



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE POLICETONA COMO RECUBRIMIENTO
PROTECTOR PARA UNA ALEACIÓN DE BRONCE**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

Andrés Guillermo Soriano Carranza

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez



Ciudad Universitaria, CD.MX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez**

VOCAL: **Profesor: Sergio López León**

SECRETARIO: **Profesor: David Turcio Ortega**

1er. SUPLENTE: **Profesor: José Fernando Flores Álvarez**

2° SUPLENTE: **Profesor: Paola Roncagliolo Barrera**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CONJUNTO D, FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA:

Francisco Javier Rodríguez Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Paola Roncagliolo Barrera

SUSTENTANTE:

Andrés Guillermo Soriano Carranza



Esta tesis de Licenciatura fue realizada gracias a los recursos otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, con la referencia: Proyecto Ciencia Básica 239938.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Aleaciones base cobre.....	2
1.1.1 Bronce en el arte.....	2
1.2 Corrosión.....	4
1.2.1 Corrosión atmosférica.....	4
1.2.2 Factores que favorecen la corrosión atmosférica.....	5
1.3 Protecciones temporales.....	7
1.3.1 Recubrimientos orgánicos.....	8
1.4 Policetona.....	9
1.5 Espectroscopía de infrarrojo (IR).....	10
1.6 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	13
1.6.1 Diagrama de Nyquist.....	16
1.6.2 Diagrama de Bode.....	17
1.6.3 Circuitos eléctricos equivalentes (CEE).....	18
1.6.4 Aplicación de EIS a recubrimientos.....	21
1.6.5 Absorción de agua estudiada por EIS.....	21
1.6.6 Fracción de agua absorbida estudiada por EIS.....	22
2 HIPÓTESIS	25
3 OBJETIVOS	27
3.1 General.....	27
3.2 Particulares.....	27
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
4.1 Sustrato.....	29
4.1.1 Metalografía.....	29
4.1.2 MEB.....	29
4.2 Recubrimiento.....	29
4.2.1 Adherencia.....	30
4.2.2 IR.....	31
4.2.3 Medición de espesor.....	31
4.3 Prueba electroquímica.....	32
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36

5.1 Aleación	36
5.1.1 Composición de la aleación	36
5.1.2 Caracterización metalográfica y MEB	37
5.2 Policetona.....	39
5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo	39
5.2.2 Medición de espesores	41
5.3 EIS	43
5.3.1 Ajuste por CEE.....	43
5.4 Análisis de la degradación del recubrimiento	65
5.4.1 Resistencia de poros (R_{po})	65
5.4.2 Área de poro	68
5.4.3 Capacitancia del recubrimiento (C_c).....	71
5.4.4 Porcentaje de agua retenida (Φ)	74
5.5 Prueba de adherencia	78
6 CONCLUSIONES	84
7 FUENTES CONSULTADAS.....	86
8 ANEXOS	94

Capítulo 1

Introducción

1 INTRODUCCIÓN

Uno de los usos ornamentales de los metales se encuentra en las esculturas, cuya preservación es vital para la cultura humana como registro de civilizaciones antiguas características de cada época.

El principal problema de las esculturas es la corrosión debido a su interacción con el ambiente. Se encuentran hechas principalmente de aleaciones base cobre y para su preservación se utilizan recubrimientos protectores que aíslan la superficie metálica del medio agresivo, los cuales pueden formarse por medios naturales, o ser aplicados cuando son sintéticos.

Se ha propuesto el uso de policetonas como recubrimiento protector por parte de restauradores de arte del INAH (Instituto Nacional de Antropología e Historia), pero no hay información en la literatura sobre su comportamiento anticorrosivo ni de adherencia. Al utilizarse como recubrimiento temporal, la policetona se trabaja con y sin pigmento, en los trabajos de restauración artística.

Por lo tanto, se busca caracterizar la policetona de manera estructural mediante espectroscopía de infrarrojo, y su desempeño como recubrimiento anticorrosivo mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, la cual aporta datos importantes para el monitoreo de la degradación de un recubrimiento orgánico.

Para términos de este estudio se trabajó una réplica de la aleación Cu-Pb-Sn-Zn, utilizada en la escultura ecuestre de Carlos IV "El Caballito", la cual fuera la más importante de América en el año 1803 [42].

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) proporciona una medida de la resistencia del recubrimiento orgánico al transporte iónico y acuoso. Para llevar esto a cabo se aplica una perturbación senoidal continua al sistema en estado estacionario, en

un rango de frecuencias que permite distinguir el comportamiento de cada elemento del sistema en estudio.

1.1 Aleaciones base cobre

El cobre y sus aleaciones conforman uno de los mayores grupos de aleaciones comerciales disponibles actualmente en el mercado. Se puede fabricar de distintas formas con mucha facilidad y su resistencia mecánica y a la fatiga es adecuada en muchas aplicaciones. Debido a la gran variedad de colores que pueden desarrollar las aleaciones de cobre, se las utiliza con fines decorativos (lustradas, pulidas o recubiertas con sustancias orgánicas para producir diferentes texturas y terminaciones superficiales).

Éstas aleaciones están constituidas por cobre como constituyente principal, más algún tipo de elemento químico que le da el nombre a la aleación.

Además de la resistencia mecánica, la resistencia a la fatiga y la conformabilidad (excelente en estos materiales), existen otros atributos a tener en cuenta al momento de utilizar aleaciones base Cu [43]:

- resistencia a la corrosión.
- conductividad eléctrica.
- conductividad térmica.
- color.

1.1.1 Bronce en el arte

El término bronce fue empleado originalmente para definir una aleación cobre estaño; sin embargo, ahora este término sugiere cualquier aleación ternaria o cuaternaria del cobre salvo las aleaciones cobre-zinc denominadas latones. El color y las características mecánicas del bronce están en función de la concentración de los metales de las aleaciones binarias, terciarias o cuaternarias del bronce.

Cuando la proporción de cobre es muy baja en el bronce, éste se hace quebradizo, y por lo tanto muy frágil. El añadido de plomo es común hoy en día hasta en un 7% para aumentar la fluidez del bronce y bajar su punto de fusión. El plomo, por otra parte, facilita el trabajo de cincelado. El bronce llega a ser amarillo a medida que su contenido de cobre se acerca al 85%, y palidece cuando las proporciones de cobre disminuyen. La presencia de zinc y plomo en el bronce lo hacen a más moldeable, facilitando un mejor trabajo en frío [50].

Se llama aleación pobre a la que contiene una alta proporción de cobre, en un porcentaje aproximado de más de un 90%. Cuando por el contrario la aleación contiene en gran medida más estaño que plomo o zinc, esta aleación se vuelve rica porque el punto de fusión disminuye en proporción de estos elementos, pudiendo ser desde los 1085°C del cobre, hasta los 900°C. Es importante mencionar que las aleaciones cuaternarias de bronce son las preferidas para su uso en el arte, ya que estas aleaciones se vuelven más maleables [49].

Si bien el estaño otorga al cobre mayor dureza y resistencia, el trabajo mecánico se hace más difícil cuando su concentración sobrepasa ciertos límites. Por ejemplo: hasta el 12% de estaño, el bronce puede ser trabajado muy bien en frío (laminarse, estirarse); entre el 12 y 25% de estaño, el bronce sólo puede ser trabajado en caliente y por encima de esta concentración, el material se vuelve muy duro y quebradizo.

De acuerdo a Scott, los bronce para obras de arte se caracterizan porque contienen entre 80-90% de cobre, 3-8% de estaño, 1-10% de zinc y en ocasiones de 1-3% de plomo; la presencia del zinc y el plomo en el bronce lo hacen más moldeable, facilitando un mejor trabajo en frío. La búsqueda de un abaratamiento en los costes es lo que ha obligado actualmente a la

sustitución del estaño por aleaciones que en muchos casos llegan a ser cuaternarias: cobre, estaño, plomo y zinc [50].

1.2 Corrosión

Según la definición dada por la American Society for Testing and Materials (ASTM), norma G15-93, la corrosión es “la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y su medio, que produce un deterioro del material y sus propiedades” [44].

Los procesos de corrosión pueden ser clasificados en función de diversos criterios, pero el más común es la clasificación en función del mecanismo de ataque, ya que cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno de estos dos mecanismos:

1. Oxidación Directa o Corrosión Seca: Se da cuando el metal opera a alta temperatura y no existe la posibilidad de que aparezca en su superficie una película de humedad. Es característico de metales expuestos a gases y vapores calientes. Se trata de procesos de corrosión generalizados que se dan en ausencia de electrolito.
2. Corrosión Electroquímica o Húmeda: Tiene lugar cuando el metal se encuentra en contacto con un medio de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas, o la simple humedad de la atmósfera. De acuerdo con esto, la presencia de moléculas de agua sobre la superficie metálica es condición necesaria para que tenga lugar la corrosión electroquímica.

1.2.1 Corrosión atmosférica

El mecanismo de corrosión es de naturaleza electroquímica. El electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas (invisibles) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión depende

sobre todo del tiempo durante el cual la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica.

Como el mecanismo de corrosión es electroquímico, su característica principal es la presencia de un proceso anódico y otro catódico, con un electrolito de resistencia óhmica determinada.

En el proceso anódico el metal se disuelve en la capa del electrolito, en la cual la concentración de iones metálicos se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble.

En el proceso catódico, bajo la capa de humedad, la mayoría de los metales expuestos a la atmósfera se corroen por el proceso de reducción de oxígeno.

La resistencia óhmica entre las zonas anódica y catódica de las minúsculas pilas de corrosión que se distribuyen sobre el metal es grande cuando el espesor de la capa de humedad es pequeño.

La corrosión atmosférica puede ser clasificada en [2]:

a) Corrosión seca. Se produce en los metales que tienen una energía libre de formación de óxidos negativa.

b) Corrosión húmeda. Requiere de la humedad atmosférica, y aumenta cuando la humedad excede de un valor crítico, frecuentemente por encima del 70%.

1.2.2 Factores que favorecen la corrosión atmosférica

En general los factores externos que determinan la corrosión de los metales son:

- Humedad Relativa.
- Composición química de la atmósfera (contaminación ambiental).
- Partículas sólidas.

- Temperatura.

La humedad relativa es la relación existente entre la cantidad de vapor de agua presente en el aire que podría soportar estando totalmente saturado, y es un factor estrechamente vinculado a las variaciones de temperatura. Un ambiente con alta humedad relativa y temperatura elevada favorecerá la corrosión electroquímica.

La figura 1.1 muestra la relación que existe entre la corrosión atmosférica y el espesor de la capa del electrolito sobre la superficie metálica. Se observa que en espesores pequeños la corrosión no existe, pues la resistencia óhmica de la capa del electrolito sobre la superficie metálica es muy grande y la disolución del metal es difícil. Al aumentar el espesor disminuyen la resistencia de la capa del electrolito y la depolarización catódica, lo que origina un aumento en la velocidad de corrosión hasta que alcanza un nivel máximo, que disminuye después con el aumento del espesor. En esta zona, la reacción catódica es determinante en el proceso de corrosión; el factor óhmico y la polarización anódica pierden importancia, pues la difusión de oxígeno en la superficie metálica es muy lenta y por tanto determinante del proceso global.

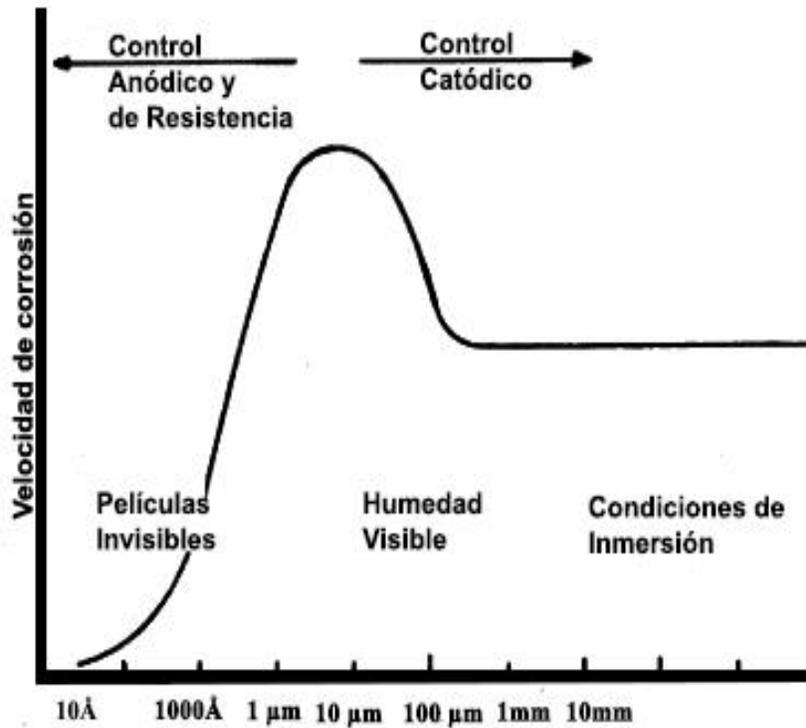


Figura 1.1. Espesor de película de agua en función de la humedad relativa [1]

1.3 Protecciones temporales

El concepto de protección temporal forma parte integral de los métodos de protección contra la corrosión y se refiere al tratamiento superficial al que son sometidos, durante su fabricación, así como durante la conservación, almacenamiento y/o transportación de los metales. Su diferencia con otros tipos de protección contra la corrosión consiste en el carácter transitorio de la acción del medio de protección temporal que se emplea, el cual, por lo general, se retira antes de ponerse en uso el artículo o material protegido [11].

Los medios de protección temporal, más comunes son: aceites y grasas, ceras, inhibidores de contacto, recubrimientos desprendibles o lavables entre otros [45].

1.3.1 Recubrimientos orgánicos

Los recubrimientos orgánicos constituyen una barrera relativamente delgada entre el material del substrato y el medio corrosivo. Aunque por lo general actúan como una barrera física entre el medio corrosivo y el metal a proteger, también pueden servir como vehículo para el depósito de inhibidores.

Los principales mecanismos de protección ante la corrosión llevados a cabo por los recubrimientos orgánicos son [51]:

- Crear una barrera eficiente contra agentes de corrosión tales como el agua y el oxígeno.
- Crear un camino de resistencia eléctrica extremadamente alta, de modo que ésta inhiba las reacciones cátodo-ánodo.
- Neutralizar químicamente la superficie metálica con pigmentos solubles.
- Proveer un ánodo alternativo para el proceso de disolución.

Cada uno de estos factores está determinado por la permeabilidad; si ésta es adecuada, el recubrimiento cumplirá y probablemente excederá sus expectativas de vida útil. De este modo, si la superficie metálica está mal preparada, la pintura puede desprenderse debido a la falta de enlace, si no tiene buena adherencia o si es incompatible con la capa exterior, el recubrimiento fallará. La preparación de la superficie involucra eliminar polvo, herrumbre, óxidos, aceite, grasas, etc., así como aumentar su rugosidad para obtener una mejor adherencia, es decir, un mejor enlace mecánico.

Conforme sea mayor la unión interatómica entre la superficie del metal y el recubrimiento, éste actuará más como un aislante eléctrico, eliminando así la formación de micro sistemas cátodo-ánodo. Un recubrimiento no

neutraliza las reacciones químicas, sino que entre más enlaces químicos haya entre el recubrimiento y el metal, más firme será la adherencia.

Un recubrimiento orgánico es el mecanismo de protección más empleado contra este proceso químico. Se compone básicamente de tres elementos: solvente, resina y pigmento.

El solvente es simplemente el medio que transporta a la resina, la cual se encarga de adherir el recubrimiento al substrato y de mantener unidas entre sí las partículas inertes del pigmento, una vez que el solvente se ha evaporado y puede decirse que el recubrimiento ha curado. Proporciona además la protección química para la corrosión.

El pigmento disminuye la permeabilidad además de proveer opacidad y color; de este modo protege a la resina de la degradación por radiación ultravioleta y escuda al substrato.

Es también común que los fabricantes agreguen al recubrimiento aditivos que mejoran su fluidez, la uniformidad de la emulsificación y los tiempos de curado. Algunos recubrimientos polimerizan y forman enlaces entre sus componentes al tiempo que se evapora su solvente, mientras que otros sólo forman una capa consolidada por partículas.

1.4 Policetona

Una policetona es un polímero con grupos cetona en su cadena. La estructura principal de las policetonas se observa en la figura 1.2, donde R' es un grupo etileno, -CH₂CH₂.

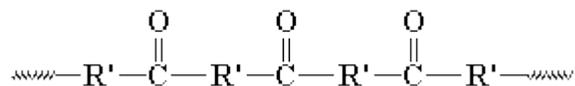


Figura 1.2. estructura principal de una policetona.

La policetona contiene grupos carbonilo en su estructura que son muy polares. Esto se debe a que el oxígeno es electronegativo y atrae los

electrones del átomo del carbono. El oxígeno queda con una pequeña carga negativa y el carbono con una pequeña carga positiva. Estos grupos carbonilo polares son fuertemente atraídos entre sí. La atracción es tan fuerte, que mientras el polietileno funde a 140 °C, las policetonas lo hacen a 255 °C. Estas policetonas tienen otra característica interesante: Son prácticamente insolubles debido a la longitud de la cadena carbonada y, por lo tanto, el peso molecular.

Para sintetizar las policetonas, se parte del gas etileno y el monóxido de carbono y se hacen reaccionar con un catalizador de paladio II (figura 1.3):

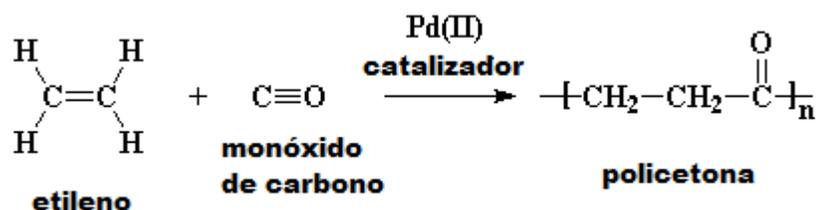


Figura 1.3. Mecanismo de síntesis de la policetona.

1.5 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

La espectrometría del infrarrojo es sumamente útil para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos.

En el análisis cualitativo la espectroscopia de infrarrojo puede usarse para la identificación de sustancias puras o para la absorción, localización e identificación de impurezas.

La mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos demuestran absorción y el espectro es originado principalmente por el alargamiento vibracional y flexión dentro de la molécula. El espectro infrarrojo es una de las propiedades más características de un compuesto ya que no existen

dos espectros iguales para dos compuestos diferentes, es como una huella dactilar.

Dentro de la región del I.R. Fundamental existen dos regiones, una de ellas es la llamada de los grupos funcionales de 4000cm^{-1} a 1300cm^{-1} , y la región dactilar de 1300cm^{-1} a 670cm^{-1} .

En la región de los grupos funcionales la posición del pico de absorción es mayor o menor dependiendo solamente del grupo funcional donde llega la absorción y no de la estructura molecular completa. La posición de los picos en la región dactilar son dependientes de la estructura molecular completa (figura 1.4).

La radiación incidente debe tener una frecuencia igual a la frecuencia de la vibración que va a producir.

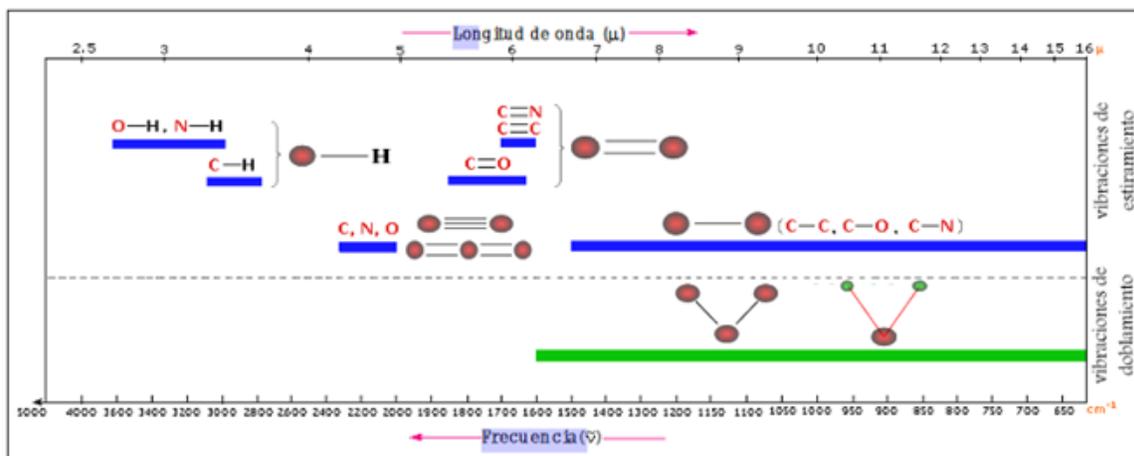


Figura 1.4. Absorción de infrarrojo [3]

La proporcionalidad que existe entre la energía y la frecuencia es directa. El término infrarrojo, se refiere a la parte del espectro electromagnético que abarca desde la región visible y hasta la región de las microondas: $0.78 - 1000\text{ nm}$; y en un espectro de IR, generalmente se expresa en número de onda (cm^{-1}). Siendo el número de onda = $1/\lambda$.

El intervalo del infrarrojo está dividido en tres regiones: cercano, mediano y lejano, el más utilizado es el IR medio, que va de 4000 a 400 cm^{-1} , se debe a las vibraciones de la mayoría de grupos funcionales que aparecen. El efecto de IR no es provocar vibración sino incrementar la vibración existente.

Todas aquellas moléculas cuya vibración no produzca cambio en el momento dipolar, van a ser IR no activas; estos cambios fuertes o débiles en el momento dipolar son de utilidad en el IR, puesto que entre más grande sea el cambio de momento dipolar más intensa es la absorción de energía, esto se ve representado en el espectro de IR, como una banda muy fuerte; si la posición de la banda depende del tipo de vibración y esta posición da la información de los tipos de enlace que se encuentran presentes.

El uso que puede tener el infrarrojo medio, considerando que las vibraciones de estiramiento (stretching) tienen mayor contenido de energía y las de doblamiento (bending) menor contenido de energía es que la posición de las diferentes absorciones y la forma, nos dan toda la información necesaria para poder deducir que tipo de grupos funcionales tiene el compuesto que se analiza [3]. Si un grupo funcional existe, va a estar vibrando, solamente al absorber energía pasa de su estado basal a el primer nivel excitado y para esto la molécula absorbe una cantidad de energía, esto es espectroscopia de absorción, y lo que se mide es la luz que emite.

Un espectrofotómetro de infrarrojo es un dispositivo que examina a través de la parte infrarroja del espectro electromagnético y mide la cantidad de radiación absorbida por la muestra a cada frecuencia, esta radiación a veces se genera por un filamento que está compuesto por una fuente de luz infrarroja, que esta a su vez se convierte en energía térmica cuando un compuesto orgánico absorbe la radiación infrarroja debido a que aumenta la amplitud de las vibraciones moleculares; la radiación

atraviesa la muestra y la referencia hacia un prisma o rejilla de difracción montado en una plataforma para que las frecuencias diferentes de la radiación infrarroja sean recibidas por un detector, la señal del detector se amplifica y pasa hacia un registrador que imprime el espectro obtenido. Cada modelo y marca de espectrofotómetro reciente (año 1990) cuenta con la emisión de un rayo láser, el cual optimiza la radiación infrarroja; ya que disminuye su reflexión, refracción y difracción.

1.6 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

EIS (por sus siglas en inglés) es una técnica que se utiliza en el estudio de la corrosión de los metales. Consiste en aplicar una señal de corriente alterna (CA) a un metal que se encuentra bajo ciertas condiciones en las que se puede corroer y se mide su respuesta.

El procedimiento experimental más común, consiste en aplicar una señal de potencial (E) a un electrodo, que es el metal que actuará como ánodo, y se mide su respuesta en corriente (I) a distintas frecuencias. El equipo que se utilice puede registrar las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, obteniendo así valores de impedancia correspondientes a cada una de las frecuencias que se trabajan. Esta serie de valores obtenidos se conoce como el espectro de impedancias [4].

Para hacer un análisis adecuado de los datos obtenidos con la técnica, se utilizan los llamados circuitos eléctricos equivalentes. Consisten en arreglos de elementos a manera de circuitos eléctricos, tales como capacitores, inductores y resistencias. Los elementos eléctricos se combinan de tal manera que formen un circuito equivalente que permita explicar el comportamiento del sistema.

Para comprender mejor la impedancia (o la resistencia eléctrica compleja), hay que recordar un concepto fundamental. La resistencia eléctrica R no es más que un elemento de un circuito eléctrico que tiene

la característica de oponerse al paso de corriente. La ley de Ohm define este elemento como sigue:

$$R = V / I \quad \dots \text{ecuación 1}$$

En donde V corresponde a la diferencia de potencial y I es la corriente. El uso de esta expresión se limita únicamente al caso de un resistor ideal. Este resistor ideal sigue la ley de Ohm a cualquier corriente, voltaje, y nivel de frecuencia de corriente. La magnitud del resistor es independiente del valor de frecuencia de la corriente.

La impedancia es un concepto más que una resistencia pura, ya que considera los desfases entre la entrada de voltaje y la salida en corriente. Parecido a la resistencia, la impedancia es también una relación entre el voltaje y la corriente, que demuestra la capacidad de un circuito a resistir el paso de corriente, representado por el término real de la impedancia, pero también refleja la capacidad de un circuito de almacenar carga, que se refleja en el término imaginario.

Las mediciones de impedancia se realizan aplicando un voltaje (V) con cierta amplitud (V_A), y, a determinada frecuencia (f).

Entonces la señal del voltaje en función del tiempo se define como:

$$V(t) = V_A \text{ sen } (2\pi ft) = V_A \text{ sen } (\omega t) \quad \dots \text{ecuación 2}$$

En donde ω corresponde a la frecuencia angular de la señal de voltaje (que se expresa en radianes/segundo), y, que se relaciona con la frecuencia (f) como:

$$\omega = 2\pi f \quad \dots \text{ecuación 3}$$

En un sistema lineal o pseudolineal, la respuesta en corriente a una señal sinusoidal de voltaje será sinusoidal a la misma frecuencia, pero

desfasada. En un sistema lineal, la respuesta en corriente $I(t)$ está desfasada (θ) y tiene diferente amplitud, I_A :

$$I(t) = I_A \text{sen}(\omega t + \theta) \quad \dots \text{ecuación 4}$$

La expresión análoga a la ley de Ohm que permite calcular la impedancia de un sistema, así como la entrada en voltaje $V(t)$ y la salida en corriente $I(t)$, es:

$$Z^* = V(t) / I(t) = V_A \text{sen}(\omega t) / I_A \text{sen}(\omega t + \theta) = Z_A \text{sen}(\omega t) / \text{sen}(\omega t + \theta) \quad \dots \text{ecuación 5}$$

De esta manera la impedancia se expresa como una magnitud, $Z_A = |Z|$, y un cambio de fase (θ).

Utilizando la relación de Euler:

$$\text{Exp}(j \theta) = \cos(\theta) + j \text{sen}(\theta) \quad \dots \text{ecuación 6}$$

Es posible expresar la impedancia como una función compleja. El potencial se describe como:

$$V(t) = V_A e^{j\omega t} \quad \dots \text{ecuación 7}$$

Y la respuesta en corriente:

$$I(t) = I_A e^{j\omega t - j\theta} \quad \dots \text{ecuación 8}$$

La impedancia así representada como un número complejo, se puede representar también como una combinación de una parte "real", o en fase (Z'), y una parte "imaginaria", o fuera de fase (Z''):

$$Z^* = V / I = Z_A e^{j\theta} = Z_A (\cos\theta + j \text{sen}\theta) = Z' + jZ'' \quad \dots \text{ecuación 9}$$

El ángulo de fase θ a la frecuencia radial establecida ω es un cociente entre las partes imaginaria y real:

$$\text{Tan}(\theta) = Z'' / Z' \text{ ó } \theta = \arctan(Z'' / Z') \quad \dots \text{ecuación 10}$$

1.6.1 Diagrama de Nyquist

Los datos del espectro de impedancia generalmente se representan en un plano complejo o diagrama de Nyquist (Figura 1.5). En el eje de las abscisas se encuentra la componente real de la impedancia (Z' o $\text{Re}(Z)$) y en el eje de las ordenadas se encuentra la componente imaginaria (Z'' o $\text{Im}(Z)$).

Los datos se grafican como una serie de puntos en forma de línea recta o una curva, en donde cada punto que se representa en el diagrama corresponde a una medición hecha a determinada frecuencia. Desafortunadamente en este tipo de representación no muestra la dependencia que la impedancia tiene con la frecuencia.

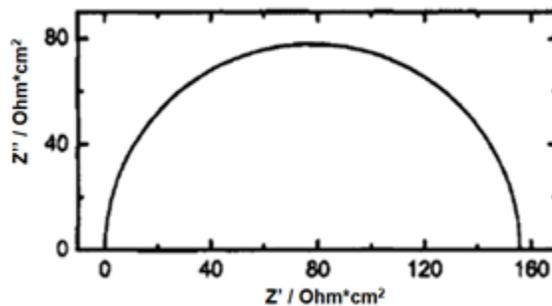


Figura 1.5. Diagrama de Nyquist, en donde Z' representa la parte real y Z'' la parte imaginaria de la Impedancia. [4]

Si los puntos que se grafican siguen la forma de un semicírculo, por ejemplo, el proceso corresponde a una sola energía de activación controlante. Un semicírculo deprimido, significa que se requiere un modelo más detallado para describir el sistema, y múltiples semicírculos significan que están involucradas varias constantes de tiempo en el proceso.

1.6.2 Diagrama de Bode

El Diagrama de Bode corresponde a la representación de algunos parámetros de la impedancia contra la frecuencia y hay más de una variante. Las variantes más comunes son:

- a) El módulo de la impedancia ($|Z|$) contra la frecuencia (f)
- b) Ángulo de fase (θ) contra la frecuencia (f).

En este caso las frecuencias relacionadas a cada punto medido en el espectro de impedancia si se pueden identificar, por lo que se puede obtener información sobre los fenómenos que ocurren en un sistema a determinada frecuencia. Se puede observar la dependencia de la impedancia con la frecuencia. La frecuencia se presenta generalmente como logaritmo base 10 para poder observar mejor el comportamiento a bajas frecuencias (figura 1.6).

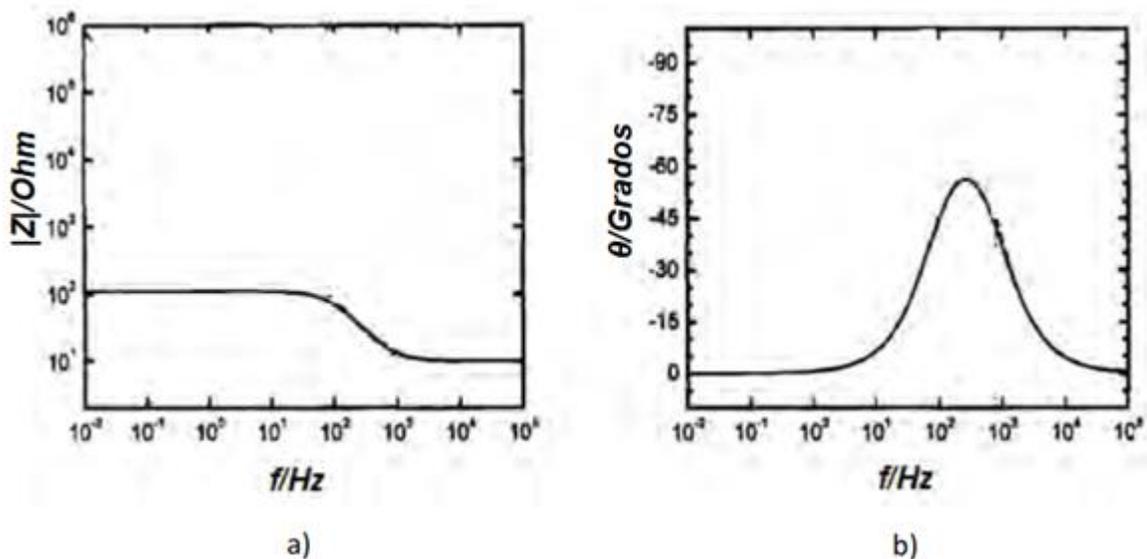


Figura 1.6: Dos variantes del Diagrama de Bode a) Módulo de la impedancia($|Z|$) vs la frecuencia(f) y b) Diagrama de Bode que representa el ángulo de fase (θ) vs la frecuencia (f). [4]

1.6.3 Circuitos eléctricos equivalentes (CEE)

Un espectro de impedancia de un metal recubierto puede estar dividido en dos partes distintas: una parte de alta frecuencia que representa las propiedades de barrera de un recubrimiento y una parte de baja frecuencia que representa las reacciones ocurridas en los poros de la película. Usualmente se puede describir la impedancia empleando un circuito eléctrico equivalente, construido con elementos de un circuito eléctrico, que permiten la evaluación de las propiedades de los recubrimientos (porosidad, permeabilidad, etc.).

Un CEE es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancia distribuidas) que permite obtener la misma respuesta que produce en forma experimental un proceso de corrosión en un intervalo de frecuencia.

Sin embargo, la interpretación de los elementos, y la utilidad de los circuitos equivalentes para obtener información acerca de los mecanismos es controversial ya que para que un circuito equivalente sea aceptable, este debe tener sentido físico, es decir, se debe poder explicar el fenómeno que ocurre y relacionarlo con el circuito equivalente.

De esta manera se puede decir que la impedancia es una resistencia compleja que se presenta cuando hay un flujo de corriente a través de un circuito que consiste de varios resistores, capacitores e inductores.

Una vez que se propuso un circuito eléctrico equivalente y los datos se ajustaron con un software, pero no tiene sentido físico, entonces el circuito no es adecuado para explicar los fenómenos que ocurren en el sistema estudiado.

Para proponer el mecanismo que sigue el sistema se deben considerar los datos obtenidos sobre los elementos del sistema: capacitancias, resistencias, entre otros. El significado de los elementos obtenidos es:

Resistencia del electrolito (R_e)

Es la resistencia involucrada con el electrolito en que se está trabajando, depende de su naturaleza y de la interfase metálica.

Capacitancia del recubrimiento (C_c)

La capacitancia del recubrimiento orgánico intacto con buenas propiedades de barrera se encuentra en un rango inferior a 10^{-9} F/cm² [48] y es un parámetro importante para la medición durante la degradación del recubrimiento. La capacitancia del recubrimiento se incrementa durante el tiempo de exposición debido al ingreso de agua por la película polimérica.

La capacitancia depende del dieléctrico, el tamaño y el espesor. Se considera que esta capacitancia es una medida de la permeabilidad del agua en la capa protectora. Se define como [48]:

$$C_c = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d}$$

... ecuación 11

donde ϵ es la constante dieléctrica del recubrimiento, ϵ_0 es la permisividad del vacío (8.86×10^{-14} F/cm), A es el área del recubrimiento y d es su espesor. A medida que el agua penetra el recubrimiento, el valor de C_c se incrementará ($\epsilon_{\text{agua}} = 80$, $\epsilon_{\text{recubrimiento}} = 3.5$). Es por esto que se considera que esta capacitancia es una medida de la permeabilidad del agua en la capa protectora.

Resistencia de poros (R_{p0})

Se define como la resistencia de los poros del recubrimiento resultante de la penetración del electrolito. Se considera que el electrolito penetra tanto a través de los poros microscópicos como a través de regiones de enlace

químico deficiente en el polímero y, en consecuencia, de alto nivel de transporte.

Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc})

Es la resistencia asociada a la resistencia de la transferencia de carga entre las especies químicas durante las reacciones redox.

Capacitancia de la doble capa (C_{dc})

Al exponer un metal en una disolución se forma en la interfase metal electrolito una orientación o separación de cargas, formada por los iones de la solución y las cargas del metal, que dan origen a la doble capa electroquímica. Este arreglo tiene la capacidad de almacenar cargas eléctricas con respecto al seno de la solución, generando un campo eléctrico entre la doble capa. Esta capacidad es característica de un campo eléctrico.

Elementos de Fase constante (EFC)

Son elementos con características intermedias entre resistencia y capacitancia, que ayudan a compensar el ajuste de los datos de impedancia cuando hay una depresión en los semicírculos del diagrama de Nyquist. Estos elementos se utilizan para reemplazar elementos capacitivos. Y lograr de esta manera un mejor ajuste de datos.

Los orígenes físicos de la depresión de los círculos del diagrama de Nyquist aún no son claros. La depresión se asocia con fenómenos de superficie o procesos en solución tales como adsorción/desorción, crecimiento de película o fenómenos de superficie.

1.6.4 Aplicación de EIS a recubrimientos

EIS proporciona una medida de la resistencia del recubrimiento orgánico al transporte iónico y acuoso. Para llevar esto a cabo se aplica una perturbación senoidal continua al sistema en estado estacionario, en un rango de frecuencias que permite distinguir el comportamiento de cada elemento del sistema en estudio.

La preferencia de una prueba de corriente alterna sobre la directa se da de acuerdo a los siguientes puntos [5]:

- 1) El movimiento de los iones se ve forzado en una sola dirección a través de la película de pintura, causando así la aceleración o desaceleración de la degradación por corrosión en función de la polaridad del voltaje aplicado.
- 2) La caída óhmica a lo largo de las interfases entre el electrolito, el recubrimiento y el metal es demasiado elevada, de modo que domina la respuesta eléctrica del sistema e introduce grandes errores al tratar de obtener datos significativos de las pruebas.

1.6.5 Absorción de agua estudiada por EIS

El modo más común de falla en recubrimientos es el ampollamiento [6], su principal causa es la aparición de presión osmótica debido a contaminación superficial previa a la aplicación del recubrimiento, y la existencia de intensas fuerzas iónicas resultantes de los procesos de corrosión que causan difusión de especies a través del polímero. La absorción de agua, incluso en ausencia de especies electroactivas, puede dar comienzo a los fenómenos de corrosión, además de causar hinchamiento, pérdida de adhesión y deterioro de las propiedades mecánicas del polímero. Todos estos efectos podrían detectarse mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica, constituyendo otro punto a favor de la técnica.

El transporte de agua a través del polímero se debe principalmente al fenómeno de difusión, Grundmeier describe los casos que pueden presentarse [7]:

- Corrosión bajo el recubrimiento sin aparición de defectos o cambios aparentes en las propiedades del recubrimiento.
- Recubrimiento parcialmente dañado con grietas que alcanzan el sustrato.
- Recubrimiento parcialmente dañado, dando como resultado la corrosión bajo el recubrimiento.

La absorción de agua se puede manifestar de varias maneras en la EIS, sin embargo, la técnica más abordada es el seguimiento de la capacitancia del recubrimiento debido a los cambios en la permitividad eléctrica de este.

1.6.6 Fracción de agua absorbida estudiada por EIS

Existen varias correlaciones empíricas que buscan establecer una relación entre la cantidad de agua absorbida y la capacitancia medida en un tiempo dado, la más conocida es la propuesta por Brasher y Kingsbury [52]:

$$X_v = \frac{\log(C_{c(t)}/C_{c(0)})}{\log 80}$$

... ecuación 12.

Donde X_v es la fracción de agua absorbida en el recubrimiento, $C_{c(t)}$ y $C_{c(0)}$ son la capacitancia del recubrimiento a un tiempo dado y a tiempo cero respectivamente, el término $\log 80$ proviene de la permitividad eléctrica del agua, la cual puede asumirse constante, aunque algunos autores sugieren usar valores de 50 y 60 debido a las interacciones que puede tener el agua con grupos polares en el polímero [8].

Para usar esta expresión se deben cumplir ciertos criterios [9]:

- El cambio en la capacitancia se debe enteramente a la permeación de agua en la película.
- El agua no provoca hinchamiento en el recubrimiento.
- La distribución del agua es homogénea en toda el área.
- La permitividad del agua es constante e igual a 80.
- Ausencia de solventes polares en el recubrimiento.

La fracción de agua que entra es relativamente pequeña. Este método puede ser inexacto para calcular la cantidad de agua absorbida cuando se produce hinchamiento en el recubrimiento. Este fenómeno es muy común luego de que la película se satura con agua y cuando la fracción de esta misma es elevada.

Capítulo 2

Hipótesis

2 HIPÓTESIS

La policetona tiene desempeño protector de acuerdo a los parámetros de evaluación de recubrimientos obtenidos por técnicas electroquímicas, que consisten en alta resistencia de poros (del orden de $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$), baja capacitancia (10^{-9} F/cm^2), poca retención de agua en función del tiempo; y de adherencia al ser aplicada sobre una aleación Cu-Pb-Sn-Zn.

Capítulo 3

Objetivos

3 OBJETIVOS

3.1 General

- Caracterizar la policetona como recubrimiento anticorrosivo mediante técnicas electroquímicas y de adherencia.

3.2 Particulares

- Determinar el porcentaje de agua retenido, en un recubrimiento de policetona aplicado en aleación Cu-Pb-Sn-Zn.
- Clasificar la adherencia del recubrimiento de policetona aplicado en aleación Cu-Pb-Sn-Zn, mediante la prueba de adherencia con cinta (ASTM D 3359-97).
- Determinar el espesor óptimo de recubrimiento (1, 2 ó 3 capas).
- Determinar la influencia del pigmento en el desempeño protector de la policetona.
- Caracterizar la policetona estructuralmente a través de espectroscopía de infrarrojo (IR).
- Corroborar que la aleación réplica es similar a la de "El Caballito" de acuerdo a su microestructura y composición química.

Capítulo 4

Metodología Experimental

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Sustrato

Para caracterizar el sustrato se detallan los pasos de la preparación metalográfica y para el análisis en MEB, con los cuales se busca corroborar que se trabajó con una aleación similar a la utilizada en "El Caballito" que es una aleación base cobre (Cu-Pb-Sn-Zn). Con la metalografía se valúa la microestructura, y por MEB se busca corroborar la inmiscibilidad del plomo en el cobre, que es característica de la aleación original.

4.1.1 Metalografía

- Se realizó desbaste grueso a la aleación con lijas de SiC (120, 250, 400 y 600).
- Se realizó desbaste fino con paño hasta obtener la superficie a espejo, con alúmina de 1 μm .
- La aleación se atacó con FeCl_3 para revelar la microestructura.

4.1.2 MEB

- Se realizó desbaste grueso con lijas de SiC (120, 250, 400 y 600).
- Se realizó desbaste fino con paño hasta obtener la superficie a espejo.
- Se enjuagó con agua y jabón abundante y posteriormente con agua destilada.
- Se desengrasó con acetona.

4.2 Recubrimiento

Se trabajó con 2 policetonas que utilizan los restauradores del INAH, una con pigmento y otra sin pigmento, por lo que todas las pruebas se realizaron a ambas para compararlas y determinar si el pigmento tiene efecto en el desempeño protector durante las pruebas. Las placas se limpiaron de óxido con lija de SiC no. 600, y se enjuagaron con agua

destilada y se desengrasaron con acetona, para mantener la superficie de las placas limpia y con mayor zona de anclaje.

4.2.1 Adherencia

Se trabajó con placas de la aleación base cobre de 9 cm x 4 cm. La prueba de adherencia se realizó de acuerdo a la norma ASTM D-3359 "Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test" por el método A, la cual especifica:

- Se selecciona un área libre de manchas y con la menor cantidad de imperfecciones en su superficie.
- Se realizan dos cortes de 1.5 pulgadas cada uno cruzados en sus longitudes medias; formando un ángulo entre 30° y 45°; utilizando para ello la regla metálica y el elemento de corte (cutter).
- Se realiza el corte haciendo sólo un movimiento a la vez; inmediatamente se inspeccionan las incisiones para asegurarse que la película de pintura ha sido plenamente penetrada.
- Se toma una longitud de tres pulgadas de cinta adhesiva (3M), que será pegada en el centro de la intersección de los dos cortes sobre la misma dirección de los ángulos pequeños; se presiona la cinta en el lugar de las intersecciones con el uso de la goma elástica (preferiblemente la goma de un lápiz), el color bajo la cinta es una indicación de si el contacto está bien hecho.
- Se remueve la cinta del extremo libre de la aplicación, en contra sentido, formando en lo posible un ángulo de 180°.
- Se inspecciona el área de la X para remoción del recubrimiento o capas del recubrimiento.

4.2.2 IR

Se realizó espectroscopía de infrarrojo a la policetona para caracterizarla estructuralmente y comparar con y sin la presencia del pigmento.

Como muestra se requirió una pequeña porción de policetona en forma de película.

Se obtuvo la espectroscopía infrarroja (espectrómetro ATR-FTIR) mediante un espectrómetro Perkin Elmer 400 FT-IR / FT-FIR. Los espectros se obtuvieron en modo de transmisión de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Las bandas vibratorias en los espectros infrarrojos proporcionan información sobre los grupos funcionales químicos característicos de la película.

4.2.3 Medición de espesor

La medición de espesores se realizó sobre placas de acero de 9 cm x 4 cm, con un día de secado entre cada aplicación de capa. Se utilizó un medidor Elcometer (figura 4.1), siguiendo la secuencia de pasos mostrada en la figura 4.2. Se trabajó con placas de acero debido a que el medidor utilizado es sólo para sustratos magnéticos. El espesor es un dato que se utilizará en el cálculo de los parámetros de evaluación de recubrimiento. El principio de inducción electromagnética se emplea para revestimientos no magnéticos sobre sustratos magnéticos como el acero.

Una vez obtenidos los datos, se calculó el promedio, la desviación estándar típica y relativa. Los valores de cada medición se encuentran en la sección de anexos.



Figura 4.1. Medidor de espesores Elcometer.

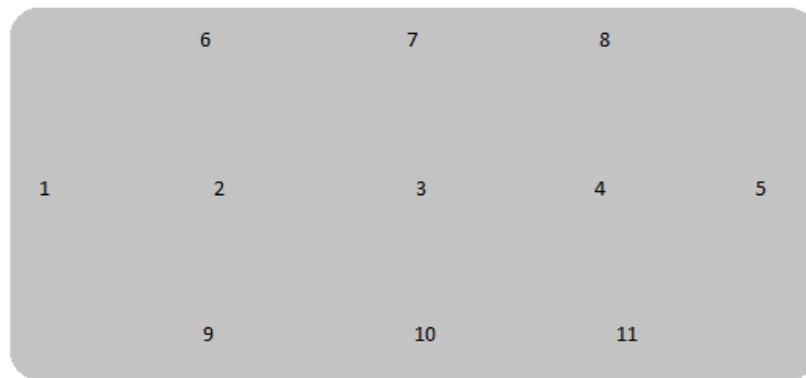


Figura 4.2 Secuencia y sitios de medición de espesores en la placa.

4.3 Prueba electroquímica

Se utilizaron 6 placas de la aleación réplica, una para cada espesor aplicado (1, 2 y 3) y por cada policetona (con y sin pigmento). Para la prueba de EIS se limpiaron las muestras, se pintaron y se realizó el monitoreo en inmersión continua por 14 días.

Electrolito

Se utilizó Na_2SO_4 0.1 M ya que presenta buena conductividad. Es un electrolito que contiene iones sulfato, en principio son poco corrosivos, pueden contribuir a la formación de ácido sulfhídrico, H_2S compuesto muy agresivo que provoca problemas de corrosión, o a la formación de iones sulfuro.

Se preparó la solución pesando 14.2 g de Na₂SO₄ y se disolvió con agua destilada, y posteriormente se llevó a aforo en un matraz de 1 litro.

Una vez obtenido el electrolito, se midió la conductividad específica (σ) en un conductímetro previamente calibrado, para calcular la resistividad del electrolito (ρ) de acuerdo con la ecuación 13, a partir de este dato, se calculó la resistencia del electrolito de acuerdo a la ecuación 14.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \dots \text{ecuación 13}$$

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \dots \text{ecuación 14}$$

Donde R es la resistencia del electrolito, L /A es la constante de celda y ρ es la resistividad del electrolito.

Pintado de placas

- Se preparó la superficie de las probetas desbastando hasta lija 600 para remover los óxidos que pudiera haber en la superficie.
- Se enjuagaron con agua destilada.
- Se desengrasaron con acetona.
- Se aplicó la policetona por aspersion hasta que la superficie quedara cubierta (permite la formación de películas más uniformes en cuanto al espesor. El objetivo de aplicar por aspersion es el de formar una niebla de partículas finamente dispersas en la superficie a proteger, formando un patrón uniforme para después fluir o correrse, dando una película continua).
- Se dejó un día de secado entre cada aplicación.

Inmersión continua

- Las muestras se expusieron a inmersión continua en Na_2SO_4 0.1 M, por 2 semanas en una celda simple.
- Se realizaron mediciones diarias de EIS por 14 días.
- La técnica se realizó con un potenciostato-galvanostato Gill AC con una amplitud de señal de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 10 KHz a 10 mHz.
- Se utilizó un arreglo típico de 3 electrodos (Como electrodo de referencia se utilizó plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y una barra de grafito como electrodo auxiliar y la aleación como electrodo de trabajo).
- De los datos obtenidos, se realizó el ajuste a través de circuitos eléctricos equivalentes en el programa EC-Lab, para obtener los valores de capacitancia y resistencia de los diferentes elementos para el circuito propuesto.
- Se calculó el área de poros y el porcentaje de agua retenida para obtener gráficos de degradación en función del tiempo.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Aleación

Para corroborar que la réplica de la aleación cumple con las características de la que está hecha la escultura "El Caballito", se comparó la composición química y la microestructura. Los datos de la muestra original fueron proporcionados por el INAH.

5.1.1 Composición de la aleación

Tabla 5.1. Composición elemental de la aleación, original y réplica.

Muestra	% Cu	% Pb	% Sn	% Zn
Réplica	94.59	4.003	0.831	0.448
Original	94.34	4.56	0.83	0.27

En la tabla 5.1 se observa que la composición de la réplica y la proporcionada por el INAH son similares, principalmente en Sn. La réplica presenta menor concentración de plomo y mayor en zinc. De acuerdo al INAH las composiciones fueron obtenidas por Espectrometría por Energía Dispersiva (EDS-MEB)[60].

La composición de la réplica se obtuvo por espectroscopía de emisión atómica. Esta técnica se usa para el análisis de elementos metálicos en muestras sólidas. Un arco eléctrico o chispa se pasan por la muestra, calentándola a alta temperatura para excitar los átomos. Los átomos de analito excitado emiten luz en varias longitudes de onda que pueden ser detectadas mediante métodos espectroscópicos comunes.

5.1.2 Caracterización metalográfica y MEB

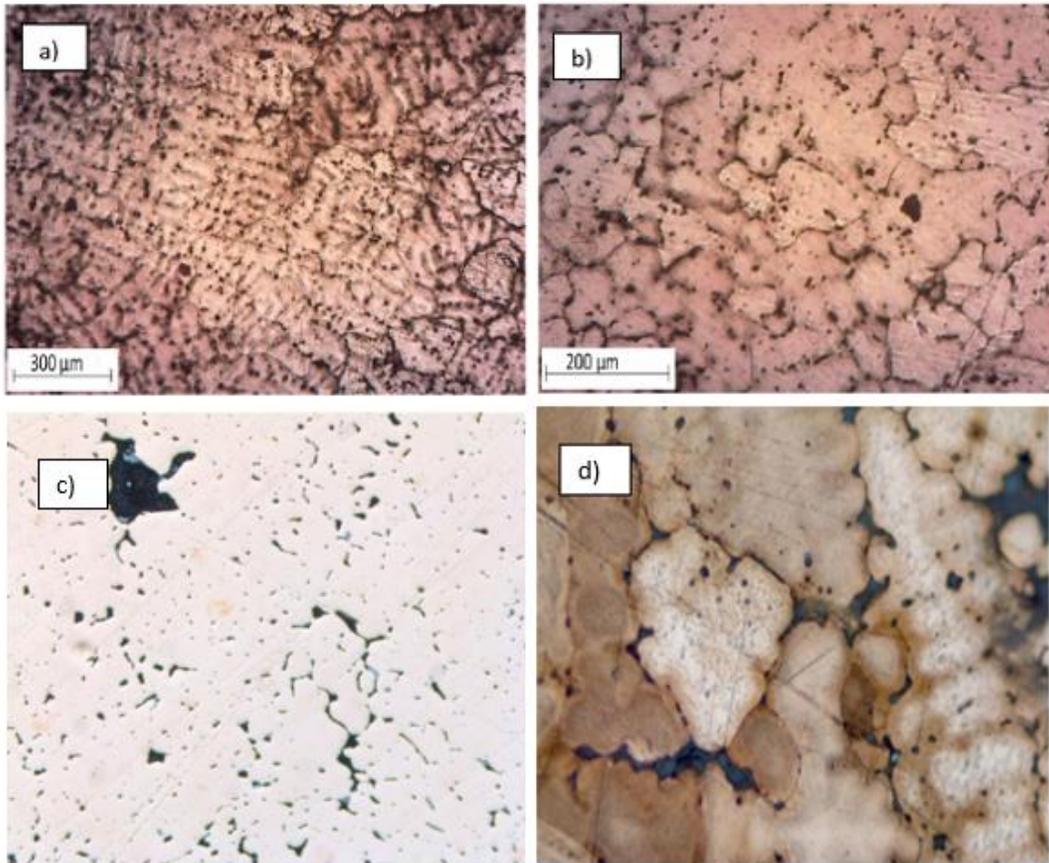


Figura 5.1. Metalografías de la aleación Cu-Pb-Zn-Sn a: a) 50X, b) 100X, atacadas con FeCl₃, y de "El Caballito" (c y d) a diferentes aumentos.

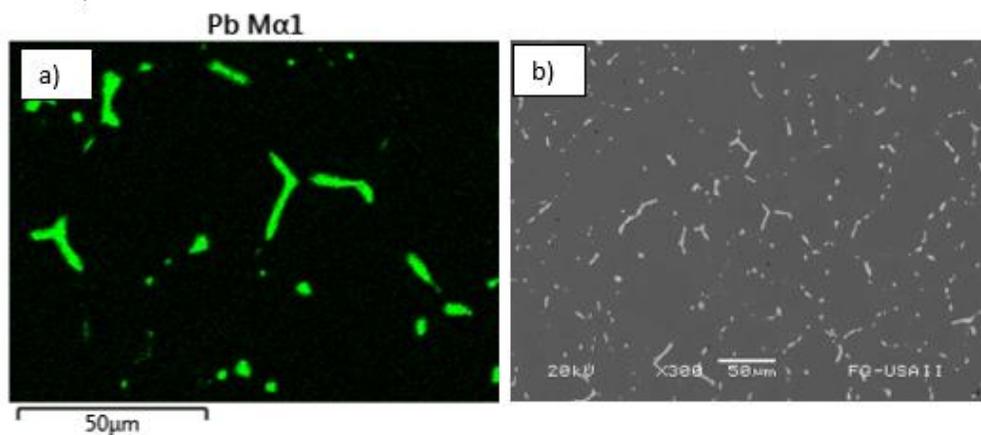


Figura 5.2. Micrografías de la aleación. (a) Mapeo elemental de plomo en la aleación, y (b) Imagen con electrones retrodispersados (BSE).

En la figura 5.1, se observa la matriz dendrítica de cobre con precipitados de plomo en los límites interdendríticos (zonas oscuras) en forma globular. La segregación del plomo se debe a la inmiscibilidad del plomo en cobre en cualquier concentración. En las figuras a y b se observa la réplica de la aleación que presenta dendritas más finas en comparación con las de "El Caballito" (c y d).

La presencia de precipitados de plomo vuelven más rugosa la superficie, por lo que mejora la superficie de anclaje en comparación de un cobre o un bronce que no contenga plomo, ayudando a una mejor adherencia del recubrimiento al tener una mayor área de contacto.

En la figura 5.2a se observa el mapeo elemental del elemento plomo, el cual se observa en las zonas de color verde, mientras que, en las zonas negras hay menor concentración del mismo.

En la figura 5.2b se observa la imagen con BSE, la matriz de cobre aparece como la fase gris oscuro, y el plomo es la fase gris claro. Nuevamente se observa el plomo segregado en los límites interdendríticos del cobre. Una imagen originada por BSE revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste, por lo que el plomo al tener mayor número atómico se observa en las zonas más claras, y el cobre, en las zonas más oscuras. Por lo tanto, se corrobora la inmiscibilidad del plomo en el cobre que es característica de la aleación utilizada en "El Caballito".

De acuerdo a los datos experimentales, se puede determinar que se trabajó con una réplica de la aleación base cobre de la que está hecha "El Caballito", similares en microestructura y composición química.

5.2 Policetona

5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 5.3 se observa el espectro de infrarrojo característico de las policetonas, a) con pigmento blanco, y b) sin pigmento o transparente. En los picos principales, se encuentra el valor del número de onda propio de cada grupo funcional el cual se comparó en tablas, encontrándose las siguientes vibraciones:

Tabla 5.2. Grupos funcionales encontrados en el espectro de IR para ambas policetonas.

	Blanca		Transparente
No. de onda [cm⁻¹]	Descripción	No. de onda [cm⁻¹]	Descripción
952	Grupo alquilo	951	Grupo alquilo
970	Alcohol alifático con sustitución de carbonilo	1083	Compuesto hidroxilo o amino
1083	Compuesto hidroxilo o amino	1377	Alcohol alifático con sustitución de carbonilo
1446	Cetona alifática	1447	Cetona alifática
1669	Cetona alifática cíclica.	1701	Cetona alifática cíclica.
2927	Compuesto de carbonilo	2928	Compuesto de carbonilo
3401	Compuesto de carbonilo, posiblemente cetona	3413	Compuesto de carbonilo, posiblemente cetona
2190-2260	alquino disustituido (muy débil, a veces no visible)		
540-760	Cloroalcanos (medio a débil)		

Los grupos carbonilo y cetona son los principales grupos funcionales encontrados en la estructura molecular de la policetona (tabla 5.2). El alcohol alifático es el remanente del disolvente y el compuesto hidroxilo es el agua, cuya señal es muy intensa. Por lo tanto, se corrobora que ambos recubrimientos son policetonas. La diferencia se encuentra en los picos a 2300 cm^{-1} , 626 cm^{-1} y 554 cm^{-1} en la policetona blanca los cuales se asumen como el pigmento.

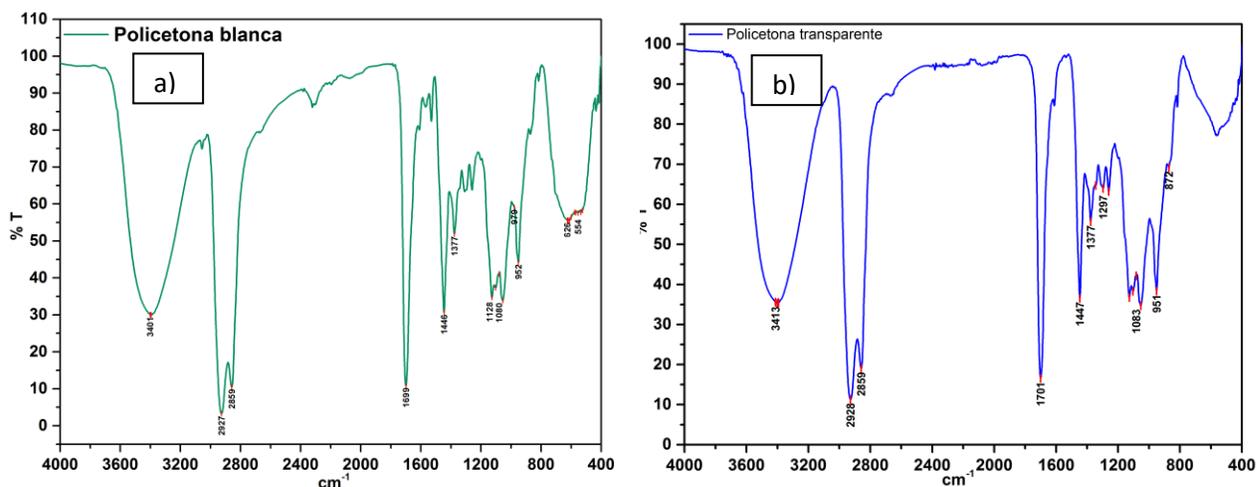


Figura 5.3. Espectro de infrarrojo de las policetonas a) blanca y b) transparente.

5.2.2 Medición de espesores

Los datos de todas las mediciones se encuentran en el anexo.

Tabla 5.3. Resultados de la medición de espesores.

	1 Capa		2 Capas		3 Capas	
Blanca	A [μm]	B [μm]	A [μm]	B [μm]	A [μm]	B [μm]
Promedio	15.69	13.82	35.18	33.64	46.91	46.27
Desviación estándar	± 4.05	± 3.70	± 4.49	± 3.93	± 5.41	± 4.65
Desviación estándar relativa	25.81%	26.77%	12.76%	11.68%	11.53%	10.04%
	1 Capa		2 Capas		3 Capas	
Transparente	A [μm]	B [μm]	A [μm]	B [μm]	A [μm]	B [μm]
Promedio	14.19	13.94	28.69	25.90	40.63	40.90
Desviación estándar	± 2.55	± 2.75	± 5.61	± 5.14	± 2.01	± 4.74
Desviación estándar relativa	18.01%	19.77%	19.57%	19.86%	4.95%	11.59%

De acuerdo a la tabla 5.3, los datos de espesores para la policetona blanca con una capa da un espesor de 15.69 μm con una desviación de ± 4.05 μm para la placa A, y de 13.82 μm con desviación de ± 3.70 μm para la placa B. Para 2 capas el espesor es de 35.18 μm y una desviación de ± 4.49 μm para la placa A, y 33.64 μm con desviación de ± 3.93 μm para la placa B. En la de 3 capas se tiene 46.91 μm con una desviación de ± 5.41 μm para la placa A, y ± 46.27 μm con desviación de 4.65 μm para la placa B.

En el caso de la transparente, para una capa se tiene un espesor de 14.19 μm con una desviación de ± 2.55 μm para la placa A, y de 13.94 μm con desviación de ± 2.75 μm para la placa B. Para 2 capas el espesor es de 28.69 μm y una desviación de ± 5.61 μm para la placa A, y 25.90 μm con desviación de 5.14 μm para la placa B. En la de 3 capas se tiene 40.63

μm con una desviación de $\pm 4.95 \mu\text{m}$ para la placa A, y $40.90 \mu\text{m}$ con desviación de $\pm 4.74 \mu\text{m}$ para la placa B.

La relación de espesor entre capas aplicadas es de $15 \mu\text{m}$ aproximadamente y una desviación máxima del 26.77% en presencia de pigmento.

Para la transparente, la relación de espesor es de $13 \mu\text{m}$ con una desviación máxima de 19.77%.

Conforme aumenta el número de capas es menor el valor de la desviación estándar, por lo que se tiene una aplicación más homogénea a mayor número de capas aplicadas, siendo mejor en la ausencia de pigmento. También se observa que el pigmento influye en la aplicación siendo menos homogéneo e incrementando el espesor en $2 \mu\text{m}$ por capa aplicada.

Cuando hay presencia de pigmento en un polímero, este contiene sólidos los cuales aumentan su viscosidad (propiedad de los fluidos que se opone al flujo cuando se le aplica una fuerza [62]), lo cual provoca que al distribuir el recubrimiento haya una menor fluidez, provocando que la aplicación sea menos homogénea, teniendo zonas de mayor espesor en el área donde comienza la aplicación (el esfuerzo cortante decrece con la duración del tiempo [62]), comportamiento característico de un fluido tixotrópico.

5.3 EIS

Diagramas de Nyquist y de Bode

En los diagramas de Nyquist que se presentan a continuación, se muestran los valores experimentales como puntos y el resultado del ajuste a un circuito eléctrico equivalente como línea continua, y en notación aparece como sim. Se tomaron los días que muestran el comportamiento representativo de la degradación del recubrimiento, los diagramas completos se muestran en el apéndice.

5.3.1 Ajuste por CEE

Se utilizó el programa Eclab para realizar el ajuste a través del circuito eléctrico equivalente propuesto para determinar los valores de resistencias y capacitancias presentes en el sistema. En la figura 5.4 se muestra el circuito eléctrico equivalente utilizado, que es el recomendado para un metal recubierto por una película con defectos. En las tablas 5.4 a 5.9 se muestran los valores obtenidos para R_{po} , Q_{rec} , n_1 y X^2 para cada espesor de capas, donde R_{po} es la resistencia de poros del recubrimiento, Q_{rec} es la reactancia capacitiva del recubrimiento n_1 es el elemento de fase constante y X^2 (ji cuadrada) es la "bondad del ajuste" estadístico de la simulación que es un parámetro que indica qué tan exacto es el ajuste.

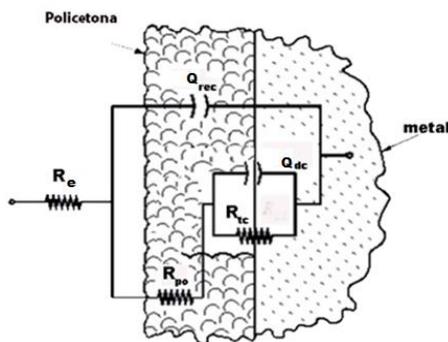


Figura 5.4. Circuito eléctrico equivalente utilizado en la simulación, para metales con recubrimiento.

a) Policetona blanca

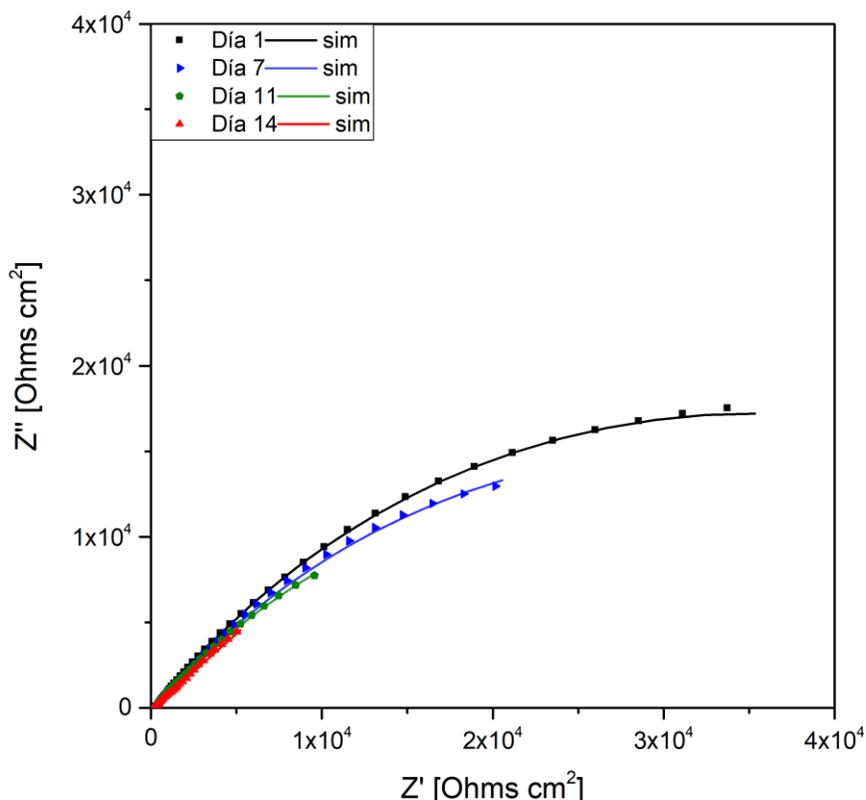


Figura 5.5. Diagrama de Nyquist para la aleación recubierta con 1 capa de policetona blanca.

Tabla 5.4. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos por la simulación para 1 capa de policetona blanca.

Día	R_{po} [Ohm*cm ²]	Q_{rec} [F*s]	n_1	χ^2
1	10 060	1.01E-08	0.9057	0.07
2	9 513	3.14E-08	0.8869	0.08
3	8 806	8.71E-08	0.8128	0.09
4	4 050	9.71E-08	0.8141	0.01
5	3 711	3.47E-08	0.9531	0.14
6	3 066	3.92E-08	0.9411	0.13
7	2 955	6.21E-08	0.9513	0.15
8	1 262	7.22E-07	0.8196	0.21
9	1 318	7.44E-07	0.8519	0.24
10	1 257	8.10E-07	0.8615	0.19
11	1 164	1.00E-06	0.8309	0.16
12	1 094	2.58E-06	0.7241	0.01
13	1 088	2.94E-06	0.7062	0.06
14	1 049	1.84E-06	0.7734	0.67

En la figura 5.5 se observa el diagrama de Nyquist para 1 capa de policetona, la impedancia en su componente real (componente resistiva) se encuentra en un valor máximo de $3.5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, para el día 1, disminuyendo gradualmente. En el día 7 se observa una caída hasta $2 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, y hasta el día 11, se observa una caída drástica a $0.75 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, hasta llegar al día 14 en $0.5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$.

La impedancia disminuye conforme aumentan los días de exposición debido a que se va incorporando el agua en el recubrimiento que permite el paso de corriente. El día 14, el electrolito comienza a interactuar con el metal, formando productos de corrosión que impiden el paso de la corriente, por lo que hay un ligero aumento en la reactancia capacitiva.

En la tabla 5.4 se encuentran los valores obtenidos del ajuste, el cual se observa en la figura 5.5 como línea continua. De igual forma se observa que la resistencia del recubrimiento, la reactancia capacitiva y el valor del elemento de fase constante van disminuyendo conforme avanza el tiempo de exposición. El valor de la resistencia de poros pasa de $10\ 060 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a $1\ 049 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ en el tiempo de inmersión, siendo un décimo del primer día. La disminución tan drástica muestra que la principal forma de protección de la policetona es por efecto barrera.

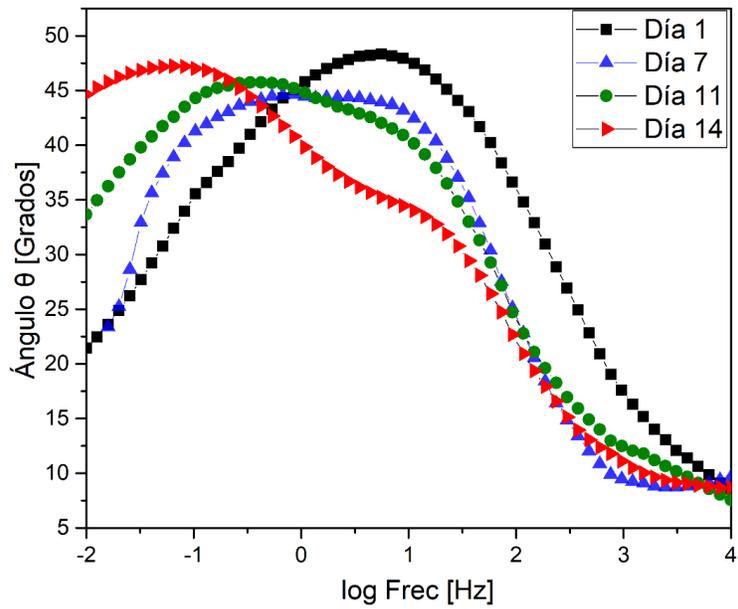


Figura 5.6. Diagrama de Bode ángulo para la aleación recubierta con 1 capa de policetona blanca.

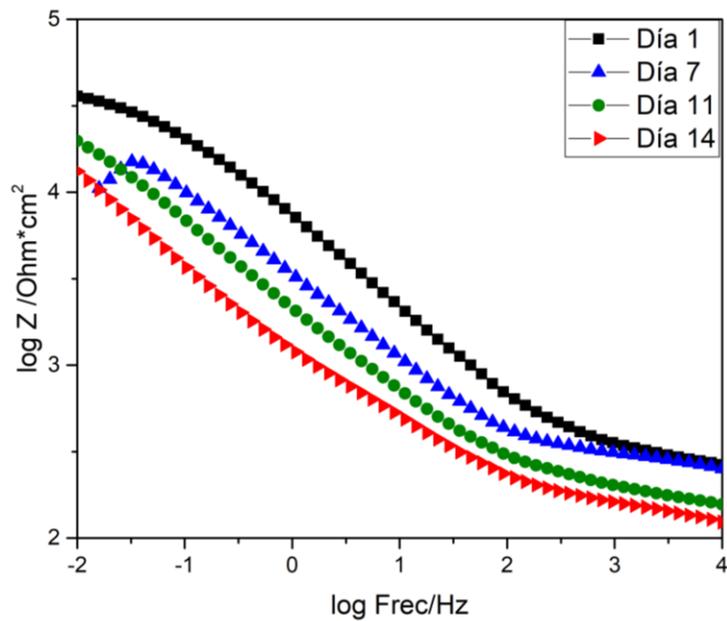


Figura 5.7. Diagrama de Bode magnitud de la impedancia para la aleación recubierta con 1 capa de policetona blanca.

Para Bode ángulo (figura 5.6) la capacidad protectora del recubrimiento se observa en la forma de campana, si el valor del ángulo de desfase es cercano a 90° el recubrimiento presenta un comportamiento más protector.

Conforme avanzan los días de exposición, se observa la separación de una constante de tiempo, en dos, la que se presenta a altas frecuencias corresponde la película protectora, y el de bajas frecuencias a la doble capa. Para el primer día se tiene un valor de 48° y se observa solo una constante de tiempo (campana), para el día 7, se observa la separación en 2 constantes de tiempo (campanas) y para el día 11 es más alta la campana a bajas frecuencias que la de altas frecuencias. El día 14 disminuye hasta 30° , en altas frecuencias (lado derecho del diagrama).

En el diagrama de Bode $|Z|$ (figura 5.7), el número de cambios de pendiente que se tiene es el número constantes de tiempo y se observan en la parte inferior del diagrama teniendo un valor de $\log |Z|$ de $4.5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ para el primer día hasta llegar a $4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ para el día 14. En todos los casos se tienen 2 cambios de pendiente, que coincide con el número de constantes de tiempo en el sistema (recubrimiento y doble capa), para el caso del día 7, se observa un salto en -1 del log de la frecuencia, el cual es debido a la sensibilidad del equipo.

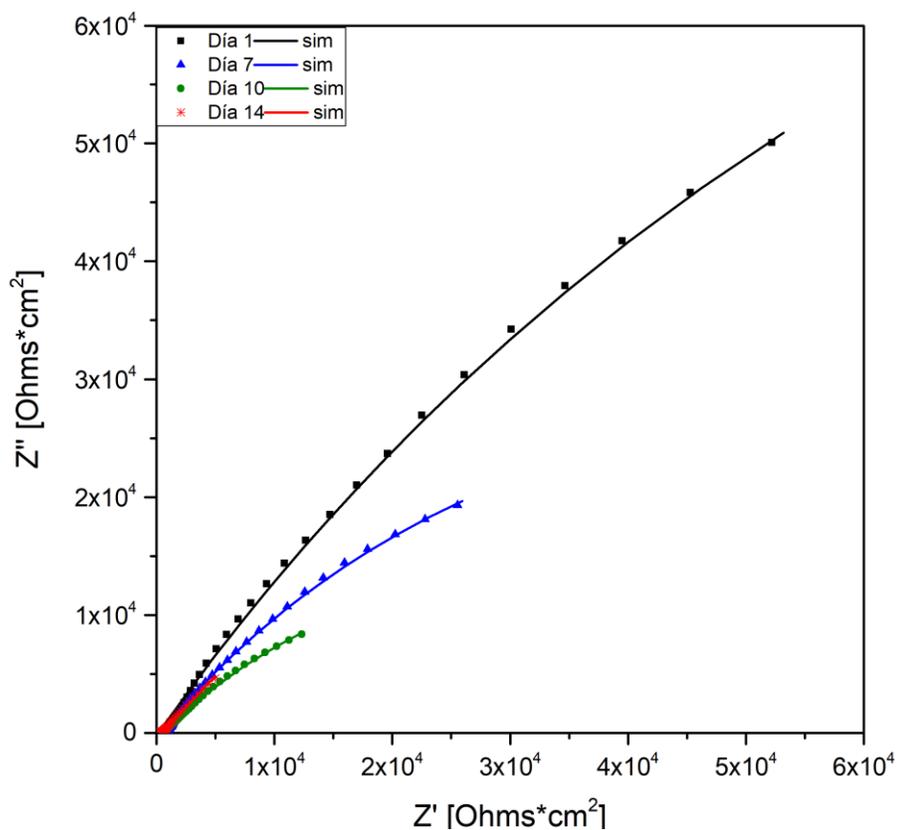


Figura 5.8. Diagrama de Nyquist para la aleación recubierta con 2 capas de policetona blanca.

Tabla 5.5. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos por la simulación para 2 capas de policetona blanca.

Día	R_{po} [Ohm*cm ²]	Q_{rec} [F*s]	n_1	χ^2
0	39 164	2.45E-09	0.9120	0.08
1	34 132	4.91E-09	0.8718	0.41
2	31 543	6.94E-09	0.8850	0.10
3	25 780	1.98E-08	0.8072	0.19
4	18 570	1.04E-08	0.8832	0.20
5	15 907	1.02E-08	0.9081	0.18
6	10 528	1.12E-08	0.9035	0.26
7	8 484	2.74E-08	0.9123	0.39
8	5 704	5.82E-08	0.9172	0.20
9	5 309	6.08E-08	0.9321	0.42
10	5 309	6.27E-08	0.9649	0.40
11	4 457	3.40E-07	0.7932	0.32
12	4 374	4.10E-07	0.7931	0.03
13	4 313	1.43E-06	0.6343	0.48
14	3 105	1.82E-06	0.6209	0.37

En la figura 5.8, en el diagrama de Nyquist se observa un incremento de $2000 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, en la componente resistiva, con respecto a la de una capa (figura 5.5), por lo que aumenta la resistencia del recubrimiento. Hay una disminución en los días 7 y 10, pasando de $2.5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ hasta $1.5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, el valor mínimo se da el día 14 y es cercano a $0.5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Para 2 capas, en el día 14 se tiene 1/10 parte del valor resistivo del día 1.

En la tabla 5.5 se tienen los valores obtenidos por mediante el ajuste donde se observa que la resistencia de poros para de $39\ 164 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a $3\ 105 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ en 2 semanas. El día 7 es crítico, pues la diferencia ente le día 6 y el 8 es casi la mitad, reduciéndose de $10\ 528 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a $5\ 704 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$.

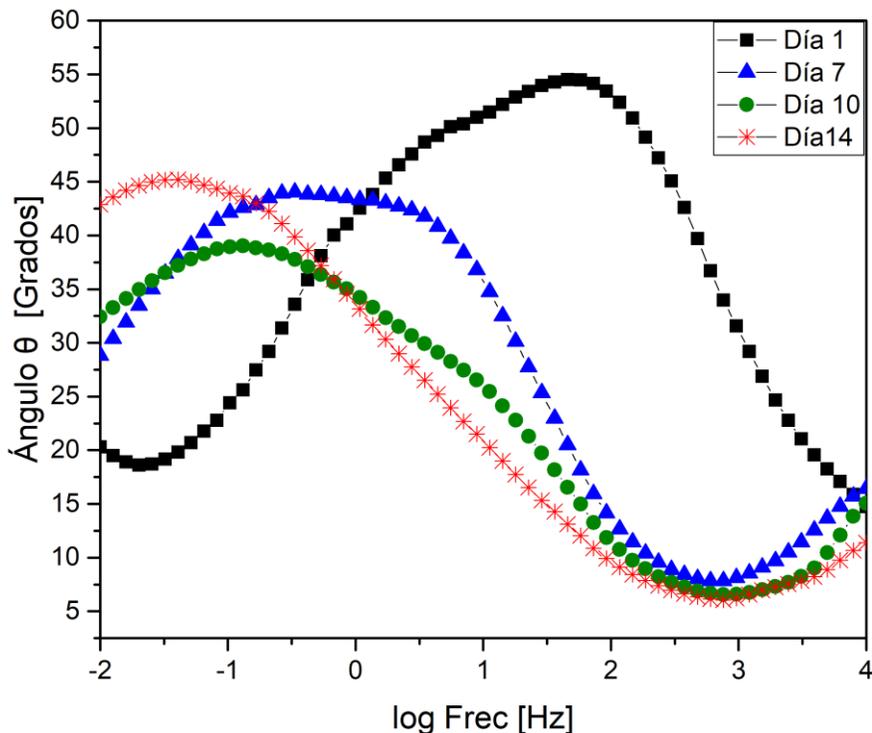


Figura 5.9. Diagrama de Bode ángulo para la aleación recubierta con 2 capas de policetona blanca.

En el diagrama de Bode ángulo (figura 5.9) se observa el mismo comportamiento que en 1 capa, pero de manera más pronunciada la disminución de la constante de tiempo de altas frecuencias, y el incremento de la constante de tiempo de bajas frecuencias, en los últimos días. La separación de las dos constantes de tiempo, sigue siendo el día 7. El valor para el primer día es de 55° , 43° para el día 7 y 30° para el día 10. Para el día 14 ya no es visible la constante de tiempo a altas frecuencias.

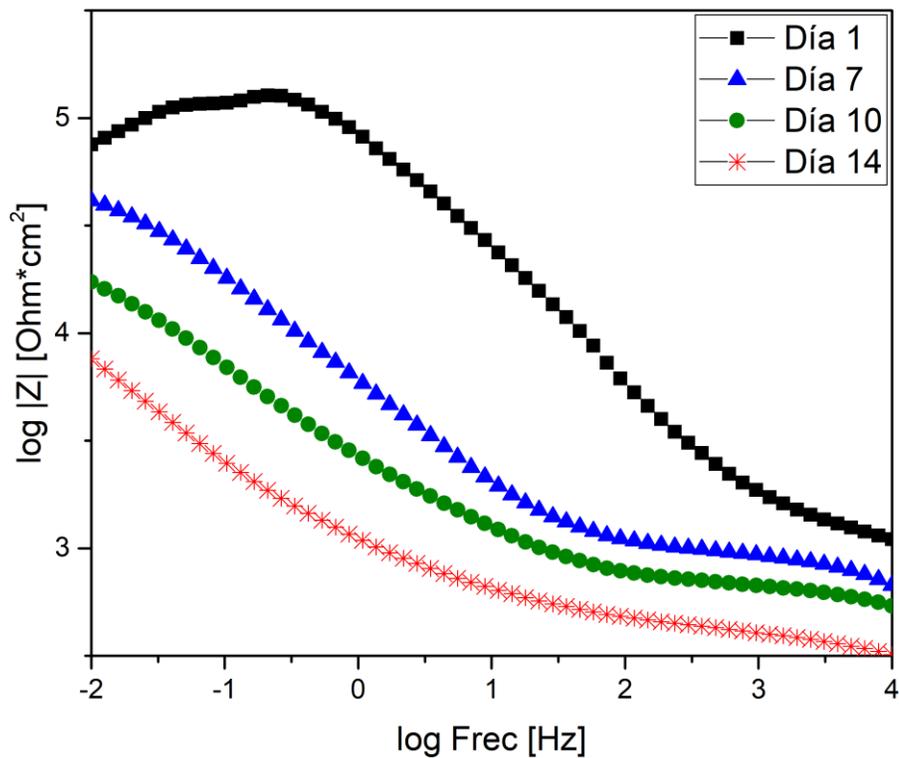


Figura 5.10. Diagrama de Bode magnitud de la impedancia para la aleación recubierta con 2 capas de policetona blanca.

En el diagrama de Bode de magnitud de la impedancia (figura 5.10), se observan los mismos 2 cambios de pendiente, teniendo la disminución característica en el valor de la impedancia, conforme se satura el recubrimiento. Los valores de $\log|Z|$ van de $5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a $4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ durante los 14 días. Para el día 1, se tiene nuevamente el salto en -1 en log de la frecuencia, el cual es debido a la sensibilidad de equipo.

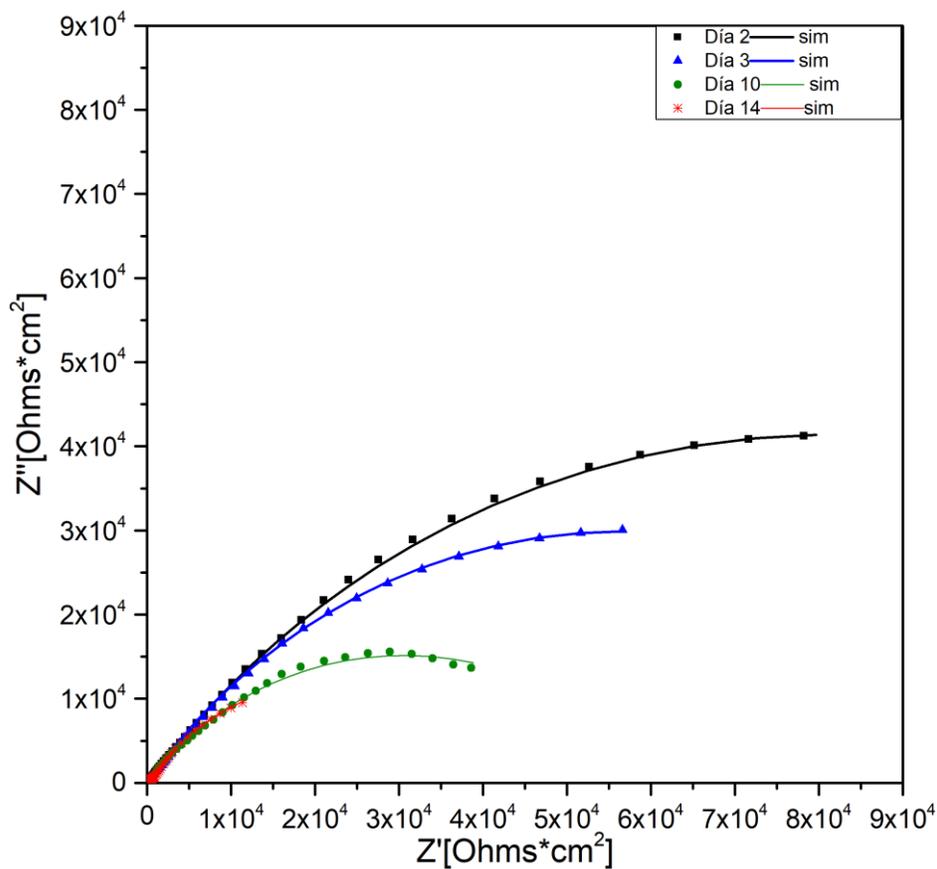


Figura 5.11. Diagrama de Nyquist para la aleación recubierta con 3 capas de policetona blanca.

Tabla 5.6. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos por la simulación para 3 capas de policetona blanca.

Día	R_{po} [Ohm*cm²]	Q_{rec} [F*s]	n₁	X²
0	77 119	1.83E-09	0.875	0.08
1	53 535	1.83E-09	0.905	0.09
2	44 320	1.97E-09	0.902	0.06
3	39 208	2.19E-09	0.9534	0.07
4	38 149	2.32E-09	0.9428	0.09
5	28 028	4.10E-09	0.8971	0.06
6	18 331	4.37E-09	0.9161	0.12
7	12 930	4.17E-09	0.9314	0.14
8	8 903	9.96E-09	0.9191	0.18
9	8 314	1.98E-08	0.9002	0.15
10	8 509	2.36E-08	0.9813	0.13
11	7 947	2.99E-08	0.9748	0.20
12	7 425	2.95E-08	0.9841	0.14
13	7 881	1.47E-07	0.8252	0.26
14	6 485	1.14E-07	0.8674	0.78

Para las 3 capas, el primer día presentó mucha dispersión de puntos en el diagrama de Nyquist lo cual sucede cuando hay una alta resistividad en el sistema.

De acuerdo a la figura 5.11, en el diagrama de Nyquist se tuvo un aumento de 2.5×10^4 Ohm*cm² para el segundo día con respecto a la prueba de 2 capas; Para este caso, los días relevantes son el 2, 3, 10 y 14. El cambio de los días 2 a 3 es de 8×10^{-4} Ohm*cm² a 6×10^{-4} Ohm*cm², para el día 10 el valor es de 4×10^{-4} Ohm*cm², y para el 14, en 1.4×10^{-4} Ohm*cm².

En la tabla 5.6 se tienen los valores de resistencia de poros que pasan de 77 119 Ohm*cm² a 6 485 Ohm*cm² por lo tanto se tienen los valores más altos en comparación con las otras 2 capas.

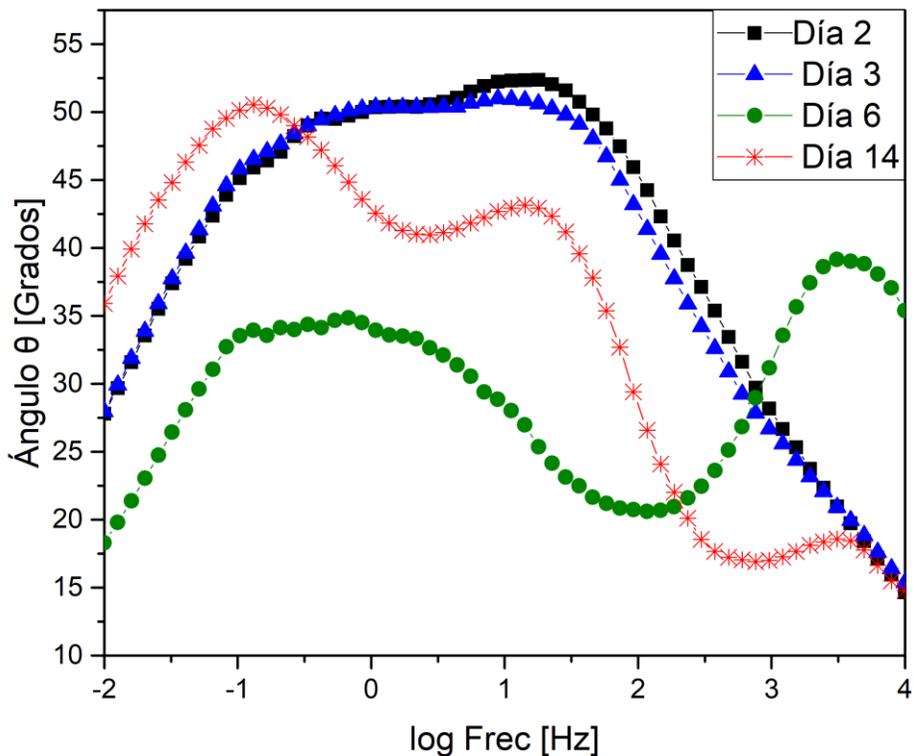


Figura 5.12. Diagrama de Bode ángulo para la aleación recubierta con 3 capas de policetona blanca.

En el diagrama de Bode ángulo (figura 5.12) en los primeros días hay mucha variación en el ángulo de desfase, pasando de 52° el día 2, a 50° el día 3 en altas frecuencias. A partir del día 6 se observa la separación de las 2 constantes de tiempo, incrementando el ángulo a bajas frecuencias hasta llegar al día 14. Para este caso, el día 14 presenta una tercer constante de tiempo la cual se puede deber a que el contacto del electrolito con el metal forma productos de corrosión que generan otra resistencia.

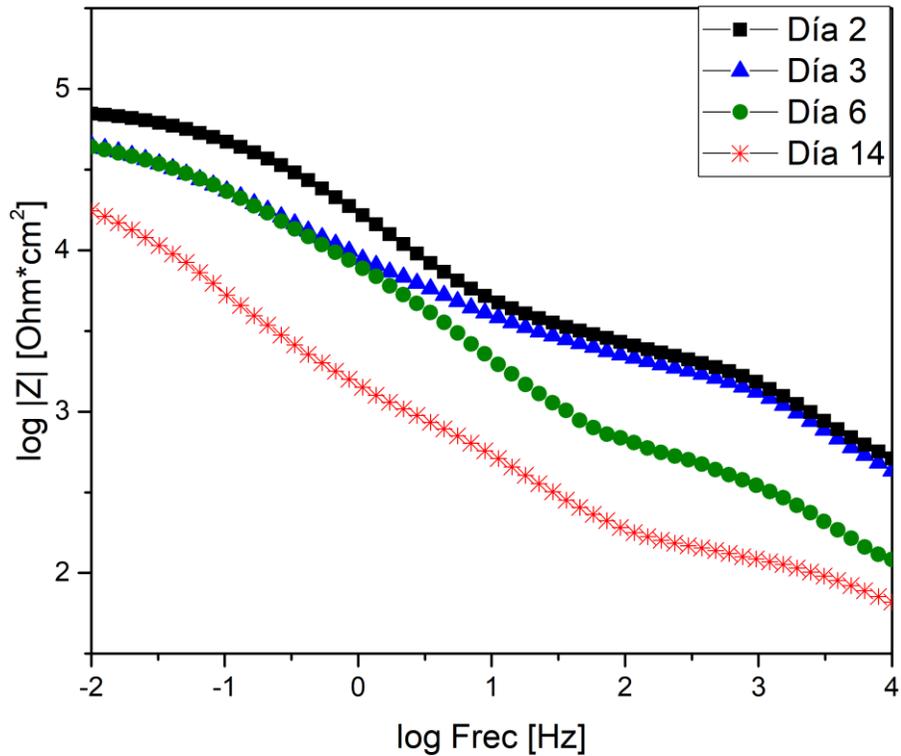


Figura 5.13. Diagrama de Bode magnitud de la impedancia para la aleación recubierta con 3 capas de policetona blanca.

En la figura 5.13 se observa que los valores del $\log|Z|$ pasan de 5 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a 4 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ durante las 2 semanas de inmersión. En este caso, se tienen los 2 cambios de pendiente en los días 2, 3 y 6, y el día 14 tiene 3 cambios de pendiente, que corresponden a la tercer constante de tiempo que aparece en Bode ángulo (figura 5.12)

b) Policetona transparente

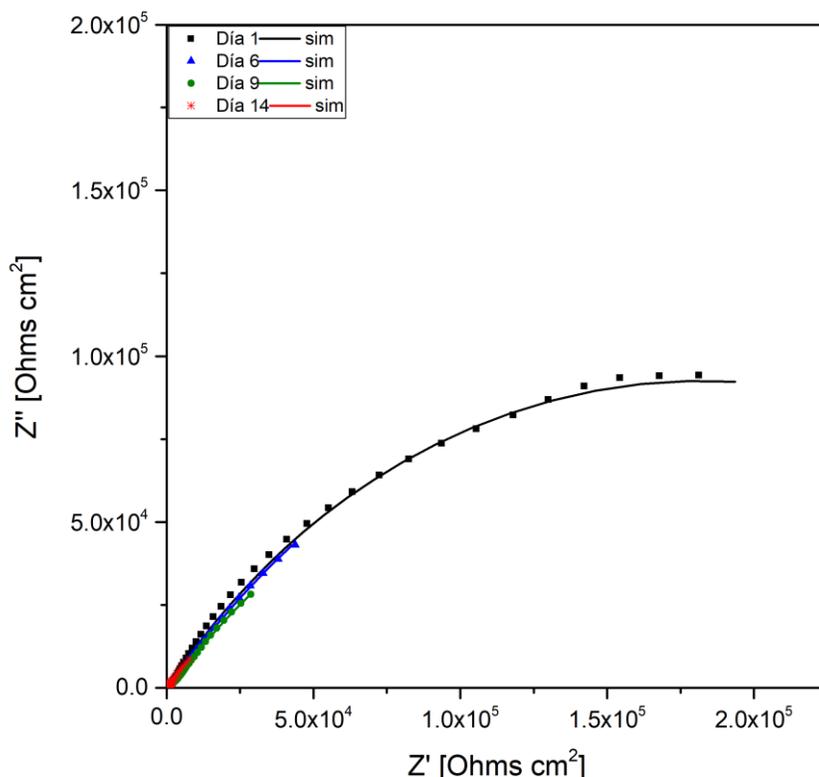


Figura 5.14. Diagrama de Nyquist para la aleación recubierta con 1 capa de policetona transparente.

Tabla 5.7. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos por la simulación para 1 capa de policetona transparente.

Día	R_{po} [Ohm*cm²]	Q_{rec} [F*s]	n₁	χ²
1	320 578	2.02E-10	0.9069	0.067
2	197 245	1.20E-09	0.9161	0.079
3	136 408	2.59E-08	0.9312	0.09062
4	59 177	4.09E-08	0.8982	0.0114
5	35 349	7.48E-08	0.8897	0.1471
6	32 938	8.387E-08	0.8727	0.1354
7	30 556	1.47E-07	0.8702	0.15
8	28 186	2.77E-07	0.8506	0.21
9	22 078	6.92E-07	0.8434	0.24
10	20 563	1.24E-06	0.8463	0.187
11	20 387	3.55E-05	0.8323	0.163
12	19 818	3.94E-05	0.8398	0.0097
13	19 499	5.10E-05	0.8286	0.06898
14	13 532	7.80E-05	0.7816	0.677

De la figura 5.14 para el diagrama de Nyquist se tiene el valor máximo para el día 2 en $2 \times 10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, el día 6 en $5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, del día 9 baja a $2.5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, hasta llegar el día 14 a $0.5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Para este caso, se tienen 4 disminuciones notorias de impedancia en la parte resistiva del diagrama.

En la tabla 5.7 se observa que los valores de resistencia de poros, van de $320\ 578 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a $13\ 532 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$.

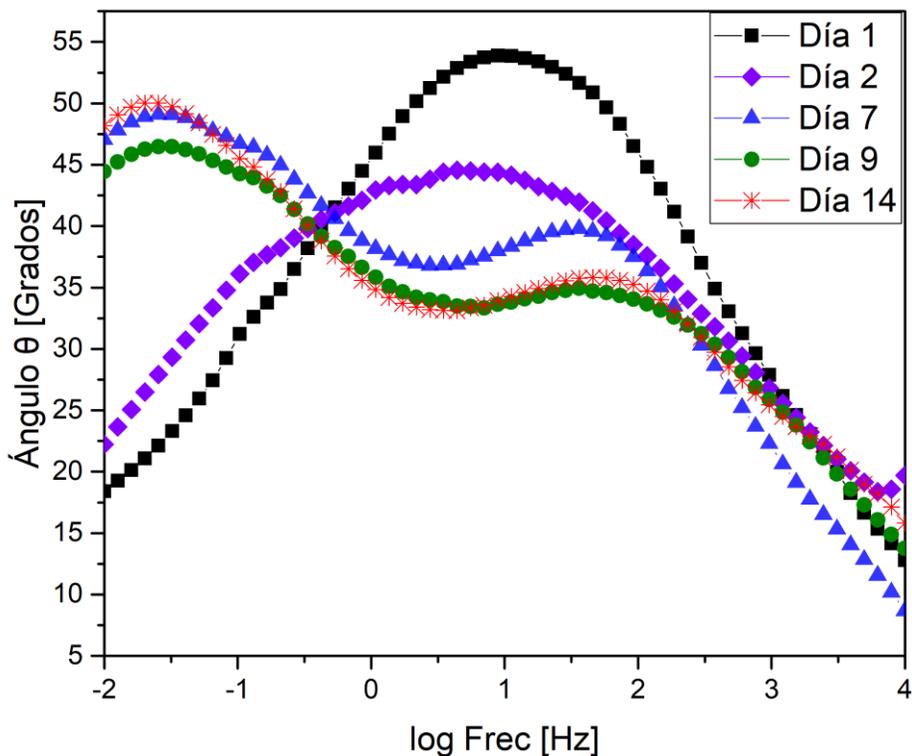


Figura 5.15. Diagrama de Bode ángulo para la aleación recubierta con 1 capa de policetona transparente.

Para el diagrama de Bode ángulo (figura 5.15), se tiene un máximo de 55° para el día 1, 45° para el día 2, 40° para el día 7 y 35° para los días 9 y 14. A partir del día 7 se ve la separación de la constante de tiempo a altas frecuencias.

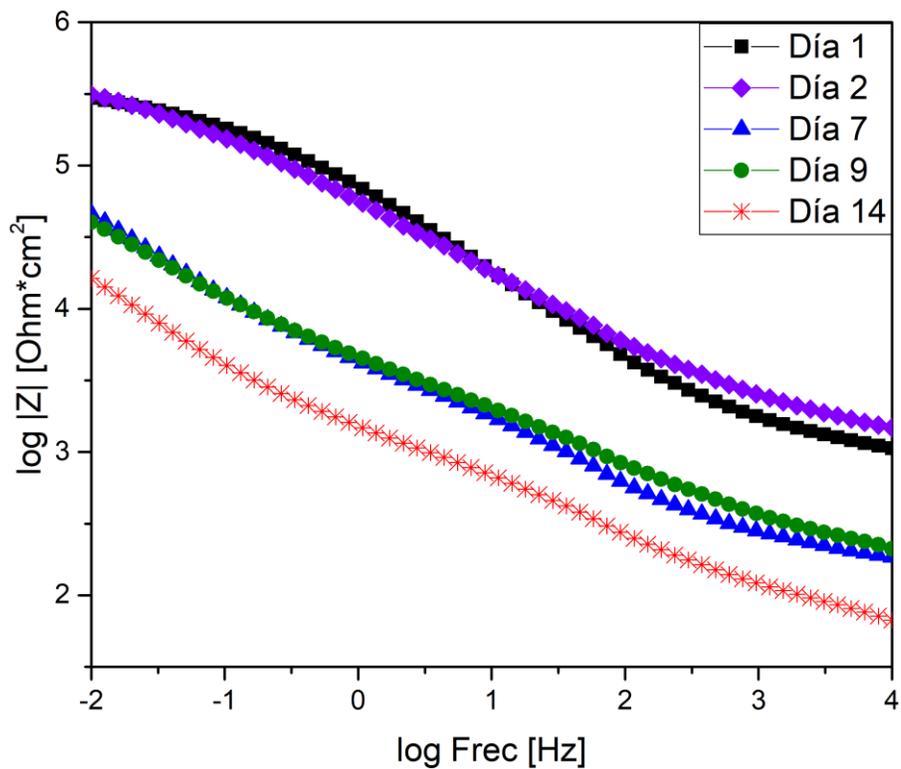


Figura 5.16. Diagrama de Bode magnitud de la impedancia para la aleación recubierta con 1 capa de policetona transparente.

Para Bode magnitud de la impedancia (figura 5.16), los valores van de $5.5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ los primeros 2 días, en $4.5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para los días 7 y 9, y el día 14 llega a $4.3 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. De igual forma se tiene 2 cambios de pendiente en todos los casos.

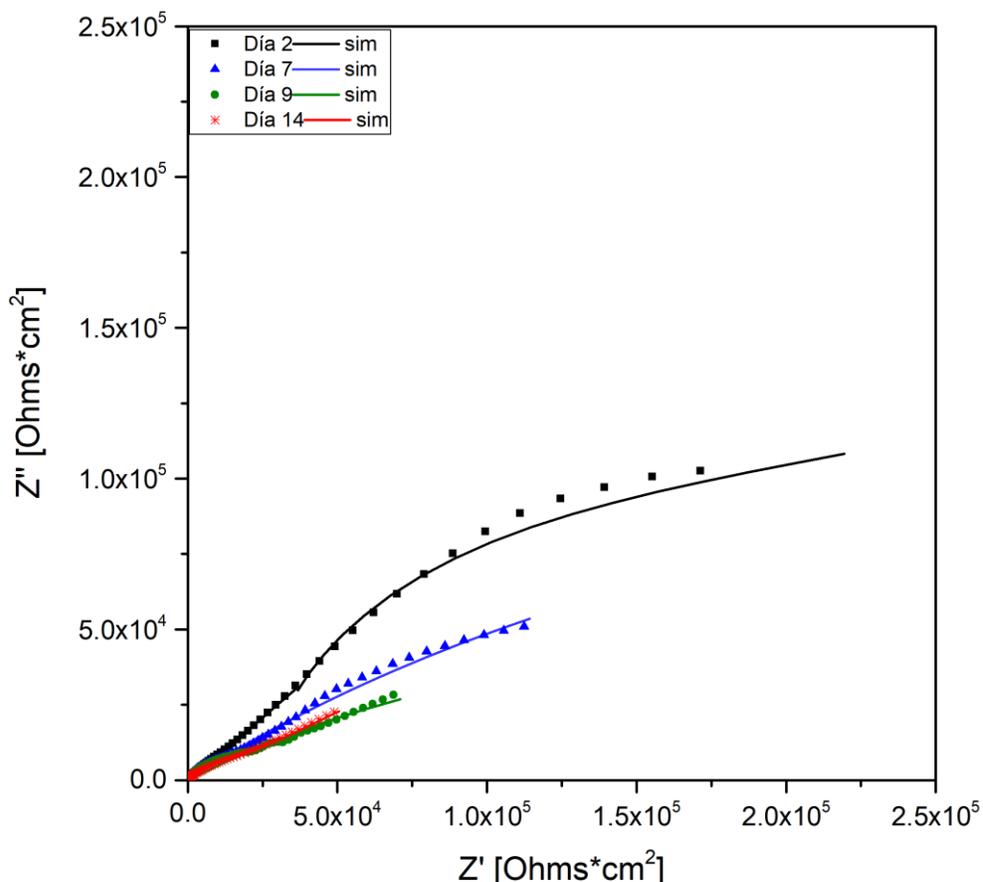


Figura 5.17. Diagrama de Nyquist para la aleación recubierta con 2 capas de policetona transparente.

Tabla 5.8. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos por la simulación para 2 capas de policetona transparente.

Día	R_{po} [Ohm*cm ²]	Q_{rec} [F*s]	n_1	χ^2
1	1 475 520	1.04E-10	0.9375	0.218
2	560 031	1.98E-10	0.9198	0.9356
3	235 664	1.90E-09	0.9269	0.512
4	125 464	4.31E-09	0.9196	0.145
5	126 482	5.18E-09	0.9055	0.1567
6	115 686	5.61E-09	0.8942	0.913
7	111 268	1.93E-08	0.8953	0.984
8	105 699	2.39E-08	0.9058	0.15
9	104 690	2.64E-07	0.8363	0.1764
10	94 814	2.02E-07	0.8388	0.12
11	56 232	1.06E-06	0.8389	0.287
12	50 453	9.85E-07	0.8482	0.023
13	48 891	2.83E-06	0.863	0.134
14	46 884	8.04E-05	0.8765	0.098

De la figura 5.17 en el diagrama Nyquist, para la parte resistiva se tiene un valor para el segundo día de $1.75 \times 10^{-5} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, para el día 7 es de $1.25 \times 10^{-5} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Para el día 9 $7.5 \times 10^{-5} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ y para el día 14 es $5 \times 10^{-4} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Para este caso se observa que la línea se encuentra desfasada de los puntos, por lo que el ajuste no es tan bueno a bajas frecuencias.

En la tabla 5.8 el cambio drástico en la resistencia de poros se da nuevamente en el día 2, pasado de $1\ 475\ 520 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a $560\ 031 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. El valor el día 14 es de $46\ 884 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$.

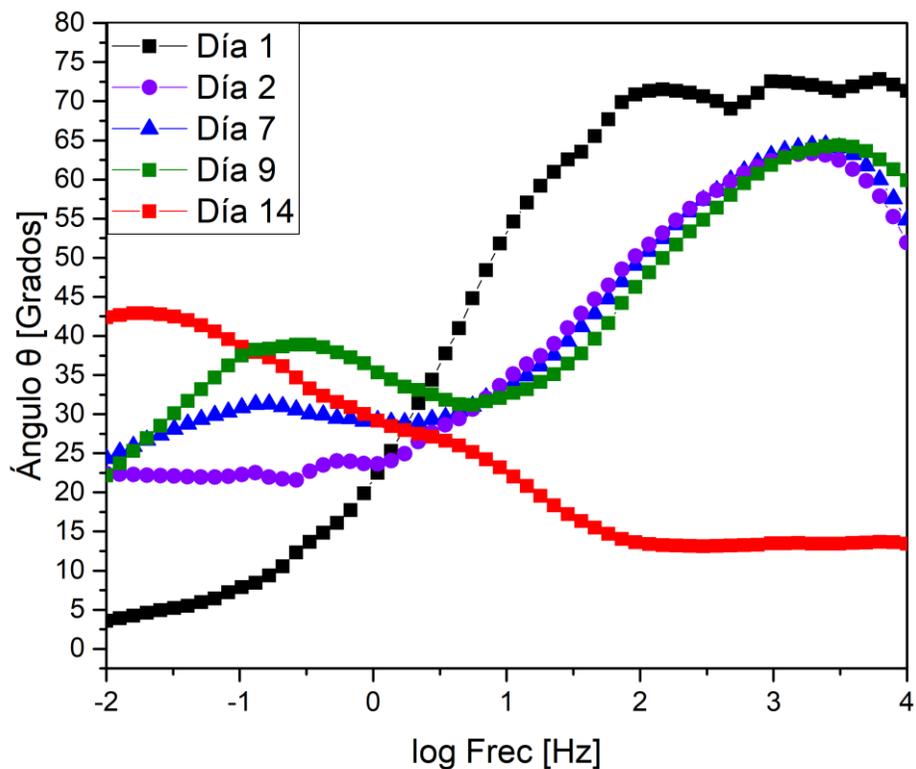


Figura 5.18 Diagrama de Bode ángulo para la aleación recubierta con 2 capas de policetona transparente.

En el diagrama de Bode ángulo (figura 5.18), se observa el comportamiento más protector hasta ahora, pues el ángulo es de 75° para el primer día, y mostrando del día 2 al 9 un valor de 65° hasta el día 14 la constante de tiempo a altas frecuencias disminuye muchísimo a 27° . A partir del día 7 aparece la segunda constante de tiempo a bajas frecuencias.

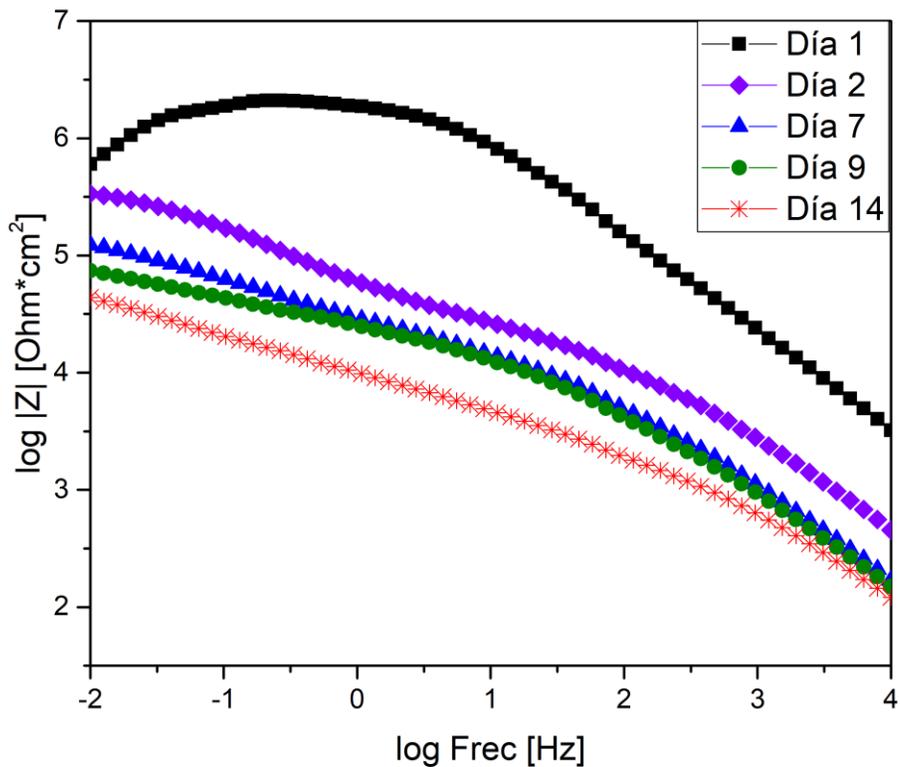


Figura 5.19. Diagrama de Bode magnitud de la impedancia para la aleación recubierta con 2 capas de policetona transparente.

En la figura 5.19 se observa que el comportamiento va de 6.5 a 4.5 en $\log |Z|$. Se tienen los 2 cambios de pendiente correspondientes a las constantes de tiempo. Para el caso del día 1, se tiene el salto característico en -1 del log frecuencia.

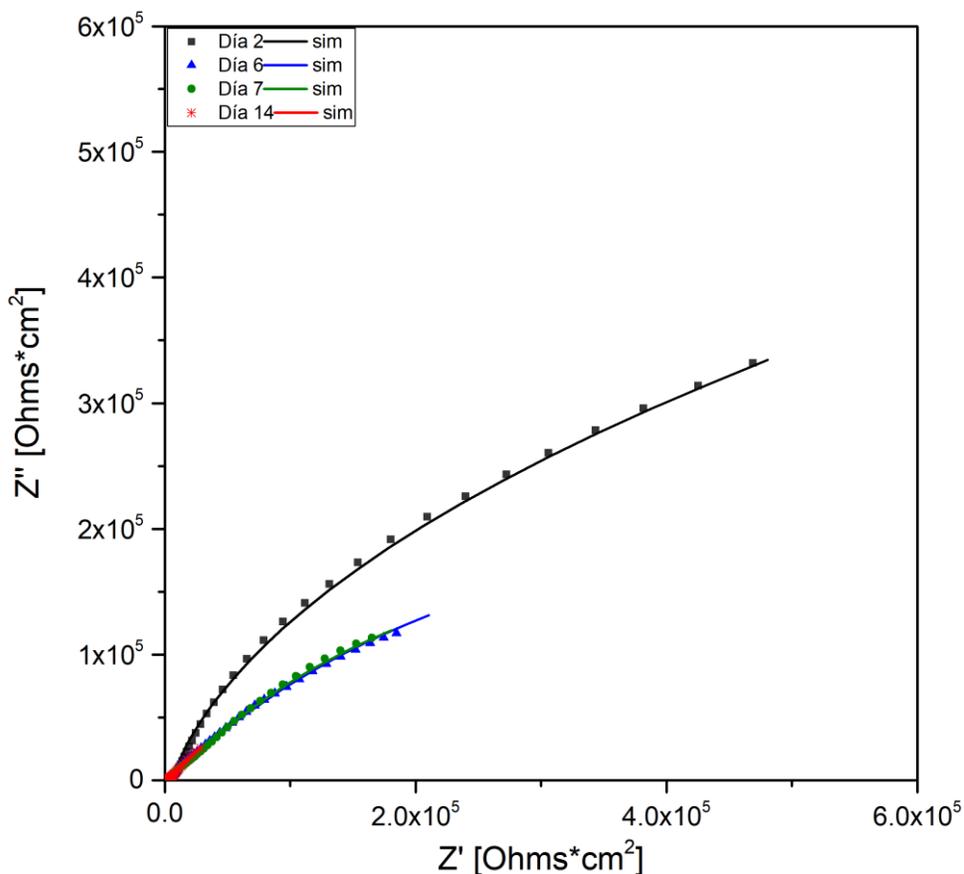


Figura 5.20. Diagrama de Nyquist para la aleación recubierta con 3 capas de policetona transparente.

Tabla 5.9. Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos por la simulación para 3 capas de policetona transparente.

Día	R_{po} [Ohm*cm²]	Q_{rec} [F*s]	n₁	χ²
1	2 312 725	6.59E-12	0.9149	0.0923
2	1 055 998	7.37E-12	0.8935	0.0134
3	388 292	2.45E-11	0.8926	0.1356
4	311 463	3.53E-11	0.8925	0.01789
5	298 430	3.53E-11	0.8922	0.0998
6	263 370	8.59E-11	0.8922	0.1236
7	261 681	9.06E-11	0.8901	0.236
8	252 914	8.59E-10	0.8855	0.458
9	249 421	9.06E-10	0.8855	0.243
10	246 037	2.45E-09	0.8753	0.1765
11	237 482	1.67E-08	0.8667	0.0965
12	223 115	2.03E-08	0.8527	0.127
13	174 685	1.12E-07	0.8146	0.2764
14	165 366	2.08E-06	0.7107	0.0923

Para la figura 5.20 en el diagrama Nyquist nuevamente se obtiene un cambio drástico entre los días 1 y 2, pasando de $2.5 \times 10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ a $5 \times 10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ en la parte resistiva, para posteriormente mostrar el comportamiento de disminución paulatina hasta el día 14 con el valor mínimo de $0.5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$.

En la tabla 5.9 se observa que la resistencia de poros tiene la disminución más importante el día 3, pasando de $1\ 055\ 998 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ el día 2 a $388\ 292 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ el día 3. El valor mínimo es de $165\ 366 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para el día 14.

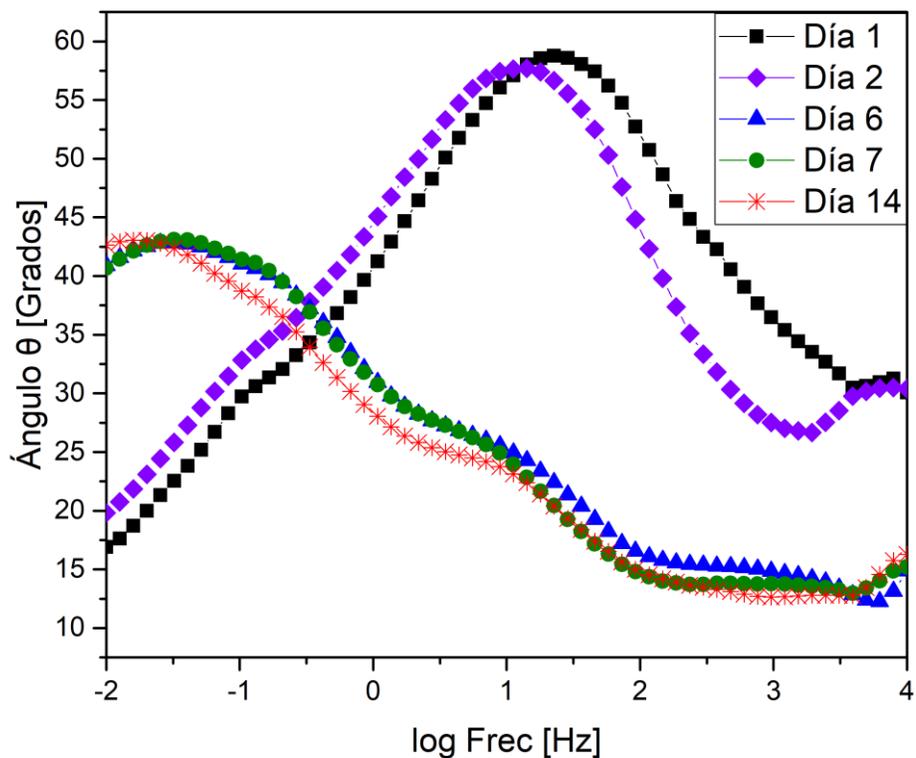


Figura 5.21. Diagrama de Bode ángulo para la aleación recubierta con 3 capas de policetona transparente.

En el diagrama de Bode ángulo (figura 5.21), se observa que el ángulo máximo es de 60° , y la aparición de la segunda constante de tiempo se da el día 5. De los días 6 al 14 se observa una tendencia similar en la cual es mayor el ángulo para la constante de tiempo en bajas frecuencias.

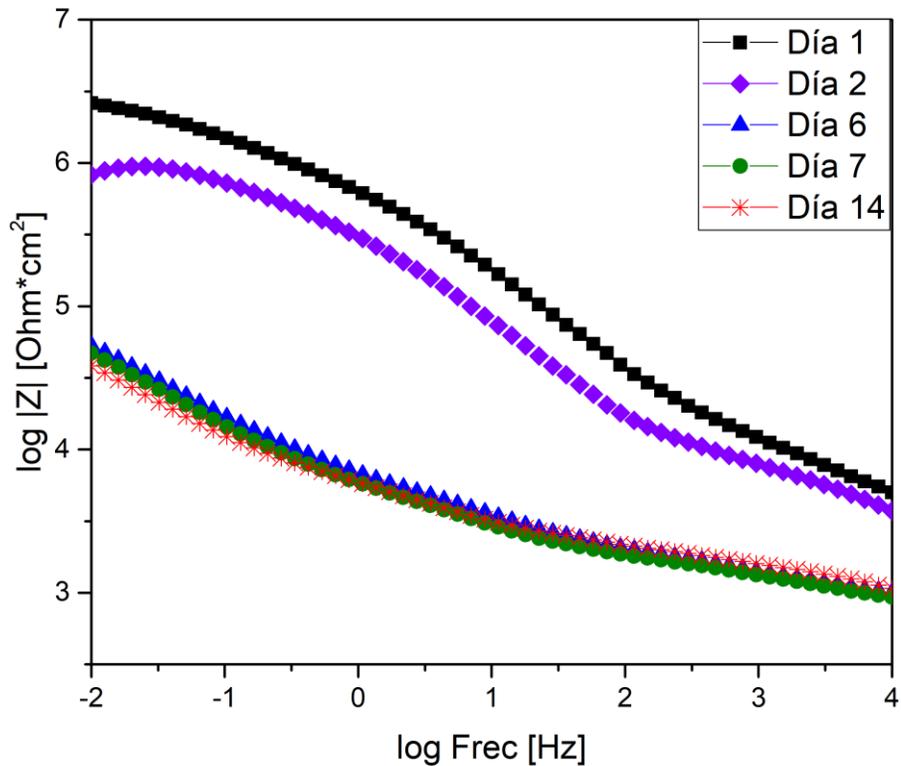


Figura 5.22. Diagrama de Bode magnitud de la impedancia para la aleación recubierta con 3 capas de policetona transparente.

En la figura 5.22, para la parte de la magnitud de la impedancia, el valor va de $6.5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ hasta $4.5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Del día 6 al 14, el comportamiento de las curvas es similar.

c) Comparación

Para la policetona transparente, la mejor protección se da con 2 capas, pues son valores y comportamiento similares entre 2 y 3 capas, con la única diferencia del día 1. Se tienen valores casi un orden de magnitud mayores a los de la policetona con pigmento para los primeros días. La disminución de los semicírculos en el diagrama Nyquist es más evidente en la transparente, y en todos los casos se tiene un valor mínimo cercano a $0.5 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para el día 14.

Para el diagrama de Bode, se observa que la magnitud de la impedancia es mayor en la transparente, pasando de $10^7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, $10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ y $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ los primeros días hasta $10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ el día 14, en comparación con la blanca, cuyo valor máximo es de $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Para el ángulo de desfase, todos los casos tienen valores iniciales cercanos a 60° , a excepción de las 2 capas de transparente, que llega a los 70° . Por lo tanto, la que presenta un mejor comportamiento protector, de manera empírica, es la de 2 capas de policetona transparente. De manera cualitativa, la policetona transparente tiene un mejor desempeño protector, en comparación con la blanca, por ángulo de desfase, e impedancia.

De acuerdo al comportamiento de los valores de resistencia de poros, se asume que el efecto barrera es el principal método de protección anticorrosiva, y que el pigmento de la policetona blanca no tiene un comportamiento inhibitor, y que incluso llega a perjudicar el desempeño anticorrosivo del recubrimiento. Fenómeno que se observará mejor en las gráficas de área de poro y resistencia de poros en función del tiempo.

5.4 Análisis de la degradación del recubrimiento

De acuerdo con [51] los parámetros que muestran el comportamiento de degradación de un recubrimiento son la capacitancia del recubrimiento (C_c), la Resistencia de poros (R_{po}), el área de poro (A_{po}), y el porcentaje de agua retenida.

La resistencia de poros se obtuvo directamente de los valores del ajuste por CEE. La capacitancia del recubrimiento, el área de poro y el porcentaje de agua retenida se calcularon con las respectivas ecuaciones (15, 16 y 17). Los valores obtenidos para cada sistema se encuentran en el anexo. Con esos valores se realizaron gráficas de degradación del recubrimiento en función del tiempo de inmersión.

5.4.1 Resistencia de poros (R_{po})

Los valores de la resistencia de poros obtenidos mediante el ajuste, se encuentran en las tablas de la 5.4 a la 5.9, y se graficaron con respecto al tiempo de inmersión.

De acuerdo a la figura 5.23, la resistencia de poros disminuye conforme pasa el tiempo de inmersión. Los mayores valores pertenecen a las 3 capas de policetona, los cuales van de $5.5 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ en los primeros días, hasta $1 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ después de las dos semanas de inmersión continua.

Las 2 capas de policetona van desde $3.5 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$, los primeros días, hasta $0.5 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ después de las 3 semanas. Para el caso de 1 capa, la disminución de valores es de un orden de magnitud, de $1 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ hasta $1 \times 10^3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$.

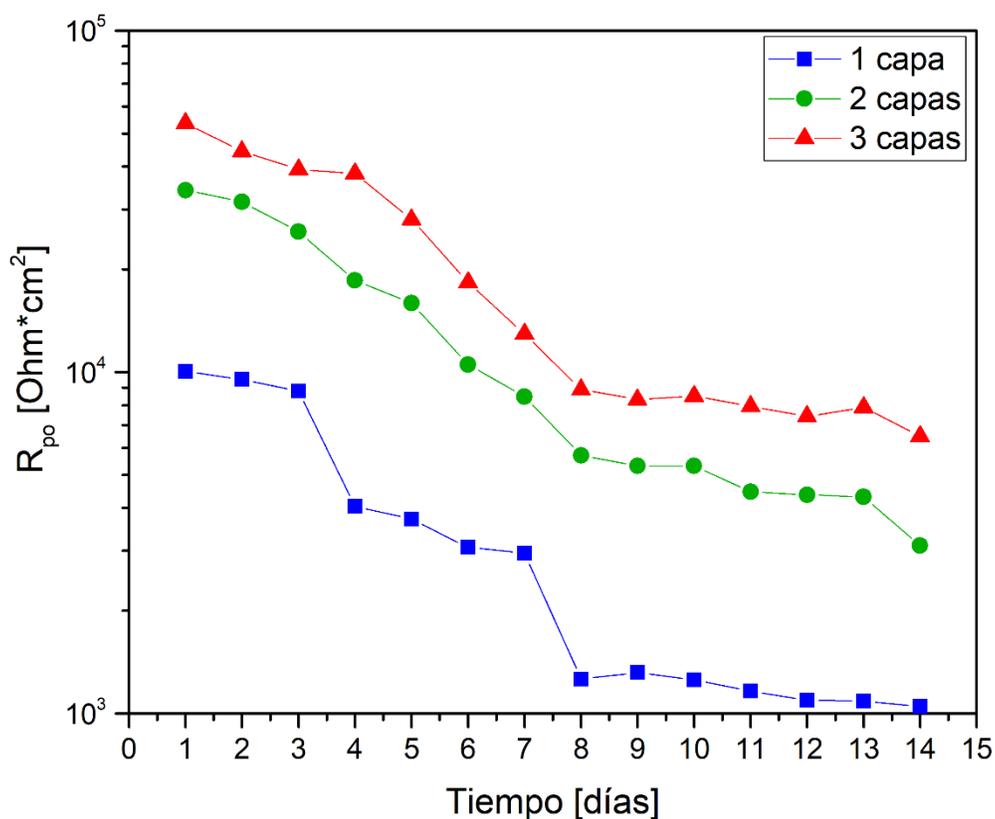


Figura 5.23. Resistencia de poros vs tiempo, para los 3 espesores de policetona blanca.

En los 3 casos, se da una disminución acentuada la primera semana, para volverse constante en la segunda, hasta llegar al valor mínimo en el último día de exposición. Al ser valores muy cercanos, se asume que el recubrimiento se ha agrietado lo suficiente para dejar pasar el electrolito. En el día 8, en general se tiene una resistencia de poros del mismo orden de magnitud para los 3 casos.

En la ecuación 16 queda de manifiesto que cuando disminuye la resistencia de poros, es debido a que el área de poros crece y el permite el acceso de las especies agresivas. Considerando que el espesor de la película no cambia en función del tiempo, y que la resistencia del electrolito es constante (dato experimental), la causa de la disminución

de la resistencia de poros es el aumento en el área de poros, en otras palabras, la degradación del recubrimiento protector.

En la figura 5.24 se observa el comportamiento de la resistencia de poros en función del tiempo de la policetona transparente. El comportamiento también muestra una disminución conforme aumenta el tiempo de inmersión, pero con valores más altos en comparación de la figura 5.25. Para 2 y 3 capas, los valores son superiores a $10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para el primer día, en el caso de 3 capas, los valores se estabilizan del día 3 al 14 en $2 \times 10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Para 2 capas, la zona estable va del día 4 al 10 en 1×10^5 , y en el día 11 tiene otra disminución hasta $6 \times 10^{-4} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Para una capa se tienen los valores más bajos, con $3 \times 10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ de valor inicial, la parte estable se presenta del día 5 al 13, en $2 \times 10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, para nuevamente caer el día 14.

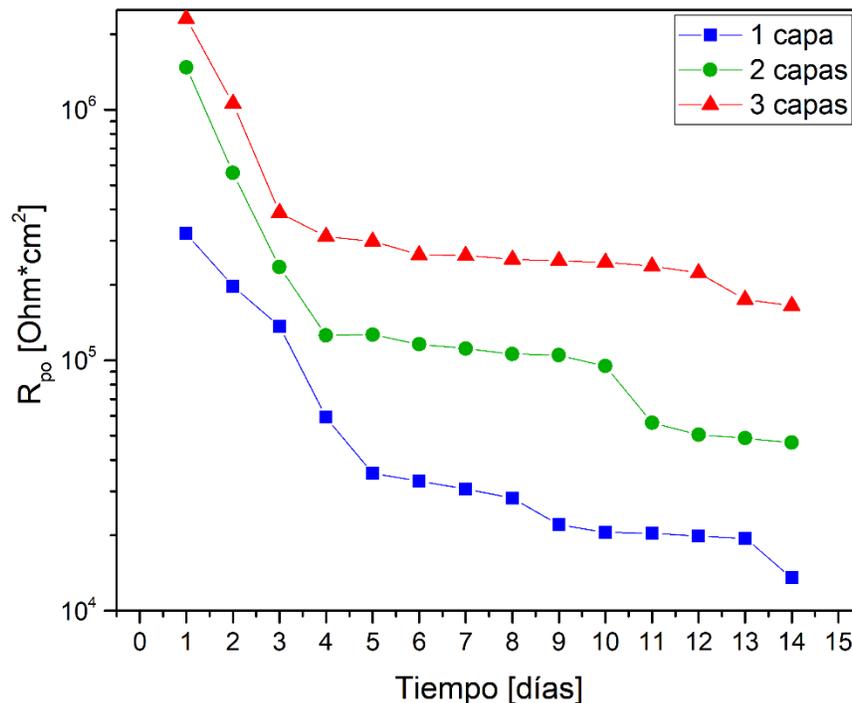


Figura 5.24 Resistencia de poros vs tiempo, para los 3 espesores de policetona transparente.

Comparando las 2 policetonas hay un mejor sellado cuando no hay pigmento, siendo la diferencia de casi un orden de magnitud para la resistencia de poros. Se asume que el pigmento es sólido, generando zonas de microporos por donde se introduce el electrolito y no presenta un comportamiento inhibitor.

5.4.2 Área de poro

Para el cálculo del área de poros se utilizó la ecuación 15 [53], donde ρ es la resistividad del electrolito, l el espesor de la película y R_{po} , la resistencia de poros.

$$A_{po} = \rho (l/R_{po})$$

... ecuación 15

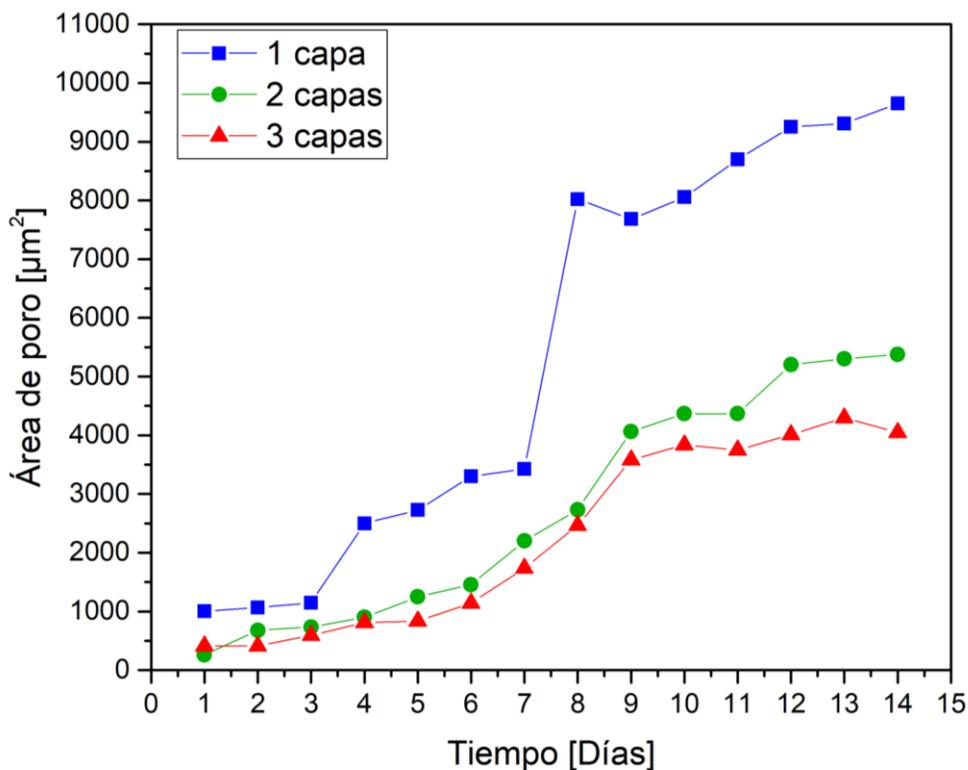


Figura 5.25. Área de poro contra tiempo, para los 3 espesores de policetona blanca.

En la figura 5.25 se observa que al igual que la capacitancia, el área de poros se incrementa conforme pasa el tiempo de exposición. Siendo 1 capa la que presenta los valores más altos, seguida de 2 capas, y al final la de 3 capas. Nuevamente se observa el crecimiento drástico en el día 8 para 1 capa, llegando casi a $8\,500\ \mu\text{m}^2$ y estabilizarse en $9\,500\ \mu\text{m}^2$ en los últimos 3 días. La tendencia de valores es similar en 2 y 3 capas, teniendo un desempeño similar con un área de poro aproximado de $4\,000\ \mu\text{m}^2$ para 2 y 3 capas, del día 9 al 13.

Para 2 y 3 capas, el sellado se mantiene hasta el día 3 con un área de poro cercano a $500\ \mu\text{m}^2$. Al aumentar el área de poro, se permite el paso del agua y de iones, por lo que aumenta el paso de corriente, por lo tanto, el comportamiento es similar al de la capacitancia.

El área de poros aumenta debido a que es inversamente proporcional a la resistencia de poros en la ecuación 16, para este caso la resistencia del electrolito y el espesor de la capa son constantes. Al tener una menor oposición al paso de corriente, hay mayor contacto de las especies agresivas con el metal, por lo que el área de poro es alta, permitiendo su paso.

En la figura 5.26 se tiene el aumento del área de poros en función del tiempo, pero con valores menores en un orden de magnitud en comparación con la blanca (figura. 5.27). Los valores de los 3 primeros días son comunes en las 3 capas, para incrementarse a partir del día 4. Para una capa, se tiene un valor de $300\ \mu\text{m}^2$ de los días 5 al 9, para subir y mantenerse en $500\ \mu\text{m}^2$, y llegar a $700\ \mu\text{m}^2$ el día 14. Para 2 capas, del día 4 al 10 los valores son cercanos a $200\ \mu\text{m}^2$, para subir cerca de $400\ \mu\text{m}^2$ del 11 al 14. Para 3 capas, el valor es inferior a $100\ \mu\text{m}^2$ para los 14 días.

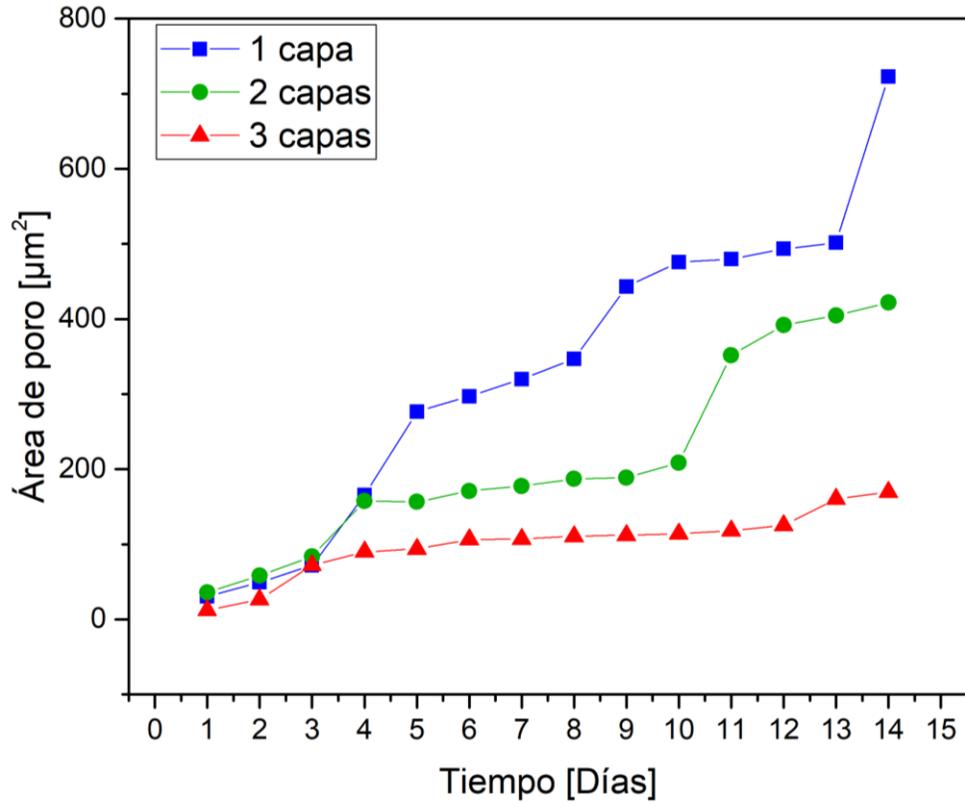


Figura 5.26. Área de poro contra tiempo, para las 3 aplicaciones de policetona transparente.

Comparando los dos sistemas, la ausencia de pigmento da un comportamiento más protector, con una menor área de poros, por lo que impide el paso del agua y mantiene sellado al sistema, en comparación con la presencia de pigmento, que presenta una mayor área de poros. Los sólidos del pigmento obstruyen el encadenamiento del polímero, creando zonas que permiten el paso del electrolito (se profundiza en éste fenómeno más adelante).

5.4.3 Capacitancia del recubrimiento (C_c)

Para el cálculo de la capacitancia se utilizó la ecuación 16 [52] los valores se encuentran en la sección de anexos para ambos casos.

$$C_c = Q_{rec}^{1/n1} \times R_{po}^{(1/n1)-1} \quad \dots \text{ecuación 16}$$

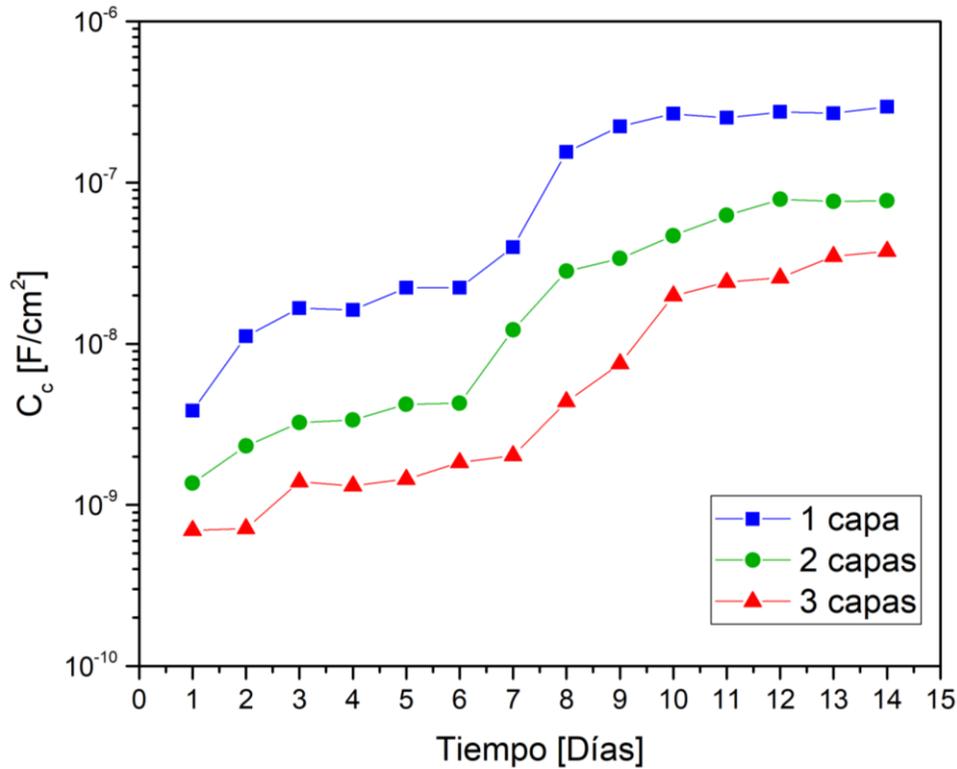


Figura 5.27. Capacitancia vs tiempo, para los 3 espesores de policetona blanca.

En la figura 5.27 se observa que la capacitancia del recubrimiento aumenta, conforme avanza el tiempo de exposición. Los valores iniciales son para una capa ($7 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$), seguida por la de 2 capas ($9.8 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$) y la de valores más bajos es la de 3 capas ($3 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$). Para 1 capa, se observa un aumento en el día 8, manteniéndose constante cerca de $8 \times 10^{-6} \text{ F/cm}^2$, hasta el día 14, lo que se puede interpretar como la zona de saturación de agua del recubrimiento pues el valor se mantiene constante.

Para el caso de 2 capas, el aumento se da en el día 7, y continúa aumentando poco del 8 al 12, y se estabiliza los días 13 y 14 en 8×10^{-6} F/cm². Para las 3 capas, el primer aumento significativo se da los días 8 y 9, para estabilizar su valor de los días 10 al 14.

Para la capacitancia, el valor en los primeros días para las 3 capas, esta entre 10^{-9} F/cm² y 10^{-8} F/cm² cuando su comportamiento aún es protector. Cuando comienza a acumular agua, los valores son cercanos a 10^{-6} F/cm².

De acuerdo a la ecuación 16, la capacitancia es función de la resistencia del electrolito (R_e) y de la reactancia capacitiva (Q_{rec}). En la ecuación 11 se observa que la constante dieléctrica del agua, el espesor del recubrimiento y el área de exposición son constantes, lo que cambia es el valor de la constante del recubrimiento al irse incorporando el agua. Por lo que el valor de la capacitancia aumenta, conforme se incorpora el agua a través de los poros, haciendo que el valor de la constante dieléctrica del recubrimiento cambie, tendiendo al valor de la constante dieléctrica del agua que es la más alta registrada en la literatura.

En la figura 5.28 se observa que la capacitancia aumenta conforme aumenta el tiempo de inmersión. Los valores iniciales son menores a 10^{-10} F/cm² para los 3 casos, siendo 3 capas la que presenta el valor mínimo. Para 1 capa, se tienen que se llega a 10^{-6} F/cm² el día 10, y vuelve a incrementar su valor a 10^{-4} F/cm² para los últimos días. Para 2 capas, se presentan valores muy similares al de 1 capa, solo que mantiene el valor de 10^{-6} F/cm² por más días, incrementándose a 10^{-4} F/cm² el día 14. Para 3 capas, es hasta el día 14 que alcanza el valor de 10^{-6} F/cm².

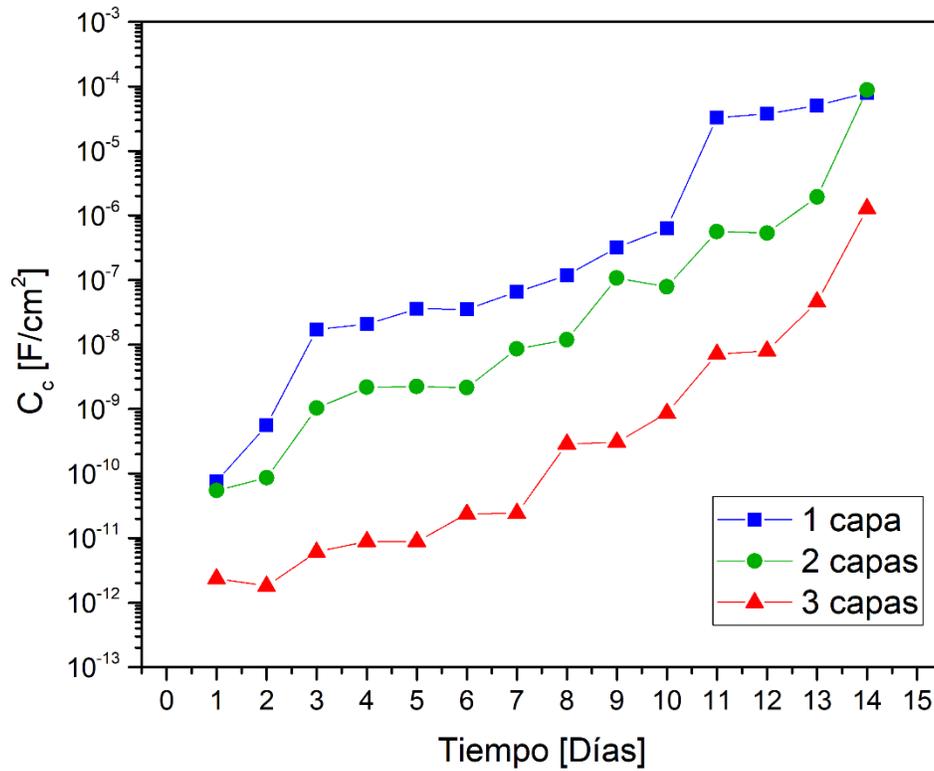


Figura 5.28. Capacitancia vs tiempo, para los 3 espesores de policetona transparente.

Comparando ambos sistemas, la película transparente presenta valores más bajos al inicio de la inmersión, pero presenta valores más altos (10^{-4} F/cm²) en los últimos días para 1 y 2 capas, evidenciando un comportamiento menos capacitivo en presencia del pigmento, debido a las zonas de microporos que permiten el paso de la corriente y el agua.

5.4.4 Porcentaje de agua retenida (Φ)

Para el cálculo del porcentaje de agua retenida se utilizó la ecuación 17 [52]:

$$\Phi = \frac{\log(C_{c(t)}/C_{c(0)})}{\log 80} \times 100$$

... ecuación 17

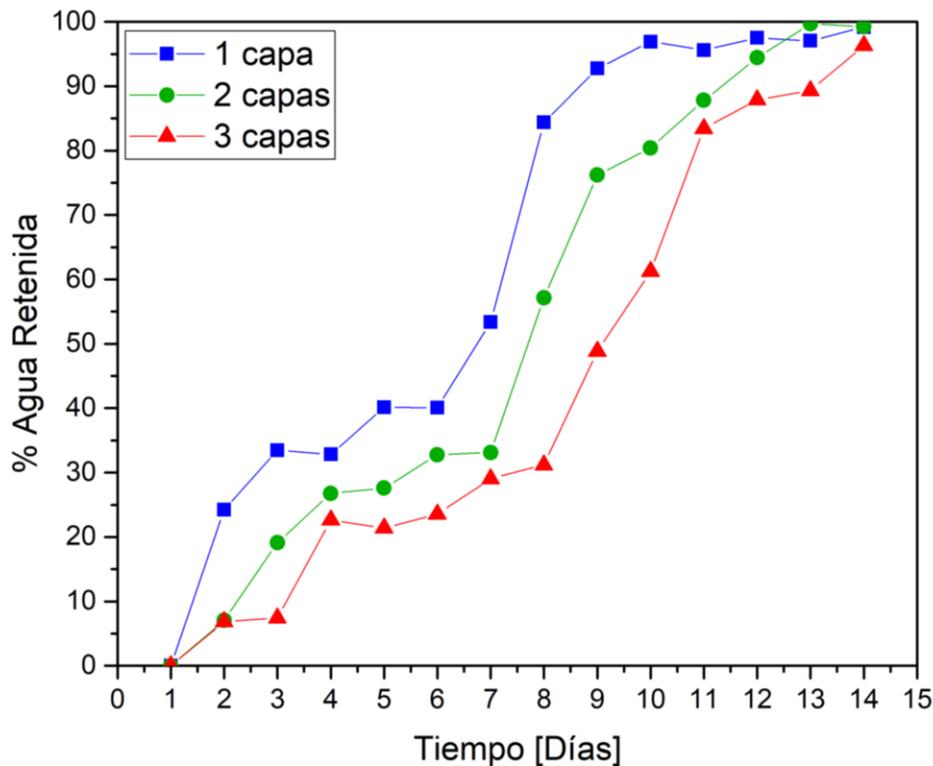


Figura 5.29. Porcentaje de agua retenida contra tiempo, para los 3 espesores de policetona blanca.

En la figura 5.29 se observa el % de agua retenida en función del tiempo, el cual aumenta conforme pasa el tiempo de inmersión. En 1 capa de recubrimiento se tiene la mayor retención de agua, pasando del 25% al 40% hasta el día 6, el aumento drástico se da el día 8 hasta el 85%, para saturarse el día 10.

Para 2 capas, el aumento drástico se da el día 9 hasta un 75%, y la saturación se da hasta el día 13. Para 3 capas, el aumento se da los días 10 y 11, llegando a un 85%, y saturándose el día 14.

Nuevamente el comportamiento de 2 y 3 capas es muy similar en valores, siendo mucho más parecidos en la primera semana de inmersión.

De acuerdo a la ecuación 17, el porcentaje de agua retenida es función del logaritmo del cociente las capacitancias (la que está en función del tiempo y la del día 0). Por lo que aumenta, al incrementarse la capacitancia en función del tiempo ($C_{c(0)}$). Al ser máximo el valor la constante dieléctrica del agua, en cuanto el valor de ($C_{c(0)}$) es igual a la del agua, el total será 100% cuando se encuentre saturado el recubrimiento.

En general, la policetona presenta un comportamiento protector la primera semana de exposición a inmersión continua, es a partir del día 8 cuando hay cambios drásticos de comportamiento, siendo menos protector (capacitancias, área de poros y % de agua retenida altos, y baja resistencia de poros).

En la figura 5.30 se observa la acumulación de agua para la policetona en ausencia de pigmento. Con 1 capa se tiene la mayor acumulación de agua, seguido de 2 y 3 capas. Para éste sistema, al valor máximo de acumulación de agua es de 3% en los 3 casos, 1 capa lo alcanza al día 11 y para 2 y 3 capas se da hasta el día 14.

Para la comparación entre sistemas es evidente que la policetona con pigmento absorbe muchísima agua, llegando cerca del 100%, lo cual se sustenta en el mismo comportamiento de mayor degradación en un ambiente agresivo, de cada variable.

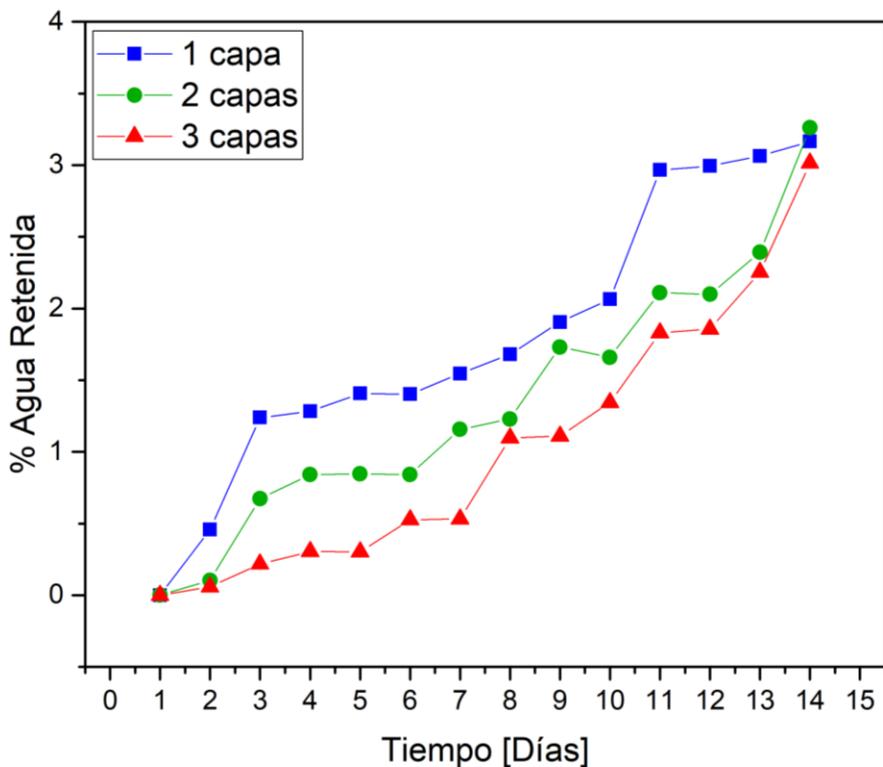


Figura 5.30. Porcentaje de agua retenida contra tiempo, para los 3 espesores de policetona transparente.

La policetona sin pigmento presenta un comportamiento protector los primeros 7 días de inmersión continua, de acuerdo a los valores encontrados en la literatura de los parámetros de evaluación de recubrimientos obtenidos por técnicas electroquímicas: alta resistencia de poros (del orden de $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$), baja capacitancia (10^{-9} F/cm^2), poca retención de agua (máximo 3%) en función del tiempo. Debido a los cambios drásticos de estos valores entre los días 6, 7 y 8, no se recomienda como protección única contra la corrosión, pero tiene un desempeño adecuado como protección temporal.

A continuación, se explica el efecto del pigmento, que de acuerdo a los resultados experimentales, es nocivo para el comportamiento protector de la policetona.

Efecto del pigmento

De acuerdo a lo encontrado en la literatura [58] los pigmentos tipo carga, algunas veces llamados inertes, cuando son seleccionados cuidadosamente, pueden incrementar el volumen de sólidos sin reducir su resistencia química. Los pigmentos, ya sea que contribuyan al color o a otras funciones deben de ser dispersados de manera uniforme y estar completamente humectados dentro de la resina del aglutinante, para que pueda funcionar de manera adecuada.

La corrosión relacionada con la alta porosidad/ permeabilidad se produce en la película de recubrimiento pigmentado por encima de su concentración crítica de pigmento en volumen (CCPV), debido a que los espacios vacíos en la película polimérica actúan como vías de acceso para el electrolito, el O_2 , H_2O e iones directamente a la interfase metal / recubrimiento, acelerando la corrosión en el sustrato (figura 5.31).

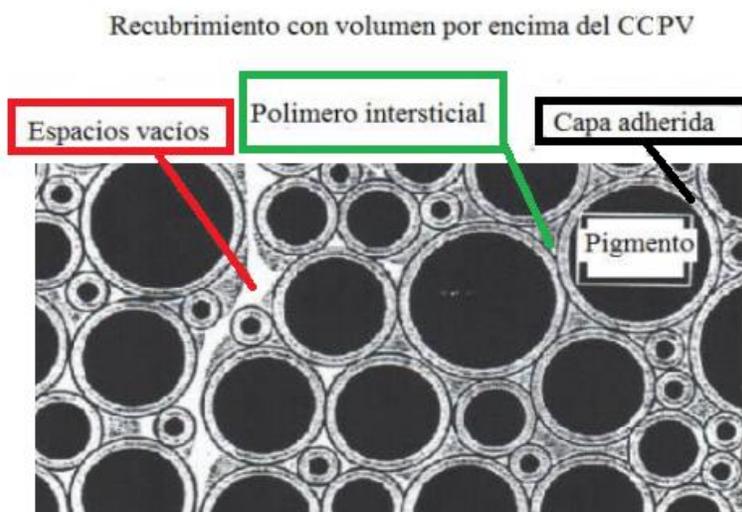


Figura 5.31. Estructura de película polimérica por encima del CPVC [51].

5.5 Prueba de adherencia

La norma ASTM D 3359 contiene dos métodos (método de prueba A y método B). El espesor de película seca determina qué método utilizar. Para un espesor inferior a 130 μm , el método A es generalmente elegido, sin embargo, la norma permite el uso del método de ensayo B para películas más gruesas de 130 μm .

La escala de acuerdo la norma es:

- 5A No removido.
- 4A Removido a lo largo de las incisiones.
- 3A Removido a lo largo de las incisiones por encima de 1/16" ó 1.6mm.
- 2A Removido a lo largo de las incisiones por encima de 1/4" ó 3.2mm.
- 1A Removido más allá de la intersección de la X.
- 0A Removido más allá del área de la X.

En la tabla 5.10 se muestran los resultados de cada prueba con la descripción correspondiente a las imágenes del anexo que contienen los triplicados de cada capa. Como se mencionó en la parte experimental, la prueba se realizó en placas de la aleación Cu-Pb-Sn-Zn.

Tabla 5.10. Resultados de la prueba de la prueba de la cinta.

Identificación	Escala de adherencia		Descripción
Blanca			
1 capa	1	4A	Se observaron desprendimientos a lo largo del corte para todas las pruebas. La forma del desprendimiento es dentado, sin sobrepasar los 1.6 mm de cada lado del corte.
	2	4A	
	3	4A	
2 capas	1	4A	Se observaron desprendimientos a lo largo del corte para todas las pruebas. La forma del desprendimiento es dentado, sin sobrepasar los 1.6 mm de cada lado del corte.
	2	4A	
	3	4A	
3 capas	1	4A	Se observaron desprendimientos a lo largo del corte para todas las pruebas. La forma del desprendimiento es dentado, sin sobrepasar los 1.6 mm de cada lado del corte. El sistema presentó mayor cantidad de partículas adheridas a la cinta lejos del corte procedentes de la incisión.
	2	4A	
	3	4A	
Transparente			
1 capa	1	4A	Removido, apenas apreciable.
	2	4A	
	3	4A	
2 capas	1	4A	Removido, apenas apreciable.
	2	4A	
	3	4A	
3 capas	1	4A	Removido con partículas finas dispersas procedentes de la incisión, por lo que es frágil.
	2	4A	
	3	4A	

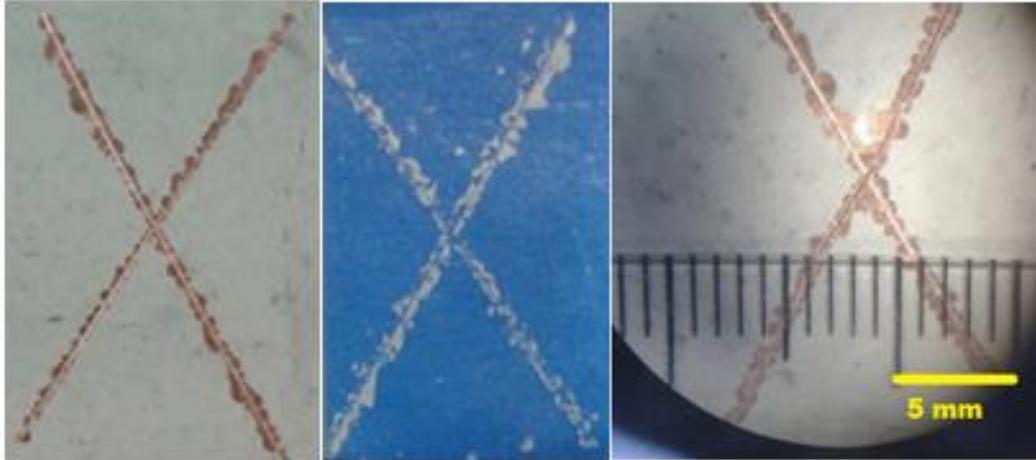


Figura 5.32. Resultados de la prueba de adherencia para 3 capas de policetona con pigmento.

En la figura 5.32 se observan los resultados de la prueba de adherencia con la cinta para la policetona con pigmento, de acuerdo a la norma ASTM D-3359, para 3 capas de policetona, pues es el sistema que presentó mayor desprendimiento en el área de la X. Se aprecia que hay descamación a lo largo de la incisión, y partículas incrustadas en la cinta adhesiva. La clasificación de la adherencia es 4A para los 3 casos, el desprendimiento no es mayor a 1 mm de ancho para ambos lados de la incisión. Los resultados para 1, 2 y 3 capas se encuentran en el anexo.



Figura 5.33. Resultados de la prueba de adherencia para 3 capas de policetona sin pigmento.

En la figura 5.33 se observan los resultados para el sistema de 3 capas sin pigmento. Hay una mínima remoción de recubrimiento, nuevamente el desprendimiento es menor a 1 mm ahora por los 2 lados de la incisión. Para el caso de 3 capas, se tienen partículas desprendidas debido a que presenta fragilidad el recubrimiento. La clasificación es también 4A de acuerdo a la norma. Las manchas en la placa se deben al frotamiento de la goma del lápiz sobre la cinta.

La clasificación en la escala de adherencia es la misma para ambas policetonas, y se observa que la blanca presentó una mayor fragilidad al realizar la incisión, teniendo mayor cantidad de partículas adheridas en la cinta (descamación).

De acuerdo a los resultados, el pigmento hace más frágil la policetona, haciendo que presente descamaciones las cuales de acuerdo a [58] influyen en que un recubrimiento falle por delaminación, la cual consiste el desprendimiento en pequeñas hojas (hojuelas), esta falla se presenta entre capa y capa del recubrimiento siendo una falla de tipo cohesiva (figura 5.34).

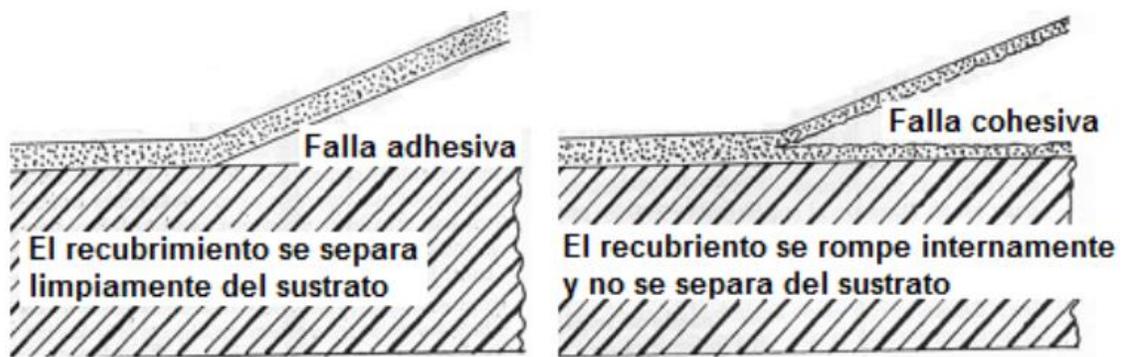


Figura 5.34. Fallas por cohesión y adhesión de un recubrimiento [58].

Por lo tanto, la clasificación de la norma considera aceptable la adherencia de la policetona sobre la aleación base cobre, pues el recubrimiento no se separa del sustrato, sino que se rompe internamente. En el caso de la presencia del pigmento se debe al exceso de sólidos, y en el caso de la transparente, a una mala adhesión entre capas aplicadas, pues la descamación sólo se presentó en 3 capas, y en proporción mínima.

Estos resultados corroboran la prueba de EIS, la adherencia está relacionada con la alta capacitancia y alta resistencia de poros al presentar el efecto barrera. Debido a que la falla es del tipo cohesivo, la retención de agua no es mayor al 3%.

Capítulo 6

Conclusiones

6 CONCLUSIONES

La policetona presenta comportamiento protector de alta resistencia de poros (por encima de $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$), bajas capacitancias (del orden de 10^{-10} F/cm^2), baja área de poros ($10^2 \mu\text{m}$) y bajo % de agua retenido para los primeros 7 días de inmersión continua.

El pigmento disminuye el comportamiento anticorrosivo de la policetona pues se condensa agua en los bordes de estas partículas, siendo el porcentaje de agua retenida el parámetro donde se observa el mayor efecto, reteniendo un 98% de agua.

El recubrimiento sin pigmento retiene hasta un 3% de agua a los 14 días de inmersión continua en Na_2SO_4 0.1 M, independientemente del número de capas aplicadas.

El espesor óptimo se obtiene con 2 capas aplicadas, que es de $27 \mu\text{m}$ para la ausencia de pigmento y de $34 \mu\text{m}$ con pigmento.

La adherencia de la policetona sobre la aleación Cu-Pb-Sn-Zn, de acuerdo a la prueba de la cinta, se clasifica como 4A para ambos sistemas y todos los espesores de película, la cual es aceptable de acuerdo a los criterios de la norma ASTM D-3359.

Capítulo 7

Fuentes Consultadas

7 FUENTES CONSULTADAS

- [1] REVIE R. W. y Uhlig H. H. "Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering". Wiley & Sons, Inc: USA. 2008.
- [2] FELIU S., Morcillo M., "Corrosión y protección de los metales en atmósfera", Bellaterra S.A., Barcelona, 1982.
- [3] NAKANISHI Koji, "infrared absorption spectroscopy-practical", 2ª ed, Emerson Adams Pr, inc, USA, 1965.
- [4] MENDOZA J., Durán R., Genescá J., "Espectroscopia de Impedancia Electroquímica", Notas Inst. mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM, 2002.
- [5] WALTER, G. W, "A critical review of D.C. electrochemical test for painted metals", Corrosion Science, No. 26, 39 pp, 1986.
- [6] WESTING E.P.M.V.; Ferrari G.M.; Wit J.H.W.D. "The determination of coating performance with impedance measurements - II. water uptake of coatings". Corrosion Science, 36, 1994, 957.
- [7] GRUNDMEIER G.; Schmidt W.; Stratmann M. "Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation". Electrochimica Acta, 45, 2000, 2515.
- [8] DEFLORIAN F.; Fedrizzi L.; Rossi S.; Bonora P.L. "Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends". Electrochimica Acta, 44, 1999, 4243.
- [9] RAMMELT, U. y Reinhard, G. "Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals". Progress in Organic Coatings. 1992, núm. 21, pp. 205-226.

[10] GONZALEZ F.J. A., "Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas", capítulo 3, Consejo superior de investigaciones científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Madrid, 1989.

[11] BRICUYET E. "Protección temporal contra la corrosión de piezas de repuesto metálicas almacenadas bajo techo". Tesis presentada para optar por el grado científico de candidato a Doctor en Ciencias Técnicas. Ciudad de la Habana 1987.

[12] AMIRUDIN, A. y Thierry, D. "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals". Progress in Organic Coatings. 1995, vol. 26, núm. 1, pp. 1-28.

[13] SCOTT, David A. "Metallography and microstructure of ancient and historic metals"; j.Paul Getty Trust, Malibu, 1991.

[14] MORRAL F. R., Jimeno E. y Molera P. "Metalurgia General", volumen 2. Ed. Reverté. Barcelona, 1985, 1008 y 1009 pp.

[15] ASTM; Standard Practice G106-89; Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements; USA; 1999.

[16] SCHWEITZER. P. A. "Paints and Coatings – Applications and Corrosion Resistance". Taylor y Francis Group, LLC: USA. (2006).

[17] ASTM D3359-17, Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

[18] SKOOG D.A.; Leary J.J., Holler F. James; "Principios de análisis instrumental"; 5ª ed; ed. McGraw-Hill, 1998, 409-461pp.

[19] BRASHER D. M; Kingsbury A.H. "Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake". Journal of Applied Chemistry, 4, 1954, 49.

[20] http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/121/htm/sec_6.htm

[21] <http://pslc.ws/spanish/ketone.htm>

[22] <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf>

[23] <http://www.globalspec.com/reference/50775/203279/chapter-5-attenuated-total-reflection-atr-spectra>

[24] <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>

[25] MAYO D., Miller F.; "Course notes in the interpretation of the interpretation of infrared and raman spectra"; John Wiley and sons inc.; Hoboken, New Jersey; 2003.

[26] MARTINEZ D.S., García E.; "Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico"; Secretaría general técnica; España; 2008.

[27] ZANG Q.; "Investigations on microstructure and mechanical properties of the Cu/Pb-free solder joint interfaces"; Springer; China; 2011.

[28] GÉNESCA L. Ávila J.; "Corrosión atmosférica I: Agresividad potencial de la atmósfera" Latin american journal of metallurgy and materials; vol.8 no. 08 1y 2, 1998.

[29] SYED S.; "Atmosferic corrosión of materials"; Emirates journal for engineering research; vol.11; no.1; 2006.

- [30] WICKS Z.; "Organic coatings: science and technology"; 3^a ed.; Wiley & sons; 2007.
- [31] WELDON D. "Failure analysis of paints and coatings, Wiley & sons; 2009.
- [32] JONES D.A.; "Principles and Prevention of Corrosion"; 2nd ed.; Prentice – Hall Inc.; USA; 1996.
- [33] BARD A.J., Faulkner L.; "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications"; John Wiley and Sons; Singapore; 1980.
- [34] COTTIS R., Turgoose S.; "Electrochemical Impedance and Noise; serie Corrosion Testing Made Easy"; Syrett B.C editor; NACE International; USA; 1999.
- [35] VAN DER WEIJDE D. *et al.* "Application of Impedance Spectroscopy During the Lifetime of Organic Coatings" *en* BIERWAGEN, G. P. (editor), *op. cit.*
- [36] TOMASHOV, N. "Theory of Corrosion and Protection of Metals". New York, Macmillan, 1966.
- [37] SUZUKY, I. "Corrosion resistant coatings technology". New York, Marcel Dekker, 1989.
- [38] SCHWEITZER, P. "Paint and Coatings". Boca Raton, Taylor & Francis, 2006.
- [39] BIERWAGEN, G. "Corrosion and Its Control by Coatings" *en Organic Coatings for Corrosion Control*. Washington, American Chemical Society, 1998.
- [40] ISAACS H, Ishikawa, "Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering", R. Baboian (Ed.). NACE, Houston, 1986.

- [41] CONDE A. Damborenea J. "Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings". Corrosion Science. vol 44 pp 155-1567. Sep 2001.
- [42] <http://www.elcaballito.inah.gob.mx/?escultura>
- [43] ASM Handbook volume 2, Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, 10^o edition 1991.
- [44] ASTM G15-93 "Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing".
- [45] BAILEY A.E. "Grasas y Aceites Industriales". Editorial Reverte S.A. Barcelona. 1961
- [46] RAICHEV R., Veleva L., et al. (2008). "Corrosión de Metales y Degradación de Materiales", CINVESTAV Unidad Mérida / Universidad Autónoma de Baja California (2008).
- [47] LOVEDAY D. et al. (2004). "Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy"
- [48] HUGES R., Rowe M. "The Colouring, Bronzing and Patination of Metals". Historical Introduccion. p. 9.
- [49] RICH, Jack C. "The Materials and Methods of Sculpture". Novena edición, Dover Publications, New York,1988.
- [50] SCOTT D. "Copper and Bronze in Art. Getty Publications", Los Ángeles Ca., 2002
- [51] PARK, G, (1972). "Transport in Polymer: Caracterizacion of Coatings". Vol II. Ed. Mayers-Long
- [51] LUGO G. "Evaluación electroquímica de recubrimientos anticorrosivos en condiciones de alta presión". Tesis de maestría. Universidad Veracruzana. 2015.

- [52] LINDQVIST, S.A., (1985). Corrosión, vol. 41, No, 2
- [53] OLIVIER M., Poelman M., (2012). "Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances", Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection, Prof. Reza Shoja Razavi (Ed.), InTech.
- [54] HARUYAMA S.; Asari M.; Proc. Symp. "Corrosion Protection by Organic Coatings", The Electrochemical Society, 1987, pp. 958.
- [55] SCULLY J.R. "Electrochemical Impedance of Organic-Coated Steel: Correlation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Deterioration". J. Electrochemical Society, 136, 1989, 979
- [56] BONORA P.L.; Deflorian F.; Fedrizzi L. "Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion". Electrochemical Acta, 41, 1996, 1073.
- [57] Norma: NRF-026-PEMEX-2001. (2001). "Protección con recubrimientos anticorrosivos para tuberías enterradas y/o sumergidas". Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios.
- [58] BIERWAGEN G., Tallman D., Zlotnick J. and Jeffcoate C., (2009). "Defects and Heterogeneities in Corrosion protective Organic Coatings Films and Their Effects on Film Performance".
- [59] SIMOES A., Tallman D., Bierwagen G.; "Use of ionic liquids for the electrochemical characterization of water transport in organic coatings"; Electrochemistry and solid-state letters.
- [60] Comunicación privada. Dr. Alejandro García Hinojosa. Facultad de Química. UNAM.

[61] MOJICA J., and Rodríguez F. J. (2004). "Evaluation of thick Industrial Coating Films by EIS and EN. Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 39 No. 2 pp.131-136.

[62]<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1103/A10.pdf>

[63] BARSOUKOV, E. y Macdonald J. R. "Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications". New York: John Wiley and Sons. 2005.

[64] BIERWAGEN, G.; Tallman D.; Li, J.; He, L. y Jeffcoate, C. "EIS studies of coated metals in accelerated exposure. Progress in Organic Coatings". 2003, vol. 46, núm. 2, pp. 149-158.

[64] BRUNNER, S.; Richner, P ; Muller, U. y Guseva, O. "Accelerated weathering device for service life prediction for organic coatings. Polymer Testing". 2005, núm. 24, pp. 25-31.

[65] DEFLORIAN, F.; Rossi, S. y Fedel, M. "Organic coatings degradation: comparison between natural and artificial weathering". Corrosion Science. 2008, núm. 50, pp. 2360-2366.

[66] HU, J. M.; Zhang, J. Q. y Cao, C. N. "Determination of water uptake and diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy". Progress in Organic Coatings. 2003, núm. 46, pp. 273.

[67] JACQUES, L. F. E. "Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings". Progress in Polymer Science. 2000, núm. 25, pp. 1337-1362.

[68] MORCILLO M., et al. Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica. Volumen II. España. 2002.

Capítulo 8

Anexos

8 ANEXOS

a) MEDICIÓN DE ESPESORES

Tabla 8.1. Datos experimentales de medición de espesores para policetona blanca.

Capas	1 capa		2 capas		3 capas	
Experimento	A [μm]	B [μm]	A [μm]	B [μm]	A [μm]	B [μm]
1	19.8	12	32	31	44	44
2	16	17	34	32	54	52
3	8.5	20	36	39	56	53
4	9.8	13	30	38	43	50
5	15.6	7.9	34	29	45	48
6	11.2	12	47	28	48	42
7	19	10.8	37	38	44	45
8	20	19.1	33	36	40	41
9	17.2	11.5	37	30	54	51
10	17.7	13	32	36	42	42
11	17.8	15.7	35	33	46	41
Desviación estandar	± 4.05	± 3.70	± 4.49	± 3.93	± 5.41	± 4.65
Promedio	15.69	13.82	35.18	33.64	46.91	46.27

Tabla 8.2. Datos experimentales de medición de espesores para policetona transparente.

Capas	1 capa		2 capas		3 capas	
Experimento	A [μm]	B [μm]	A [μm]	B [μm]	A [μm]	B [μm]
1	14.3	15.4	20	25	41	42
2	17	18.2	29	26	38	43
3	13	12	32	24	42	39
4	11.1	9.9	30	21	39	38
5	16.7	16.5	39	19	44	35
6	15	14	25	28	40	31
7	19	12	33	26	42	45
8	14	11.5	19.6	28	41	46
9	12	14	31	26	43	43
10	11	17.9	28	23	39	42
11	13	12	29	39	38	46
Desviación estandar	± 14.1	± 13.94	± 28.69	± 25.90	± 40.63	± 40.90
Promedio	2.55	2.75	5.61	5.14	2.01	4.74

B) EIS

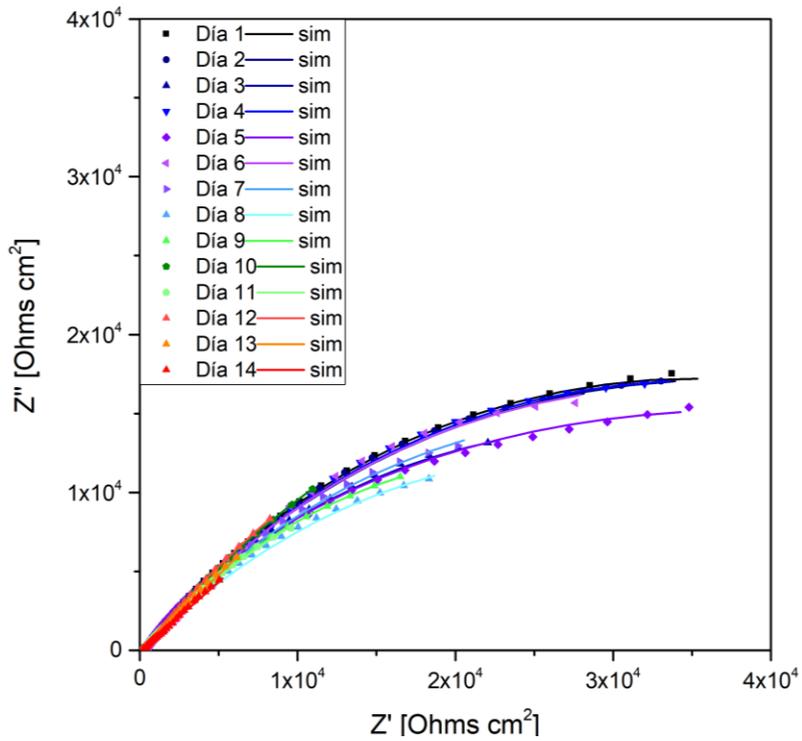


Figura 8.1 Diagrama de Nyquist para 1 capa de policetona blanca.

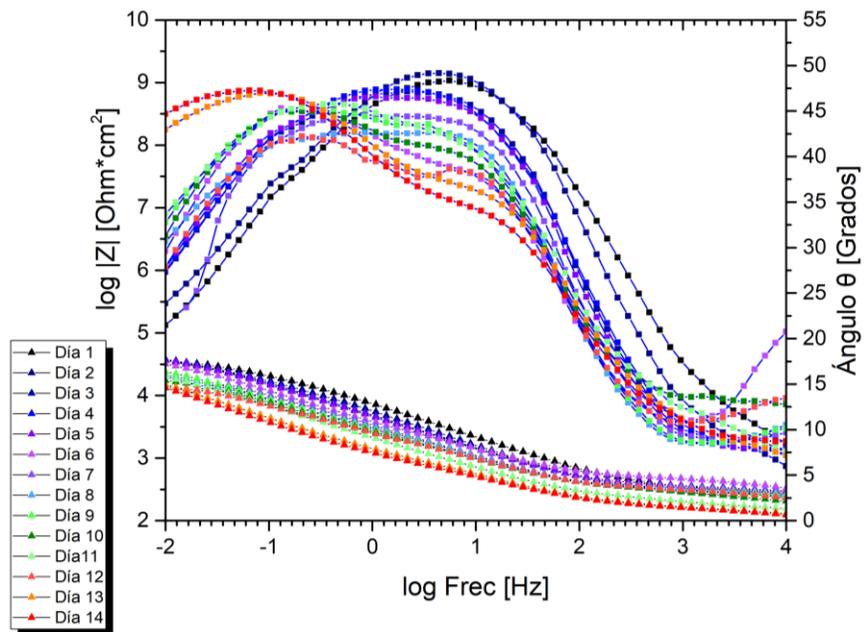


Figura 8.2. Diagrama de Bode para 1 capa de policetona blanca.

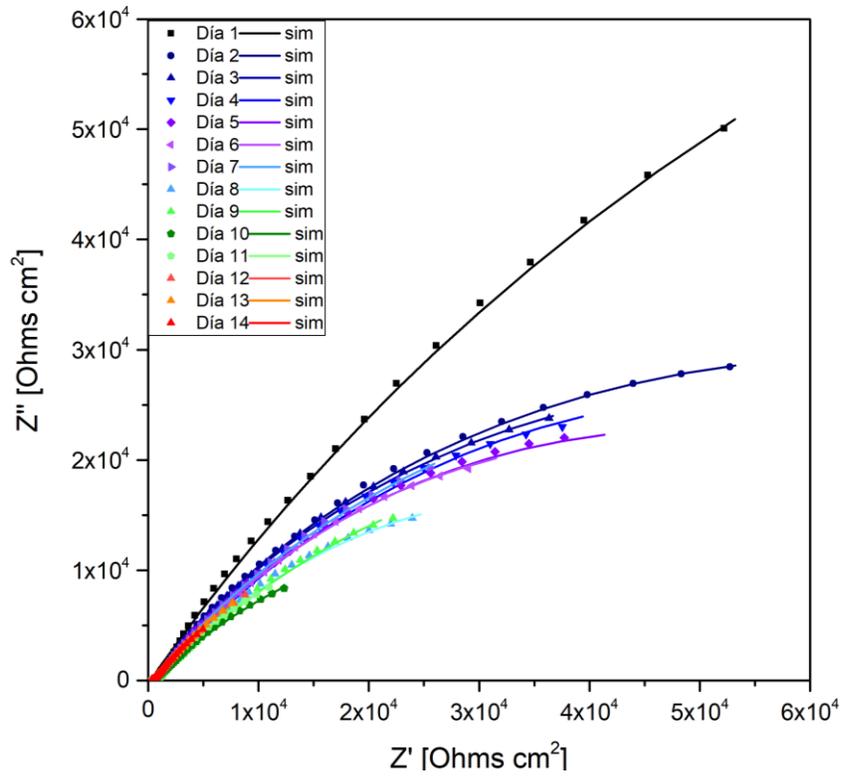


Figura 8.3 Diagrama de Nyquist para 2 capas de policetona blanca.

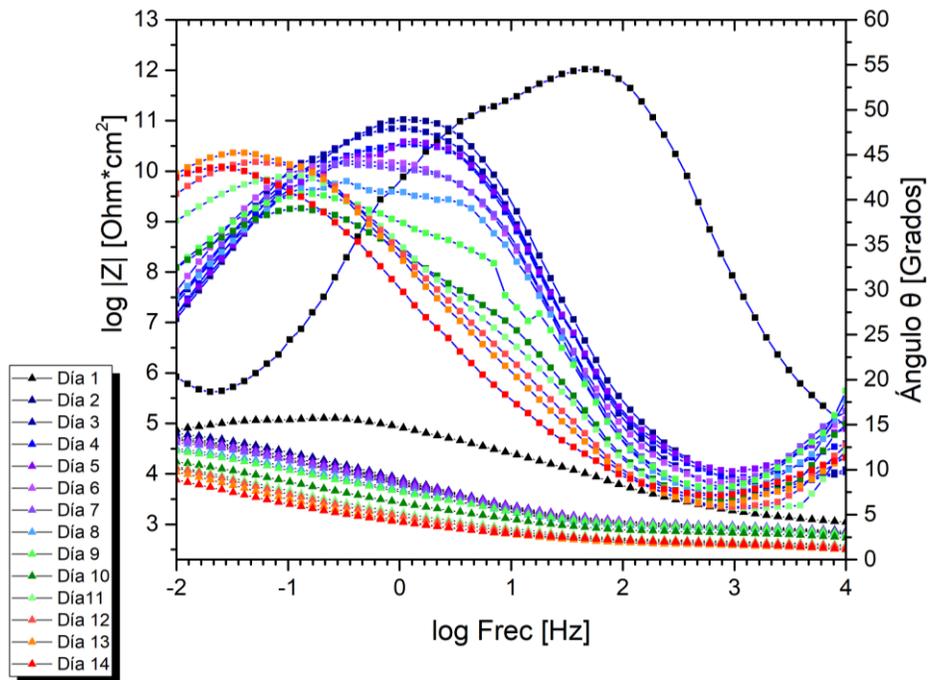


Figura 8.4. Diagrama de Bode para 2 capas de policetona blanca.

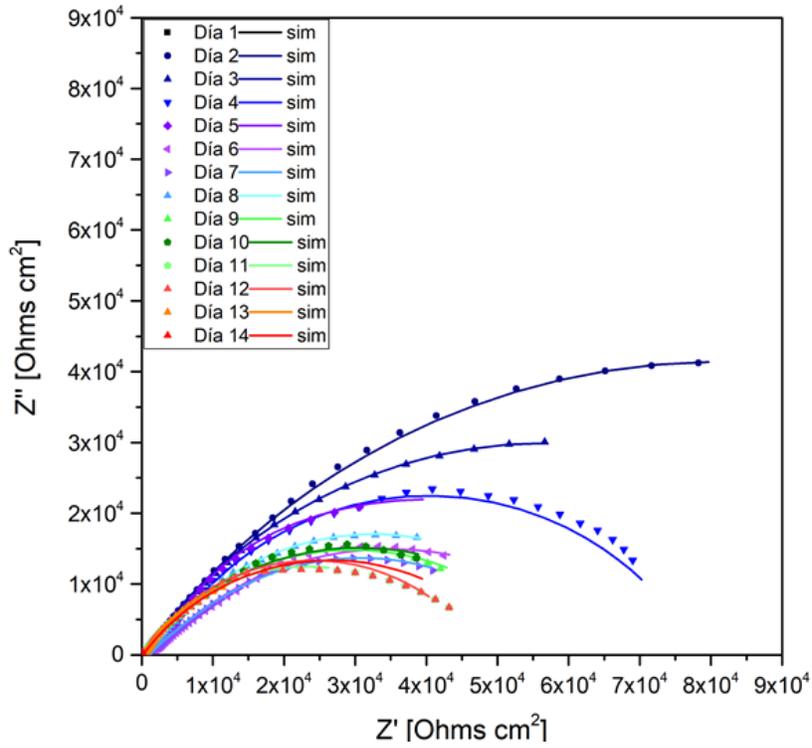


Figura 8.5 Diagrama de Nyquist para 3 capas de policetona blanca.

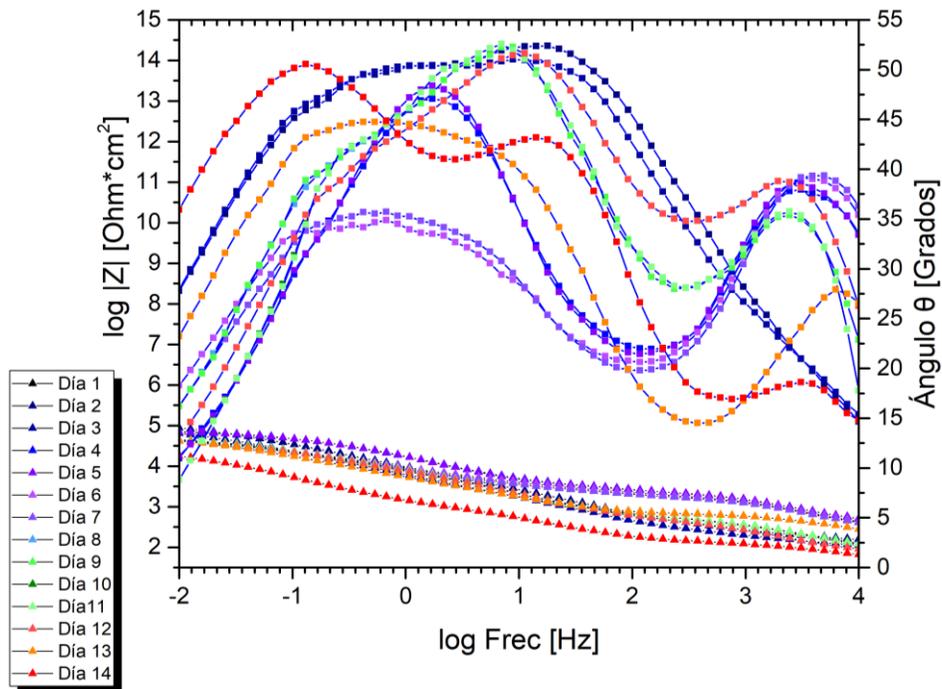


Figura 8.6. Diagrama de Bode para 3 capas de policetona blanca.

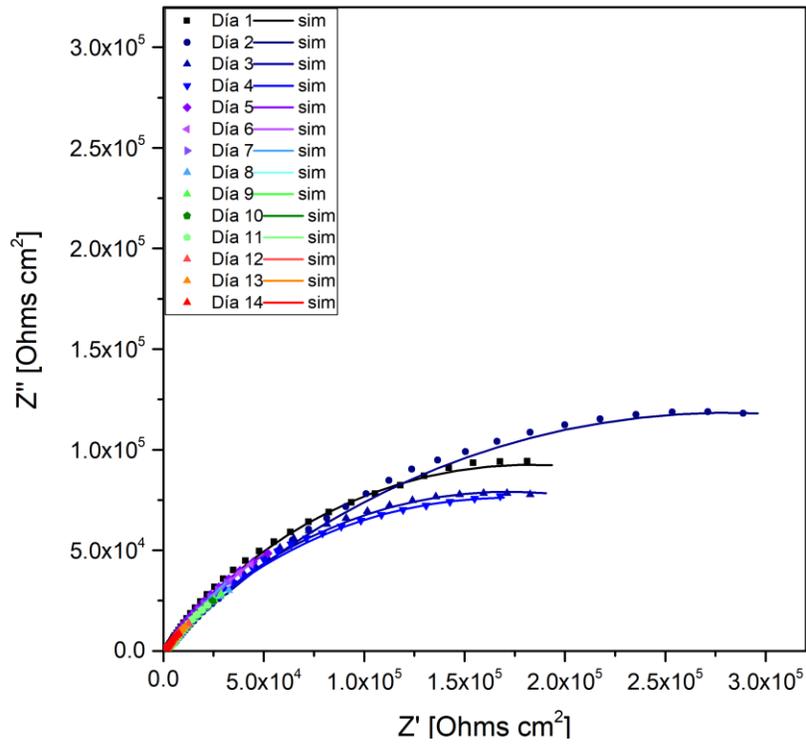


Figura 8.7 Diagrama de Nyquist para 1 capa de policetona transparente.

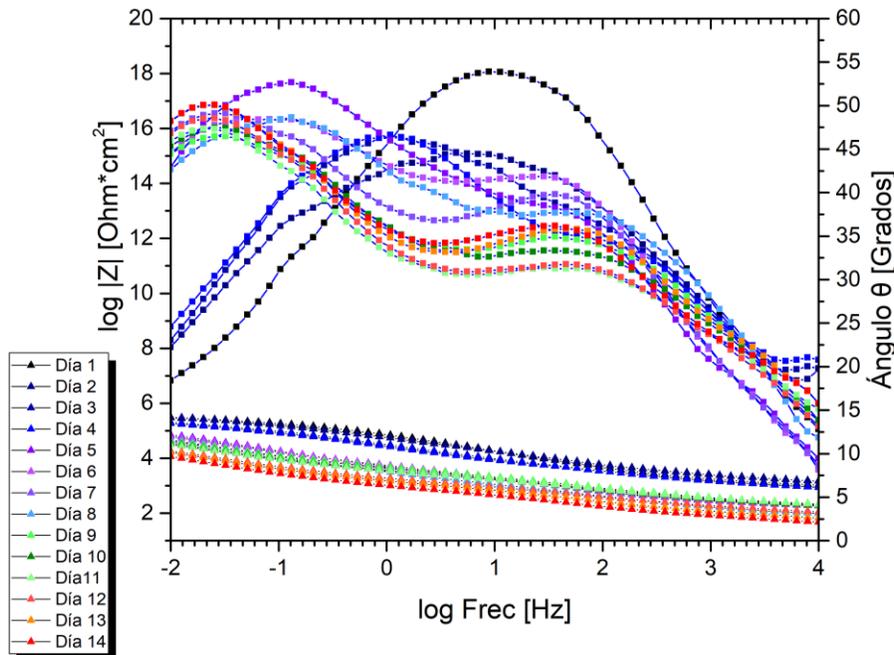


Figura 8.8. Diagrama de Bode para 1 capa de policetona transparente

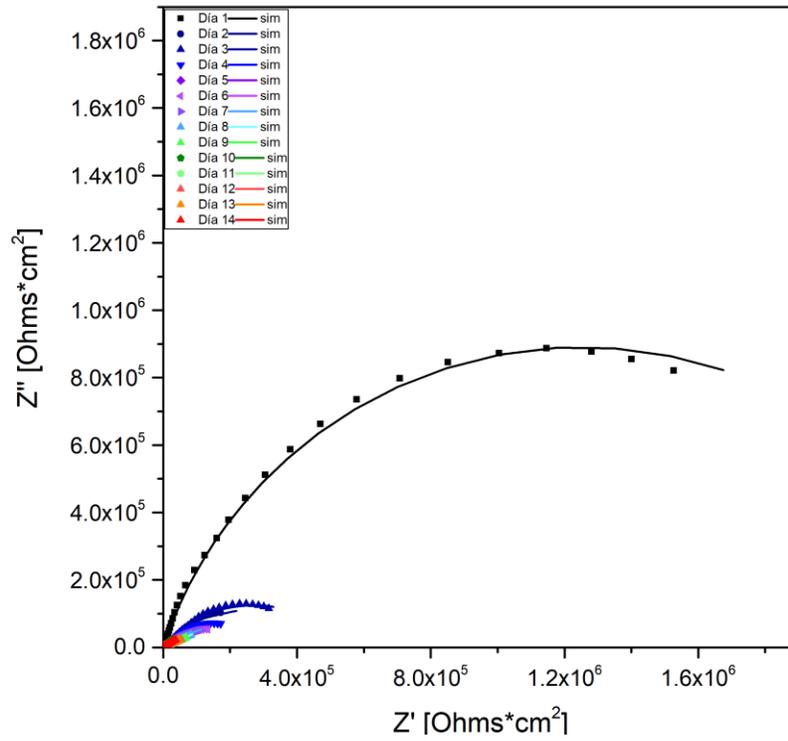


Figura 8.9 Diagrama de Nyquist para 2 capa de policetona transparente.

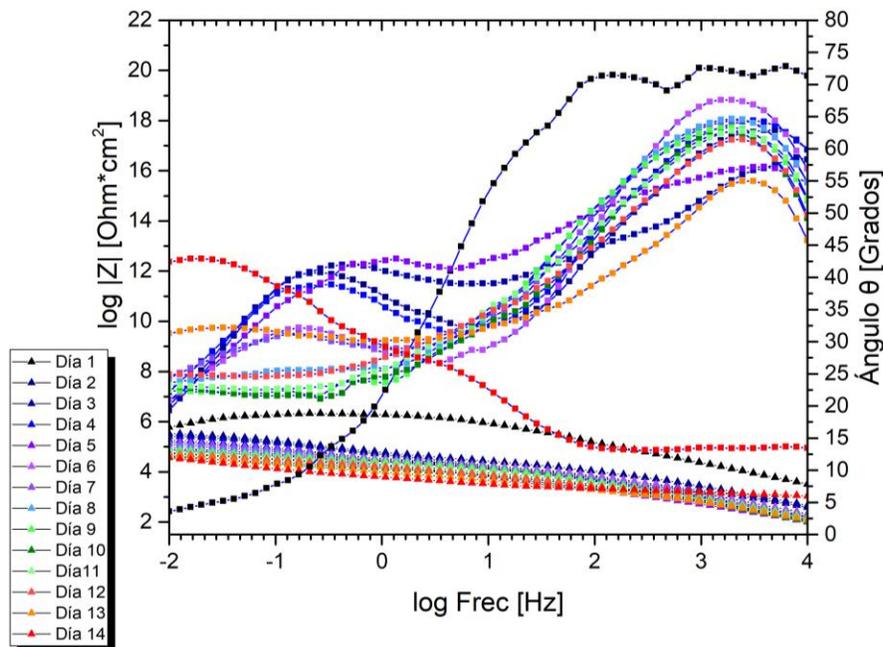


Figura 8.10. Diagrama de Bode para 2 capas de policetona transparente

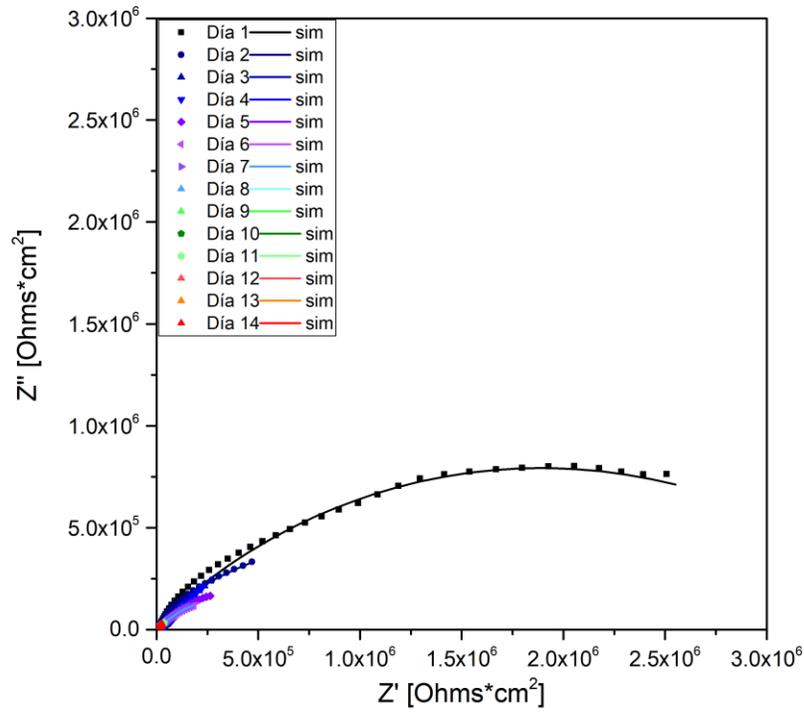


Figura 8.11 Diagrama de Nyquist para 3 capas de policetona transparente.

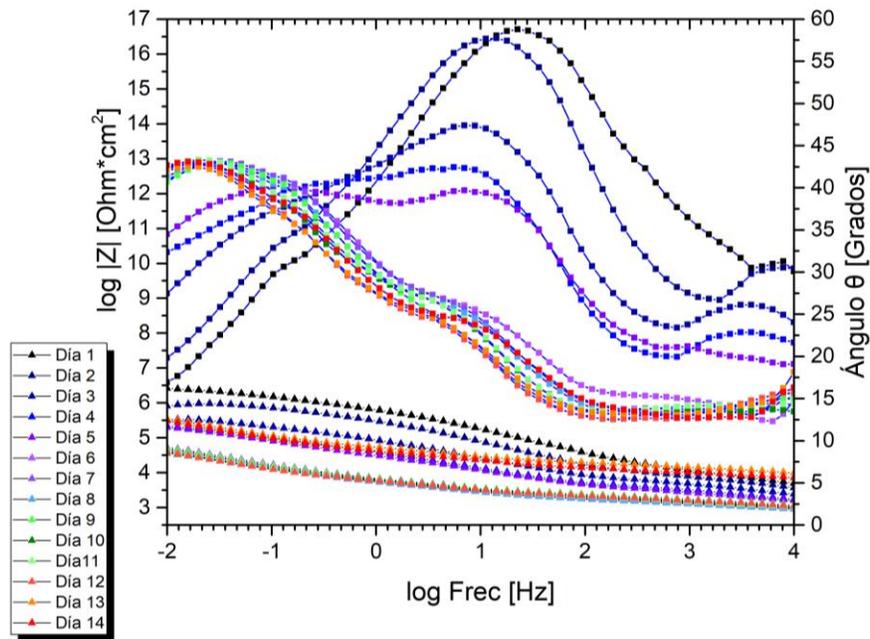


Figura 8.12. Diagrama de Bode para 3 capas de policetona transparente.

c) Resultados de cálculo de Capacitancia del recubrimiento, área de poro y porcentaje de agua retenida

Tabla 8.3. Resultados del cálculo de Cc, área de poro y % de agua retenida para 1 capa de policetona blanca.

Día	Cc [F/cm²]	Área de poro [cm²]	% Agua Retenida
1	3.8565E-09	1.0063E-05	0
2	1.1138E-08	1.0642E-05	24.2437
3	1.6684E-08	1.1496E-05	33.4792
4	1.6204E-08	2.4997E-05	32.8117
5	2.2329E-08	2.7281E-05	40.1409
6	2.2271E-08	3.3020E-05	40.0812
7	3.9843E-08	3.4260E-05	53.3772
8	1.5469E-07	8.0222E-05	84.3831
9	2.2316E-07	7.6813E-05	92.7596
10	2.6766E-07	8.0541E-05	96.9154
11	2.528E-07	8.6976E-05	95.6098
12	2.7484E-07	9.2541E-05	97.5209
13	2.6937E-07	9.3051E-05	97.0608
14	2.9562E-07	9.6511E-05	99.1867

Tabla 8.4. Resultados del cálculo de Cc, área de poro y % de agua retenida para 2 capas de policetona blanca.

Día	Cc [F/cm²]	Área de poro [cm²]	% Agua Retenida
1	1.0051E-09	2.5850E-06	0
2	1.3679E-09	6.7924E-06	7.0433
3	2.3216E-09	7.3499E-06	19.1344
4	3.2418E-09	8.9930E-06	26.7655
5	3.3598E-09	1.2484E-05	27.5829
6	4.2131E-09	1.4574E-05	32.7556
7	4.2790E-09	2.2021E-05	33.1106
8	1.2234E-08	2.7326E-05	57.1226
9	2.8229E-08	4.0645E-05	76.2345
10	3.3876E-08	4.3669E-05	80.4027
11	4.6855E-08	4.3669E-05	87.8164
12	6.2574E-08	5.2017E-05	94.4289
13	7.8764E-08	5.3004E-05	99.2887
14	7.6319E-08	5.3753E-05	99.6757

Tabla 8.5. Resultados del cálculo de Cc, área de poro y % de agua retenida para 3 capas de policetona blanca.

Día	Cc [F/cm²]	Área de poro [cm²]	% Agua Retenida
1	5.1602E-10	4.1453E-06	0
2	6.9644E-10	4.1349E-06	6.8536
3	7.1331E-10	5.9565E-06	7.4005
4	1.389E-09	8.1331E-06	22.6341
5	1.3158E-09	8.3588E-06	21.3960
6	1.4456E-09	1.1377E-05	23.5466
7	1.8398E-09	1.7395E-05	29.0586
8	2.0219E-09	2.4662E-05	31.2158
9	4.3777E-09	3.5817E-05	48.8724
10	7.5175E-09	3.8355E-05	61.2319
11	1.9866E-08	3.7476E-05	83.4446
12	2.412E-08	4.0126E-05	87.8790
13	2.5678E-08	4.2947E-05	89.3106
14	3.4923E-08	4.0462E-05	96.3390

Tabla 8.6. Resultados del cálculo de Cc, área de poro y % de agua retenida para 1 capa de policetona transparente.

Día	Cc [F/cm²]	Área de poro [cm²]	% Agua Retenida
1	7.5132E-11	3.05E-07	0
2	5.6218E-10	4.96E-07	0.45927934
3	1.7116E-08	7.17E-07	1.23881934
4	2.0709E-08	1.65E-06	1.28230394
5	3.5853E-08	2.77E-06	1.40755472
6	3.509E-08	2.97E-06	1.4026452
7	6.574E-08	3.20E-06	1.54590937
8	1.1842E-07	3.47E-06	1.68021552
9	3.1837E-07	4.43E-06	1.90590366
10	6.3683E-07	4.76E-06	2.06411598
11	3.3227E-05	4.80E-06	2.96658156
12	3.7538E-05	4.93E-06	2.99442083
13	5.0965E-05	5.02E-06	3.06420242
14	7.9147E-05	7.23E-06	3.1646494

Tabla 8.7. Resultados del cálculo de Cc, área de poro y % de agua retenida para 2 capas de policetona transparente.

Día	Cc [F/cm²]	Área de poro [cm²]	% Agua Retenida
1	5.4465E-11	3.58E-07	0
2	8.5829E-11	5.81E-07	0.1037
3	1.0394E-09	8.39E-07	0.6729
4	2.1872E-09	1.58E-06	0.8427
5	2.2364E-09	1.56E-06	0.8477
6	2.1656E-09	1.71E-06	0.8404
7	8.6362E-09	1.78E-06	1.1561
8	1.1873E-08	1.87E-06	1.2287
9	1.0743E-07	1.89E-06	1.7314
10	7.8509E-08	2.09E-06	1.6598
11	5.6608E-07	3.52E-06	2.1106
12	5.3682E-07	3.92E-06	2.0985
13	1.9513E-06	4.04E-06	2.3930
14	8.7852E-05	4.22E-06	3.2618

Tabla 8.8. Resultados del cálculo de Cc, área de poro y % de agua retenida para 3 capas de policetona transparente.

Día	Cc [F/cm²]	Área de poro [cm²]	% Agua Retenida
1	2.3514E-12	1.21E-07	0
2	1.816E-12	2.65E-07	0.0961
3	6.1141E-12	7.21E-07	0.2180
4	8.9312E-12	8.99E-07	0.3045
5	8.847E-12	9.38E-07	0.3023
6	2.3595E-11	1.06E-06	0.5262
7	2.4335E-11	1.07E-06	0.5332
8	2.8871E-10	1.11E-06	1.0977
9	3.0609E-10	1.12E-06	1.1110
10	8.548E-10	1.14E-06	1.3454
11	7.139E-09	1.18E-06	1.8298
12	8.0046E-09	1.26E-06	1.8559
13	4.5747E-08	1.60E-06	2.2537
14	1.2819E-06	1.69E-06	3.0143

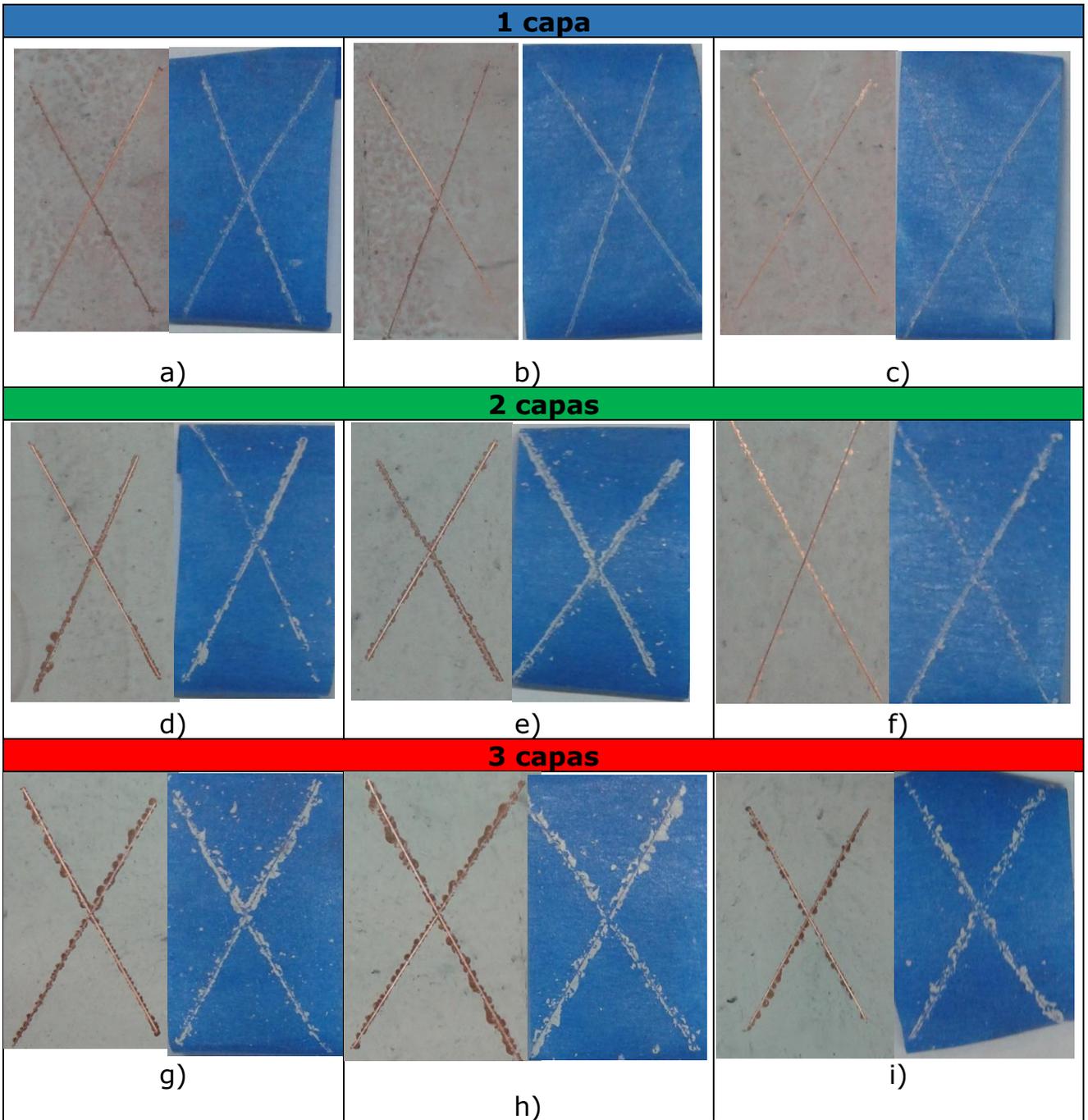


Figura 8.13. Resultados de la prueba de adherencia para 1 capa (a, b y c), 2 capas (d, e, f) y 3 capas (g, h é i) de policetona blanca.

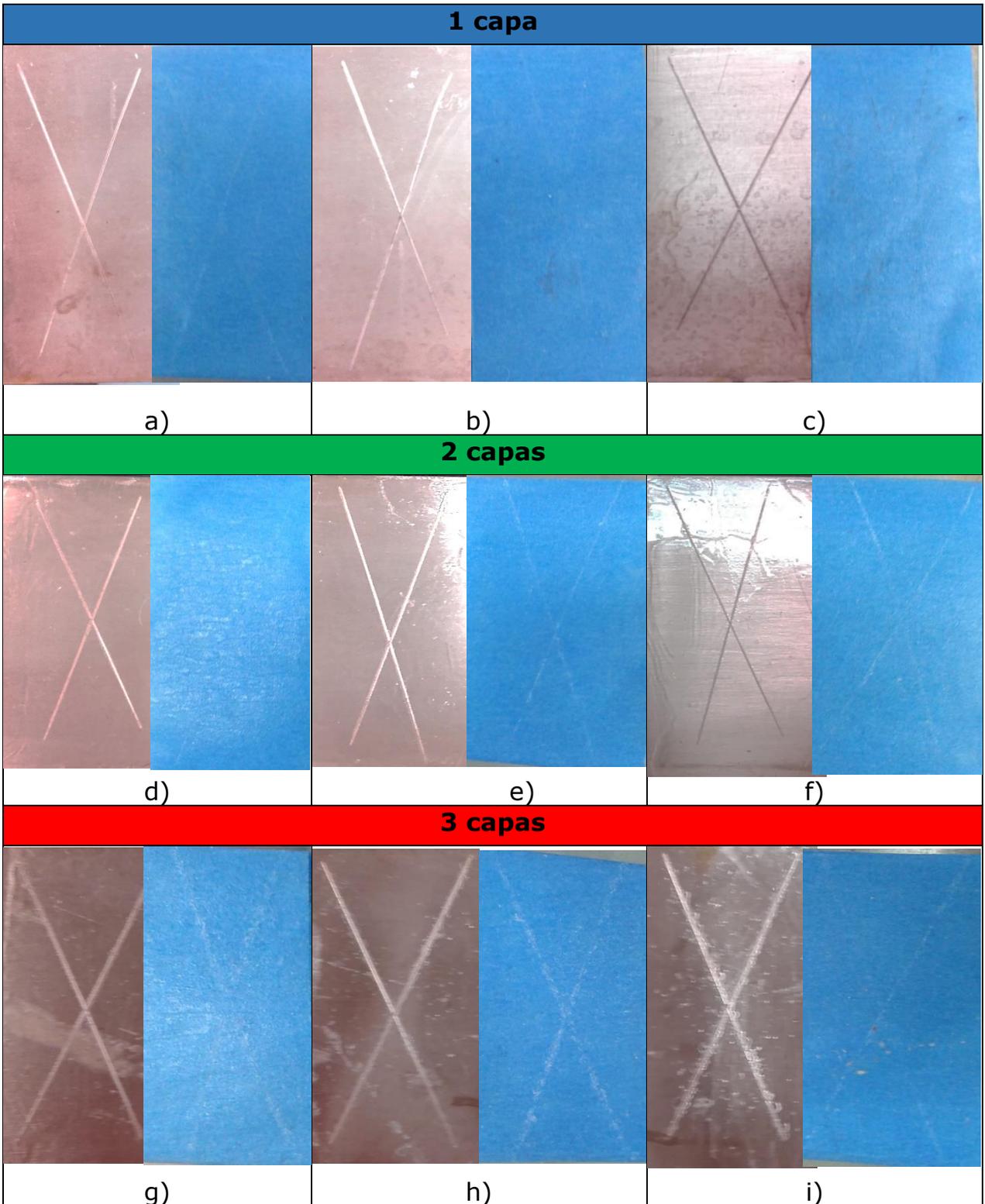


Figura 8.14. Resultados de la prueba de adherencia para 1 capa (a, b y c), 2 capas (d, e, f) y 3 capas (g, h é i) para la policetona transparente.