustrato en un medio libre de cloruros.
- El acabado para acrílico base agua tuvo un efecto muy notorio en la mejora de la protección del sistema hacía el sustrato. En este caso tras 100 y 210 ciclos no hubo óxidos adheridos a la superficie ni se presentaron los defectos encontrados en el primario. A pesar de que las pruebas de EIS no indican una mejora en el sistema, las inspecciones a bajos aumentos no presentaron evidencia de degradación. Esto se debe en parte a que los pigmentos de fosfato

posiblemente habrían pasivado la superficie e impedido la migración de especies. También cumplieron con la función de generar un buen perfil de rugosidad para la adherencia para la película final.

- El sistema epóxico rico en zinc y su acabado constituyeron una mejora notable en los análisis por medio de EIS. Los resultados de EIS aunque presentan la respuesta de un recubrimiento intacto a diferencia de los ensayos sobre el primario a los 210 ciclos. Se estima que la resistencia a exteriores del acabado contribuyó a conservar la interfase metal/recubrimiento.
- El acabado para epóxico alquitrán de hulla tuvo defectos producto de problemas en la aplicación. No pudo demostrarse que la morfología producto de estas fallas promovería la adherencia de partículas higroscópicas y contaminantes provocando la falla del primario.
- A pesar de haber sido incluida la presencia de rayos UV, la proyección de esta radiación no incidió en toda el área de las probetas debido a la disposición del *rack* empleado. Esto limitó el deterioro que pudiera generarse debido a este factor. La radiación UV, es particularmente más agresiva en las matrices de tipo epóxico [38]
- Se reportó que los espesores de película eran mayores a los recomendados por el fabricante. Lo anterior pudo impedir la acumulación de agua en la interfase o mejorando las propiedades barrera de las películas [54]. No obstante, espesores mayores a los recomendados conllevan una disminución en el rendimiento teórico que forzosamente elevaría los costos de aplicación. Otro efecto potencialmente perjudicial que no se pudo constatar tras 210 ciclos de deterioro, fue la generación de fallas en la adherencia del acabado.
- El impacto que tuvo la luz UV en comparación con trabajos anteriores [46, 44, 45] es difícil establecer las diferencias atribuibles únicamente a la radiación UV debido a mejoras en la aplicación y uso de técnicas diferentes empleadas para el deterioro.
- Con el dispositivo *Biologic SP-150* se identificaron comportamientos a altas frecuencias que no fue posible obtener en los trabajos anteriores debido a limitantes de los equipos empleados. Las especificaciones de los equipos Gill ACM Instruments y Biologic SP-150 comienzan su barrido de frecuencias a partir de 30kHz y 1MHz, respectivamente.

RECOMENDACIONES

- Para el primario epóxico rico en zinc se propone un experimento en completa inmersión donde sea monitoreado el OCP. Este experimento identificaría en qué momento la protección catódica disminuye. Esto ocurre cuando las lecturas OCP se acercan a las obtenidas del metal base sumergidas en el mismo electrolito.
- Se propone medir la capacidad de la protección catódica para sobrepasar defectos empleando tanto una cámara salina junto con CAPACA. El defecto provocado sería la cruz de San Andrés. La hipótesis de trabajo será que el medio más conductor (salino) favorecerá la protección catódica.
- Se propone generar una metodología para mejorar la calidad del recubrimiento primario acrílico base agua. Esta consistiría en el uso de una cámara salina para identificar la porosidad junto con ensayos de EIS. Con base en los resultados podría encontrarse los parámetros óptimos para su aplicación.

- Se recomienda experimentar con el acabado para acrílico base agua en la cámara salina con el fin de identificar defectos que pongan en evidencia la baja protección del primario. Esta prueba puede ser simplificada indicando éxito o fracaso.
- Para el acabado para epóxico rico en zinc se requiere de una serie de ciclos adicionales de deterioro en CAPACA para provocar una falla.
- El sistema epóxico alquitrán de hulla y su acabado debería estudiarse aplicándose un espesor recomendado del primario y una aplicación adecuada del acabado. Se requeriría montar probetas en una embarcación para probar las capacidades *anti-fouling* del acabado.
- Una vez que se presentó la falla en la aplicación para el acabado del epóxico alquitrán de hulla, se propone continuar con los ciclos de deterioro de las muestras KP1, KP2 y KT1, KT2 en CAPACA hasta demostrar si la morfología defectuosa perjudica al recubrimiento primario.
- Se propone como tema de investigación para el estudio de la corrosión microbiológica y de los recubrimientos orgánicos, el someter al acabado para alquitrán de hulla en un medio marino aunado a algún consorcio bacteriano para cuantificar sus capacidades *antifouling* y antibacterianas.
- Todo este estudio debe ser correlacionado con los resultados que se obtengan a través de pruebas de exposición. Estas no pudieron ser implementadas debido a que su duración requeriría de un plazo no menor a 2 años (siendo este tiempo considerable para un programa de maestría), sin embargo, es la única alternativa para determinar si el deterioro o envejecimiento acelerado representan mecanismos que se presentan durante la operación real del recubrimiento o sistema.
- Se requiere de una técnica adicional para conocer el estado de las cadenas de polímeros en las matrices de los recubrimientos. Lo anterior se debe a que es posible mediante este conocimiento determinar si la presencia de los rayos UV habría provocado depolimerización debido a un entrecruzamiento adicional o la rotura de las cadenas de polímeros.
- Se propone también implementar un nuevo *rack* que favorezca la proyección de la radiación UV sobre los especímenes, sin embargo, esto también requerirá de un tiempo mayor de pruebas debido a que menos probetas podrán estar sometidas a CAPACA.
- Para maximizar recursos en una aplicación de recubrimientos a gran escala, es necesario que se obtenga un espesor ideal de película para cada película. Esto se lograría empleando un medidor de película húmeda.

BIBLIOGRAFÍA

1. [1] 2. J. Genescá y J. Ávila, Más allá de la herrumbre, 3era ed., Fondo de cultura económica, 2002.
3. [2] 4. G. H. Koch, M. P. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani y J. Payer, «Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States,» U2 Federal Highway Administration, 2002.
5. [3] 6. J. Genescá y J. Ávila, «Corrosión Atmosférica I: Agresividad Potencial de la Atmósfera,» *Latin American Journal of Metallurgy and Materials*, vol. 8, nº 08 1 y 2, 1998.
7. [4] 8. P. Bonora, F. Deflorian y L. Febrizzi, «Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Investigating Underpaint Corrosion,» *Electrochemical Acta*, 1996.
9. [5] 10. M. G. Fontana, «Corrosion Engineering,» 3era ed., Mc Graw Hill, 1986.
11. [6] 12. R. R. Winston y H. Uhlig H., «Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science,» 4ta ed., John Wiley & Sons, 2008.
13. [7] 14. S. Syed, «Atmospheric Corrosion of Materials,» *Emirates Journal for Engineering Research*, vol. 11, nº 1, 2006.
15. [8] 16. R. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith y R. G. Buchheit, «Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering,» 1 ed., Marcel Dekker, 2003.
17. [9] 18. S. Zetina Ulloa, «Estudio de la Corrosión Influenciada por Microorganismos en un Acero de Bajo Carbono Mediante la Técnica de Ruído Electroquímico,» Tesis Licenciatura, UNAM, 2007.
19. [10] 20. J. Genescá, Más allá de la herrumbre 3, Fondo de Cultura Económica, 1994.
21. [11] 22. W. J. Shaw y J. I. Andersson, «Atmospheric Corrosion of Carbon Steel in the Praire Regions,» *NACE International*, 2010.
23. [12] 24. M. Philippe, «Corrosion Mechanisms in Theory and Practice,» Marcel Dekker, 2002.
25. [13] 26. J. Castoño, C. Botero y S. Peñaranda, «Corrosión Atmosférica del Zinc en Ambientes Exteriores e Interiores,» *Revista de Metalurgia*, vol. 43, nº 2, 2007.

27. [14] 28. J. Vernon y L. Whitby, «A Laboratory Study of the Atmospheric Corrosion of Metals,» *Royal Society of Chemistry*, 1931.
29. [15] 30. W. R. Revie, «Uhlig's Corrosion Handbook,» 2da ed., John Wiley & Sons, Inc., 2000.
31. [16] 32. P. A. Schweitzer, *Corrosion Engineering Book*, 2da ed., CRC Press, 2007.
33. [17] 34. C. Leygraf y T. E. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons, 2000.
35. [18] 36. P. R. Roberge, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, Mc Graw Hill, 2008.
37. [19] 38. Z. Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
39. [20] 40. T. Richardson, *Sheir's Corrosion*, Elsevier, 2009.
41. [21] 42. R. Baboian, *Corrosion Tests and Standards Manual: Application and Interpretation*, 2da ed., ASTM International, 2005.
43. [22] 44. D. Delgado y R. Vera, «Evaluation of the Atmospheric Corrosion Indices at Different Sites in Chile Using the CLIMAT Wire on-Bolt Test,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, 2013.
45. [23] 46. A. E. Obia y I. Obot, «Atmospheric Corrosion of Metallic Roofing Sheet in Building Construction in the Niger Delta Region of Nigeria,» *Journal of Environmental Issues and Agriculture in Developing Countries*, vol. 2, nº 2 & 3, 2010.
47. [24] 48. N. Farro, L. Veleza y P. Aguilar, «Copper Marine Corrosion: I. Corrosion Rates in Atmospheric and Seawater Environments of Peruvian Port,» *The Open Corrosion Journal*, vol. 2, 2009.
49. [25] 50. A. R. Mendoza y F. Corvo, «Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel,» *Corrosion Science*, nº 41, 1999.
51. [26] 52. E. Callsen, *Development of high accelerated corrosion testing involving alternative exposure to hostile gases, neutral salt spray and drying*, S. T. R. I. o. Sweden, Ed., Gotënborg : Chalmers University of Technology, 2012.
53. [27] 54. M. Portella, K. Portella, P. Pereira, P. Inone, K. Brambilla, M. Cabussú, D. Cerqueira y R. Salles, «Atmospheric corrosion rates of copper, galvanized steel, carbon steel and aluminium in the metropolitan region of Salvador, BA, Northeast Brazil,» *Elsevier Procedia Engineering*, nº 42, 2012.
55. [28] 56. A. Cerrud S., J. Armendáriz V.H., A. Ortiz P. y R. Schouwenaars, «Deterioro por Corrosión Atmosférica de Componentes Electrónicos,» *Ingeniería e Investigación y Tecnología*, vol. 4, nº 4, 2005.

57. [29] 58. I. Díaz, H. Cano, C. B., D. de la Fuente y M. Morcillo, «Some Clarifications Regarding Literature on Atmospheric Corrosion of Weathering Steels,» *International Journal of Corrosion*, nº Art. ID 812192, 2012.
59. [30] 60. A. Marref, S. Basalamah y R. Al-Ghamdi, «Evolutionary Computation Techniques for Predicting Atmospheric Corrosion,» *International Journal of Corrosion*, nº Art. ID 805167, 2013.
61. [31] 62. R. Altobelli A., R. Uchida I., L. Gallego M. y I. Costa, «Characterization of Corrosion Products on Carbon Steel Exposed to Natural Weathering and to Accelerated Corrosion Tests,» *International Journal of Corrosion*, nº Art ID 419570, 2014.
63. [32] 64. M. Morcillo, B. Chico, D. de la Fuente y J. Simancas, «Looking Back on Contributions in the Field of Atmospheric Corrosion Offered by the MICAT Ibero-American Testing Network,» *International Journal of Corrosion*, nº Art ID 824365, 2012.
65. [33] 66. J. Hemsley y J. e. a. Thomason, *Electroplating*, Committee for the Promotion of Electroplating, 1983.
67. [34] 68. Z. W. Wicks, *Organic Coatings: Science and Technology*, 3ª ed, Wiley & Sons, 2007, 2007.
69. [35] 70. D. G. Weldon, *Failure Analysis of Paints and Coatings*, John Wiley & Sons, 2009..
71. [36] 72. G. Fettis, «Automotive Paints and Coatings,» VCH, 1995.
73. [37] 74. P. A. Schweitzer, «Paint and Coating: Applications and Corrosion Resistance,» CRC, 2006.
75. [38] 76. A. Forgreen, «Corrosion Control Through Organic Coatings,» CRC, 2006.
77. [39] 78. A. S. Khanna, «High-performance organic coatings,» Woodhead Publishing Limited, 2008.
79. [40] 80. L. J. Durney, *Electroplating Engineering Handbook*, 4ta ed., Van Nostrand Company, 1984.
81. [41] 82. H. Lou H. y Y. Huang, «Electroplating,» *Encyclopedia of Chemical Processing*, 2006.
83. [42] 84. International Standards Association, *ISO 2810*, 2004.
85. [43] 86. F. Mansfeld, L. T. Han, C. C. Lee, C. Chen, G. Zhang, Xiao y H, «Analysis of Electrochemical Impedance and Noise,» *Corrosion Science*, 1997.
87. [44] 88. N. López Tejeda, *Evaluación de Recubrimientos Orgánicos por Métodos Potenciostáticos*, Tesis Licenciatura, UNAM, 2010.

89. [45] 90. N. López Tejeda, Evaluación de Recubrimientos Utilizando la Técnica de EIS en Cámaras de Corrosión Cíclica, Tesis Maestría, UNAM, 2013.
91. [46] 92. A. Ortiz Valera, Evaluación de la Resistencia a la Corrosión de Recubrimientos Orgánicos, Tesis Maestría, UNAM, 2014.
93. [47] 94. A. Amirudin y D. Thierry, «Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals,» *Progress in Organic Coatings*, 1995.
95. [48] 96. C. Elsner, P. Séré y A. Di Sarli, Atmospheric of Painted Galvanized and 55% Al-Zn Steel Sheets: Results of 12 Years of Exposure, NACE International, 2012.
97. [49] 98. F. Geenen, «Characterisation of Organic Coatings with Impedance Measurements: a Study of Coating Structure, Adhesion and Underfilm Corrosion,» Tesis Doctoral, TU Delft, Delft University of Technology , 1991.
99. [50] 100. A. Ortiz Prado, «Simulación Acelerado de la Corrosión en Equipo Electrónico,» Tesis UNAM, 2004.
101. [51] 102. I. Cueva Güitron, «Desarrollo y Validación de Pruebas Aceleradas de Corrosión Atmosférica en Macrocomponentes Electrónicos,» 2005.
103. [52] 104. S. Shreepathi, P. Bajaj y B. Mallik, «Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigations of Epoxy Zinc Rich Coatings: Role of Zn Content on Corrosion Protection Mechanism,» *Electrochemical Acta*, 2010.
105. [53] 106. M. Bethencourt, Botana, F.J., M. Cano, R. Osuna y M. Marcos, «Degradation mechanism of an acrylic water-based paint applied to steels,» *Progress in Organic Coatings*, 2003.
107. [54] 108. F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi y C. Zanella, «Comparison or Organic Coating Accelerated Tests and Natural Weathering Considering Meteorological Data,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 59, 2007.
109. [55] 110. International Standars Organization, «Paints and varnishes — Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on High-Impedance Coated Specimens,» *ISO/DIS 16773-4*, 2014.
111. [56] 112. D. A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2da ed., Prentice Hall, 1996.
113. [57] 114. R. Cottis y S. Turgoose, Electrochemical Impedance and Noise, NACE International, 1999.

115. [58] 116. Y. Meas, F. Rodríguez, J. Genescá, J. Mendoza, R. Durán, J. Uruchurtu y Malo, Técnicas electroquímicas para el control y el estudio de la corrosión, Universidad Nacional Autónoma de México, 2000.

ANEXO I. FUNDAMENTOS DE EIS

La técnica de EIS basa su funcionamiento en la respuesta de un electrodo (metal en corrosión) a señales de potenciales de baja amplitud de corriente alterna a una amplia variedad de frecuencias. EIS puede determinar en principio una cantidad de parámetros fundamentales relacionados a la capacitancia de la doble capa. [56]

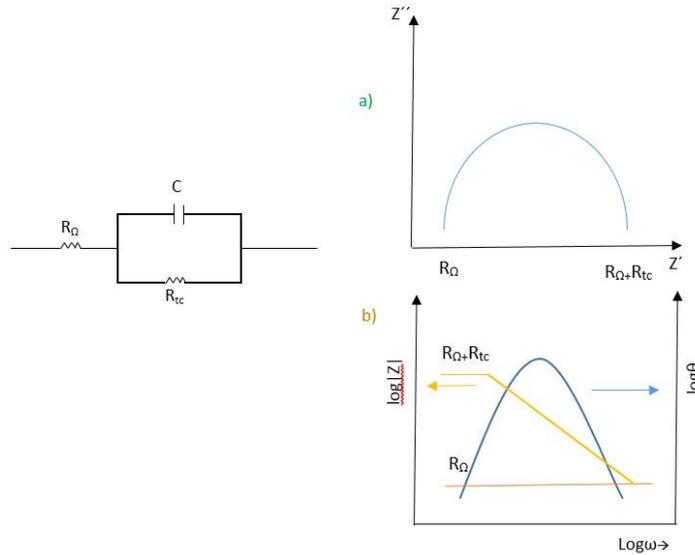


Ilustración I-1 Gráficos obtenidos a partir del circuito mostrado que simula un electrodo (a) Gráfico de Nyquist, (b) Gráfico de Bode [56]

En el caso común de control difusional en el electrolito (polarización por concentración) o de una película sobre la superficie o recubrimiento, se debe incluir un componente resistivo adicional conocido como impedancia de Warburg, W . W se puede visualizar en un diagrama de Nyquist como una línea a 45° entre los dos ejes a bajas frecuencias tal como se presenta esquemáticamente en la Ilustración I-2 [56].

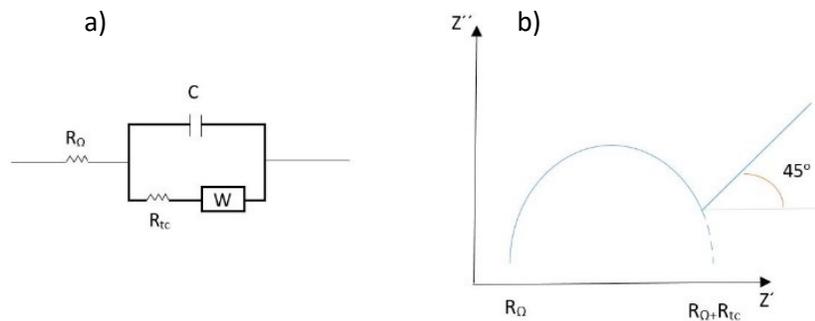


Ilustración I-2 Gráfico esquemático de Nyquist que muestra los efectos del control difusional [56]

Cuando el resultado en Nyquist revela un semicírculo depreciado con un centro por debajo del eje $Z'(Re)$. Se ha propuesto incluir un Elemento Constante de Fase (CPE) [57] el cual se explica como una expresión matemática que representa varios circuitos eléctricos. Se atribuye a la rugosidad, distintas fases en el material entre otros factores que el comportamiento sea distinto al de un electrodo idealmente polarizable requiriendo el ajuste con esta impedancia. CPE formalmente está dada por la ecuación siguiente.

$$Z_{CPE} = Z_0 (j\omega)^{-n}$$

Cuando $n=0$, entonces CPE es una resistencia con $R=Z_0$. Si $n=1$ el CPE es un capacitor con $C=Z_0^{-1}$. La impedancia de Warburg (a altas frecuencias) es un caso especial donde $n=0.5$.

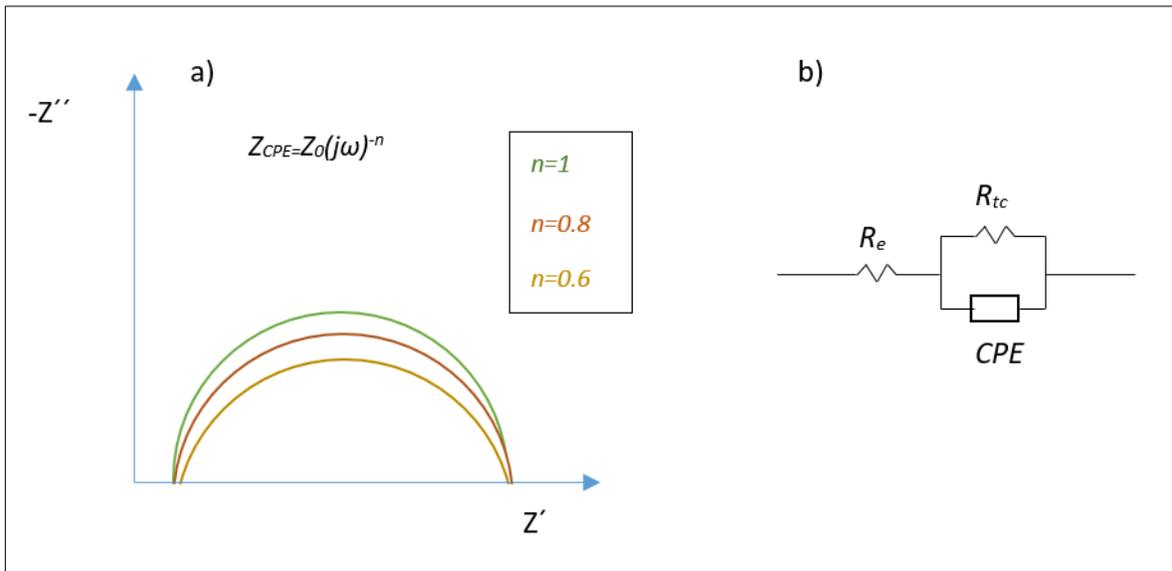


Ilustración I-3 Ajuste al modelo de Randles debido a un semicírculo depreciado utilizando CPE: (a) Depreciación dependiente de n y (b) sustitución CPE en el circuito de Randles [58].

Para poder emplear circuitos eléctricos equivalentes deben cumplirse dos condicionantes [4]:

- a) Todos los elementos propuestos deben tener un claro significado físico. Deben estar relacionados con propiedades físicas del sistema que generen tal respuesta eléctrica.
- b) El espectro que genere el circuito con valores de sus componentes sea diferente por un margen pequeño solamente a los resultados experimentales. Este circuito debe simplificarse al máximo, buscando quitar elementos a medidas que la condición se mantenga.

Si la condición (b) no se cumple, el modelo no es consistente con los valores experimentales y, por lo tanto, está equivocado. Por otro lado, si el modelo no cumple con ser análogo a un valor físico no tiene utilidad alguna.

ANEXO II. ESPESORES DE PELÍCULA SECA

La medición de espesores de película seca arrojó los siguientes resultados habiendo aplicado recubrimientos primarios (ver Tabla II-1).

Tabla II-1 Medición de espesores de película sin recubrimiento final

Espesores μm	Probetas con recubrimiento primario										
	Mediciones	AP1	AP2	AP3	AP4	AP5	AT1	AT2	AT3	AT4	AT5
1		197	188	164	171	184	172	207	183	155	179
2		196	166	177	160	182	190	216	202	174	192
3		182	184	198	186	205	196	202	186	183	186
4		180	174	196	196	203	190	197	193	184	198
5			176		198		192	198	206	173	
Promedio		188.7	177.6	183.7	182.2	193.5	188	204	194	173.8	188.7
Desviación estándar		8.99	8.65	16.21	16.38	12.18	9.27	7.78	9.92	11.65	8.14
		EP1	EP2	EP3	EP4	EP5	ET1	ET2	ET3	ET4	ET5
1		185	216	228	231	257	205	208	244	240	207
2		259	239	246	239	258	211	229	278	251	263
3		239	286	305	228	243	219	252	274	233	267
4		215	278	285	246	266	217	248	295	269	270
5		202	217	263				249	239	267	
6								238	237		
Promedio		220	247.2	265.4	236	256	213	237.3 333	261.1 667	252	251.7 5
Desviación estándar		29.39 388	33.19 187	30.54 996	8.124 038	9.556 847	6.324 555	16.70 529	24.34 269	15.96 872	29.97 082
		KP1	KP2	KP3	KP4	KP5	KT1	KT2	KT3	KT4	KT5
1		195	213	179	230	219	198	211	215	205	190
2		231	225	175	219	200	229	218	218	227	208
3		208	259	216	230	231	235	229	229	235	194
4		230	231	205	257	204	210	221	221	223	178
5		251	245	211	274		241	230	230	239	224
Promedio		223	234.6	197.2	242	213.5	222.6	221.8	222.6	225.8	198.8
Desviación estándar		21.82 888	17.85 497	18.89 974	22.72 664	14.24 781	18.00 833	7.918 333	6.655 825	13.23 631	17.69 746

La medición de espesores de película seca de los primarios junto con acabados fue la siguiente (ver Tabla II-2)

Tabla II-2 Medición de espesores de película seca sobre probetas con sistemas bicapa)

Espesores μm	Probetas con acabado				
Mediciones	AT1	AT2	AT3	AT4	AT5
1	603	503	518	518	542
2	585	527	508	508	540
3	636	585	563	560	582
4	614	525	560	563	575
5	603	553	538	538	587
Promedio	608.2	538.6	537.4	537.4	565.2
Desviación estándar	18.70027	31.41337	24.53161	24.53161	22.51
	ET1	ET2	ET3	ET4	ET5
1	558	542	549	591	599
2	433	534	564	588	483
3	497	519	614	591	633
4	489	537	615	629	570
5	468	480	585	576	572
6	475	493	597	601	564
Promedio	486.6667	517.5	587.3333	596	570.1667
Desviación estándar	41.38921	25.54016	26.79303	18.04439	49.8374
	KT1	KT2	KT3	KT4	KT5
1	573	533	538	515	520
2	533	580	546	591	532
3	619	614	556	607	518
4	589	609	591	619	555
5	621	628	576	606	571
6		615			
Promedio	587	596.5	561.4	587.6	539.2
Desviación estándar	36.38681	34.93279	21.81284	41.78277	23.08029

Restando el espesor de probetas con recubrimiento primario a resultados de sistemas bicapa, se obtuvo el espesor de la película final (ver Tabla II-3).

Tabla II-3 Cálculo de espesores de película final

Medición μm	Espesor película final			
Probeta	AT1	AT2	AT3	AT4
1	431	296	335	339
2	395	311	306	316
3	440	383	377	374
4	424	328	367	365
5	411	355	332	538
Promedio	420.2	334.6	343.4	386.4
Desviación estándar	17.62668	34.8181	28.65833	87.74566
Medición μm				
Probeta	ET1	ET2	ET3	ET4
1	353	334	305	351
2	222	305	286	337
3	278	267	340	358
4	272	289	320	360
5	468	231	346	309
6	475	255	360	601
Promedio	344.6667	280.1667	326.1667	386
Desviación estándar	162.7184	111.1282	125.841	175.5709
Medición μm				
Probeta	KT1	KT2	KT3	KT4
1	375	322	323	310
2	304	362	328	364
3	384	385	327	372
4	379	388	370	396
5	380	398	346	367
Promedio	364.4	371	338.8	361.5
Desviación estándar	33.91607	30.39737	19.56272	31.57847

Se obtuvieron promedios y desviaciones estándar considerando las cinco probetas correspondientes a cada recubrimiento primario y sistema (ver Tabla II-4).

Tabla II-4 Promedios y desviaciones estándar

Espesores recubrimientos primarios	Promedios μm	Desviación estándar μm
	Acrílico base agua	
	187.435	8.703034
Epóxico rico en Zinc		
	243.985	17.24464
Alquitrán de hulla		
	220.19	14.01479
Espesores de recubrimientos finales	Acrílico base agua	
	371.15	39.76778
	Epóxico rico en zinc	
	334.25	43.8821
	Epóxico alquitrán de hulla	
	359	14.01238

ANEXO III. PARÁMETROS DETERMINADOS POR CIRCLE FIT DE EC LABV10.44

La Tabla contiene los parámetros determinados por la herramienta *circle fit* de *EC-labV10.44*. Del lado izquierdo se tienen resultados del ajuste a una circunferencia que comprende los datos del acero 1006 y del lado derecho se tiene la circunferencia obtenida del ensayo de EIS una vez formada una película de óxidos aplicando CP. Ambos centros se calcularon por debajo del eje de las abscisas debido a que se trató de electrodos no idealmente polarizables.

Tabla III.1 Determinación de $Re(Z)_{1,y_2}$ para el Acero 1006 en 3.5wt NaCl mediante Circle fit EC-LabV10.44

ACERO 1006		ACERO 1006 TRAS CP	
Desde el punto: 0		Desde el punto: 0	
X : 36.92 Ohm	Y : 18.29 Ohm	X : 35.09 Ohm	Y : 15.29 Ohm
Hasta el punto: 48		Hasta el punto: 48	
X : 734.4 Ohm	Y : 244.5 Ohm	X : 2040 Ohm	Y : 464.8 Ohm
Parámetros		Parámetros	
Centro (x,y)	(493.4 , -190.8) Ohm	Centro (x,y)	(1152 , -393.7) Ohm
Diámetro	1 009	Diámetro	2404
Desviación estándar	2.673	Desviación estándar	12.35
Ángulo	-22°	Ángulo	-19°
Intersección x₁	26.05 Ohm	Intersección x₁	15.94 Ohm
Intersección x₂	960.7 Ohm	Intersección x₂	2287 Ohm
R	934.6 Ohm	R	2271 Ohm
C	0.622 5e-3 F	C	93.51 5e-6 F