



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

"EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA EVALUACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS"

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA

MATERIALES – CORROSIÓN

P R E S E N T A :

M. en C. MARISELA ESTEFANÍA ANGELES SAN
MARTÍN.

TUTOR:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ



ABRIL 2006



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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: MARISLA ESTEFANIA
ARRELES, SAN MARTIN
FECHA: 12/04/06
FIRMA: [Firma]

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ LUIS SALVADOR.
Secretario: DR. GENESCÁ LLONGUERAS JOAN.
1º. Vocal: DR. MENDOZA FLORES JUAN.
2º. Vocal: DR. GONZÁLEZ NÚÑEZ MIGUEL ANGEL.
3º. Vocal: DR. VÁZQUEZ MORENO FLAVIO SALVADOR.
1º. Suplente: DR. ZAVALA OLIVARES GERARDO.
2º. Suplente: DR. GARCÍA OCHOA ESTEBAN MIGUEL.

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

LABORATORIO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. RODRÍGUEZ GÓMEZ FRANCISCO JAVIER

[Firma]

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, nuestra máxima casa de estudios, uno de los mayores orgullos de mi país.

Al CONACYT y a la DGEP por la beca y apoyo económico otorgados para la realización del proyecto.

De manera muy especial al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez primeramente por aceptar dirigir este proyecto, por toda su valiosa atención y disposición durante el desarrollo del mismo y en lo personal, por ser un gran amigo.

A mi comité tutorial: Dr. Juan Mendoza Flores y Dr. Jesús Gracia Fadrique, por el seguimiento en el proyecto y su oportuna y acertada dirección.

A los siete sinodales miembros de mi jurado: Dr. Joan Genescá Llongueras, el fundador del grupo de corrosión de la UNAM por su inagotable legado de conocimientos y su infinita amabilidad, Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno y Dr. Esteban García Ochoa por sus acertadas observaciones y su contribución en la divulgación del trabajo; Dr. Luis Salvador Hernández Hernández, Dr. Juan Mendoza Flores, Dr. Miguel Ángel González Núñez, y Dr. Gerardo Zavala Olivares por todas las sugerencias en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Jesús Arenas y Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala del laboratorio de microscopía del IF-UNAM, por su valiosísima y atinada colaboración en la caracterización por SEM.

Al departamento de la USAI, especialmente a la Q. Marisela Gutiérrez Franco por su valioso apoyo en los análisis de FTIR, M. en C. Margarita Portilla Bauza por su colaboración en el análisis térmico e I. Q. Iván Puente Lee por su apoyo en la caracterización por SEM.

Al departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química de la UNAM por permitirme realizar mi proyecto doctoral: Dr. Carlos González, M. I. Sergio García, Sra. Marilú; y especialmente al grupo de corrosión: I. Q. M. Carlos Rodríguez Rivera, M. I. Vianey Torres, M. I. Edgar Onofre por su disposición y apoyo en mi trabajo, además de su amistad.

AGRADECIMIENTOS

A la Ing. Antonieta Theyssier del departamento de Posgrado en Ingeniería por su disposición y ayuda cuando solicité apoyo para asistir a los congresos, así como a la Lic. Tania Ramírez Manzanares por sus consejos y su apoyo y orientación extraescolar.

Al personal del departamento de Posgrado en Química: Paty Vargas, Gloria, Betty, Susana, Malena y Elsa, por su orientación en todos los trámites que conlleva un posgrado.

Por último a todos mis compañeros y amigos corrosionistas, metalurgistas y electroquímicos: I. Q. M. Marco Talavera, Dr. Rodrigo Montoya (Ro), Dr. Sergio Arzola (Sergh), Dr. Ricardo Galván (Rich), M. I. Celia Bazán (Celine), I. Q. M. Fernanda Zorrilla (Fer), I. Q. Sandra Gómez, M. I. Fidel Guadarrama, Dr. Jairo Olaya (Jahir), Dr. David Turcio, M. I. Efrén Ramírez, M. I. Yuri Reyes y muy especialmente al Dr. Carlos Magaña (Mag), Dr. Amilkar Fragiél (Amil), M. I. Fausto Rodríguez y M. I. Edgar Valenzuela (Morris) por su valiosa amistad en todo este tiempo, por todos los buenos momentos y por echarme la mano cuando más lo necesité, además de su hospitalidad.

DEDICATORIA

A DIOS por permitirme vivir y concluir una etapa más de mi vida para dar inicio a otras.

A mis padres: **Roberto Angeles Godínez** y **Tula San Martín de Angeles (Tulita)**, por ser mis dos fuertes pilares en todos los aspectos de mi vida, porque siempre confiaron en mi y porque a Uds. les debo todo lo que soy.

A mi hermano: **Andrés Angeles San Martín (Andrew)**. Mi atleta campeón, porque siempre has estado conmigo, y porque desde pequeño eres un ejemplo de perseverancia.... sé que lograrás todo lo que te propongas!!!

A mis tíos y padrinos: **Ángela San Martín** y **Rafael Montesinos** por abrirme las puertas de su casa, recibirme y hacerme sentir como en la mía durante todo este tiempo. También a mis primas: **Esperanza, Ángela** y **Elisa** (y sus esposos) y a mis sobrinos **Memo** y **Diego**, por tomarme siempre en cuenta y por su paciencia y tolerancia.

A mis tías **Nena, Licha, Gilda** y **Norma** y a mi tío **Fello** que siempre me apoyaron y estuvieron pendientes de mi, a mis primas **Edna, Blanca, Mariana** y **Ely** porque son como mis hermanas y especialmente a sus bebés, los más chirris de la familia: mis "poñoñitos" **Memito** y **Emiliano** (mi ahijadito lindo), **Isabella** y **la beba que viene.....**
Gracias por contagiarme de toda su alegría peques !!!!!

A mis siempre amigos de toda la vida: **Leo, Richard, Mau, Ivín, Paty R., Marco S., Becky, Elvia, Nancy, Sergio M., Carlos V., Ismael** e **Isabel** por su amistad durante todos estos años, que se ha ido fortaleciendo a pesar del tiempo y la distancia. Los amigos los escogemos, pueden estar lejos o cerca, ser compañeros, íntimos o lejanos, más o menos fieles, pero son siempre, ancla y norte, apoyo y causa, inspiración y meta.

A tres personas muy especiales que tuve la fortuna de conocer durante este período:
Francisco, por todo tu apoyo académico y personal que siempre me brindaste, más que mi asesor has sido, eres y serás siempre mi amigo.

Mag, ¿qué más puedo decirte? Eres un gran compañero y un súper amigo incondicional, especialmente en los congresos, mil gracias por toda la confianza y el afecto que siempre me demuestras, sabes que es recíproco.

Amil, porque aunque estemos algo lejos siempre contamos el uno con el otro.

ÍNDICE

Índice de Figuras y Tablas	I
Resumen	IX
Abstract	X
Introducción	1
Objetivos.	4
Hipótesis	4
Capítulo 1. Fundamento Teórico.	5
1. Recubrimientos protectores	5
2. Composición de un sistema de pinturas.	6
3. Recubrimientos orgánicos.	9
1. Composición de los recubrimientos orgánicos.	9
2. Curado de una película de recubrimiento.	13
3. Efecto de la transición vítrea en la película de pintura.	14
4. Recubrimientos epóxicos.	15
5. Protección anticorrosiva por recubrimientos orgánicos.	23
1. Deterioro en la protección de los recubrimientos anticorrosivos.	25
2. Evaluaciones del desempeño de recubrimientos anticorrosivos.	26
Capítulo 2. Técnicas de caracterización y evaluación de un Recubrimiento.	29
1. Caracterización electroquímica.	29
1. Impedancia Faradaica.	29
1. Conceptos básicos.	30
2. Representación de los datos de Impedancia.	34
1. Diagrama de Nyquist.	34
2. Diagrama de Bode.	35
3. Circuitos eléctricos equivalentes.	36
4. Elemento de fase constante.	44
3. Ruido electroquímico.	44
1. Proceso de generación de ruido.	46
2. Fuentes de ruido.	47
3. Corrosión uniforme.	47
4. Corrosión por picaduras.	48
4. Mediciones de ruido electroquímico.	48
1. Configuración de la celda electroquímica.	48
2. Interpretación de los datos de EN.	48

3.	Relación entre ruido en potencial y ruido en corriente.	49
2.	Análisis térmico.	50
1.	Características térmicas de los recubrimientos.	50
2.	Calorimetría diferencial de barrido y análisis diferencial térmico	51
3.	Análisis termogravimétrico.	54
3.	Espectroscopía de Infrarrojo.	57
4.	Microscopía electrónica de barrido.	60
Capítulo 3. Desarrollo Experimental.		64
1.	Selección y preparación de los recubrimientos.	64
2.	Obtención de películas libres de sustrato.	64
3.	Obtención de películas aplicadas en acero 1010.	66
4.	Ciclos de envejecimientos térmicos en seco.	66
5.	Ciclos de envejecimiento térmico de inmersión continua en agua destilada.	67
6.	Ciclos de envejecimiento térmicos de inmersión continua en salmuera <i>in situ</i> .	68
1.	Ciclo original.	69
2.	Ciclo Inverso.	69
3.	Ciclo completo.	70
7.	Caracterización de las películas aplicadas.	71
1.	Impedancia Electroquímica.	71
2.	Ruido Electroquímico.	71
8.	Caracterización de las películas libres.	72
1.	Calorimetría Diferencial de Barrido.	72
2.	Análisis termogravimétrico.	73
3.	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier.	74
4.	Microscopía electrónica de Barrido (SEM).	74
Capítulo 4. Resultados y su discusión.		76
1.	Ciclos de envejecimientos térmicos en seco.	76
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	76
2.	Evaluación de las películas libres de sustrato.	80
2.	Ciclos de envejecimiento térmico de inmersión continua en agua destilada.	84
1.	Pigmento de óxido de hierro.	84
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	84
2.	Evaluación de las películas libres de sustrato.	88

2.	Pigmento de cromato de zinc.	91
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	91
2.	Evaluación de las películas libres de sustrato.	95
3.	Ciclo original de envejecimiento térmico de inmersión continua en salmuera <i>in situ</i> .	98
1.	Pigmento de óxido de hierro.	98
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	98
2.	Evaluación de las películas libres de sustrato.	109
2.	Pigmento de cromato de zinc.	111
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	111
2.	Evaluación de las películas libres de sustrato.	120
4.	Ciclo Inverso de envejecimiento térmico de inmersión continua en salmuera <i>in situ</i> .	122
1.	Pigmento de óxido de hierro.	122
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	122
2.	Evaluación de las películas libres.	129
2.	Pigmento de cromato de zinc.	131
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	131
2.	Evaluación de las películas libres.	138
5.	Ciclo completo de envejecimiento térmico de inmersión continua en salmuera <i>in situ</i> .	141
1.	Pigmento de óxido de hierro.	141
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	141
2.	Evaluación de las películas libres.	147
2.	Pigmento de cromato de zinc.	149
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	149
2.	Evaluación de las películas libres.	155
3.	Barniz sin pigmento.	157
1.	Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.	157
2.	Evaluación de las películas libres.	163

Sumario 167

Conclusiones. 169

Bibliografía 170

Anexo 1. Hojas técnicas de los recubrimientos. 176

Anexo 2. Diagramas de Nyquist de los ciclos original y completo. 181

Logros obtenidos con este trabajo (Artículos, Congresos y Divulgación).

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Capítulo 1.

- Fig. 1.1. Sistema de pinturas impermeable compuesto por 5 recubrimientos. 6
- Fig. 1.2. Obtención y estructura de la resina epóxica de bisfenol-A. 16
- Fig. 1.3. Mecanismos de protección que ofrecen los recubrimientos orgánicos a sustratos metálicos. 23

Capítulo 2.

- Fig. 2.1. Respuesta sinusoidal en corriente para un sistema lineal, como respuesta a la aplicación de una señal en potencial. 31
- Fig. 2.2. Obtención de la figura de Lissajous a partir de la señal de entrada y salida en potencial y corriente. 32
- Fig. 2.3. Diagrama de Nyquist, Impedancia real vs . Impedancia Imaginaria. 34
- Fig. 2.4. Circuito equivalente de una constante de tiempo formado por la Resistencia de la solución R_s , la capacitancia de la doble capa C_{dc} y la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} . 35
- Fig. 2.5. Diagrama de Bode. Representación del módulo de la Impedancia y el ángulo de fase vs el logaritmo de la frecuencia. 36
- Fig. 2.6. Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles. 37
- Fig. 2.7. Circuito equivalente que simula los parámetros de un recubrimiento protector. 39
- Fig. 2.8. Diagramas de EIS característicos de un metal recubierto. 40
- Fig. 2.9. Circuito equivalente que simula los fenómenos de difusión. 41
- Fig. 2.10. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión. 42
- Fig. 2.11. Diferentes espectros de Impedancia, obtenidos mediante la utilización de un CPE con diferentes valores para n . 44
- Fig. 2.12. Señales de ruido en corriente y potencial, para un acero AISI 1010 Inmerso en NaCl al 3%. 45
- Fig. 2.13. Espectro de potencia para el acero AISI 1010 en NaCl al 3%. 49
- Fig. 2.14. Arreglo de celdas de DSC para muestra de análisis y muestra de referencia con sus calentadores Individuales. 53
- Fig. 2.15. Termograma característico de las transiciones de un polímero cristalino. 54
- Fig. 2.16. Esquema de un analizador termogravimétrico. 56
- Fig. 2.17. Curva termogravimétrica de un polímero. 57

Fig. 2.18. Esquema de un Interferómetro de Michelson.	59
Fig. 2.19 Esquema de los componentes principales de un Microscopio electrónico de Barrido.	61

Capítulo 3.

Fig. 3.1. Reacciones de curado de una resina epoxi-amina y epoxi-poliamina.	65
Fig. 3.2. Ciclos de envejecimiento seco efectuados al recubrimiento O-Fe.	67
Fig. 3.3. Ciclos de envejecimiento en inmersión continua en agua destilada.	68
Fig. 3.4. Ciclo de envejecimiento in situ original correspondiente a un ciclo.	69
Fig. 3.5. Ciclo de envejecimiento in situ inverso.	70
Fig. 3.6. Ciclo de envejecimiento in situ completo.	70
Fig. 3.7 a y b. Arreglos de celdas electroquímicas para las mediciones de impedancia en ciclos secos e inmersiones en agua destilada y mediciones de impedancia y ruido de los ciclos in situ.	72
Fig. 3.8. Termoanalizador Mettler Toledo con módulo de DSC y TGA.	73
Fig. 3.9. Espectrofotómetro FTIR 1605.	74
Fig. 3.10. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5900 LV.	75

Capítulo 4.

Fig. 4.1 a. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 1 día a 25, 65, 85 y 100°C.	77
Fig. 4.1 b. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 5 días a 25, 65, 85 y 100°C.	77
Fig. 4.1 c. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 10 días a 25, 65, 85 y 100°C.	78
Fig. 4.2. Modelo físico del comportamiento del sistema metal-recubrimiento.	78
Fig. 4.3. Variación de la capacitancia del recubrimiento O-Fe con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65, 85 y 100°C.	79
Fig. 4.4. Variación de la resistencia del recubrimiento O-Fe con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65, 85 y 100°C.	80
Fig. 4.5. Variación de la Tg del recubrimiento O-Fe evaluada al décimo día de envejecimiento respecto a las 4 temperaturas.	81
Fig. 4.6. Determinación del sobrecurado del recubrimiento O-Fe evaluado al décimo día de envejecimiento respecto a las 4 temperaturas.	81
Fig. 4.7. Espectros FTIR del recubrimiento O-Fe después de 10 días de envejecimiento en las 3 temperaturas y sin envejecer.	82
Fig. 4.8 a, b, c y d. Micrografías del recubrimiento O-Fe original y después de 10 días de envejecimiento en las tres temperaturas.	83

Fig. 4. 9 a. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 1 día a 25, 65 y 85°C.	85
Fig. 4. 9 b. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 5 días a 25, 65 y 85°C.	86
Fig. 4. 9 c. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 10 días a 25, 65 y 85°C.	86
Fig. 4.10. Variación de la capacitancia del recubrimiento O-Fe con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65 y 85°C.	87
Fig. 4.11. Variación de la resistencia del recubrimiento O-Fe con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65 y 85°C.	88
Fig. 4.12. Variación de la Tg del recubrimiento O-Fe evaluada al décimo día de envejecimiento con respecto a las 2 temperaturas y sin envejecer.	89
Fig. 4.13. Espectros FTIR del recubrimiento O-Fe después de 10 días de envejecimiento en las 2 temperaturas y sin envejecer.	90
Fig. 4. 14 a, b y c. Micrografías del recubrimiento O-Fe original y después de 10 días de envejecimiento en las dos temperaturas.	90-91
Fig. 4. 15 a. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn envejecido 1 día a 25, 65 y 85°C.	92
Fig. 4. 15 b. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn envejecido 5 días a 25, 65 y 85°C.	93
Fig. 4. 15 c. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn envejecido 10 días a 25, 65 y 85°C.	93
Fig. 4.16. Variación de la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65 y 85°C.	94
Fig. 4.17. Variación de la resistencia del recubrimiento Cr-Zn con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65 y 85°C.	95
Fig. 4.18. Variación de la Tg del recubrimiento Cr-Zn evaluada al décimo día de envejecimiento con respecto a las 2 temperaturas y sin envejecer.	96
Fig. 4.19. Espectros FTIR del recubrimiento Cr-Zn después de 10 días de envejecimiento en las 2 temperaturas y sin envejecer.	96
Fig. 4. 20 a, b y c. Micrografías del recubrimiento Cr-Zn original y después de 10 días de envejecimiento en las dos temperaturas.	97
Fig. 4.21. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo original completo.	99
Fig. 4.22. Cambio en la capacitancia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.	100
Fig. 4.23. Cambio en la resistencia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.	101
Fig. 4.24. Cambio en la capacitancia del recubrimiento O-Fe después de cinco ciclos de envejecimiento en inmersión.	102

Fig. 4.25. Cambio en la resistencia del recubrimiento O-Fe después de cinco ciclos de envejecimiento en Inmersión.	103
Fig. 4. 26. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo de calentamiento en Inmersión.	105
Fig. 4. 27. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo de calentamiento en Inmersión.	106
Fig. 4.28. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo de calentamiento en inmersión.	107
Tabla 4. 1. Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión esperada.	107
Fig. 4.29. Índice de localización del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo de calentamiento en inmersión.	108
Fig. 4.30. Resistencia de ruido del recubrimiento O-Fe a través de 5 ciclos de calentamiento en Inmersión.	108
Fig. 4.31 a, b y c. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento O-Fe: la película original (a), después de dos ciclos (b) y después de cinco ciclos de inmersión térmica (c).	109
Fig. 4.32. Análisis térmico de la película de recubrimiento O-Fe original y después de dos ciclos de envejecimiento.	110
Fig. 4.33. Espectros de FTIR del recubrimiento O-Fe original y después de completar uno, dos y cinco ciclos de envejecimiento.	110
Fig. 4.34. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.	111
Fig. 4.35. Cambio en la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo de envejecimiento en Inmersión.	112
Fig. 4.36. Cambio en la resistencia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo de envejecimiento en Inmersión.	113
Fig. 4.37. Cambio en la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn después de cinco ciclos de envejecimiento en inmersión.	113
Fig. 4.38. Cambio en la resistencia del recubrimiento Cr-Zn después de cinco ciclos de envejecimiento en Inmersión.	114
Fig. 4. 39. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo de calentamiento en inmersión.	116
Fig. 4. 40. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo de calentamiento en inmersión	117

Fig. 4.58. Cambio en la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo inverso de envejecimiento.	132
Fig. 4.59. Cambio en la resistencia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo Inverso de envejecimiento.	133
Fig. 4.60. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo inverso de envejecimiento.	135
Fig. 4.61. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo inverso de envejecimiento.	136
Fig. 4.62. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo inverso de envejecimiento.	137
Fig. 4.63. Cambio en el índice de localización del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo Inverso de envejecimiento.	138
Fig. 4.64 a y b. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento Cr-Zn: la película original (a), y después de un ciclo Inverso de Inmersión (b).	138
Fig. 4.65. Transiciones vítreas del recubrimiento Cr-Zn sin envejecer y después de un ciclo Inverso de envejecimiento.	139
Fig. 4.66. Espectros de FTIR del recubrimiento Cr-Zn original y después de completar un ciclo Inverso de envejecimiento.	140
Fig. 4.67. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe después de un ciclo completo de envejecimiento en Inmersión.	142
Fig. 4.68. Cambio en la capacitancia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo completo de envejecimiento en Inmersión.	143
Fig. 4.69. Cambio en la resistencia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo completo de envejecimiento en Inmersión.	143
Fig. 4.70. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo completo de calentamiento en Inmersión.	145
Fig. 4.71. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo completo de calentamiento en Inmersión.	146
Fig. 4.72. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo completo de calentamiento en Inmersión.	147
Fig. 4.73 a y b. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento O-Fe: la película original (a), y después de un ciclo completo de Inmersión (b).	148
Fig. 4.74. Transiciones vítreas del recubrimiento O-Fe sin envejecer y después de un ciclo completo de envejecimiento.	148

Fig. 4. 41. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo de calentamiento en inmersión.	118
Fig. 4. 42. Índice de localización del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo de calentamiento en inmersión.	119
Fig. 4. 43. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento Cr-Zn a través de cinco ciclos de calentamiento en inmersión.	119
Fig. 4. 44 a, b y c. Micrograffias de SEM, realizadas al recubrimiento Cr-Zn: la película original (a), después de dos ciclos (b) y después de cinco ciclos de inmersión térmica (c).	120
Fig. 4. 45. Transiciones vítreas del recubrimiento Cr-Zn sin envejecer y después de dos ciclos.	121
Fig. 4. 46. Espectros de FTIR del recubrimiento Cr-Zn original y después de completar uno, dos y cinco ciclos de envejecimiento.	121
Fig. 4.47. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe después de un ciclo inverso de envejecimiento en inmersión.	123
Fig. 4.48. Cambio en la capacitancia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.	124
Fig. 4.49. Cambio en la resistencia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.	124
Fig. 4.50. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo inverso de calentamiento en inmersión.	126
Fig. 4.51. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo inverso de calentamiento en inmersión.	127
Fig. 4.52. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo inverso de calentamiento en inmersión.	128
Fig. 4.53. Cambio en el índice de localización del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo inverso de calentamiento en inmersión.	129
Fig. 4.54 a y b. Micrograffias de SEM, realizadas al recubrimiento O-Fe: la película original (a), y después de un ciclo inverso de envejecimiento (b).	129
Fig. 4.55. Transiciones vítreas del recubrimiento O-Fe sin envejecer y después de un ciclo inverso de envejecimiento.	130
Fig. 4.56. Espectros de FTIR del recubrimiento O-Fe original y después de un ciclo inverso de envejecimiento.	131
Fig. 4.57. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo inverso de envejecimiento en inmersión.	132

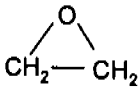
Fig. 4.75. Espectros de FTIR del recubrimiento O-Fe original y después de un ciclo completo de envejecimiento.	149
Fig. 4.76. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.	150
Fig. 4.77. Cambio en la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.	151
Fig. 4.78. Cambio en la resistencia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.	152
Fig. 4.79. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión.	153
Fig. 4.80. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión.	154
Fig. 4.81. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión.	155
Fig. 4.82 a y b. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento Cr-Zn: la película original (a), y después de un ciclo completo de inmersión (b).	156
Fig. 4.83. Transiciones vítreas del recubrimiento Cr-Zn sin envejecer y después de un ciclo completo de envejecimiento.	156
Fig. 4.84. Espectros de FTIR del recubrimiento Cr-Zn original y después de un ciclo completo de envejecimiento.	157
Fig. 4.85. Diagrama de Bode del recubrimiento transparente después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.	158
Fig. 4.86. Cambio en la capacitancia del recubrimiento transparente después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.	159
Fig. 4.87. Cambio en la resistencia del recubrimiento transparente después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.	160
Fig. 4.88. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento transparente a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión.	161
Fig. 4.89. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento transparente a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión.	162
Fig. 4.90. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento transparente a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión.	163
Fig. 4.91 a y b. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento transparente: la película original (a), y después de un ciclo completo de inmersión (b).	164

Fig. 4.92. Transiciones vítreas del recubrimiento transparente sin envejecer y después de un ciclo completo de envejecimiento.	164
Fig. 4.93. Espectros de FTIR del recubrimiento transparente original y después de un ciclo completo de envejecimiento.	165
Fig. 4.94. Espectros de FTIR de los tres recubrimientos después de 10 días de inmersión en NaCl a 25°C.	166

Anexo 2.

Fig. A.2-1. Diagrama de Nyquist del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo original.	181
Fig. A.2-2. Diagrama de Nyquist del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo original.	182
Fig. A.2-3. Diagrama de Nyquist del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo completo.	183
Fig. A.2-4. Diagrama de Nyquist del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo completo.	184
Fig. A.2-5. Diagrama de Nyquist del recubrimiento transparente a través de un ciclo completo.	185

NOMENCLATURA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolo	Significado	Unidades
A	Amper	C/s
A ₁ , A ₂ , A ₃	Área	cm ²
b _c	Pendiente catódica de Tafel	V/década
c	Concentración de la especie	g/cm ³
C	Coulombs	C
C _{rec}	Capacitancia del recubrimiento	F/cm ²
C _{dc}	Capacitancia de la doble capa electroquímica	F/cm ²
c	Concentración de la especie en solución	mol/m ³
DTA	Análisis Térmico Diferencial	---
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido	---
E	Potencial eléctrico	Volts
E _{corr}	Potencial de corrosión	Volts
E ₀	Amplitud de la señal sinusoidal	Volts
EIS	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	---
EN, RE	Ruido Electroquímico	---
F	Constante de Faraday	C/equiv.
f	Frecuencia	Hz
Fe	Símbolo químico del hierro	---
Fe ²⁺	Catión metálico del hierro	---
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier	---
I	Corriente	A
i _c	Densidad de corriente catódica	A/cm ²
l _L	Índice de localización	---
Me ^{Z+}	Forma ionizada de un átomo metálico	---
N	Número de Avogadro	6.02X 10 ²³ e/equiv.
Neq	Índice del peso equivalente	---
n	Número de electrones Intercambiados	---
OH-	Grupo funcional oxhidrilo	---
-O-	Grupo funcional oxí	---
	Grupo epóxido	---
pH	Concentración de iones H ⁺	mol/m ³
R	Constante universal de los gases	J/K mol
R _N	Resistencia de Ruido	Ω - cm ²
R _p	Resistencia a la polarización	Ω - cm ²
R _{rec}	Resistencia eléctrica del recubrimiento	Ω - cm ²
R _s	Resistencia del electrolito	Ω - cm ²
R _{ic}	Resistencia a la transferencia de carga	Ω - cm ²
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido	---
T	Temperatura	°C, °K
T _g	Temperatura de Transición Vítrea	°C
T _m	Temperatura de Fusión	°C
TGA	Análisis Termogravimétrico	---
UV	Velocidad	m/s
V	Volt	Volt
V _{corr}	Velocidad de corrosión	mpy
Z, Z	Módulo de la impedancia	Ω - cm ²
Z _w	Impedancia de Warburg	Ω - cm ²

Z'	Componente real del vector de impedancia	$\Omega - \text{cm}^2$
$-jZ''$	Componente Imaginario del vector de impedancia	$\Omega - \text{cm}^2$

Símbolos griegos

β	Coefficiente exponencial de Tafel	V/década
δ	Espesor de la capa límite	m
π	Constante	3.1416
ρ	Densidad	Kg/m^3
ω	Frecuencia angular	rad/s
σ	Coefficiente de Warburg	---

RESUMEN

Se ha determinado el efecto térmico en el desempeño y propiedades protectoras de películas libres y aplicadas en acero. Se utilizaron tres recubrimientos orgánicos comerciales de tipo epóxico de dos componentes base solvente, recomendados para inmersión en salmueras y medios marinos. La caracterización se realizó desde el punto de vista electroquímico y fisicoquímico. Dichos recubrimientos contienen la misma matriz polimérica pero diferentes pigmentos: óxido de hierro (propiedades barrera), cromato de zinc (propiedades inhibitoras) y ausencia de pigmento (barniz transparente).

Se han propuesto cinco diferentes ciclos de envejecimiento térmico: el primero calentando en seco a cuatro diferentes temperaturas (25, 65, 85 y 100°C) por 24 horas, el segundo combinando temperatura e inmersión en agua destilada a tres diferentes temperaturas (25, 65 y 85°C). En los tres últimos ciclos se propuso calentar en inmersión en NaCl al 3% y realizar un seguimiento in situ: en el primer ciclo iniciando a 25°C, aumentando la temperatura en escalones de 20°C hasta 85°C y enfriando hasta 25°C, en el segundo calentando drásticamente hasta 85°C y enfriando en etapas, y en el tercero calentando en etapas hasta 85°C y enfriando también en etapas. Para caracterizar los recubrimientos se han utilizado Espectroscopía de Impedancia y Ruido Electroquímico, así como Calorimetría Diferencial de Barrido, Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier y Microscopía Electrónica de Barrido.

El efecto observado en el envejecimiento seco se asoció al fenómeno de sobrecurado, mientras que en los envejecimientos en inmersión ocurrió plastificación, agrietamiento, fracturas, ampollamientos y delaminación, asimismo, se determinaron los efectos en los pigmentos. Con el último ciclo de envejecimiento en NaCl se pueden evaluar este tipo de recubrimientos en cortos plazos con un seguimiento detallado de los fenómenos que ocurren en el proceso de envejecimiento.

ABSTRACT

The thermal effect on the behavior and the protective properties of free films and applied on steel, had been determined. Three commercial organic epoxy coatings obtained from two co-monomers, and industrially recommended for immersion in brines and marine environments were used. The characterization was made about the electrochemical and physical-chemical point of view. These coatings contained the same polymer matrix but different pigments: iron oxide (barrier properties), zinc chromate (inhibiting properties) and pigment absence (transparent varnish).

Five different thermal ageing cycles had been proposed: first one was dry-heating at four different temperatures (25, 65, 85 and 100°C) during 24 hours, the second one was immersion-heating in distilled water at three different temperatures (25, 65 and 85°C). The last three cycles proposed were immersion-heating in NaCl Wt 3%, monitoring the ageing in situ: in the first one the temperature increased from 25°C till reach 85°C in steps of 20°C and then cooling till 25°C, the second cycle was a drastic heating until 85°C and cooling in stages, and third one was heating on stages until 85°C and cooling in stages too.

In order to characterize the coatings it had been used Spectroscopy of Impedance and Electrochemical Noise, as well as Differential Scanning Calorimetry, Fourier Transformed Infrared Spectroscopy and Scanning Electronic Microscopy. The effect of the dry ageing on the films was associated to the overcured phenomena, whereas the immersion ageing caused plastifying, cracking, fractures, blisterings and disbonding, also, determined the effects in pigments. Short time evaluations of coatings like these ones and the detail monitoring of the ageing process phenomena are possible to do by using the last immersion-ageing cycle in NaCl.

INTRODUCCIÓN

La corrosión de los metales constituye uno de los problemas más costosos y por ende es necesario proteger las instalaciones ingenieriles de los ambientes agresivos a los que son expuestas. Una opción muy práctica la constituye la aplicación de recubrimientos anticorrosivos, que bien pueden ser orgánicos o inorgánicos. Se caracterizan por su fácil aplicación, disponibilidad en diferentes colores y acabados, y principalmente por su economía. Existen varias clases de recubrimientos, entre los que se encuentran los metálicos, inorgánicos de zinc, orgánicos y estos a su vez incluyen a los epóxicos

En el caso de los recubrimientos orgánicos, que representan el objeto de esta investigación, puede afirmarse que están formados por dos fases: (a) una fase continua llamada resina, aglutinante o vehículo, por tratarse de aquel que mantiene unidos a los componentes que forman la fase dispersa; (b) fase dispersa, que incluye a todos los pigmentos, ya sean colorantes, inhibidores de la corrosión, cargas (o extendedores), microbicidas, aditivos, agentes secantes, plastificantes, etcétera. Las características físicoquímicas del recubrimiento vienen dadas en buena parte por las propiedades del polímero que lo constituyen (procesabilidad, propiedades eléctricas, estabilidad química, ambiental, térmica y mecánica). Los polímeros orgánicos están caracterizados por una propiedad muy importante llamada temperatura de transición vítrea (T_g), que es el punto en el cual las propiedades del material sufren cambios importantes pasando de una estructura desordenada (amorfa) a otra ordenada (cristalina) [1]. A modo de obtener cualidades como resistencias a la erosión, rayado y retención de impurezas, la mayoría de los recubrimientos se formulan para operar en estado vítreo bajo condiciones normales de servicio, es decir su T_g es baja, pero suelen estar sujetos a envejecimiento tanto físico (reversible) como químico (irreversible). Un ejemplo típico son los recubrimientos termoestables que forman películas a temperaturas superiores a la T_g , como es el caso de las pinturas. El enfriamiento desde una temperatura mayor a T_g a una menor a ella lleva al polímero a un estado fuera del equilibrio, ya que sus valores de volumen, entalpía y entropía son mayores que en el equilibrio debido a que puede presentarse nuevamente el estado amorfo. Cuando el polímero se acerca al equilibrio, estas propiedades termodinámicas disminuyen, induciendo cambios importantes en las propiedades mecánicas, térmicas y dieléctricas del material; esto trae por consecuencia un incremento en la densidad y el módulo elástico y una disminución en la velocidad de relajación, lo que vuelve al material más frágil [2].

Hasta la fecha algunos autores [3] han reportado estudios de envejecimiento acelerado, tanto físico como químico aplicados a recubrimientos muy plásticos, en polvo o base agua (poliuretanos, de alquitrán, vinílicos) sometidos a múltiples cambios drásticos de temperatura y humedad relativa, empleando temperaturas máximas promedio de 65 o 70°C, concluyendo que el mecanismo del envejecimiento es similar a la degradación natural en condiciones atmosféricas, y estudios previos reportan que a temperaturas alrededor de 70°C se acelera la degradación del recubrimiento sin que se alteren los fenómenos que ocurren en el proceso [4]. Algo que también es sumamente importante para determinar el cambio en las propiedades del polímero durante su uso como recubrimiento es la naturaleza de las interacciones agua/recubrimiento, así como la permeabilidad de la pintura hacia los iones agresivos, ya que el agua es un medio por el cual dichos iones difunden a través de la pintura y alcanzan la superficie del metal [5]. En trabajos anteriores [6, 7], se ha referido la naturaleza física de los recubrimientos orgánicos como una barrera a los permeantes agresivos tales como el H₂O, O₂, iones, etc. Sin embargo el concepto de que una película de pintura es una membrana impermeable ha sido desacreditado debido a datos de permeabilidad de agua y O₂. Se ha encontrado que en muchos sistemas de pinturas la permeabilidad al agua es suficiente para mantener la corrosión en el metal desnudo, esto indica que la etapa determinante del proceso de corrosión no está relacionada con el transporte del agua a la superficie del metal, además, el contacto del agua con la interfase metal-polímero también afecta la adhesión y por ende causa defectos en el recubrimiento y esto muchas veces afecta el transporte de oxígeno a través del mismo. Al parecer, en estudios previos hechos con pinturas epóxicas sometidas a inmersión, se ha encontrado que presentan altas propiedades barrera y que en recubrimientos intactos (aplicados en óptimas condiciones y carentes de defectos) presentan alta resistencia en inmersión a temperatura ambiente [4], además el transporte iónico a través de las películas parece ser la etapa determinante de velocidad de todos los procesos de degradación; sin embargo recientemente se ha reportado que la velocidad del suministro de oxígeno controla la degradación de la pintura, por lo que se puede utilizar la permeabilidad al oxígeno como un parámetro de desempeño de pinturas en periodos largos de inmersión [6]. También cabe mencionar que se han realizado muchos estudios de evaluaciones de recubrimientos empleando la impedancia electroquímica para determinar las resistencias de las películas o de los poros pero últimamente existe la duda de si un recubrimiento de alta impedancia como los epóxicos puede garantizar que no ocurra corrosión [7].

En campo, los recubrimientos anticorrosivos se aplican en estructuras y están sometidos a cambios en la temperatura y humedad, debido tanto a las condiciones atmosféricas (día-noche, las cuatro estaciones), como a las condiciones del proceso en el cual se emplean, por ello es importante conocer el efecto de la temperatura sobre la protección que ofrecen los recubrimientos orgánicos anticorrosivos. Se ha mencionado en la literatura el hecho de que la temperatura degrada a la pintura, pero se ha trabajado muy poco respecto a la posibilidad de usar este parámetro como un posible ensayo acelerado para evaluar recubrimientos [2, 7, 8]. Cabe mencionar que el ensayo acelerado para evaluar recubrimientos más empleado en la industria es la Cámara de Niebla Salina con todas sus variantes (salmuera, niebla acética, ácido sulfhídrico, etc) [9], en el cual los materiales se someten a una temperatura promedio de 30 a 40°C; sin embargo, aunque existen normas de evaluación de recubrimientos para líneas de ductos sometidos o no a la protección catódica o bien para evaluar la delaminación catódica [ASTM, 10-14] o bien, ensayos de intemperismo acelerado, poco o nada se ha hecho para conocer los efectos de la temperatura sobre las propiedades protectoras de una pintura como recubrimiento anticorrosivo; otros ensayos como el "Prohesion", recientemente se han normalizado [7].

Si bien la temperatura, que será objeto de esta investigación, modifica a la resina, será interesante cuantificar en pinturas muy rígidas como son las epóxicas: los efectos de un calentamiento en ambiente seco y en Inmersión, además de evaluar qué ocurriría si la pintura se somete a ciclos de humectación-secado; ya que un recubrimiento constituye un sistema mucho más complejo que una resina pura sin los demás componentes y aditivos. Será necesario determinar si se ve afectado el efecto barrera de un recubrimiento, si ocurre pérdida de adherencia debido al calentamiento superficial como resultado mecánico o bien existen cambios fisicoquímicos, si puede modificarse el mecanismo de corrosión-protección del sistema metal/pintura por el calentamiento, si la resina a pesar de ser altamente rígida es capaz de plastificarse o por el contrario se rompe, si la presencia de pigmentos ofrece alguna protección extra, así como también qué tipo de envejecimiento se lleva a cabo, es decir, si es físico o químico. A estas interrogantes quiere responder este proyecto de tesis doctoral, además de la posibilidad de proponer un ensayo acelerado de evaluación así como también poder "calificar" a los ensayos que ya están aceptados, como el de la niebla salina.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar las propiedades protectoras de los recubrimientos anticorrosivos orgánicos epóxicos, relacionando los parámetros electroquímicos (propiedades aislantes como la capacitancia del recubrimiento y la resistencia de la película de pintura) con la degradación en función de la temperatura y la humedad.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Evaluar el comportamiento de las propiedades aislantes de películas libres y aplicadas, sometidas a distintos ciclos de temperatura.
- Determinar el efecto de la humedad en el mecanismo de protección-corrosión del sistema metal-pintura sometido a ciclos de calentamiento.
- Clasificar pigmentos anticorrosivos mediante ciclos térmicos.
- Plantear un ensayo acelerado de evaluación de recubrimientos, que promueva la degradación del recubrimiento en tiempos cortos.

HIPÓTESIS DE TRABAJO

- La degradación más significativa de los recubrimientos epóxicos seleccionados se obtendrá combinando la temperatura y la inmersión en NaCl.
- La temperatura degradará mecánicamente al recubrimiento epóxico inmerso en NaCl sin alterarlo químicamente.
- El análisis térmico aporta evidencia de la degradación determinada por técnicas electroquímicas.
- Los ciclos de humectación y calentamiento revelarán la acción de los pigmentos anticorrosivos elegidos.
- Solo las temperaturas cercanas a la Tg de los recubrimientos epóxicos elegidos provocarán la máxima degradación.
- Existe una temperatura "crítica" que modifica mínimamente al mecanismo de corrosión-protección del sistema, y al mismo tiempo envejece al máximo al polímero, permitiendo evaluaciones en corto plazo.

Capítulo 1. Fundamento Teórico.

1. 1. Recubrimientos protectores [15].

Los recubrimientos protectores son productos únicos en su especialidad, que constituyen el método más empleado en control de la corrosión. En general son materiales compuestos esencialmente de resinas sintéticas, polímeros inorgánicos de silicatos, o incluso pueden ser películas delgadas metálicas o cerámicas que al aplicarse a un sustrato adecuado, brindan una protección a largo plazo en un rango amplio de condiciones agresivas que van desde la exposición atmosférica hasta la inmersión en soluciones altamente corrosivas, además de que muchas veces proporcionan apariencia estética gracias al color, textura o brillo.

Los recubrimientos o revestimientos protectores son películas continuas delgadas cuya función es la de actuar como barrera física entre dos materiales altamente reactivos, en general evitan el contacto entre un sustrato metálico y sustancias altamente corrosivas que pueden ser vapores, gases, líquidos o sólidos industriales. Para que un recubrimiento pueda proteger contra la corrosión debe tener las siguientes características:

1. Resistencia a la humedad; tanto a la absorción de agua como a la permeabilidad al vapor de agua.
2. Resistencia a la transferencia o penetración iónica.
3. Resistencia a la ósmosis.
4. Resistencia química.
5. Capacidad de expandirse y contraerse con la superficie subyacente del recubrimiento.
6. Resistencia a la abrasión y a la fricción.
7. Resistencia al intemperismo.
8. Fuerte adherencia.
9. Resistencia al ensuciamiento y a la proliferación de bacterias y hongos, sobre todo si el sustrato pintado estará inmerso en el mar o enterrado.
10. Resistencia al envejecimiento.
11. Resistencia a la radiación y a las temperaturas extremas.
12. Resistencia al desprendimiento catódico.
13. Facilidad en su aplicación.
14. Mantener una buena apariencia, incluso en condiciones climáticas extremas.

Además, el recubrimiento debe cumplir todos estos requerimientos por periodos de tiempo suficientes para justificar su precio y costos de aplicación.

1. 2. Composición de un sistema de pinturas [15].

Para situaciones donde se necesita prevenir o proteger un metal contra la corrosión severa causada por el medio agresivo al que estará expuesto (atmósferas agresivas, agua de mar, suelos), no es suficiente emplear un solo tipo de recubrimiento; por lo general suelen utilizarse sistemas de pintura, que consisten en aplicar capas de tres o más recubrimientos de diferentes características, los cuales tienen diferente función protectora en el sustrato metálico. La figura 1. 1. muestra un sistema de tres recubrimientos aplicados en cinco capas y la función de cada uno de ellos. La conformación más común de un sistema de pinturas consiste en un recubrimiento primario aplicado directamente al sustrato metálico, un recubrimiento intermedio y un acabado cuya función muchas veces es solo estética.

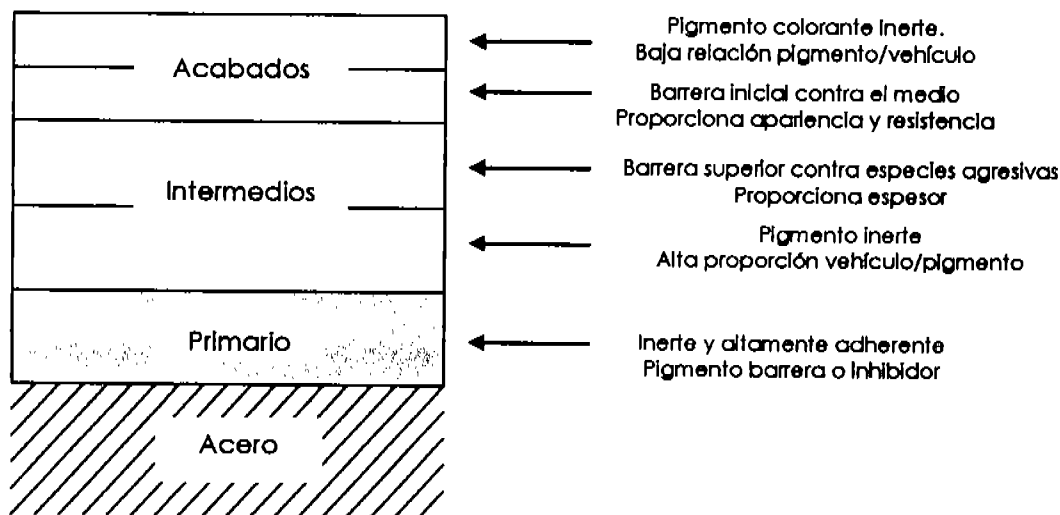


Figura 1.1. Sistema de pintura s Impermeable compuesto por 5 recubrimientos

Recubrimientos primarios. El recubrimiento primario es la base en la que se aplica el resto de los recubrimientos y por lo tanto es el componente más importante del sistema de pinturas. Las características principales que debe tener un primario se enumeran a continuación:

1. Adhesión (Enlaces fuertes con el sustrato).
2. Cohesión (Fuerzas internas de alto orden).
3. Estabilidad (Alta resistencia a la corrosión y a los químicos).

4. Enlace Inter-recubrimiento (Alta compatibilidad con el recubrimiento intermedio).
5. Distensión (Flexibilidad apropiada).

Actualmente, los primarios son la clave de la adherencia del sistema completo de pinturas, como una base que son, deben tener una fuerte adherencia con la superficie del sustrato. Si el sistema de pinturas es Inhibidor, el primario también debe contener pigmentos Inhibidores y liberarlos para que reaccionen con el medio o con el sustrato y crear películas pasivantes en la superficie metálica y reducir la corrosión.

Un primario debe tener también la capacidad de evitar o retardar la propagación de defectos como agujeros de alfiler (*pin holes*) o rupturas de la película, donde se puede presentar la corrosión. Además bajo ciertas condiciones, como cuando las pinturas se someten a inmersión o cuando se emplean como revestimientos de tanques de almacenamiento de sustancias químicas, los recubrimientos primarios deben tener resistencia química equivalente al resto del sistema de pinturas y ser muy adherentes e inertes para proteger satisfactoriamente al sustrato contra la solución química en la que están inmersos.

El primario además debe constituir una base compatible para aplicar el resto de las películas; estos deben impregnarlo minuciosamente, por ello el primario debe tener una superficie mate y lisa para promover la adherencia física con los acabados.

Recubrimientos Intermedios o cuerpo. Estos son utilizados en sistemas de pinturas diseñados para un propósito específico. Las funciones principales de un recubrimiento Intermedio son proveer:

1. Espesor al sistema de pinturas.
2. Alta resistencia química.
3. Resistencia a la humedad y a la permeabilidad al vapor de agua.
4. Aumento de la resistencia eléctrica del sistema de pinturas.
5. Alta cohesión.
6. Enlaces fuertes con el primario y el acabado.

La formulación de recubrimientos intermedios es importante, primeramente para incrementar el espesor físico; mejorando otras propiedades esenciales del recubrimiento:

aumentando en la resistencia a la abrasión e impacto y la resistencia química, reduciendo la permeabilidad a la humedad, incrementando la resistencia eléctrica. El recubrimiento intermedio también tener una fuerte adherencia con el primario y proporcionar una base para aplicar el topcoat, porque sin esta capacidad se ocasionaría una falla temprana en el sistema.

Otra función importante de los recubrimientos intermedios es la de actuar como barrera contra las especies químicas agresivas del medio en el que están inmersos y como tienen una relación pigmento-vehículo alta, son recubrimientos lisos con buena resistencia física. Estos recubrimientos no ofrecen una buena apariencia final, por ello no son empleados como acabados.

Acabados ("top coats"). Estos recubrimientos constituyen el exterior del sistema de pinturas, su función es principalmente estética sin embargo poseen otras características:

1. Actúan como un sello resistente en el sistema de pinturas.
2. Constituyen una barrera inicial contra el medio agresivo.
3. Ofrecen una resistencia ligera al ambiente, agua y agentes químicos.
4. Aportan una superficie firme y resistente al agua.
5. Brindan una apariencia estética y agradable.

En un sistema compuesto de primario-intermedio-acabado, los acabados forman un sello resinoso sobre el intermedio y el primario. El primer acabado debe penetrar al recubrimiento intermedio para formar una superficie final impermeable. Estos recubrimientos son más densos que los intermedios ya que están formulados con una relación pigmento-vehículo baja y aunque forman capas mucho más delgadas que los intermedios, con su alta ración de resina brindan una capa externa fuerte. Además aportan al sistema de pinturas todas las características de apariencia final por medio de su color, textura y brillo.

Sin embargo, hay ocasiones en que los acabados se emplean con algún propósito específico diferente. Por ejemplo, en los sistemas empleados para inmersión en medio marino, el primario y el intermedio son quienes actúan como barreras contra el medio, mientras que el acabado crea una superficie antideslizante o bien previene la adherencia

y crecimiento de organismos marinos en el sustrato, estos pueden ser algas, caracoles, bacterias, etc.

1. 3. Recubrimientos orgánicos.

Los recubrimientos orgánicos son altamente utilizados para proteger a las estructuras metálicas contra la corrosión, debido a que constituyen una de las alternativas de protección más económicas, y se encuentran disponibles en muchas variedades de formulaciones, de acuerdo a los materiales a proteger y al medio corrosivo al que serán expuestos. De hecho, no solo protegen contra la corrosión, sino que también previenen la contaminación de líquidos con sus envases, como en algunos productos destinados a almacenar alimentos, o sustancias químicas sensibles a reaccionar con el hierro. El hecho de seleccionar de entre muchos, el recubrimiento óptimo para proteger un sustrato en particular de un medio agresivo específico, requiere de una caracterización de las propiedades más importantes de un recubrimiento.

1. 3. 1. Composición de los recubrimientos orgánicos [15, 16].

La eficiencia en la protección ofrecida por los recubrimientos orgánicos está dada por un gran número de propiedades del sistema recubierto completo, que consiste en las películas de pintura, el sustrato metálico y su pre-tratamiento químico; pero también deben considerarse las propiedades del recubrimiento por sí solo, como su estructura, composición, propiedades de adherencia, delaminación por corrosión bajo película, etc. La información detallada de estos aspectos proveerá una amplia caracterización del sistema recubierto.

En general, un recubrimiento orgánico se compone de cuatro elementos básicos:

- Resina o vehículo. El vehículo constituye la matriz del recubrimiento, la fase continua a la cual se incorporarán otros componentes. Es la principal barrera física que un recubrimiento puede brindar al sustrato y por lo tanto debe tener excelente adherencia con el sustrato. La densidad y composición del vehículo determinan ampliamente este factor, así como la permeabilidad, resistencia química y resistencia a los rayos UV del recubrimiento.

Sin embargo, hay ciertos recubrimientos que incorporan en su formulación más de una sola resina para obtener propiedades especiales. La función principal de una resina secundaria es la de extender la cantidad de resina disponible para impregnar la superficie y los pigmentos, aumentar la adherencia al sustrato añadir espesor al recubrimiento, en general, mejorar la resistencia que ofrece la pintura; y una propiedad primordial en la resina secundaria es la compatibilidad con el vehículo para mantener una buena estructura cohesiva.

El vehículo es el material que aporta al recubrimiento la capacidad de formar una película continua después de ser aplicado y de acuerdo al proceso de formación (curado) pueden clasificarse en:

1. Oxígeno-reactivos. En este grupo entran las resinas alquídicas, los ésteres epóxicos, los uretanos alquídicos y los silicones alquídicos.
 2. Lacas (termoplásticos). Principalmente los copolímeros de PVC, hules clorados, resinas acrílicas y materiales bituminosos como los asfaltos y las resinas de alquitrán de hulla.
 3. De conversión térmica. En este bloque se encuentran los "hot-melts" (asfaltos y alquitrans), los plastisoles y organosoles y los recubrimientos en polvo.
 4. Co-reactivos (termoestables). El término engloba a las resinas epóxicas, los poliuretanos y los inorgánicos de zinc.
 5. De condensación (termoestables). En este grupo están las resinas fenólicas y algunas resinas en polvo.
 6. Coalescentes (No sumergibles). Se refiere a varios tipos de resinas (acrílicas, epóxicas o vinílicas) que necesitan estar emulsionadas para mantenerse en estado líquido.
- Pigmentos. Se sabe que una película de resina pigmentada es más adherente que una película transparente de la misma resina, por ello, la presencia de pigmentos en una pintura es primordial. Como existen varias clases de pigmentos, estos deben añadirse a las pinturas según su función:

Los pigmentos colorantes como su nombre lo indica, solo aportan al recubrimiento el color requerido, lo cual es importante para la función estética que brindan la mayoría de las pinturas.

En segundo lugar, los *pigmentos inhibidores* (como el cromato de zinc), que se aplican principalmente a los recubrimientos primarios y más aun, a los recomendados para Inmersión; se utilizan para mejorar las propiedades anticorrosivas del recubrimiento, ya que pueden disolverse lentamente en el recubrimiento, y cuando entran en contacto con el medio agresivo (agua) pueden liberarse de la resina y reaccionar con el sustrato para formar una superficie pasivada, protegiendo el sustrato metálico ya sea cubriendo los sitios sensibles bajo el recubrimiento o bien "sacrificándose" y corroyéndose ellos mismo; además de contribuir con coloración y brillo.

También existen los *pigmentos extendedores o reforzantes*, que se añaden a la pintura para incrementar la densidad y el brillo y mejorar la resistencia a la corrosión mediante un efecto barrera. Estas mejoras pueden obtenerse por la incorporación de pigmentos en forma de hojuela paralelos a la superficie del sustrato. Si se emplea una concentración de pigmento en volumen (PVC) elevada las hojuelas obstaculizará la permeación de especies corrosivas al recubrimiento debido al alargamiento de sus patrones de difusión. Más aun como su nombre lo dice, estos pigmentos refuerzan a la pintura para prevenir fallas en el desempeño después de largos periodos de Intemperismo.

Otro tipo de pigmentos son los *inertes*, también llamados *rellenos o cargas*, cuya función principal en los recubrimientos orgánicos es aumentar el volumen del recubrimiento gracias a la incorporación de materiales de bajo costo (polvo de madera, yeso, talco, negro de humo, etc). Tanto los pigmentos extendedores como los inertes mejoran las propiedades de los recubrimientos como la resistencia al impacto y a la abrasión, así como la resistencia química y atmosférica y disminuyen la permeabilidad al agua.

- Aditivos. El término aditivos se refiere a un grupo de componentes que se adicionan a las pinturas en cantidades pequeñas para brindar propiedades muy específicas, por ellos sus funciones son diversas. Ejemplos de aditivos son los espesantes, antihongos, agentes dispersantes, antiespumantes, anticoagulantes, estabilizadores UV, agentes retardantes de ignición, etc.

Dentro de los aditivos también se encuentran los plastificantes. No todos los recubrimientos los contienen; sin embargo, muchas resinas los requieren para conseguir propiedades óptimas de flexibilidad, extensibilidad y dureza. En sí, los plastificantes son "disolventes permanentes" que tienen propiedades simultáneas ya que pueden disolver la resina y al mismo tiempo disolverse en ella.

- Disolventes. Muchas resinas vehículo son sólidas y sería imposible trabajar con ellas y aplicarlas si no estuvieran en solución. La función del disolvente es disolver la resina y reducir la viscosidad de la mezcla de resina y sus demás componentes, ya que una viscosidad baja permite aplicar una película suave, delgada, uniforme y continua de recubrimiento sobre una superficie específica.

Las funciones de un solvente antes y después de aplicar el recubrimiento son un poco contradictorias: antes de aplicarse, la pintura debe constituir una solución o una emulsión estable de vehículo, pigmentos y aditivos, en el solvente; es decir todos los componentes sólidos deben estar dispersos homogéneamente en la fase líquida; lo cual requiere una alta compatibilidad entre solvente y componentes pero también la presencia de fuerzas de repulsión entre ellos para evitar la coagulación. En contraste, después de aplicar la pintura, se requieren grandes fuerzas de atracción en la mezcla para que pueda formarse la película continua, además la interacción de la pintura con el solvente debe disminuir para permitir que este se evapore de la película curada.

En algunos casos específicos las pinturas orgánicas pueden ser mezcladas y aplicadas sin necesidad de solventes; ejemplo de ellos son los recubrimientos en polvo y los recubrimientos epóxicos de dos componentes de baja viscosidad. Los recubrimientos epóxicos deben mezclarse y aplicarse sin solvente ya que sus componentes poseen baja viscosidad; a menudo el mezclado y aplicación de estos recubrimientos se realiza a temperaturas altas para reducir lo más posible la viscosidad.

1. 3. 2. Curado de una película de recubrimiento [1,16-17].

Una película continua puede formarse a partir del curado físico o químico de un recubrimiento líquido recientemente aplicado. Un ejemplo del proceso de curado físico es la sinterización de recubrimientos termoplásticos en polvo. Estos, antes de aplicarse, consisten en un gran número de partículas de resina, las cuales son depositadas en la superficie del metal por medio de técnicas especiales. Posteriormente la pintura es horneada para formar una película continua a partir de las partículas de polvo, ya que la elevada temperatura provoca que las partículas aisladas se sintericen en grupo.

El concepto de curado químico está basado en la formación de la película a través de diversas reacciones. Un ejemplo puede ser el curado oxidativo, donde el oxígeno de la atmósfera reacciona con los monómeros de la resina y los polimeriza. Otro ejemplo es el curado reactivo donde una red polimérica es formada a través de reacciones de policondensación o poliadición. Este debe ser el caso de los recubrimientos de multicomponentes, donde la resina reacciona con otras moléculas llamadas entrecruzadores.

De hecho, es común que en la práctica se lleven a cabo ambos tipos de curado, físico y químico, como en la formación de películas de recubrimientos termoestables en polvo; ya que a elevadas temperaturas toma lugar una sinterización física de las partículas, seguida de reacciones químicas entre los diferentes componentes del polvo. Un ejemplo más es la formación de películas de recubrimientos base solvente, como lo son las pinturas de las casas. En este caso el solvente se evapora físicamente de la película ocasionando que las moléculas de la resina se unan y comiencen las reacciones de polimerización.

De acuerdo a las definiciones anteriores, una película de recubrimiento se forma solamente por la evaporación de solventes de la película de resina (lacas), por condensación o reacción química interna (epóxicos), por reacción con el aire (alquidáticos, poliuretanos, o inorgánicos de zinc), por coalescencia (emulsiones, dispersiones o plastisoles), por calentamiento "hot-melt" (asfaltos o alquitranes), por fusión de polvo en la superficie (epóxico), o por aplicación de una lámina preformada de resina sobre la estructura (láminas de vinilo); sin embargo, hay algunas excepciones, que incluyen a algunos recubrimientos alquidáticos, hules clorados, y ésteres epóxicos, que son una combinación de resinas oleosas y sintéticas.

1. 3. 3. Efecto de la transición vítrea en la película de pintura [1, 18-21].

Una película de pintura es primeramente una película de matriz polimérica, y como tal, sufre cambios de fase en su estructura interna; la más importante es la transición vítrea, una respuesta del polímero hacia la temperatura cuando sufren calentamiento o enfriamiento.

Las sustancias puras (sólidos cristalinos) se funden cuando se calientan a una temperatura elevada exacta (T_m), pero los polímeros no son sólidos ni líquidos puros, ya que están formados por moléculas muy grandes, además sus cadenas poseen diferentes longitudes (polidispersidad) y su arreglo estructural puede impedir el movimiento de éstas; estos fenómenos crean regiones cristalinas y amorfas. La polidispersidad condiciona que el cambio de fase de la masa polimérica ocurra en un rango de temperaturas más amplio, y por ello, un polímero primero pasa a un estado elástico antes de fundirse (ejemplo, en polímero altamente cristalino), pero cuando el peso molecular y la polidispersidad en los polímeros se incrementan, el cambio de fase se vuelve más gradual y muchas veces no se presenta la fusión (ejemplo, en polímeros altamente amorfos).

La temperatura menor a la T_m , en la que ocurre el cambio de estado de vítreo (amorfo) a elástico (cristalino) es lo que se conoce como "temperatura de transición vítrea" (T_g). Muchos factores propios de un polímero incrementan o reducen la T_g y en los recubrimientos, la presencia de aditivos y pigmentos necesarios para formar las películas, también influyen en la T_g . Por esta razón, las propiedades de la película de pintura y la transición vítrea están altamente ligadas. De hecho, la transición vítrea de una pintura será diferente a la de la resina polimérica pura y el rango de temperaturas en el que ocurra será mayor; en casos extremos estos rangos de transición abarcan hasta 28°C, dependiendo del polímero en particular, peso molecular, grado de dispersidad, el aumento de cristalinidad y los métodos usados para evaluar la transición vítrea.

La T_g en la pintura líquida influye en la viscosidad de la solución, el contenido de orgánicos volátiles y la velocidad de evaporación de solvente. Cuando la película de pintura comienza a formarse, por lo general la T_g aumenta, esto sucede en las pinturas termoplásticas debido a la evaporación del solvente; y en las pinturas termoestables la T_g aumenta además por el incremento del entrecruzamiento. Este parámetro sin embargo, no solo afecta la formación de la película, además juega un papel crítico en el

desempeño de la pintura y en las propiedades de la película "seca". Por ejemplo, antes de alcanzar la transición vítrea puede ocurrir lo siguiente:

- Se restringe el movimiento molecular.
- Las películas son vídriosas y duras, tienden a romperse bajo el esfuerzo, y tienen altos esfuerzos internos.
- Las películas presentan baja flexibilidad y resistencia al impacto y una formación muy pobre.
- La resistencia química es óptima.
- Puede haber mucha retención de solvente y la permeabilidad es baja.

Por otro lado, después de la T_g , sucede lo siguiente:

- El movimiento molecular aumenta ampliamente.
- Las películas son blandas, ahuladas y flexibles, y solo se deforman bajo el estrés.
- Se facilita la evaporación de solvente pero la permeabilidad se incrementa.
- La adherencia mejora al máximo.

Debido a los cambios físicos tan dramáticos que ocurren en la película de recubrimiento cuando alcanza la T_g , es necesario diseñar recubrimientos cuya T_g sea lo suficiente alta para que la temperatura de servicio permanezca por debajo de ella, especialmente los de tipo barrera. Por ejemplo, el ampollamiento que sufren los recubrimientos inmersos en agua caliente, es consecuencia de una T_g muy cercana a la temperatura de servicio y un incremento no previsto en ésta por consiguiente excederá T_g . Si esto sucede, las moléculas de agua penetrarán rápidamente en la película y se acomodarán entre las cadenas del polímero, es decir, actuarán como plastificante, disminuyendo la T_g . Estas gotas, además facilitarán la adsorción continua de más agua en la película incluso si la temperatura de servicio se reestablece.

1. 4. Recubrimientos Epóxicos [15, 18-19]

Entre los recubrimientos orgánicos más empleados para proteger al acero contra la corrosión por inmersión en medio marino, están las resinas epóxicas. Muy utilizadas como recubrimientos primarios en plataformas, tuberías, barcos y cualquier estructura que se encuentre inmersa en agua de mar, las películas de pinturas epóxicas son hasta cierto punto rígidas, pero muy resistentes, fuertes, lisas y sobre todo, presentan variaciones en sus procesos de curado; es decir, las resinas epóxicas pueden clasificarse en diferentes grupos:

Esteres epóxicos. Los ésteres epóxicos constituyen el producto de la combinación química entre una resina epóxica sólida con los ácidos grasos presentes en algunos aceites secantes, de hecho las propiedades básicas del éster epóxico final las otorgan la cantidad y el tipo de aceite utilizado. Se ubican entre las resinas oxígeno-reactivas debido a que la película de recubrimiento es curada por la reacción de oxidación de la parte insaturada del ácido graso presente en la resina, de manera análoga a la de un recubrimiento alquídico. Su resistencia química es menor que la de un epóxico no modificado pero mayor que la de una pintura oleoresinosa o alquídica, especialmente hacia los álcalis. Estos recubrimientos generalmente son duros pero tienen buena flexibilidad y buena adherencia, y por ello son excelentes como esmaltes para maquinaria y recubrimientos interiores; sin embargo no son recomendables para exteriores e intemperie debido a que calcan a corto plazo y en exceso.

Resinas epóxicas. Las principales resinas epóxicas utilizadas para recubrimientos anticorrosivos son las que se obtienen a partir de la reacción de condensación del bisfenol-A y la epiclorhidrina en presencia de hidróxido de sodio [15], como se muestra en la figura 1. 2, seguidas de las que provienen del bisfenol-F y los epoxi-novolac [8].

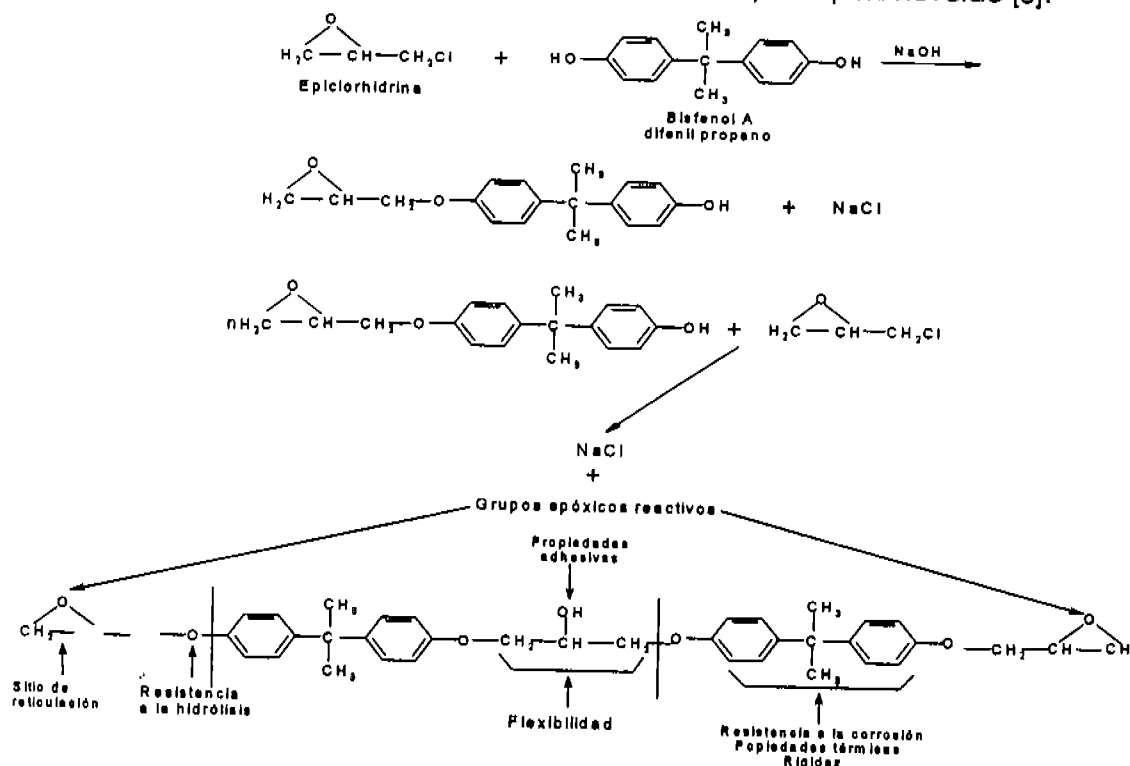


Figura 1. 2. Obtención y estructura ideal de la resina epóxica de bisfenol-A.

El éxito de los recubrimientos epóxicos proviene del resultado de las reacciones químicas de los grupos funcionales hidroxilo y epoxi presentes en la estructura de la resina con diferentes agentes curantes (co-reactivos). Los co-reactivos más comunes son las aminas alifáticas y aromáticas, las poliamidas de bajo peso molecular, anhídridos y ácidos y resinas de fenol formaldehído (baquelita). Las resinas epóxicas básicas están disponibles como líquidos de baja viscosidad y algunas contienen partículas de resina sólida con el fin de incrementar la dureza. Ambos tipos de resina se utilizan en la formulación de recubrimientos anticorrosivos y dependiendo del agente de curado se obtienen diferentes materiales:

- Epóxicos curados con aminas alifáticas (Epoxi-amina). Los principales recubrimientos epóxicos anticorrosivos están formados por la reacción de los grupos funcionales amino y epóxico. En la cual los grupos epoxi terminales de la resina base reaccionan con los hidrógenos activos de las aminas primarias o secundarias. La reacción ocurre fácilmente a temperatura ambiente y dependiendo de la amina utilizada, puede ser muy exotérmica o muy endotérmica. Estas reacciones son termosensibles, por ello si la temperatura ambiente es baja (clima frío), ocurrirán lentamente y si la temperatura es mayor, reaccionará más rápido.

Para comercializar estos recubrimientos, es necesario envasar los dos componentes (resina y agente curante) por separado, y hacer la mezcla justo antes de aplicarla en campo. Las aminas tienen diferentes velocidades de reacción, por ello el tiempo de residencia del sistema mezclado puede ajustarse para que reaccionen en minutos, o después de muchas horas o incluso días. El tiempo de residencia estándar del sistema mezclado es alrededor de cuatro a ocho horas, pero la reacción continúa por varios días, tiempo suficiente para que el recubrimiento endurezca por completo y adquiera resistencia.

Aunque pueden obtenerse productos con diferentes características, dependiendo de la resina epóxica y de la amina utilizadas; en general, los epoxi-amina forman recubrimientos muy duros y adherentes y con muy buenas propiedades químicas y anticorrosivas. Su estructura es altamente entrecruzada y por ende poseen buena resistencia a los solventes, además de tener una excelente resistencia a los álcalis y

a las sales y una buena resistencia al agua; por ello se emplean bajo muchas condiciones altamente corrosivas, especialmente como revestimientos de tanques y tuberías que contienen ácidos, gracias a su excelente resistencia a estos. Sin embargo, su resistencia al intemperismo no es la mejor, debido a su excesivo caleo.

- Epoxi-poliamida. El producto de la reacción de la resina epóxica base con las resinas poliamídicas constituyen la base para los recubrimientos epóxicos anticorrosivos quizás más empleados en la actualidad. Las poliamidas son materiales resinosos que poseen grupos amino en su estructura, y son éstos grupos los que reaccionan con los grupos epoxi de la resina base. La reacción es análoga a la que ocurre con las aminas alifáticas, pero la resina poliamídica también actúa como entrecruzador debido a que su estructura es más larga. Dependiendo de las resinas epóxica y la poliamida utilizadas, se pueden obtener recubrimientos de diferentes características; pero en general, los recubrimientos epoxi-poliamida son más suaves, flexibles y elásticos que un recubrimiento epoxi-amina.

Estos recubrimientos poseen una excelente resistencia a los álcalis pero su resistencia a los ácidos no es tan buena como la de los recubrimientos curados con aminas; por ello, son empleados más bien en exteriores y en protección contra la corrosión atmosférica (no exponiéndolos directamente para evitar caleo, ni en atmósferas ácidas). Estos recubrimientos se curan fácilmente a temperatura ambiente y por lo general tienen un tiempo de residencia ideal para facilitar su aplicación. Las resinas poliamídicas son moléculas más grandes que las aminas y forman agentes curantes más voluminosos, por esta razón, la resina epóxica y el agente curante deben envasarse en contenedores separados en volúmenes equivalentes, para mezclarse antes de su aplicación.

- Aminas aductoras. Las poliaminas aductoras se obtienen haciendo reaccionar a las resinas epóxicas de bajo peso molecular con un exceso de alguna poliamina típica (como la dietileno-triamina); el resultado es una resina epóxica con terminación amínica que posteriormente reaccionará con la resina epóxica base. El producto final es muy semejante a un recubrimiento epoxi-amina pero con las ventajas de la baja volatilidad y el manejo seguro que aportan las aminas de bajo

peso molecular. La amina aductora tiene una tendencia menor a migrar a la superficie del recubrimiento comparada con las aminas; y al igual que ocurre con los epoxi-poliámida, se deben mezclar volúmenes equivalentes de agente curante y resina base.

- Recubrimientos epoxi-ketimina. Una alternativa de formulación de recubrimientos anticorrosivos es el empleo de la ketimina como agente curante, comúnmente llamada "amina curante bloqueada". Se obtiene a partir de la reacción de una amina primaria con una cetona; en la cual los hidrógenos activos de la amina primaria son removidos de la estructura para formar la ketimina y de esta forma la amina queda inactiva y por ello se dice que está bloqueada. La ketimina se reactiva hasta que reacciona con el aire o con agua, regenerando gradualmente la amina original y la cetona; una vez activada, reacciona en la misma forma que una amina primaria.

La ketimina como agente curante muestra sus ventajas en la formulación de recubrimientos con altos sólidos, donde los agentes curantes amínicos reaccionan tan rápido que la formación de la película sería incontrolable; también es muy utilizada en recubrimientos de alto espesor y bajo solvente. La ketimina previene que ocurra la reacción de curado altamente exotérmica típica de las aminas, debido a que la amina original es recuperada gradualmente por el contacto con la humedad presente en el aire; esto se refleja en un alto control en la formación de la película y por ello es elegida para su aplicación.

- Recubrimientos epóxicos de altos sólidos y bajo solvente. Estos recubrimientos están ganando popularidad debido a los problemas relacionados con el uso de solventes y la contaminación del aire. Actualmente existen muy pocos recubrimientos 100% sólidos pero en el mercado se encuentra una gran variedad de materiales denominados recubrimientos epóxicos de altos sólidos; fabricados con una pequeña cantidad de diluyente, suficiente solo para reducir la viscosidad y poder aplicarlos en spray. Muchos de ellos se curan reaccionando como los epoxi-amina y utilizan la ketimina como agente curante.

Estos recubrimientos tienen la ventaja de poder aplicarse con una pistola de spray, especialmente los que contienen un alto porcentaje de sólidos, y forman películas muy gruesas al curarse. Sin embargo los espesores muy altos suelen acarrear

problemas porque el recubrimiento puede fracturarse o incluso desprenderse del sustrato. También es común aplicar este tipo de recubrimientos en una mezcla en caliente (*hot mix*), pero esto ocasiona una impregnación ("mojado") muy pobre y por consiguiente una adherencia débil, sobre todo si es una película gruesa. Por ello hay que tomar en cuenta estas restricciones si se desea elegir recubrimientos de bajo solvente y altos sólidos.

- Agentes curantes de aminas aromáticas. El proceso de curado de estos sistemas también consiste en la reacción entre los grupos epoxi y amino; pero dicha reacción es más lenta de la que ocurre con las aminas alifáticas y se necesita una temperatura de 300 °F para iniciarla.

Las aminas aromáticas se utilizan básicamente para obtener plásticos estructurales, pero existen algunos recubrimientos anticorrosivos obtenidos a partir de estas, y que además se pueden curar reaccionando con aire. En estos casos, la amina aromática se disuelve junto con la resina epóxica base, en un solvente fuerte, permitiendo el contacto entre los grupos amino de la molécula aromática con los grupos epoxi de la resina. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente pero es más lenta que la que ocurre con las aminas alifáticas. Esto facilita que se logre una máxima resistencia química y resistencia a los solventes cuando el epóxico se cura con aire. Estos materiales por ende, poseen una excelente resistencia a la corrosión y se utilizan como revestimientos para atmósferas químicas muy agresivas.

- Recubrimientos epóxicos de alto espesor. Estos se diferencian de los recubrimientos de altos sólidos en que son resinas tipo amina o poliamida a las que se añade un volumen máximo de pigmentos inertes (como sílica, mica, talco, etc), con el fin de impregnar al máximo la superficie donde se aplican. Generalmente son lisos, pueden tener poco brillo o carecer de él, y se emplean en condiciones de corrosión muy severa, donde se necesita añadir espesor al recubrimiento, y a menudo como revestimientos. Pueden emplearse solos, combinarse con uno o más recubrimientos, aplicarse sobre primarios inorgánicos de zinc o bien como recubrimiento base o intermedio sobre el cual se aplicarán topcoats.

- Resinas epóxicas modificadas con silicónes. La modificación de las resinas epóxicas con silicón se logra con la reacción de los grupos metoxi de un polisilicón metoxilado con los grupos OH de una resina base epóxica sólida en lugar del grupo epoxi. La reacción es compleja, considerando que ambos reactivos necesitan temperaturas elevadas para poder activarse. Como los grupos epoxi de la molécula permanecen intactos, la resina resultante se cura con un agente curante amínico. Estos materiales son relativamente nuevos y poseen mejores características: resistencia al agua, ácidos e intemperismo y resistencia química.
- Recubrimientos epoxi-fenólicos. Estos recubrimientos son otro ejemplo de la reactividad de los grupos hidroxilos de la resina epóxica base. El componente fenólico puede ser cualquier cantidad de resinas fenólicas reactivas. De hecho al incrementar el nivel de resinas fenólicas se incrementa el peso molecular de la resina final y por tanto se mejoran la flexibilidad y la resistencia al impacto, así como la resistencia química, especialmente a los álcalis y solventes.

Muchos epoxi-fenólicos son recubrimientos que necesitan hornearse a temperaturas muy altas para ser curados; pero también existen algunos que curan a temperaturas relativamente bajas, e incluso hay unos pocos que curan a temperatura ambiente. Sin embargo, si se curan a 60 °C aproximadamente, se obtienen películas con propiedades semejantes a las de los recubrimientos horneados a altas temperaturas. Gracias a su excelente resistencia química, la mayoría de los epoxi-fenólicos se utilizan en la protección hacia los solventes, el agua salada y especialmente en revestimientos de carro tanques que almacenan y transportan sosa.

- Recubrimientos epoxi-uretano. Las resinas epóxicas base también pueden sufrir entrecruzamiento con poliisocianatos, en reacciones a temperatura ambiente. La reacción ocurre entre el isocianato y los grupos OH de una resina epóxica sólida de alto peso molecular, sin alterar los grupos epoxi de la molécula; lo cual incrementa el tamaño de la molécula de la resina epóxica y además mejora la resistencia química y la resistencia al agua. Posteriormente, la resina resultante es curada a temperatura ambiente haciendo reaccionar los grupos epoxi terminales

con una amina. El material resultante posee una alta resistencia a los ácidos y solventes.

- Epóxicos de alquitrán de hulla. Estos recubrimientos son el resultado de la mezcla de una resina epóxica, una resina semlíquida de alquitrán de hulla y un solvente, aunque no se sabe bien si ocurre una reacción entre el alquitrán y el epóxico. La resina resultante se cura haciéndola reaccionar con una amina.

No es común que dos materiales totalmente distintos puedan combinarse para formar un producto mejorado, con propiedades superiores a las de los materiales originales; sin embargo, los epóxicos de alquitrán de hulla tienen los beneficios de ambas resinas y son altamente resistentes a las inmersiones acuosas (agua salada) así como a especies químicas muy fuertes (ácido clorhídrico y sosa) y al petróleo crudo. De hecho, estas resinas pueden resistir temperaturas mayores a 200°C, son menos quebradizas y más resistentes al impacto que las resinas de alquitrán de hulla originales y son de los pocos materiales que resisten las corrientes de protección catódica. Por ello, son las más utilizadas en el alcantarillado, la industria petrolera y las industrias marinas.

- Recubrimientos epóxicos base agua. Actualmente se han investigado mucho este tipo de recubrimientos debido a las regulaciones ecológicas hacia el uso de solventes en los recubrimientos. Generalmente consisten en recubrimientos epoxi-poliamida de dos componentes: el epóxico base es una emulsión compuesta por la resina epóxica líquida y un monómero epóxico alifático (diluyente), y el agente curante poliámido es una mezcla compuesta de un solvente aromático de alto punto de ebullición y un solvente libre de hidroxilos miscible en agua. Al igual que los epoxi-amina y los epoxi-poliamida, los componentes del sistema deben envasarse por separados y mezclarse hasta que deban aplicarse. Estos recubrimientos tienen buen desempeño incluso en condiciones hasta cierto punto severas; pero siempre y cuando las condiciones climáticas lo permitan (temperaturas cercanas a 15 °C y humedades relativas bajas).

1. 5. Protección anticorrosiva por recubrimientos orgánicos [16].

En términos generales, la razón de utilizar un recubrimiento como protección anticorrosiva es principalmente la introducción de una resistencia eléctrica sumamente alta en el circuito corrosivo, y si bien los mecanismos de protección anticorrosiva que ofrece un recubrimiento orgánico al sustrato metálico no están del todo entendidos, una revisión de la literatura revela que la protección ofrecida por un recubrimiento orgánico puede atribuirse a uno de los siguientes mecanismos, como se muestran en la figura 1. 3:

- Inhibición de la reacción catódica y/o anódica.
- Introducción de una resistencia eléctrica muy alta en el circuito de la celda de corrosión.
- Una barrera hacia las especies agresivas: oxígeno, iones y agua.

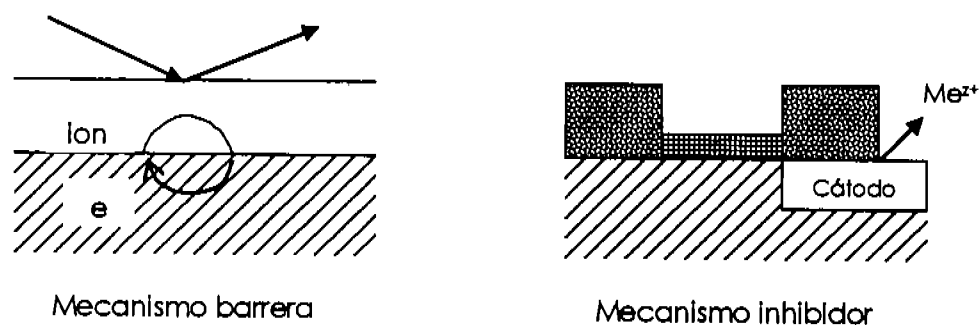


Figura 1. 3. Mecanismos de protección que ofrecen los recubrimientos orgánicos a sustratos metálicos

A continuación se describen los mecanismos de protección.

Efecto barrera. Para que ocurra cualquier reacción en la superficie metálica a cualquier pH, se necesita la presencia de agua y oxígeno. Idóneamente un recubrimiento protege formando una barrera física entre el sustrato y el medio corrosivo, sin embargo en la práctica dicho efecto está limitado porque los recubrimientos orgánicos son permeables al agua y oxígeno. Por otro lado se ha demostrado que bajo condiciones normales, los recubrimientos orgánicos se saturan con el agua hasta reducir su vida útil a la mitad y el tiempo restante mantienen una cantidad de agua comparable en su desempeño con una atmósfera de alta humedad. Se ha encontrado también que la velocidad promedio de permeación de humedad a través de un recubrimiento es de 10 a 100 veces mayor que la velocidad de consumo de agua de una superficie que se corroe libremente.

La resistencia de inhibición, que también la ofrece el efecto barrera, suministra una protección adicional. Este fenómeno se basa en retardar las reacciones de corrosión inhibiendo la transferencia de carga entre los sitios catódicos y anódicos existentes en la celda de corrosión. En la figura 1. 3. se muestra que un aumento en la resistencia electrónica y/o iónica del ciclo de corrosión reduce la velocidad en las reacciones de corrosión. La aplicación de recubrimientos orgánicos en las superficies metálicas aumenta la resistencia iónica ya que una matriz orgánica tiene una baja conductividad iónica.

Se ha hecho énfasis en que la adherencia del recubrimiento también juega un papel importante en la resistencia de inhibición, porque cuando este parámetro falla, se forman rutas conductoras iónicas bajo el recubrimiento y si no se toman otras medidas de precaución (pigmentos activos), la corrosión ocurrirá. Solo con una adherencia perfecta se garantiza que no ocurrirá degradación del recubrimiento debida a la corrosión bajo película, pero en la práctica es imposible tener una adhesión intacta debido a las heterogeneidades tanto de la película de recubrimiento como de la superficie metálica; y más aún, el agua retenida también provoca pérdida de adherencia, que a menudo empieza como un ampollamiento. En general, pueden encontrarse dos tipos de adherencia: química y mecánica.

La adherencia química es el efecto de la Interacción química entre el recubrimiento y la superficie del metal, originada por la formación de enlaces covalentes, polares y de puentes de hidrógeno. Este tipo de adherencia puede promoverse con la incorporación de más grupos polares en el recubrimiento polimérico o con la formación de una capa reactiva o polar en la superficie metálica. Los recubrimientos epóxicos son un ejemplo claro de adherencia química debido a sus múltiples grupos polares.

La adherencia mecánica se obtiene a través del anclaje de las cadenas de polímero en los sitios irregulares de una superficie metálica rugosa. Este tipo de adherencia se mejora incrementando la rugosidad en la superficie. Un ejemplo típico es el tratamiento de anodizado del aluminio, que aporta una capa de óxido muy porosa en la superficie metálica.

Inhibición. Una de las desventajas de emplear recubrimientos orgánicos en la prevención de la corrosión, es la susceptibilidad a la tensión mecánica y térmica, a las cuales se

someten en la práctica. Una estructura pintada está sujeta a sufrir daños durante su vida útil y en los sitios dañados o alrededor de ellos puede aparecer la corrosión. Para prevenir un deterioro rápido del sistema, se incorporan pigmentos activos a la matriz polimérica del recubrimiento primario; estos pigmentos protegen a través de un mecanismo de inhibición, una vez que el sustrato metálico entra en contacto con el agua. Hay tres tipos principales de pigmentos Inhibidores: los pasivantes, los bloqueadores y los galvánicos (Intercambio Iónico).

Los pigmentos pasivantes reconstruyen y estabilizan la película de óxido del sustrato expuesto; comúnmente se utilizan los cromatos de zinc o de estroncio, que tienen una limitada solubilidad en el agua, ya que en solución acuosa dan origen a una pasivación anódica del metal gracias a productos muy estables formados a partir del cromo, oxígeno y agua.

Los pigmentos bloqueadores se adsorben en la superficie activa del metal reduciendo el área activa para la corrosión y formando una barrera contra la difusión de especies iónicas en el sustrato. Ejemplos de ellos son las sales de plomo (sulfatos, carbonatos) y el óxido de zinc que forman jabones al interactuar con los aceites orgánicos.

Los pigmentos galvánicos son partículas metálicas menos nobles que el sustrato en el que se depositan (ejemplo, polvo de zinc en acero); por lo que al ser expuestas al medio agresivo se corroerán preferentemente, mientras que en el sustrato original solo ocurrirán las reacciones catódicas.

1. 5. 1. Deterioro en la protección de los recubrimientos anticorrosivos [1-7, 15].

El deterioro de los recubrimientos anticorrosivos, especialmente de los orgánicos, puede deberse a factores, tales como el control de calidad en el manejo, la presencia de posibles defectos de aplicación, y sobre todo a las condiciones ambientales y de proceso a las que están expuestos, como por ejemplo la humedad, la exposición a fuentes de calor y a sustancias agresivas.

Para los recubrimientos orgánicos la inmersión y la temperatura juegan un papel crítico en el deterioro de las propiedades protectoras que ofrecen, puede decirse que "envejecen" a las pinturas. Primeramente, el efecto plastificante que tiene el agua en los polímeros

permite que las cadenas se relajen para facilitar la absorción del electrolito al que están expuestas las pinturas, y la continuidad en la inmersión puede contribuir a la formación de óxidos en la intercara metal-pintura. La temperatura por sí misma, degrada al polímero pero cuando los recubrimientos se formulan con resinas muy rígidas y resistentes como las epóxicas, se necesitan temperaturas muy altas para poder degradarlas física y sobre todo químicamente. Sin embargo, cuando se combinan temperatura con inmersión se logran efectos degradantes muy severos y se considera un daño de tipo mecánico que se manifiesta principalmente con la aparición de ampollamiento, la pérdida de adherencia e incluso delaminación total de la película. Estos fenómenos se deben principalmente a que si bien se relajan las cadenas poliméricas con la absorción de electrolito, el calentamiento crea un efecto de tensión elongación o "estiramiento" más drástico en las películas y en el caso de los recubrimientos que son muy rígidos como los epóxicos, el estrés termina por romper las películas formando microgrietas de tamaño suficiente para promover una corrosión acelerada en la intercara metal-pintura, esto es debido a un mecanismo de bandas por cizallamiento muy característico de las resinas epóxicas, aunque también puede ocurrir fatiga y desgaste por mecanismo de "crazing" en el cual antes de romperse ocurre un blanqueamiento en la resina (craze), debido a los esfuerzos mecánicos a los que es sometida, este mecanismo ocurre especialmente en los plásticos modificados con hules [23].

1. 5. 2. Evaluaciones del desempeño de recubrimientos anticorrosivos [16].

Existen diferentes criterios para evaluar el comportamiento de un recubrimiento cuando es aplicado como protección anticorrosiva; por una parte están los ensayos acelerados "Industriales", considerados en algunas ocasiones como empíricos, y los ensayos de laboratorio, especialmente los electroquímicos [24-25]. Últimamente se ha visto la necesidad de someter a las pinturas a ambos tipos de evaluaciones en conjunto, para corroborar con certeza y poder fundamentar el comportamiento observado y los fenómenos complejos que ocurren en un proceso corrosivo.

El método más empleado para estudiar la conveniencia en la elección de un recubrimiento para un sustrato y medio específicos es la exposición de sustratos pintados al medio por un largo período de tiempo. Si la probeta recubierta continúa protegiendo adecuadamente, puede garantizarse el uso del recubrimiento sin ningún riesgo. Sin embargo, en la práctica este método es muy lento y requiere invertir mucho tiempo, en

especial cuando los recubrimientos poseen buen desempeño porque puede transcurrir más de un año sin que se deterioren. Por esta razón se han desarrollado métodos llamados de intemperismo acelerados, cuyo objetivo es intensificar las condiciones ambientales (aumentar la concentración de iones agresivos, la temperatura, la intensidad de la radiación UV, etc), para incrementar la velocidad de degradación del recubrimiento. Idóneamente, deben encontrarse correlaciones entre las horas de intemperismo acelerado y los meses de intemperismo natural, para poder predecir la vida útil del recubrimiento. Sin embargo, estas correlaciones ya aplicadas en la práctica no son muy acertadas [26], ya que estudios previos reportan que los mecanismos de corrosión y degradación provocados en condiciones muy severas son diferentes de los que ocurren en condiciones naturales. Pero por otro lado, los ensayos acelerados constituyen la única alternativa para conocer el comportamiento de las pinturas en condiciones extremas y en un corto tiempo.

En la actualidad, existe un gran número de ensayos acelerados para la evaluación de recubrimientos anticorrosivos, siendo el más popular es la cámara de niebla salina, con todas sus variantes, como la niebla ácida, el Intemperómetro, la cámara de luz ultra violeta, ensayos de inmersión [ASTM, 27-31] y el ensayo "prohesion" [32], cuyo nombre deriva de los vocablos ingleses "protection and adhesión", es decir, protección y adhesión y fue desarrollado por "British Rail y Meban Paints" y consiste en ciclos que combinan la cámara salina y luz ultravioleta,; existe aún mucha discrepancia sobre el escalamiento de los resultados obtenidos con estos métodos, además de que si se aplican a recubrimientos altamente resistentes a la corrosión, también requieren tiempos de exposición muy largos.

En algunos ensayos acelerados es común la inducción de defectos artificiales en ellos [33], por ejemplo, suele efectuarse una incisión en el recubrimiento antes de exponerlo al ensayo acelerado de corrosión [30]; esto es con el fin de iniciar la degradación del sistema en un período de tiempo aun más corto promoviendo la corrosión en el defecto, considerando que en la práctica es muy poco probable que una estructura pintada esté libre de defectos. Estos ensayos también se han aceptado pero con muchas reservas ya que la creación de un defecto puede dispersar los resultados ampliando el rango en el comportamiento de los especímenes y también forzando a que el recubrimiento fallen solo donde se creó el defecto; y por lo tanto llevar a conclusiones erróneas con respecto al desempeño relativo de los sistemas analizados; además de que pueden modificar el

mecanismo natural de degradación. Sin embargo en la Industria es donde más se emplean este tipo de evaluaciones debido a que son relativamente fáciles de montar y sobre todo de interpretar [33].

Algunos autores como como Darowicki, Bierwagen y colaboradores [3, 7] están investigando ensayos de ciclos de calentamiento y enfriamiento de sustratos de acero recubiertos y expuestos a diferentes medios que van desde la atmósfera, hasta la inmersión en diferentes electrolitos, encontrando temperaturas "críticas" de aproximadamente 70°C, en las que aparentemente ocurre el máximo deterioro de las propiedades protectoras de la pintura sin alterar los fenómenos que suceden en el proceso de corrosión. Otros más estudian el deterioro desde el punto de vista del polímero, exponiendo películas libres de sustrato [2].

Los ciclos de humectación y secado parecen ser muy socorridos para obtener una buena correlación con la degradación causada por la exposición en servicio ya que son las condiciones de laboratorio más semejantes a lo que ocurre en la realidad. Este tipo de envejecimiento acelerado es muy prometedor ya que el calentamiento tiene como consecuencia, la reducción de las propiedades barrera de un recubrimiento. Favorece el transporte de masa porque incrementa la velocidad de difusión del electrolito a través de la película, e influye decisivamente en las reacciones de corrosión. Sin embargo el incremento de la temperatura no debe provocar daño químico, ya que se degradarían permanentemente los enlaces del polímero.

Actualmente para determinar y predecir el desempeño que pudieran ofrecer los recubrimientos orgánicos al ser aplicados como protección anticorrosiva, se han utilizado diversos métodos de evaluación científicos; siendo los más característicos, las técnicas electroquímicas de corriente alterna, en conjunto con las técnicas propias de los análisis de compuestos orgánicos y poliméricos tales como la espectroscopía de infrarrojo, o los análisis diferenciales térmicos y calorimétricos. Por otra parte, la microscopía electrónica de barrido aporta una información muy valiosa en la caracterización superficial de las películas de pintura, debido a que revela la presencia de defectos tales como poros, agujeros de alfiler, ampollas por entrapamientos de solvente, etc., que pueden estar presentes aun antes de que el recubrimiento se deteriore.

Capítulo 2. Técnicas de caracterización y evaluación de un recubrimiento.

Las industrias de manufactura de pinturas, anteriormente muy empíricas, empezaron a introducir métodos científicos de alta tecnología en sus procedimientos de caracterización; pero la mayor desventaja de éstos es que muchos de ellos reportan solo un pequeño aspecto del total de las propiedades de los recubrimientos, por ello se necesitan muchas técnicas complicadas para lograr una caracterización completa [16]. Las técnicas electroquímicas de corriente alterna ofrecen la mejor opción en cuanto al análisis en el cambio de las propiedades protectoras del recubrimiento y a los fenómenos que ocurren en la interacción metal-pintura, pero además es necesario analizar por qué ocurren esos cambios en dichas propiedades, para ello es necesario reconocer qué tipo de daños le ocurren a las películas: si hay degradación química, reticulación, o cambios en la estructura superficial; para ello es necesario complementar varios tipos de ensayos.

2. 1. Caracterización electroquímica [34].

El desarrollo y uso de técnicas electroquímicas en el campo de los recubrimientos ha tenido lugar en gran escala; estas técnicas han demostrado ser capaces de analizar muchos aspectos de los sustratos pintados, particularmente la corrosión bajo la película pero también las propiedades protectoras del recubrimiento en sí. Técnicas electroquímicas hay varias, sin embargo, solo las llamadas de corriente alterna son capaces de discernir y reportar los fenómenos que ocurren en un sistema tan complejo como un sustrato pintado, debido a que éstos son sistemas altamente resistentes por lo que al perturbar en corriente directa simplemente no se obtiene una respuesta completa del sistema, a menos que se trate de un metal pintado con un recubrimiento muy defectuoso o muy permeable, pero si las pinturas son rígidas, carentes de defectos y presentan una alta resistencia a la corrosión, como son los epóxicos, es prácticamente inútil intentar realizar mediciones en corriente directa si se pretende analizar los fenómenos propios de la pintura.

2. 1. 1. Impedancia Faradaica [35].

La técnica de Impedancia Faradaica se define como: una técnica electroquímica en donde una señal de corriente alterna es usada como un estímulo de frecuencia variable (potencial, corriente) a una cierta amplitud de señal, registrando la respuesta a dicho estímulo. La técnica de impedancia al emplear una señal de corriente alterna involucra a las propiedades: magnitud, amplitud del voltaje aplicado y una frecuencia característica

que cambia con respecto al tiempo. Esta técnica tiene principios basados en circuitos eléctricos.

2. 1. 1. 1. Conceptos básicos [35-39].

La resistencia eléctrica es la capacidad de un componente de un circuito eléctrico de resistir el paso de una corriente. La ley de Ohm define la resistencia en función de un voltaje E y una corriente I .

$$R = \frac{E}{I} \quad \dots \quad 2.1.$$

Sin embargo, la ecuación anterior sólo es aplicable a un elemento de circuito en particular, al resistor ideal, que posee ciertas características: cumple la ley de Ohm en todo nivel de corriente y potencial; el valor de resistencia es independiente de la frecuencia y las señales de corriente AC y el voltaje a través de un resistor están en fase una con otra.

La interfase electroquímica metal/electrolito tiene un comportamiento mucho más complejo y no sigue la ley de Ohm, ya que la relación entre el potencial y la corriente no es lineal, por ello es necesario definir otro concepto más completo de la resistencia. La impedancia electroquímica, como la resistencia, es la capacidad de los elementos de un circuito eléctrico a resistir el flujo de una corriente eléctrica, pero no se encuentra limitada por las propiedades del resistor ideal.

La técnica de Impedancia mide la respuesta de un sistema (celda electroquímica) a la aplicación de una pequeña perturbación impuesta por una señal alterna, ya sea en potencial o en corriente. Al aplicar un potencial sinusoidal, la respuesta será una corriente AC que contenga la frecuencia de excitación. Esta señal en corriente puede analizarse como una suma de funciones sinusoidales.

Debido al tamaño de la señal de excitación, que oscila entre 1 y 10 mV, se espera que la respuesta del sistema sea pseudo-lineal. En un sistema lineal o pseudo lineal, la respuesta en corriente a un potencial sinusoidal será sinusoidal a la misma frecuencia, pero a diferente fase (Figura 2.1).

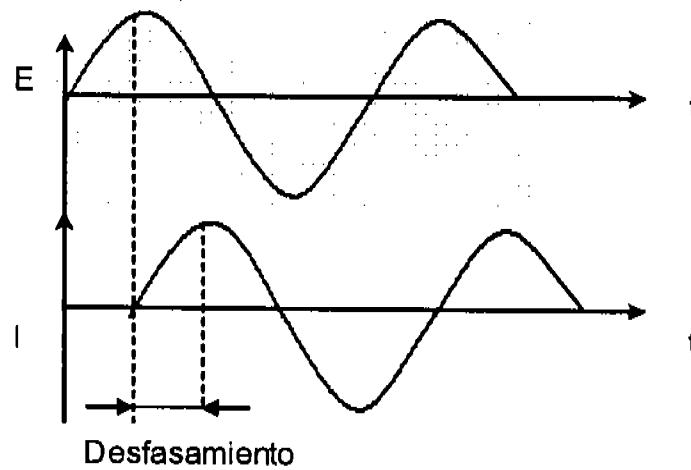


Figura 2. 1. Respuesta sinusoidal en corriente para un sistema lineal, como respuesta a la aplicación de una señal en potencial.

Expresando la señal de excitación como una función del tiempo, se tiene:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \dots 2.2.$$

Donde $E(t)$ es el potencial al tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia angular. La relación entre la frecuencia radial ω (Expresada en radianes/segundo), y la frecuencia f (expresada en Hertz), está dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad \dots 2.3.$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta, I , está desfasada (ϕ), y posee una amplitud diferente, I_0 :

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad \dots 2.4.$$

Sustituyendo 2.2. y 2.4. en la ley de Ohm (2.1.1.), se tiene:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \dots 2.5.$$

Por lo tanto, la impedancia se expresa en términos de la magnitud Z_0 y un ángulo de fase, ϕ . Al graficar la señal sinusoidal aplicada y la señal de respuesta sinusoidal, se obtiene una

campo, es decir, con una mínima la perturbación asumiendo que la relación entre corriente y potencia es lineal y por esta razón es una técnica no destructiva, lo cual hace posible el análisis que involucra a las reacciones electroquímicas y la adsorción de productos, también se puede ver el transporte de materia por difusión, etc. La técnica emplea altas y bajas frecuencias con amplitud constante, con el fin de contar con una minuciosa respuesta por parte del material en los procesos mencionados anteriormente. Así cualquier propiedad intrínseca que afecte la conductividad del sistema electrodo/electrolito y su correspondiente interacción con el medio que lo rodea, o bien un estímulo externo, serán revelados con esta técnica.

Los parámetros derivados a partir del espectro de impedancia caen generalmente en dos categorías:

Aquellos asociados sólo con el mismo material, tales como la conductividad, la constante dieléctrica, la movilidad de cargas, las concentraciones de equilibrio de especies cargadas.

Aquellos concernientes a la interfase electrodo-electrolito: la absorción, las constantes de rapidez de reacción, la capacitancia en la región de interfase, y el coeficientes de difusión de especies reaccionantes, así como de especies neutras en el electrolito mismo.

La gran ventaja de emplear impedancia está en el hecho de que es una técnica semi-estacionaria, la cual es capaz de tener acceso a fenómenos de relajación cuyos tiempos varían sobre muchos órdenes de magnitud.

Experimentalmente se utiliza un arreglo de tres electrodos el de trabajo, el de referencia y el electrodo auxiliar, ensamblados en una celda electroquímica. Cuando se aplica una pequeña magnitud de corriente alterna tanto al electrodo de trabajo como al auxiliar, se puede medir la impedancia del electrodo bajo estudio y obtener los valores para un fenómeno electroquímico sobre un amplio rango de frecuencias en corriente alterna.

Esta información es interpretada basándose en una variedad de modelos de un circuito eléctrico equivalente, es decir, una combinación de elementos eléctricos que se comportan en forma similar al electrodo en estudio. Siendo esto un ensamble de circuitos

análogos para, a partir de sus magnitudes, poder hacer predicciones y obtener cuantitativamente estimaciones de las características de corrosión. Es por esto que al referirse a las series de elementos eléctricos involucrados en un sistema electroquímico, el proceso de corrosión resulta ser de carácter eléctrico. De aquí se puede simular mediante el uso de los llamados circuitos eléctricos, la respuesta del sistema corroído, cuyos componentes incluyen la resistencia de la solución R_s , colocado en serie con la capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dc} y ésta a su vez en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} , estos parámetros, son los que representan la doble capa electroquímica, es decir, la interfase metal-electrolito.

2. 1. 2. Representación de los datos de Impedancia.

Existen varias maneras comúnmente usadas para la representación gráfica de los datos de impedancia obtenidos en un amplio rango de frecuencias. Los dos métodos principales son los diagramas de Bode y Nyquist.

2. 1. 2. 1. Diagrama de Nyquist.

A partir de la ecuación 2.9, se observa que la expresión Z_o , está compuesta de una componente real y una imaginaria. Al graficar la parte real en el eje de las abscisas y la parte imaginaria en el eje de las ordenadas, se obtiene el diagrama denominado de "Nyquist". La parte imaginaria es por tanto negativa en el diagrama por ello hay que transformarla multiplicando por -1 para poder representarla en el primer cuadrante. Cada punto en el diagrama representa la Impedancia a una frecuencia determinada.

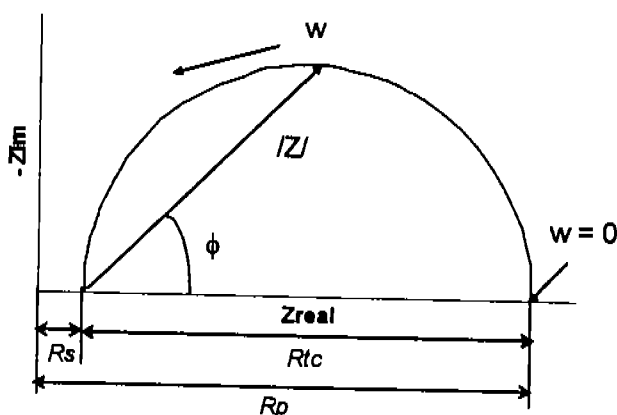


Figura 2. 3. Diagrama de Nyquist, Impedancia real vs. Impedancia Imaginaria.

En la figura 2. 3. se observa que los datos de baja frecuencia se localizan en el lado derecho del diagrama y los de altas frecuencias a la izquierda del mismo. Sobre el diagrama de Nyquist, la impedancia puede representarse como un vector de magnitud $|Z|$, el ángulo entre este y el eje x es ϕ , donde $\phi = \arctan |Z|$. En este diagrama, es posible determinar el valor de la resistencia de la solución, al leer el valor de la intersección del diagrama con la Z real cerca del origen. Por otra parte, a valores de bajas frecuencias, la intersección del diagrama con el eje Z real es igual a la suma de la resistencia de la solución (R_s) más la resistencia a la transferencia de carga del electrodo (R_{tc}), esto es, la resistencia a la polarización (R_p). Por lo que la resistencia a la transferencia de carga, será igual al diámetro del semicírculo.

El diagrama de Nyquist se obtiene a partir de circuito que simula el sistema que se muestra en la figura 2. 4, cuyos componentes se describirán más adelante. El semicírculo en el diagrama es característico de una constante de tiempo, esto es, la presencia de un fenómeno que tenga el comportamiento de un capacitor y el tiempo que tarda el sistema en responder al estímulo aplicado. En general, y más aún en el caso de los recubrimientos, los diagramas de impedancia pueden presentar más de una constante de tiempo.

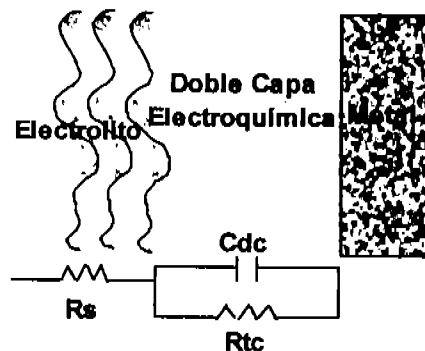


Figura 2. 4. Circuito equivalente de una constante de tiempo formado por la resistencia de la solución R_s , la Capacitancia de la doble capa electrolítica, C_{dc} y la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} .

2. 1. 2. 2. Diagrama de Bode.

Otra representación de los resultados obtenidos por impedancia es el diagrama de Bode (Figura 2. 5), en el cual se grafica en el eje de las abscisas el logaritmo de la frecuencia, en tanto que en el eje de las ordenadas se grafica tanto el logaritmo del módulo de la

impedancia, como el valor del ángulo de fase. A diferencia del diagrama de Nyquist, el de Bode ofrece información explícita acerca de los valores de frecuencia en un punto determinado.

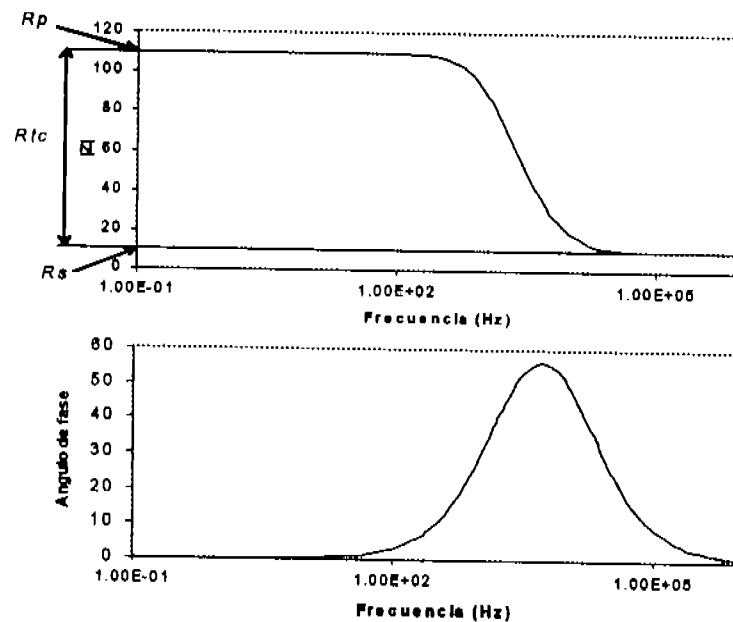


Figura 2. 5. Diagrama de Bode. Representación el módulo de la impedancia $|Z|$, y el ángulo de fase vs. el logaritmo de la frecuencia.

A partir de este diagrama, también es posible realizar una determinación de los valores correspondientes a la R_s y R_p e indirectamente de la R_{tc} , y más a aun, analizando recubrimientos, pueden obtenerse la resistencia de poro o de la película de pintura, al hacerse una lectura directa sobre el eje del $\log(Z)$. En sí, no es posible afirmar que el análisis de resultados de EIS puede basarse en un solo diagrama, ya que ambos son complementarios y muestran el comportamiento del sistema visto de diferente perspectiva; de hecho, en el caso de los metales recubiertos es forzosamente necesario trabajar con ambos diagramas debido a la complejidad misma del sistema, ya que algunos fenómenos pueden ser enmascarados, especialmente los que ocurren a bajas frecuencias.

2. 1. 2. 3. Circuitos eléctricos equivalentes.

Con el fin de analizar la variación de la impedancia en una celda electroquímica, es conveniente considerar un circuito equivalente, CE [24, 40], el cual se forma mediante la

combinación de ciertos elementos de circuitos eléctricos (resistores, capacitores, inductores, etc), los cuales, pueden aproximarse en su comportamiento a un electrodo que se corroe. El circuito equivalente Randles [41] es uno de los más utilizados, especialmente para representar un fenómeno controlado por transferencia de carga, es decir, el comportamiento que sigue un metal desnudo inmerso en un electrolito. Como se observó en la figura 2. 5, este circuito está formado por una resistencia, R_s , que representa la resistencia del electrolito, colocado en serie con un circuito paralelo formado por un capacitor, C_{dc} , y otro resistor R_{tc} , los cuales representan la interfase que se corroe. C_{dc} es la capacitancia de la doble capa electroquímica que resulta del ordenamiento de los iones adsorbidos y las moléculas de agua, en tanto R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga, misma que se define por la siguiente ecuación

$$R_{tc} = \frac{\beta_c}{i_c} = \frac{b_c}{2.3i_c} \quad \dots 2. 10$$

Donde i_c es la densidad de corriente catódica, β_c es el coeficiente exponencial de Tafel y b_c es la pendiente catódica de Tafel (V/década).

En un sistema controlado por activación, R_{tc} representa la velocidad de la reacción de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones a través de la interfase. En términos del diagrama de Nyquist, el comportamiento de este CE se representa en la figura 2. 6.

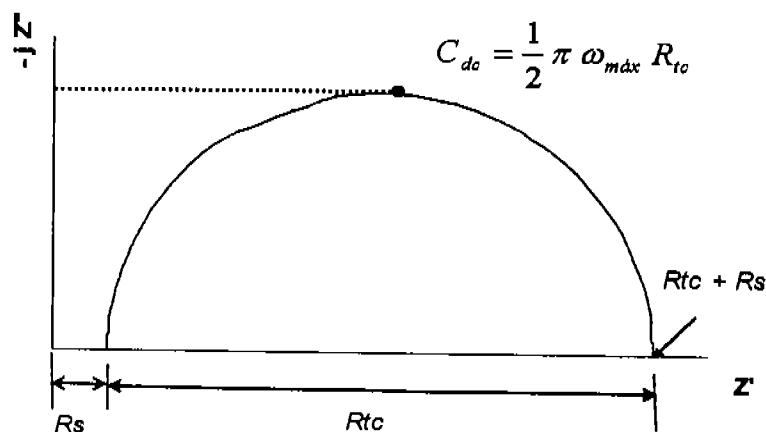


Figura 2. 6. Diagrama de Nyquist para el circuito de Randles. Las intersecciones con el eje Z' a altas y bajas frecuencias son R_s y R_{tc} respectivamente.

Para este circuito la Impedancia se representa como un número complejo de la siguiente manera [42]:

$$Z = R_s + \left[\frac{1}{R_{tc}} + j \omega C_{dc} \right] \quad \dots 2.11$$

Donde: $\frac{1}{R_{tc}}$ y $j \omega C_{dc}$ son las admitancias de R_{tc} y de C_{dc} respectivamente.

Realizando la suma de la ecuación 2. 10 y tomando el recíproco del segundo término se tiene:

$$Z = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + j \omega C_{dc} R_{tc}} \quad \dots 2.12$$

Multiplicando el segundo término de la expresión anterior 2. 12 por el complejo conjugado $1 - j \omega C_{dc} R_{tc}$, se tiene:

$$Z_{Total} = R_s + \left[\frac{R_{tc}}{1 + j \omega C_{dc} R_{tc}} \right] \frac{(1 - j \omega C_{dc} R_{tc})}{(1 - j \omega C_{dc} R_{tc})} = R_s + \frac{R_{tc} - j \omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 - j^2 \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \quad \dots 2.13$$

Dado que $j^2 = -1$

$$Z_{Total} = R_s + \left[\frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} - \frac{j \omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \right] \quad \dots 2.14$$

Esta es la expresión de la Impedancia para el circuito Randles, sin embargo es muy poco probable que en la práctica se presente un caso como el descrito por el circuito de Randles, porque por lo general pueden presentarse efectos debidos probablemente a la concentración, adsorción de especies, difusión, y en un metal recubierto, además de los fenómenos de la Intercara metal/pintura, se presentan las contribuciones del recubrimiento, para lo cual es necesario incluir los parámetros de la película de pintura en el circuito. Mikhallovski et al propusieron un modelo que simula el comportamiento de la pintura que se muestra en la figura 2. 7.

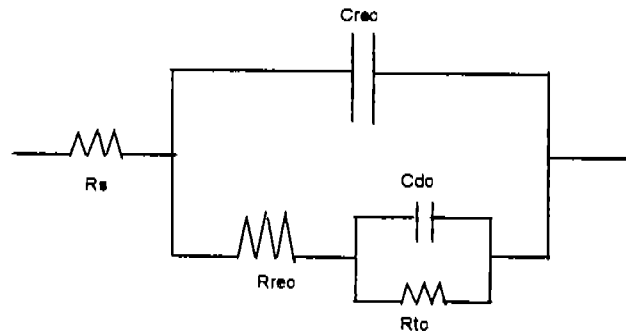


Figura 2. 7. Circuito equivalente que simula los parámetros (capacitancia resistencia) de un recubrimiento protector.

En este caso el primer circuito en paralelo representa las propiedades de una película que recubre al metal, la R_{rec} es interpretada como la resistencia de los poros del recubrimiento debida a la penetración de electrolito y a posibles áreas dañadas o defectos de la película, el capacitor C_{rec} es la capacitancia de la película de recubrimiento que actúa como un dieléctrico o aislante entre el metal y el electrolito [24]; mientras que el segundo circuito es el Randles "original" que simula la intercara metal-electrolito. De hecho, en el diagrama de Nyquist de una evaluación de EIS a un metal pintado es casi seguro que se presentarán dos semicírculos y dos constantes de tiempo en el ángulo de fase, así como dos mesetas en el diagrama de Bode (figura 2. 8), que reportan los datos del recubrimiento y de metal. La impedancia para el circuito anterior se expresa como sigue:

$$Z = R_s + \left[\left(\frac{1}{R_{rec}} + j\omega C_{rec} \right) + \left(\frac{1}{R_{tc}} + j\omega C_{dc} \right) \right] \quad \dots 2.15$$

Realizando la operación de suma se tiene:

$$Z = R_s + \left[\left(\frac{1 + j\omega C_{rec} R_{rec}}{R_{rec}} \right) + \left(\frac{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}}{R_{tc}} \right) \right] \quad \dots 2.16$$

Tomando el recíproco de esta expresión, la ecuación anterior se transforma:

$$Z = R_s + \left[\left(\frac{R_{rec}}{1 + j\omega C_{rec} R_{rec}} \right) + \left(\frac{R_{tc}}{1 + j\omega C_{dc} R_{tc}} \right) \right] \quad \dots 2.17$$

Multiplicando el segundo término de la expresión por los conjugados $1 - j\omega C_{rec} R_{rec}$ y $1 - j\omega C_{dc} R_{tc}$ y dado que $j^2 = -1$, se tiene:

$$Z_{Total} = R_s + \left[\left(\frac{R_{rec} - j\omega C_{rec} R_{rec}}{1 - j^2 \omega^2 C_{rec}^2 R_{rec}^2} \right) + \left(\frac{R_{tc} - j\omega C_{dc} R_{tc}}{1 - j^2 \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \right) \right] \quad \dots 2.18$$

Finalmente, esta expresión en su parte real e imaginaria es:

$$Z_{Total} = R_s + \left[\left(\frac{R_{rec}}{1 + \omega^2 C_{rec}^2 R_{rec}^2} - j \frac{\omega C_{rec} R_{rec}}{1 + \omega^2 C_{rec}^2 R_{rec}^2} \right) + \left(\frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} - j \frac{j\omega C_{dc} R_{tc}}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \right) \right] \quad 2.19$$

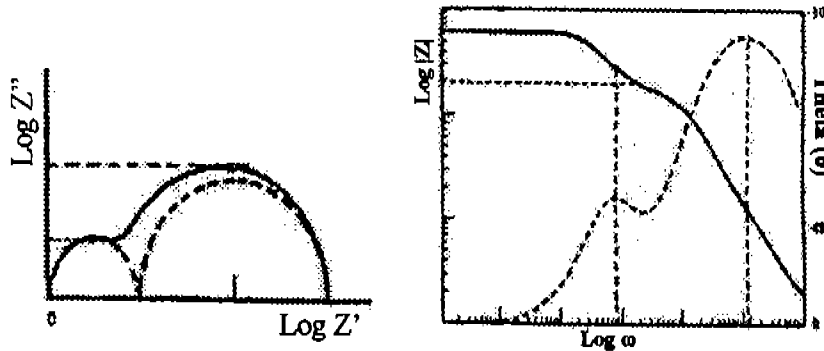


Figura 2. 8. Diagramas de EIS característicos de un metal recubierto.

Cuando se presentan fenómenos debidos a la concentración y fenómenos de difusión en el sistema, tanto el CE del metal pintado como el circuito randles resultan inadecuados para explicar el comportamiento, por ello se debe proponer un nuevo CE mismo que debe modelarse con la inclusión de una pseudo impedancia, o impedancia de Warburg [43], Z_w colocada en serie con la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} , tal como se muestra en la figura 2. 9. El elemento de Warburg, describe la impedancia relacionada al proceso de difusión causado por un gradiente de concentración. Su derivación asume que la difusión de capa límite, por ejemplo, la región de la solución cercana a la superficie donde las concentraciones de especies son diferentes de las concentraciones en volumen, puede ser de espesor infinito. En la práctica, la convección en la solución significa que a una distancia de la superficie las concentraciones de especies en solución son constantes y esta distancia es el espesor de capa límite de difusión.

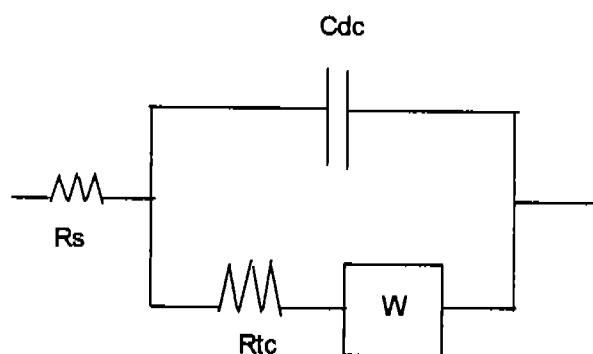


Figura 2. 9. Circuito equivalente que simula los fenómenos de difusión.

La impedancia difusional se presenta cuando la concentración superficial de las especies electroquímicamente activas cambia durante el ciclo de corriente alterna. En altas frecuencias, las componentes real e imaginaria se consideran iguales, por lo que la Z_w de forma general está definida por:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \dots 2. 20$$

donde

ω es la frecuencia angular (rad/s) y σ es el coeficiente de Warburg.

El coeficiente de Warburg también puede relacionarse con los parámetros físicos, químicos y electroquímicos dependiendo de la naturaleza de los procesos electroquímicos y de las especies involucradas, para un sistema redox quedaría:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{Ox} \sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right) \quad \dots 2. 21$$

Donde:

R = Constante universal de los gases.

T = Temperatura.

n = Número de electrones intercambiados.

F = Constante de Faraday.

D_{Ox} = Coeficiente de difusión de las especies oxidadas.

C_{Ox} = Concentración de las especies oxidadas.

D_R = Coeficiente de difusión de las especies reducidas.

C_R = Concentración de las especies reducidas.

Para la ecuación 2. 20, a cualquier frecuencia, ω , las componentes real e imaginaria de la impedancia de Warburg son iguales y proporcionales a $\omega^{-1/2}$. En un diagrama de Nyquist, esta impedancia está representada por una línea recta de pendiente de $\sim \pi/4$ (45°), esto se muestra en la figura 2. 10. A altas frecuencias, el término $\omega^{-1/2}$ es muy pequeño, dado que la impedancia de Warburg describe un proceso de transferencia de masa que involucra la difusión iónica, solo puede ser observado a bajas frecuencias (Figura 2.10)

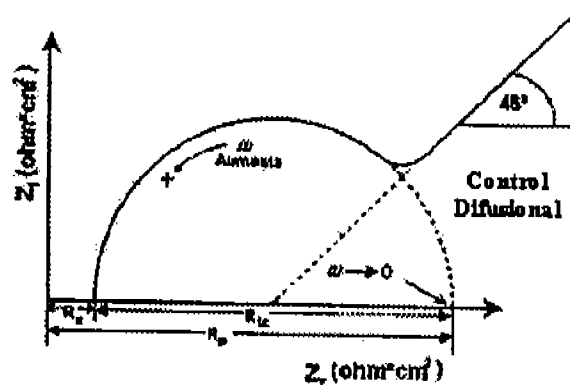


Figura 2. 10. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión. Se observan dos procesos diferentes: a altas frecuencias un proceso activacional en tanto que, a bajas frecuencias se observa un proceso difusional.

La impedancia total de un sistema con control difusional está dada por:

$$Z = R_s + \left[\frac{1}{(R_{tc} + Z_w)^{-1} + j\omega C_{dc}} \right] \quad \dots 2. 22$$

Multiplicando por el recíproco del segundo término se tiene:

$$Z = R_s + \left[\frac{1}{(R_{tc} + Z_w)^{-1} + j\omega C_{dc}} \right] \left[\frac{(R_{tc} + Z_w)^{-1} - j\omega C_{dc}}{(R_{tc} + Z_w)^{-1} - j\omega C_{dc}} \right] \quad \dots 2. 23$$

Desarrollando los términos se llega a la expresión:

$$Z = R_s + \frac{R_{tc} + Z_w}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 (R_{tc} + Z_w)^2} - \frac{j\omega C_{dc} (R_{tc} + Z_w)^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 (R_{tc} + Z_w)^2} \quad \dots 2. 24$$

Sustituyendo $Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$ en la ecuación 2. 24, se llega a las expresiones para Z' y Z'' , impedancia real e Imaginaria, respectivamente:

$$Z = R_s + \frac{\left(R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)}{\left(1 + C_{dc} \sigma \sqrt{\omega} \right)^2 + \omega^2 C_{dc}^2 \left(R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2} \quad \dots 2. 25$$

$$Z = R_s + \frac{C_{dc} \omega \left(R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \frac{\sigma}{\omega} \left(1 + C_{dc} \sigma \sqrt{\omega} \right)}{\left(1 + C_{dc} \sigma \sqrt{\omega} \right)^2 + \omega^2 C_{dc}^2 \left(R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2} \quad \dots 2. 26$$

Donde el coeficiente de Warburg σ se definió en la ecuación 2. 21.

De aquí se desprenden dos casos:

Cuando $\omega \rightarrow 0$. En este caso, los términos de mayor orden que $\sqrt{\omega}$ son insignificantes y Z' y Z'' se reducen a: $Z_{\omega \rightarrow 0} = R_s + R_{tc} + \sigma \sqrt{\omega}$ y $Z_{\omega \rightarrow 0} = 2\sigma^2 C_{dc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$, igualando ambas

ecuaciones se tiene, $Z_{\omega \rightarrow 0}^I = 2\sigma^2 C_{dc} - R_s - R_{tc} + Z_{\omega \rightarrow 0}^R$, que describe una relación lineal con pendiente de 45° y cuya extrapolación intercepta en:

$$R_s + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc} \quad \dots 2. 27$$

Cuando $\omega \rightarrow \infty$, entonces $R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \approx R_{tc}$, con lo que se tiene:

$$Z_{\omega \rightarrow \infty}^R = \frac{R_s + R_{tc}}{\left(1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2 \right)} \quad \dots 2. 28$$

$$Z_{\omega \rightarrow \infty}^I = \frac{C_{dc} R_{tc}^2 \omega}{\left(1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2 \right)} \quad \dots 2. 29$$

2. 1. 2. 4. Elemento de Fase Constante.

Es muy común, que un espectro de EIS, el diagrama de Nyquist no corresponda a un semicírculo perfecto, sino que presente depresión; por esta razón, para ajustar los datos suele utilizarse un elemento de fase constante, CPE (por sus siglas en inglés). Este CPE es en realidad un artificio matemático que puede representar a varios elementos de un circuito eléctrico. La Impedancia de un CPE está dada por la siguiente expresión [44]:

$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^n \quad \dots 2. 30$$

De acuerdo a esta expresión, cuando $n = 0$, el CPE se comporta como un resistor donde: $R = Z_0$. Si $n = 1$, el CPE se comporta como un capacitor con $C = Z_0^{-1}$. Sin embargo, debido a que el origen físico de la depresión de los espectros de Impedancia no se conoce con certeza, el parámetro n hasta el momento también carece de claridad. En términos prácticos, se considera que: cuando $n > 0.8$ el CPE se comporta como un capacitor [45-46]. La figura 2. 11 muestra la variación de los diagramas de Nyquist obtenidos mediante la utilización de un CPE con diferentes valores para n .

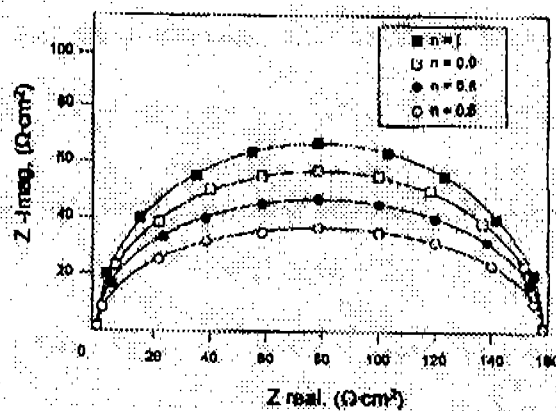


Figura 2. 11. Diferentes espectros de Impedancia, obtenidos mediante la utilización de un CPE con diferentes valores para n .

2. 1. 3. Ruido Electroquímico [47- 52].

Ruido electroquímico (RE) es el término utilizado para caracterizar las fluctuaciones aleatorias (sin perturbar el sistema), en corriente y/o potencial, que tienen lugar en un proceso electroquímico (Figura 2. 12). Los niveles de ruido electroquímico en corrosión y particularmente en corrosión localizada, son significativamente mayores que los observados en sistemas redox.

El EN asociado a la corrosión es el resultado de pulsos aleatorios de corriente, que pueden ser ocasionados por la repentina ruptura de una capa sobre la superficie del metal, la propagación de una grieta, o eventos discretos que involucran la disolución de un metal; en el caso de los metales recubiertos, pueden deberse a la presencia de defectos como "pin-holes", porosidades, heterogeneidades en la superficie, e inclusive rompimiento y delaminación del recubrimiento, etc. El tratado teórico del fenómeno de EN es reciente comparado con otras técnicas y aún no se ha dicho la última palabra, sin embargo, se han tenido avances que permiten su aplicación en estudios de carácter científico, y en las aplicaciones en el seguimiento de la corrosión.

El uso de las medidas de EN posee ventajas muy convenientes, por ejemplo, las mediciones no requieren la aplicación de una perturbación externa al sistema de corrosión en estudio, por esta razón puede ser aplicado al análisis de estructuras reales.

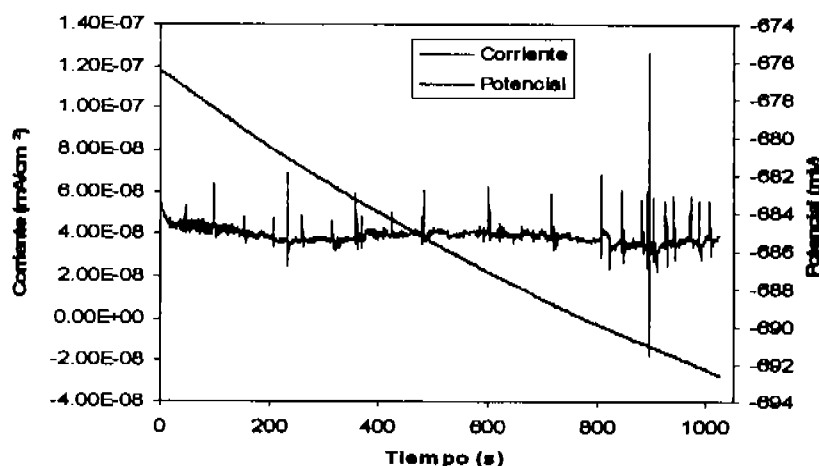


Figura 2. 12. Señales de ruido en corriente y en potencial, para una muestra de acero AISI 1010 inmersa en una solución de NaCl al 3%.

Los instrumentos para realizar las mediciones son relativamente simples en particular con la facilidad de la adquisición y manipulación de datos usando un software de computadora, en contraste con la dificultad que representa el arreglo adecuado de la celda electroquímica, lo ideal es trabajar con un arreglo de tres electrodos de trabajo nominalmente idénticos, aunque para algunos sistemas como los metales pintados, puede medirse el ruido entre dos electrodos nominalmente idénticos y un tercero de referencia. En procesos de corrosión localizada, la cual en general puede ser difícilmente

seguida por otras técnicas, tiende a generar señales de ruido, sobre todo de intensidad y/o características significativas [48]. El análisis de un espectro de ruido puede representarse como una serie de tiempo, la cual corresponde a la medición del potencial y la corriente con respecto al tiempo; o bien como espectro de potencia, es decir este análisis estima la potencia presente a varias frecuencias incluidas en la señal [49].

Por otro lado, en muchos casos, a partir del análisis de las señales y su tratamiento en conjunto con evidencia de la morfología de corrosión resultante, el mecanismo de corrosión puede ser elucidado y es posible obtener información acerca de la velocidad de corrosión.

2. 1. 3. 1. Proceso de generación del ruido [47].

El punto de partida para el desarrollo de la técnica de ruido electroquímico (EN), consiste en un análisis teórico del ruido asociado con una ocurrencia aleatoria, un leve pulso de carga, con la ocurrencia de cada evento siendo independiente de cualquier otro. Esto es conocido como un proceso de Poisson, y el ejemplo más simple de ello es el flujo de una corriente electrónica, en el cual, cada evento consiste en el paso de un electrón individual a través de un circuito. Si se define el ruido en corriente, I_n , como la corriente instantánea menos la corriente promedio, es posible demostrar que el ruido en corriente está dado por:

$$\overline{I_n^2} = 2 e I b \quad \dots 2.31$$

Donde:

$\overline{I_n^2}$ = raíz del ruido promedio en corriente

e = la carga del electrón

I = la corriente promedio

b = ancho de banda de la medición

El resultado de este proceso es conocido como "shot noise" el cual es una mínima cantidad de ruido en corriente asociada al flujo de corriente. Considerando una reacción electroquímica, y considerando que es posible tratar el fenómeno de la disolución con una serie de pequeños eventos, se puede utilizar un análisis similar al anterior, para predecir el ruido en corriente.

$$\overline{I_n^2} = 2 q I b \quad \dots 2.32$$

Donde:

q = carga en cada evento de la disolución

Si un evento en la disolución tiene una duración significativa, el ruido a altas frecuencias (donde el período se vuelve menor a la duración del evento), caerá debido a las reacciones individuales (por ejemplo, la carga se volverá un número de veces de los electrones involucrados en la reacción).

La pendiente del espectro de potencia para las bajas y altas frecuencias será una función de la forma de los transitorios asociados con los eventos individuales, sin embargo, la pendiente será distinguible únicamente si q corresponde a un número considerable de electrones.

2. 1. 3. 2. Fuentes de ruido.

Las fuentes de ruido electroquímico dependen de las circunstancias particulares de un sistema bajo corrosión, estas pueden ser:

El resultado de efectos mecánicos o esfuerzos combinados

Propagación de grietas (crevice)

Abrasión

Corrosión bajo tensión

Ruptura de una capa pasiva o protectora

Picaduras.

Defectos en una película de recubrimiento

El resultado de efectos químicos

Adsorción

2. 1.3. 3. Corrosión uniforme.

La corrosión uniforme se esperaría que estuviera libre de ruido, con los átomos ionizados dejando la superficie del metal a una velocidad uniforme. Sin embargo, aún en un proceso perfectamente homogéneo, se tendrán algún tipo de fluctuaciones. Más aún, existen un número de mecanismos para los cuales se puede esperar que aún para un proceso de disolución uniforme ocurra como una serie de eventos discretos. Para un

proceso de disolución uniforme, se espera que el valor de q corresponda a la carga liberada por 10^2 a 10^6 átomos.

2. 1. 3. 4. Corrosión por picaduras.

El proceso de corrosión por picaduras se ubica frecuentemente como el resultado de la nucleación y propagación de picaduras [48,50], incrementando con ello los transitorios de corriente con duración de incluso 1 segundo, e involucrando cargas del orden de $10^6 C$ (que corresponden a aproximadamente 10^{12} átomos). Por tanto, el ruido asociado con las picaduras, es mucho más grande comparado con el observado en corrosión uniforme.

2. 1. 4. MEDICIONES DE RUIDO ELECTROQUÍMICO.

2. 1. 4. 1. Configuración de la celda electroquímica [52-53].

Existen en general dos arreglos diferentes para las mediciones de EN:

- El ruido en potencial de una muestra, medido en relación a un electrodo de referencia.
- El ruido en corriente entre un par de electrodos "nominalmente idénticos".

Es posible incluso combinar estas técnicas midiendo el ruido en corriente entre dos electrodos idénticos y al mismo tiempo medir el ruido en potencial de los electrodos en relación a un electrodo de referencia. La mayoría del ruido generado electroquímicamente tiene lugar a frecuencias relativamente bajas (del orden de 1 Hz o incluso menores).

2. 1. 4. 2. Interpretación de los datos de EN.

Los métodos de análisis son utilizados para mostrar los datos de ruido como espectro (Figura 2. 13), estos son representaciones de la serie de tiempo como promedios en el dominio de la frecuencia. Existen dos procedimientos matemáticos utilizados para convertir la serie de tiempo a espectros en el dominio de la frecuencia, estos son: la transformada rápida de Fourier (FFT) y el método de máxima entropía (MEM) [49].

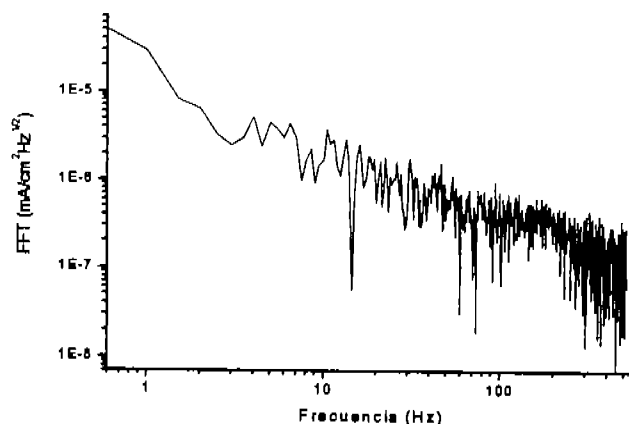


Figura 2. 13. Espectro de potencia para el acero AISI 1010 en solución de NaCl al 3% en peso.

El método de la FFT, se utiliza ampliamente en muchas ramas de la Ingeniería y la ciencia, el cual produce de alguna manera un espectro más ruidoso y es apropiado para señales repetitivas, con un razonable número de puntos muestra (>1040, 2080). El MEM, desarrollado para analizar un número determinado de puntos en estudios geofísicos, utiliza coeficientes filtro para describir los datos. Este método produce curvas espectrales más "suavizadas", de las cuales, las pendientes y las frecuencias características pueden ser fácilmente evaluadas, sin embargo, puede eliminarse información valiosa de los datos originales.

Los espectros de ruido son representados como espectros de potencia (PSD), o gráficas de amplitud (dB). En ambos casos, el logaritmo de la frecuencia (Hz) se grafica contra el logaritmo del PSD (V/√Hz o A/√Hz) o contra la amplitud (dB), como log PSA (Power Spectral Amplitude, V/√Hz o A/√Hz).

2. 1. 4. 3. Relación entre ruido en potencial y ruido en corriente.

El proceso fundamental que genera ruido electroquímico es el que se refiere a las fluctuaciones en la velocidad de las reacciones electroquímicas. Este proceso esencialmente genera ruido en corriente. Por ejemplo, cuando una picadura nuclea y se propaga, crea un transitorio en corriente. En general, puede decirse que el proceso anódico es el responsable por el ruido en corriente, aún cuando en sistemas reales el caso no es tan simple.

Si se ignoran los efectos de la resistencia del electrolito, la impedancia de la interfase metal-electrolito a bajas frecuencias está dada por la resistencia a la polarización, R_p .

$\sqrt{E_n^2} = (\sqrt{I_n^2})(R_p)$, despejando a R_p , se tiene:

$$R_p = \frac{\sqrt{E_n^2}}{\sqrt{I_n^2}} \quad \dots 2.33$$

Por lo que es posible estimar R_p , al dividir el ruido en potencial entre el ruido en corriente (la desviación estándar de ambos). El parámetro resultante es conocido como la resistencia de ruido electroquímico y varios estudios [54-56], han mostrado que proporciona una buena indicación de la velocidad de corrosión, tomando en cuenta que la resistencia del electrolito es pequeña, en comparación con la resistencia a la transferencia de carga.

2. 2. Análisis térmico.

El análisis térmico incluye a un grupo de técnicas en las cuales las propiedades específicas de un material son medidas en función de la temperatura [57]. Permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica, como pueden ser: características de los cristales, estado, transformaciones polimórficas, transiciones vítreas, temperaturas y calores específicos de transición y de fusión, fenómenos de sublimación, interacciones sólido-sólido, etc. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud.

El análisis térmico permite la identificación, control de pureza y estabilidad de las sustancias, ya que las transiciones de estado ocurren a temperaturas características para cada una de ellas. Las técnicas de Análisis Térmico que se emplean con mayor frecuencia son: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Termomecánico (TMA).

2. 2. 1. Características térmicas de los recubrimientos.

Las características térmicas son algunas de las más importantes de un polímero y por ende, de un recubrimiento orgánico. Ellas determinan cuando el material será un sólido,

un elastómero o un fluido en sus aplicaciones finales; también afectan los métodos de procesamiento utilizados para convertir el producto de la reacción en un producto final terminado. Las principales características son la temperatura de transición vítrea (T_g), la cual se entiende como la temperatura abajo de la cual un determinado polímero se comporta como material vítreo y la temperatura de fusión (T_m) definida como la temperatura a la cual el polímero pasa al estado fundido y es un parámetro que depende del peso molecular, así como de la tacticidad (orientación de los sustituyentes de la cadena principal) y la orientación de las cadenas. Con el análisis térmico se evalúan las propiedades físicas de los polímeros en función de los cambios de temperatura. El análisis térmico está enfocado a materia condensada, específicamente sólidos, vítreos, líquidos y soluciones [58].

El fin del análisis térmico efectuado a recubrimientos es para determinar principalmente su T_g , por lo que las técnicas de DSC y DTA son las más recomendadas; pero también es necesario determinar el estado de curado de la película sólida de pintura, para ello las muestras también debe realizarse un análisis termogravimétrico, para saber el punto de evaporación de los solventes o residuos de los comonomeros que pudieron estar presentes.

2. 2. 2. Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) y análisis diferencial térmico (DTA).

Las técnicas de DSC y DTA son ampliamente utilizadas para investigar las propiedades térmicas de compuestos orgánicos e inorgánicos. La DSC provee información cuantitativa al medir la absorción o desprendimiento de calor producida durante el calentamiento o enfriamiento de una muestra (procesos dinámicos), o durante el mantenimiento de la misma a una temperatura fija (proceso isotérmico), detectando cualquier fenómeno (transiciones físicas o reacciones químicas) acompañado por una entalpía. El calentamiento se produce en un horno provisto de un sensor altamente sensible, que permite medir la diferencia entre los flujos de calor de la muestra y una cápsula de referencia [59]. La figura 2. 14. muestra el diseño de una celda para mediciones cuantitativas de DSC.

Estas son las técnicas térmicas más simples y usadas. En la calorimetría diferencial de barrido la muestra y la referencia se someten a una temperatura que aumenta en forma continua; es decir, se agrega calor sobre la muestra o la referencia, a modo de

mantenerlas a una temperatura idéntica. El calor agregado que se registra, compensa el que se pierde o se gana como consecuencia de reacciones endotérmicas o exotérmicas que tienen lugar en la muestra.

El material de referencia debe de cumplir una serie de características para no interferir en la medida realizada; por ejemplo, no debe experimentar eventos o procesos térmicos en el intervalo de temperatura a estudiar, tampoco debe reaccionar con la cápsula que lo contiene o con los termopares y su conductividad térmica debe ser similar a la de la muestra.

La rampa de calentamiento en los experimentos puede ser lenta ($0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) o muy rápida (arriba de $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La detección puede realizarse con muestras hasta de 0.1 mg, si embargo, los estudios cuantitativos requieren por lo menos 1 mg de muestra. En general, el tamaño de la muestra varía de 0.1 a 100 mg.

Las celdas de DSC utilizan un disco de constantan como primer medio de transferencia de calor a las celdas de muestra y referencia, el cual también es un componente de la conexión termoeléctrica de sensores de temperatura. Las muestras ideales suelen ser polvos, láminas, fibras, películas, cristales o líquidos que se colocan en unas cápsulas de aluminio de alta conductividad térmica y se pesan en una micro balanza, si son muestras más voluminosas es necesario cortarlas en trozos más pequeños posibles y acomodarlas antes de meter en la cápsula. Como referencia generalmente se utiliza una cápsula vacía. La preparación de la muestra es importante para reducir la resistencia térmica en el sensor del equipo, ya que una distribución de muestra de espesores delgados y áreas grandes minimiza los gradientes térmicos y maximiza la exactitud en la temperatura y en la resolución de la señal registrada. Por esta razón, las muestras ideales son películas o muestras que ocupen perfectamente la parte inferior de la cápsula.

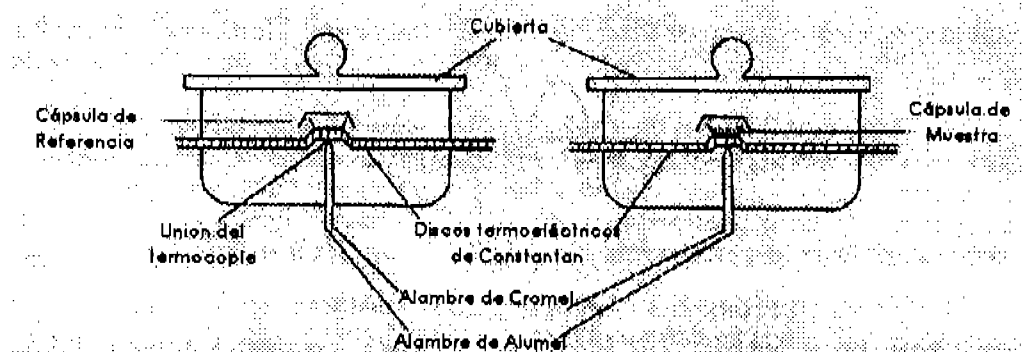


Figura 2. 14. Arreglo de celdas de DSC para muestra de análisis y muestra de referencia con sus calentadores individuales.

El flujo de calor diferencial aplicado a la muestra y a la referencia a través del disco es monitoreado por los termocoples de cromel y constantan formados por la conexión del disco de constantan y el disco de cromel que cubren la parte de debajo de cada plataforma. Los alambres de cromel y alumer conectados a la parte de debajo de los discos forman el termocople de aluminio-cromo, que se emplea para monitorear la temperatura de la muestra. Tanto la cápsulas de referencia como la de la muestra se sellan con cubiertas de aluminio que pueden ser planas o "abombadas" las cuales proporcionan un blindaje a la radiación que mejorará la linealidad de la línea base y la reproducibilidad de las corridas y en seguida deben colocarse en los contenedores; por otra parte, sellar herméticamente los contenedores permite que se aislen de las perturbaciones térmicas externas y pueden realizarse detecciones en vacío o en atmósferas controladas.

Durante el análisis puede emplearse una purga para eliminar el gas y vapores formados en la celda, de esta forma la celda de medida es protegida de gases corrosivos (por ejemplo, halógenos); también para desplazar el oxígeno atmosférico y evitar la oxidación no deseada de la muestra y para la introducción de otro gas reactivo e investigar su reacción química con la muestra.

La DSC tiene varias aplicaciones, las más importantes abarcan la determinación de puntos de fusión de fases cristalinas; estudios sobre la influencia de la historia térmica en la fusión de polímeros; estudios sobre la influencia de la densidad de los polímeros en los fenómenos de fusión y cristalización; estudios sobre la influencia de los pretratamientos;

determinación de pureza; determinación de procesos de fusión y de cristalización y determinación de tiempos de inducción en oxidaciones isotérmicas de polímeros.

Otras aplicaciones más específicas incluyen la determinación de transiciones vítreas de segundo orden; determinación de recristalización exotérmica y fusión de polímeros semicristalinos; medición de capacidades caloríficas, entalpías de fusión, temperaturas de transición, calores específicos, datos sobre procesos cinéticos, datos sobre polimerización isotérmica, sobre reacciones químicas resultantes de aditivación de polímeros a alta temperatura [60]. La figura 2. 15 es un termograma que muestra las transiciones que sufre un polímero cristalino detectados por DSC.

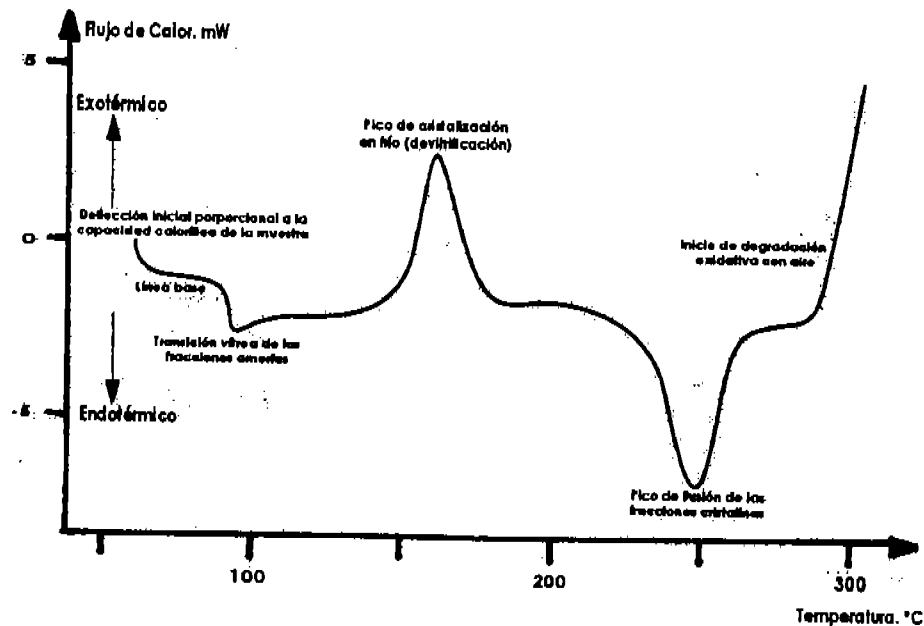


Figura 2. 15. Termograma característico de las transiciones de un polímero cristalino.

2. 2. 3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA es una técnica que detecta la pérdida de peso de una sustancia en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante una termo balanza. Incluye programas de calentamiento dinámico o de temperatura fija (proceso isotérmico). Suministra más información que la pérdida por secado a una temperatura determinada, ya que detecta las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas, además de cuantificar los respectivos desprendimientos [61].

Generalmente, la pérdida de solvente adsorbido en la superficie puede distinguirse de la pérdida de solvente ocluido en el cristal y de las pérdidas de masa producidas por descomposición de la sustancia.

Las mediciones se llevan a cabo bajo reflujo programado de un gas especial. El contenido porcentual de pérdida, G , se calcula por la fórmula siguiente:

$$G (\% \text{ de pérdida}) = 100 \Delta m/m_0$$

en la cual Δm es la pérdida de masa y m_0 es el peso inicial de la muestra.

Dado que el Análisis Termogravimétrico no identifica específicamente los productos de reacción, pueden analizarse los gases desprendidos con metodologías apropiadas. También se emplea para la caracterización de sustancias la combinación de DSC y TGA [62].

El aparato básicamente debe contar con una microbalanza registradora de alta sensibilidad, una fuente de calor programable que suele ser una mufla, una cámara para calentar la muestra, un sistema neumático que permita purgar constantemente a la estufa y al contenedor de la muestra y un sistema de adquisición de datos. Los aparatos difieren, principalmente, en el intervalo de masas aceptable para las muestras a analizar y la forma de detección de la temperatura de la muestra. Aunque las velocidades de calentamiento lineales pueden variar, las más comunes oscilan entre 5 y 10°C/min. Deben realizarse calibraciones periódicas de las determinaciones de masa, mediante el empleo de pesas patrón y de la escala de temperatura, empleando sustancias de referencia apropiadas. La figura 2. 16 muestra el esquema típico de un analizador termogravimétrico.

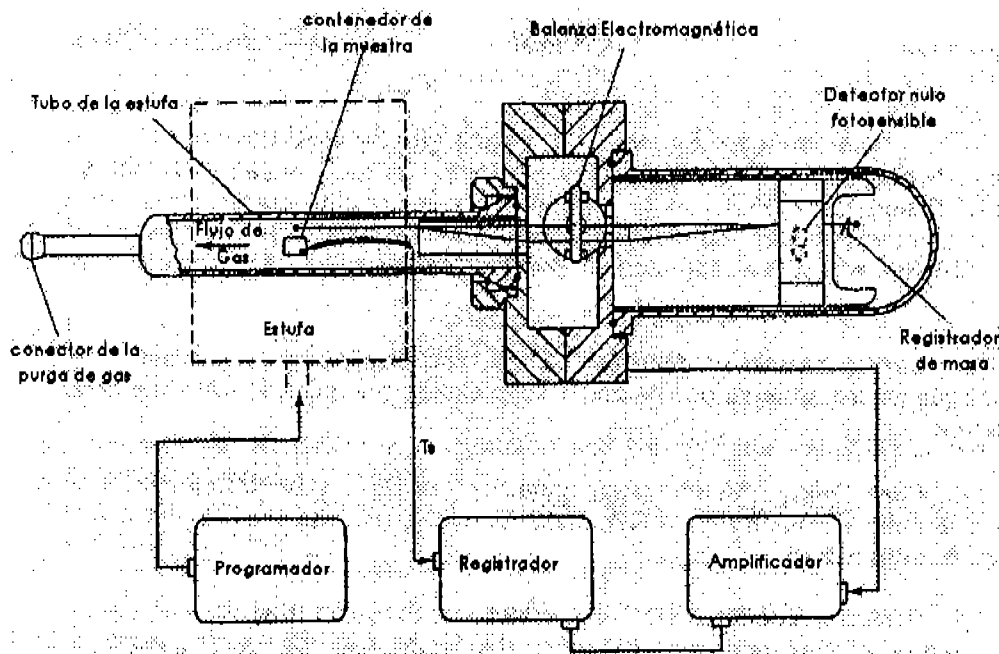


Figura 2. 16. Esquema de un analizador termogravimétrico.

Este método se usa principalmente para investigar procesos de secado (desorción), reacciones de descomposición, pirólisis bajo gas inerte como el nitrógeno o la oxidación en aire de oxígeno. En las mezclas de sustancias orgánicas los termogramas indican la cantidad de material volátil (orgánico) y de cenizas (cargas). En muchos casos, al correr un termograma a una muestra desconocida, el rango de temperatura de descomposición hace posible la identificación y caracterización de la muestra [63].

En los análisis termogravimétricos la introducción de una atmósfera de gas alrededor de la muestra tiene muchas ventajas como son el retirar los gases o vapores producidos en la celda de detección, mismos que podrían alterar el balance final, reducir la condensación de productos en las partes frías del equipo, eliminar la presencia de gases corrosivos, reducir las reacciones secundarias, desplazar el oxígeno por medio de un gas inerte y evitar oxidaciones no deseadas, introducir un gas reactivo que actúe sobre la muestra y actuar como refrigerante para el mecanismo de la balanza.

En resumen, la TGA se puede emplear para investigar cualquier proceso físico o químico que incluya un cambio de peso en el material en función de la temperatura. Las aplicaciones más comunes incluyen la detección de aditivos en plásticos, y la detección

de contenido en agua, componentes volátiles y cenizas y análisis de procesos de descomposición en atmósferas inertes o perfiles de ignición en aire u oxígeno. Una curva característica de TGA se observa en la figura 2. 17, que muestra las etapas y reacciones sufridas por un polímero.

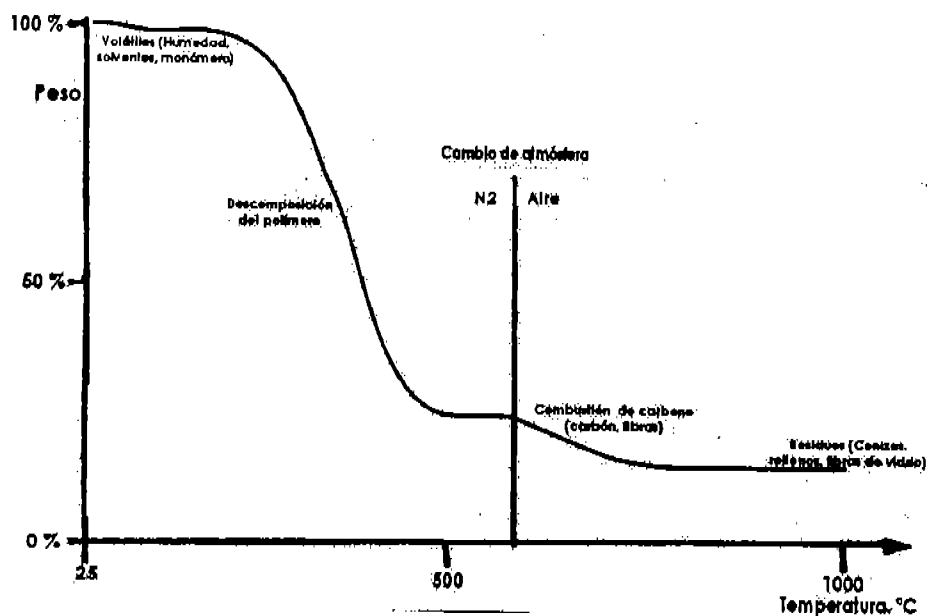


Figura 2. 17. Curva termogravimétrica de un polímero.

2. 3. Espectroscopía de Infrarrojo (IR).

En el espectro electromagnético, la región infrarrojo incluye las radiaciones a longitudes de onda ubicadas entre 0.7 y 500 μm , o bien números de onda entre 14000 y 20 cm^{-1} . Las moléculas químicas tienen frecuencias específicas asociadas directamente con sus movimientos vibracionales y rotacionales. La absorción infrarroja es el resultado de los cambios en dichos estados vibracional y rotacional de un enlace molecular. El acoplamiento con radiaciones electromagnéticas ocurre si la molécula que vibra produce un momento dipolar oscilatorio que pueda interactuar con el campo eléctrico de la radiación; por lo tanto, las moléculas diatómicas homonucleares como el hidrógeno, oxígeno o nitrógeno, que no presentan momento dipolar, no pueden interactuar. Estos cambios son afectados por la interacción con grupos o átomos vecinos, además de estructuras resonantes, enlaces de hidrógeno y esfuerzos. Esto impone un sello individual en cada espectro de absorción infrarroja molecular porque ciertas porciones de la radiación incidente son absorbidas a longitudes de onda muy específicas. La multiplicidad

de las vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico de los grupos funcionales presentes en la molécula y la configuración de esta; de esta manera es posible identificar sustancias a partir de un espectro de Infrarrojo [64].

Los espectrofotómetros de infrarrojo se clasifican principalmente en dispersivos y no dispersivos. Los primeros son muy semejantes a los empleados para detección en ultravioleta visible, consisten básicamente en instrumentos de doble haz y filtros de rejillas y presentan limitaciones en la detección porque se requieren varios filtros para dispersar la luz a través del amplio rango de longitudes de onda.

Los espectrofotómetros no dispersivos incluyen a los espectrómetros de Transformada de Fourier (FTIR) y proporcionan velocidad y alta sensibilidad en la detección. Su componente básico llamado Interferómetro de Michelson (Figura 2. 18) consiste en dos espejos y un separador de haz, el cual transmite la mitad del total de la radiación incidente desde la fuente hasta un espejo en movimiento y refleja la mitad a un espejo estacionario. Cada componente reflejado por ambos espejos retorna al separador de haz donde las amplitudes de las ondas se combinan para formar el interferograma tal como se detectará y por medio de algoritmos, este interferograma se convierte en una transformada de Fourier en el espectro de frecuencias. Esta técnica posee muchas ventajas con respecto a la tradicional técnica dispersiva:

En primer lugar el espectrofotómetro FTIR hace un barrido del espectro infrarrojo completo en fracciones de segundo a una resolución moderada, la cual es constante a través de todo el rango óptico. Esto es sumamente útil en situaciones que requieren rapidez y barridos repetitivos como en cromatografía de gases o de líquidos. Por otra parte, el espectrómetro mide simultáneamente todas las longitudes de onda. Pero lo más importante es que el interferómetro no posee rejillas o aberturas; por lo que el rendimiento total de energía es muy alto, lo que se traduce en una mayor energía presente en el detector, donde más se necesita [65].

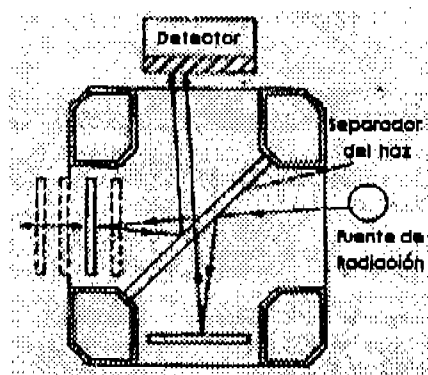


Figura 2. 18. Esquema de un interferómetro de Michelson.

La espectroscopía IR es una técnica analítica sumamente simple y los FTIR permiten el análisis de cualquier tipo de muestra debido a que tienen diferentes celdas de detección. Por ejemplo, las muestras líquidas o en solución pueden examinarse directamente, siempre y cuando se extiendan en una capa de espesor entre 0.001 y 0.05 nm; para las soluciones se recomienda una concentración al 10% en celdas de 0.1 mm de longitud y como todos los solventes se detectan en la región Infrarroja, es necesario hacer un barrido de referencia del solvente puro. Otra forma de correr muestras en FTIR es preparándolas en películas, colocando una gota entre dos objetos (láminas) que transmitan la luz IR y empalmar ambas láminas para montarlas en la celda, este es un método muy común en los polímeros y sólidos no cristalinos que se disuelven en solventes volátiles.

Una técnica muy útil y rápida para los análisis cualitativos pero que dificulta la cuantificación es la preparación de pastas. Las muestras se muelen finamente en un mortero y se les adiciona un agente graso (generalmente aceite mineral, pero pueden ser grasas de clorofluorocarbono o de perfluoroqueroseno) en cantidad suficiente para que el polvo tome consistencia de pasta dental. Una vez lista, la pasta se coloca entre los dos platos que conforman la celda. Si bien la técnica es rápida también hay que considerar que la muestra puede cambiar al molerse [66].

Cuando se trata de analizar polímeros, las muestras pueden prepararse extendiendo una película sobre un disco de cloruro de sodio o bien pulverizando el material con bromuro de potasio (KBr) y haciendo luego una pastilla compacta. La razón de emplear estas sales es porque son invisibles a la luz Infrarroja, pero aun así debe realizarse una corrida de referencia con la pastilla de sal pura. La técnica de preparación en pastilla es sin duda la

más recurrente y se realiza mezclando unos pocos miligramos de muestra con 1 gramo de KBr grado espectrométrico, y pulverizar perfectamente para obtener una mezcla homogénea; después se coloca el polvo en un molde y se lleva a una prensa hidráulica donde se le aplican de 60000 a 100000 psig de presión para obtener la pastilla. Cuando la pastilla está lista, se retira del molde y se coloca en la celda de detección. Es sumamente importante que tanto la sal como la muestra estén completamente libres de humedad. Cuando se requieren detecciones en la región de lejano infrarrojo se utilizan yoduro o bromuro de cesio (CsI, CsBr) [67].

2. 4. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) [68,69] es uno de los Instrumentos más versátiles para el estudio y análisis de la estructura característica de los materiales. La principal razón es la alta resolución con la que se pueden obtener pequeños volúmenes de masa cuando son analizados; valores del orden de 5 nm (50 Å) son utilizados en estos equipos, de tal manera que resoluciones de alrededor de 2.5 nm (25 Å) son alcanzadas. Otra característica de un SEM es la apariencia tridimensional de la Imagen del espécimen, la cual es el resultado de una profundidad de campo grande, permitiendo una amplia información acerca de la muestra.

Entre los componentes básicos de un SEM están el cañón de electrones, el cual proporciona una fuente estable de electrones usados para formar el haz de electrones de sección transversal pequeño y de alta energía, dos o más sistemas de lentes (condensadoras y objetiva) encargadas de focalizar el haz, y tubos de rayos catódicos utilizados para el registro y visualización de la imagen. La figura 2. 19, muestra un esquema general de un SEM.

Para el estudio de materiales, el SEM es una herramienta muy práctica que sirve para la caracterización morfológica, la cual tiene sus fundamentos por su amplia variedad de Interacciones producidas cuando el haz de luz primario de electrones Interacciona con la muestra. En un principio estas Interacciones se pueden dividir en dos grandes grupos:

- *Interacciones elásticas*, las cuales sólo afectan las trayectorias del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar de manera significativa la energía de éste. Si el haz primario Interacciona con el núcleo de los átomos de la muestra, él puede ser dispersado en cualquier dirección. Algunos de estos electrones

dispersados tienen la suficiente energía que les permite escapar fuera de la muestra, ellos son llamados electrones retrodispersados.

- *Interacciones no-elásticas o Inelásticas*, resultan de la interacción del haz de electrones primario con la energía del espécimen, produciendo los llamados electrones secundarios, los cuales son electrones removidos de la banda de conducción.

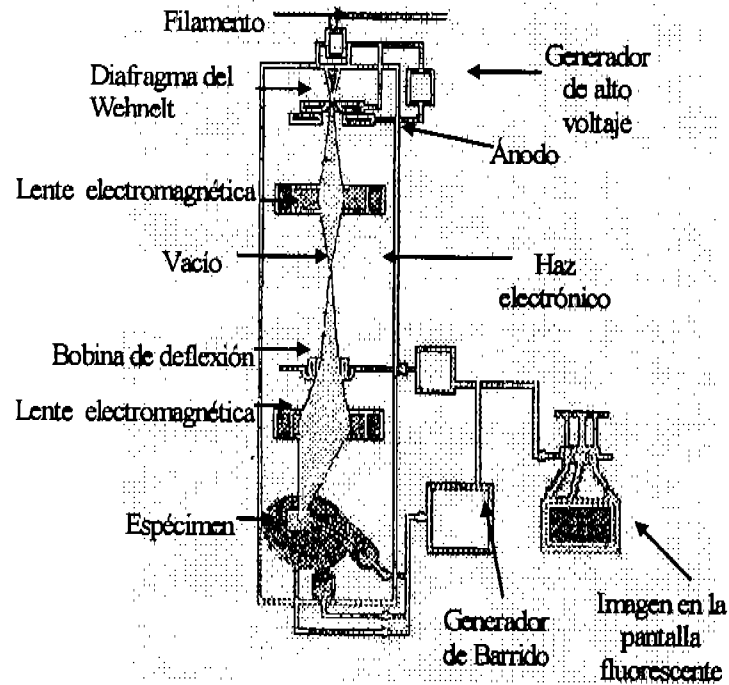


Figura 2. 19. Esquema de los componentes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido SEM.

Una vez que el haz penetra en la muestra se producen todas estas interacciones, las cuales generan diferentes señales que pueden ser registradas con dispositivos electrónicos o detectores, que permiten convertir la radiación proveniente de la muestra en una señal eléctrica. Entre la gran variedad de señales generadas, se pueden mencionar: electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X, radiación cátodo luminiscente, electrones Auger, entre otras. Todas estas interacciones pueden ser usadas para proporcionar información acerca de la naturaleza de la muestra, forma, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.

Al barrer la muestra con un haz electrónico, se va generando una imagen punto a punto de ella, de esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectados y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo de rayos catódicos. Si se repite la operación varias veces y se barre la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de su superficie. Por lo tanto, la imagen en la pantalla del monitor del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación, de la misma forma que la imagen de un microscopio óptico metalográfico es un mapa de la luz reflejada en la superficie.

La principal forma de obtener imagen por la técnica de SEM, es mediante el empleo de electrones secundarios, los cuales se generan cuando el haz primario de electrones acelerados penetran la muestra (una distancia aproximada de 5-10 nm) con respecto a la superficie de la misma, la muestra es energizada de forma artificial, cuando la muestra desecha esta energía externa, de forma térmica o fotónica, el detector de secundarios detectara esta energía, con la cual generara la imagen de la muestra, estos electrones se caracterizan por tener un ángulo alto (80° grados) de escape.

La segunda forma para obtener imágenes es a partir de los electrones retrodispersados (backscattering), los cuales provienen de una región que se encuentra aproximadamente a $0.5\mu\text{m}$ por debajo de la superficie de la muestra, con el mismo principio que comentamos de los secundarios, estos electrones de menor energía, debido a las colisiones que se presentan tanto dentro (muestra-electrón), como afuera (electrón-electrón) de la muestra, es por esto, que pierden considerablemente su energía, y el ángulo de escape hacia el detector es menor a 65° grados; las imágenes que se obtienen son básicamente de la topografía de la muestra y de su número atómico (composición química).

La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es de 3.5 nm y para los electrones retrodispersados es de 4.5nm.

Los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras (principalmente en fractografía), composición química por EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer,

Espectrometría de Energía Dispersa de rayos X) y experimentos dinámicos (los nuevos modelos JEOL JSM 5600 tienen la opción de realizar estos experimentos in situ).

La Espectrometría de Energía Dispersa de rayos X detecta la energía de rayos X característica o elemental, emitida de la muestra de manera simultánea a la obtención de imágenes, de la misma energía con la que se forman las imágenes, emanan rayos X de la muestra, estos son detectados por una ventana de Berilio-Lantano, con lo que permite no sólo identificar los elementos presentes también con el software del equipo, puede cuantificarlos de manera directa.

Capítulo 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo del trabajo consistió en la evaluación del efecto del envejecimiento térmico seco y húmedo en recubrimientos anticorrosivos orgánicos de tipo epóxico, para lo cual se seleccionaron tres recubrimientos comerciales fabricados por COMEX y recomendados para inmersión en medio marino (cloruros).

A partir de estas cuatro pinturas, se obtuvieron tanto películas libres de sustrato como películas aplicadas en acero 1010, para efectuar diferentes tipos de envejecimientos térmicos y posteriormente realizar los ensayos electroquímicos y de permeabilidad al vapor de agua, y caracterizarlas térmicamente (DSC y TGA), estructuralmente (FTIR) y morfológica y superficialmente (SEM). Los envejecimientos pueden clasificarse como sigue:

Ciclos de envejecimiento térmico en seco.

Ciclos de envejecimiento térmico en inmersión en agua destilada.

Ciclos de envejecimiento térmico en inmersión en salmuera "in situ".

3.1. Selección y preparación de los recubrimientos.

Los tres recubrimientos seleccionados fueron resinas epóxicas de dos componentes comerciales, cuyos componentes eran los esmaltes epóxicos catalizados PT230 y el catalizador para esmalte epóxico PT234, ambos fabricados por COMEX; de los esmaltes dos de ellos eran pigmentados: el primero contenía óxido de hierro (recubrimiento O-Fe), el cual es un pigmento de tipo barrera y la otra pintura contenía cromato de zinc (recubrimiento Zn-Cr), el cual aporta un efecto inhibitor; el tercer recubrimiento epóxico era un barniz incoloro transparente, con el fin de analizar el efecto que tenía la presencia o ausencia del pigmento. Todos los recubrimientos fueron preparados respetando las relaciones de componentes recomendadas por los fabricantes: Para las pinturas epóxicas la relación resina base (pigmentada) PT230 – catalizador PT234 fue de 2:1. En el anexo 1 se encuentran las hojas técnicas de los recubrimientos.

3.2. Obtención de las películas libres de sustrato.

Una vez preparadas las pinturas, se aplicaron cada una sobre una lámina de vidrio previamente desengrasada con acetona utilizando un rizador (cuchilla) [ASTM 69], midiendo espesores de película seca promedio de $60 \mu\text{m} \pm 5$, los cuales se midieron con

un equipo ELCOMETER 345 [ASTM 70]. La pintura se curó a temperatura ambiente por 3 días para posteriormente retirar las películas del vidrio hidratándolas con agua destilada para provocar su desprendimiento continuando el curado por 4 días más para completar los recomendados del fabricante 7 y someterlas los diferentes ciclos de calentamiento y posteriormente efectuar los análisis de DSC, IR y SEM; así como la determinación de la permeabilidad al vapor de agua gravimétricamente [ASTM 71] en copa húmeda, misma que no fue reportada en este texto debido a que la tendencia de las películas fue uniforme sin alteraciones. La figura 3. 1 muestra las reacciones que ocurren en el curado de una película epoxi-poliamina, con los patrones de entrecruzamiento.

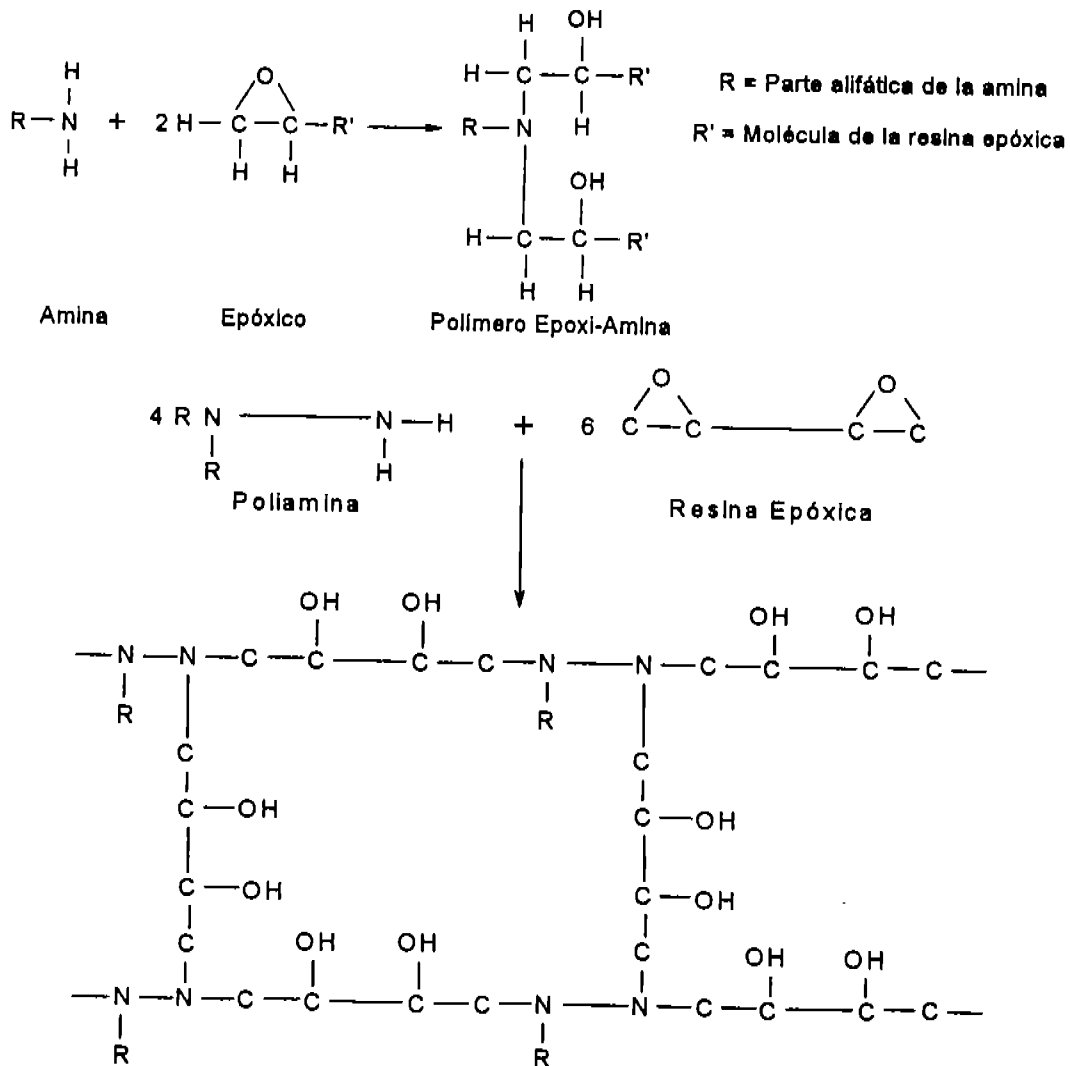


Figura 3. 1. Reacciones de curado de una resina epoxi-amina y epoxi-poliamina.

3.3. Obtención de las películas aplicadas en acero.

Estas fueron utilizadas para las mediciones electroquímicas. Se utilizaron placas de acero al carbón 1010 de 7.5 x 5 x 0.15 cm para los envejecimientos en seco y en inmersión en agua destilada y para los ciclos de inmersión *in situ* en NaCl, las dimensiones de las placas fueron de 5 x 2.5 x 0.15 cm. Los sustratos fueron previamente preparados con papel abrasivo hasta un acabado 360, al pulir la placa se rotó 90° para crear una "cuadrícula" y fomentar la rugosidad para asegurar un mejor anclaje, y posteriormente se desengrasaron con acetona. Los recubrimientos se aplicaron sobre los especímenes con un rasador obteniendo espesores de película seca promedio de 22 y 24 μm . Posteriormente se sometieron a los diferentes ciclos de envejecimiento para poder efectuar las evaluaciones electroquímicas.

3.4. Ciclos de envejecimientos térmicos en seco.

Este fue el ciclo de envejecimiento inicial de la experimentación y debido al mínimo efecto que ocasionó en el mismo, fue aplicado únicamente al recubrimiento epóxico O-Fe. Consistió en introducir, tanto las películas de pintura colocadas en un vidrio de reloj, como las placas de acero pintadas, en una estufa a tres diferentes temperaturas constantes por 24 horas: 65, 85 y 100 °C, pero también se realizaron ensayos a una temperatura ambiente promedio de 25 °C, y en este caso los especímenes no sufrieron calentamiento. Después de las 24 horas de calentamiento, las placas pintadas se colocaban en una celda electroquímica para realizar las evaluaciones y se tomaron muestras de las películas libres para su posterior análisis térmico, estructural y morfológico. La figura 3. 2 muestra el ciclo de calentamiento para cada temperatura. En total se completaron 10 días de envejecimiento a cada temperatura y al finalizar y analizar los resultados obtenidos, concluyó el ciclo. En seguida se seleccionaron nuevas películas y se iniciaron los ciclos en inmersión.

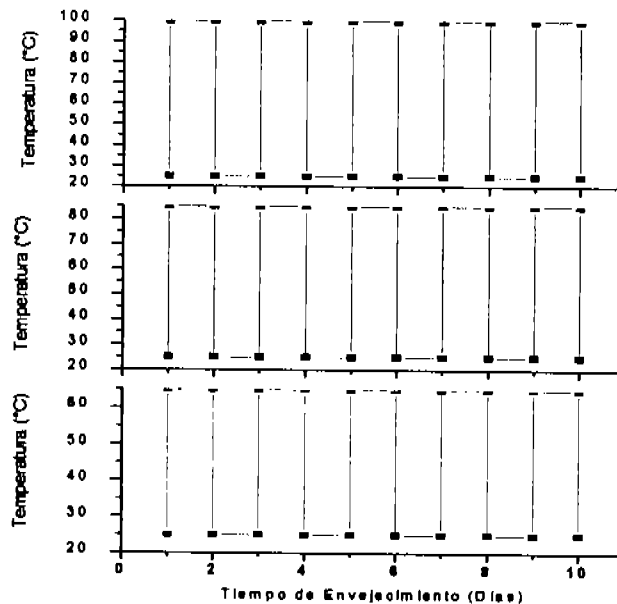


Figura 3. 2. Ciclos de envejecimiento seco efectuados al recubrimiento O-Fe. Los puntos correspondientes a 25°C (promedio) en la parte inferior de cada gráfico, indican las mediciones electroquímicas.

3. 5. Ciclos de envejecimiento térmico en inmersión continua en agua destilada.

Para este envejecimiento se utilizaron películas libres y aplicadas de ambos recubrimientos epóxicos pigmentados (O-Fe y Zn-Cr). El procedimiento consistió en sumergir los recubrimientos en un baño que contenía agua destilada caliente a temperatura constante por 24 horas. Al finalizar el tiempo de calentamiento, las películas aplicadas se colocaron en una celda electroquímica para su medición y se tomaron muestras de las películas libres para su caracterización posterior. Las temperaturas evaluadas fueron ambiente considerando un promedio de 25°C, 65 y 85°C debido a la dificultad para controlar la evaporación que ocurre a 100°C. En total se completaron 20 días de ensayos para las 3 temperaturas. La figura 3. 3. muestra el ciclo de envejecimiento en inmersión continua, indicando el momento de las mediciones. Cabe hacer la aclaración de que tanto en estos ciclos como en los secos, la medición electroquímica se efectuó después del envejecimiento, es decir, a temperatura ambiente.

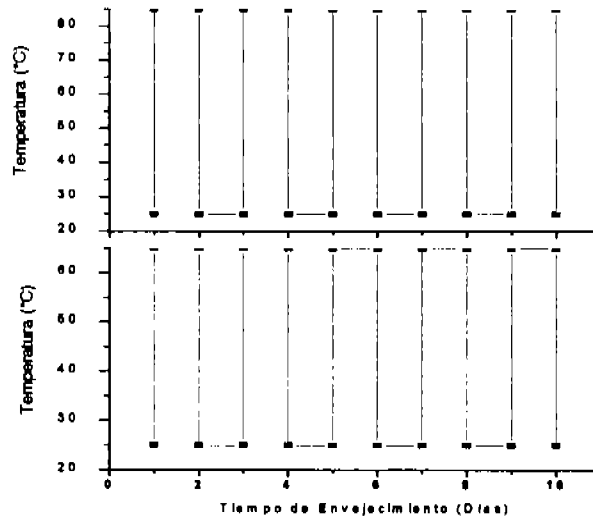


Figura 3. 3. Ciclos de envejecimiento en Inmersión continua en agua destilada. Los puntos correspondientes a 25°C (promedio) en la parte Inferior de cada gráfico, indican las mediciones electroquímicas.

3. 6. Ciclos de envejecimiento térmico en Inmersión continua en NaCl *in situ*.

Este tipo de envejecimiento consistió en someter las placas recubiertas y las películas libres de los recubrimientos epóxicos a una inmersión continua en una salmuera de NaCl al 3% en peso y calentar a diferentes temperaturas e ir modificando este parámetro diariamente en escalones de 20°C. Se denominaron ciclos "in situ" debido a que las mediciones electroquímicas se realizaron en el momento en que el calentamiento se efectuaba, al inicio y al término; las muestras de las películas libres fueron tomadas al completar las 24 horas de cada escalón térmico. La razón de efectuar estos ciclos escalonados fue con la idea de acelerar la agresividad del medio, y de obtener datos representativos del momento del calentamiento, además de que la literatura reporta ciclos in situ con incrementos de temperatura más cortos [3-4, 72-73]. De esta modalidad de envejecimientos, se estudiaron tres variantes: el ciclo original, el ciclo Inverso y el ciclo completo. Los dos primeros ciclos se efectuaron con ambos recubrimientos epóxicos pigmentados y en el ciclo completo se evaluó también el barniz epóxico incoloro.

3. 6. 1. Ciclo original

Este ciclo se aplicó a los dos recubrimientos pigmentados (O-Fe y Zn-Cr) y consistió en evaluar los recubrimientos en la salmuera a una temperatura inicial ambiente promedio de 25°C y después de 24 horas aumentar la temperatura en escalones de 20°C y manteniéndola constante durante 24 horas hasta llegar a una temperatura final de 85°C, misma que después de 24 horas se retiró del calentamiento para enfriarse de forma natural hasta llegar a la temperatura ambiente. En total se efectuaron un total de 5 ciclos, ya que los calentamientos continuaron hasta comprobar que las pinturas fallaron en sus propiedades protectoras. El diagrama del ciclo *in situ* original se muestra en la figura 3. 4.

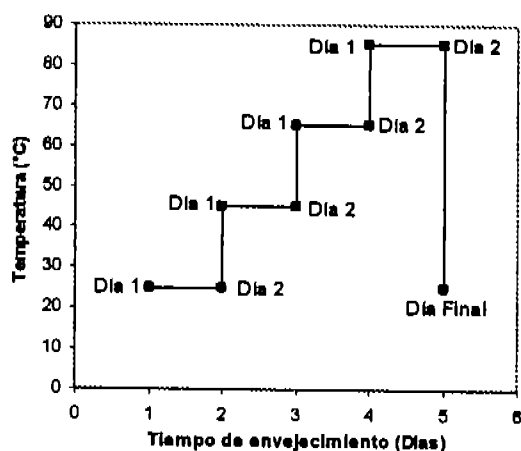


Figura 3. 4. Ciclo de envejecimiento *in situ* original correspondiente a un ciclo, indicando los puntos de medición *in situ*.

3. 6. 2. Ciclo inverso

En este ciclo, a diferencia del original, los recubrimientos pigmentados se evaluaron inicialmente en la salmuera a una temperatura promedio de 25°C, pero se efectuó un calentamiento rápido hasta los 85°C. Esta temperatura se mantuvo constante por 24 horas y se procedió a enfriar progresivamente en escalones de 20°C manteniendo cada temperatura por 24 horas, hasta alcanzar la temperatura ambiente inicial, como se muestra en la figura 3. 5. Desde el término de un primer ciclo, las propiedades de los recubrimientos fallaron, pero aun así se realizaron 4 ensayos más para observar si el inhibidor del pigmento del recubrimiento Zn-Cr ofrecía alguna protección extra aún cuando la resina ya estuviera dañada.

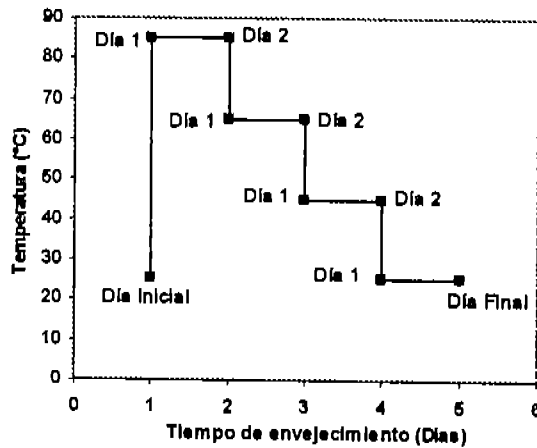


Figura 3. 5. Ciclo de envejecimiento in situ inverso de envejecimiento, indicando los puntos de medición *in situ*.

3. 6. 3. Ciclo completo

Puede decirse que este ciclo consistió en la unión de los ciclos original e Inverso. Esto quiere decir que el envejecimiento de los recubrimientos se inició de la misma forma que en el ciclo original, comenzando con la temperatura ambiente promedio 25°C, calentando progresivamente en escalones de 20°C hasta llegar a los 85°C pero a diferencia de este, no se retiró del calentamiento, sino que la temperatura descendió en escalones de 20°C como en el ciclo Inverso, hasta llegar nuevamente a la temperatura ambiente inicial. El ciclo completo puede observarse en la figura 3. 6. Este envejecimiento se aplicó a los tres recubrimientos epóxicos: el O-Fe, el Zn-Cr y el barniz Incoloro.

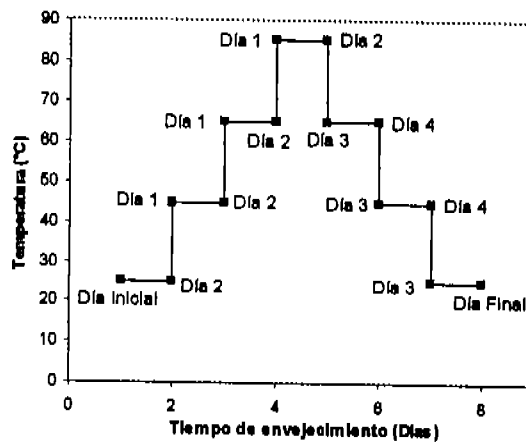


Figura 3. 6. Ciclo de envejecimiento in situ completo, indicando los puntos de medición *in situ*.

3. 7. Evaluación electroquímica del deterioro en las películas aplicadas.

Para evaluar el deterioro en las propiedades protectoras de los recubrimientos aplicados en acero después de los envejecimientos, se realizaron ensayos de espectroscopía de Impedancia electroquímica y ruido electroquímico con respecto al tiempo de calentamiento; en todos los ensayos el electrolito fue una solución de NaCl al 3% en peso preparado en agua destilada. El tiempo mínimo de exposición al electrolito para realizar las mediciones iniciales, en todas las muestras fue de 1 hora. Las pruebas se hicieron por duplicado en un equipo Gill ACM Instruments Multichannel modelo 847. Las condiciones para cada técnica se describen a continuación y los arreglos utilizados se muestran en la figura 3. 7.

3. 7. 1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Se utilizó un arreglo de tres electrodos: las placas de acero recubiertas fueron los electrodos de trabajo, un electrodo saturado de calomel (ECS) se utilizó como referencia y como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito. Las mediciones se realizaron aplicando una amplitud de 50 mV ya que los sistemas eran altamente resistivos [74-76]. El rango de frecuencias abarcó desde 10^4 hasta 10^{-2} Hz con un barrido de frecuencia de 10 puntos por década [24] y un factor de integración intermedio. Para los ensayos efectuados a los recubrimientos sometidos a ciclos secos y de Inmersión en agua destilada, se utilizó un arreglo de celda horizontal (figura 3. 7. a) con un área de exposición de 8.2 cm², mientras que para los ciclos in situ, la celda fue vertical, con un área de exposición de 6 cm² (figura b) debido a que en estos envejecimientos también se realizaron los ensayos de ruido electroquímico y el arreglo horizontal dificultaba la medición.

3. 7. 2. Ruido Electroquímico.

Las mediciones de ruido electroquímico se realizaron únicamente a los recubrimientos sometidos a los tres ciclos de envejecimiento in situ, debido a que este tipo de envejecimiento en salmuera sería más drástico para las películas, y se esperaba encontrarse microgrietas que pudieran provocar corrosión localizada. Para ello, se escogió un arreglo triangular de dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos y un electrodo de calomel saturado utilizado como referencia (figura 3. 7. b). La frecuencia de muestreo fue de dos puntos por segundo en un total de 2048 puntos por lectura.

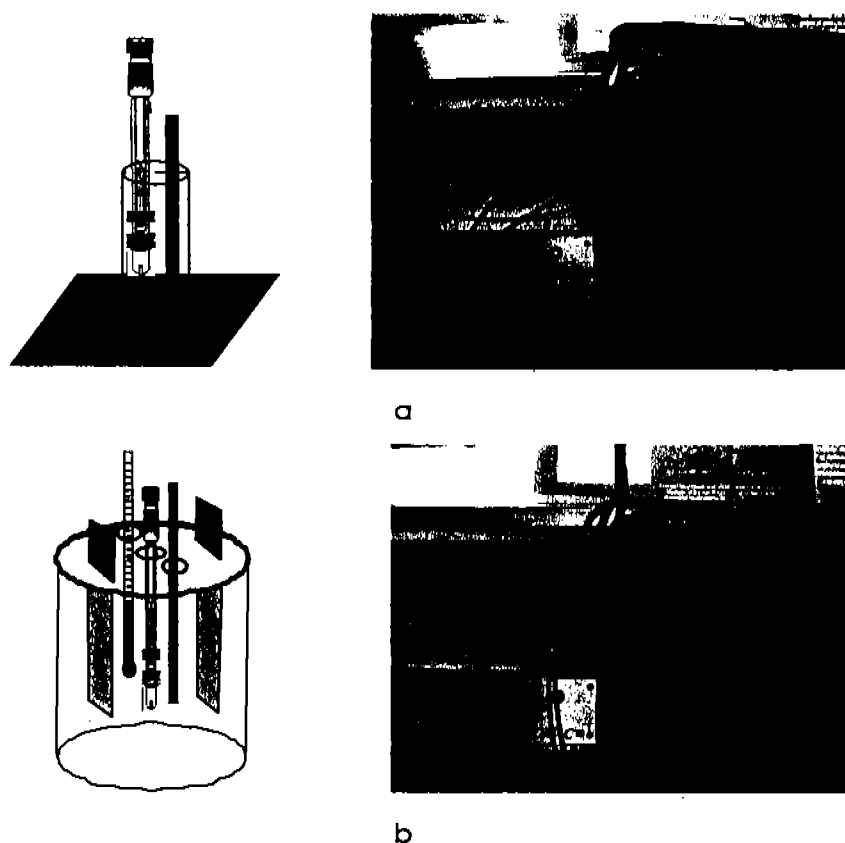


Figura 3. 7. Arreglos de celdas electroquímicas para las mediciones de Impedancia en ciclos secos e Inmersiones en agua destilada (figura a) y para las mediciones de Impedancia y ruido de los ciclos In situ (figura b).

3. 8. Caracterización fisicoquímica de las películas libres.

La caracterización de las películas libres de sustrato se realizó desde el punto de vista físico-químico y superficial debido a que había que corroborar el daño reportado por las técnicas electroquímicas y buscar los efectos que el envejecimiento térmico había dejado en ellas, por esta razón se emplearon las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido, el Análisis Termogravimétrico, la Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier y la Microscopía Electrónica de Barrido.

3. 8. 1. Calorimetría Diferencial de Barrido.

Con la aplicación de esta técnica a las pinturas antes y después de cada ciclo de envejecimiento pudieron determinarse los cambios en las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los recubrimientos para conocer su estabilidad térmica, el efecto

plastificante que tuvieron los electrolitos al absorberse en las películas y de esta forma también fue posible clasificar el tipo de envejecimiento que sufrieron las pinturas: físico o químico. El análisis térmico de los 4 recubrimientos evaluados, se realizó en un Termoanalizador Mettler Toledo con módulo de DSC modelo 821e y un módulo de TGA modelo 851e acoplados a un controlador con Software STAR versión 8.01 (Figura 3. 8). Las muestras se colocaron dentro de una cápsula de Al de 20 microlitros en una atmósfera de aire. El intervalo de temperaturas elegido fue de -20 a 500 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ y un rango de incertidumbre de ±1%.



Figura 3. 8. Termoanalizador Mettler Toledo con módulo de DSC (izquierda) y TGA (derecha).

3. 8. 2. Análisis Termogravimétrico.

Esta técnica se aplicó principalmente a las películas libres sin envejecer, con el fin de analizar si después de curar aún había presencia de los monómeros residuales y también para corroborar las temperaturas de transición vítrea detectada mediante DSC. El equipo utilizado fue el mismo Termoanalizador Mettler donde se hicieron las pruebas de DSC, solo que en esta ocasión se empleó el módulo de TG que se muestra en la figura 3. 8. Para efectuar el análisis, las películas se colocaron para su análisis en una cápsula de alúmina de 70 microlitros y se corrieron en una atmósfera de aire. El intervalo de temperaturas abarcó desde ambiente hasta 500°C con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹.

3. 8.3. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

La obtención de espectros infrarrojos de cada recubrimiento, antes y después de ser envejecidos, permitió determinar si ocurrieron cambios en la estructura química a partir de los grupos funcionales detectados. Para caracterizar las películas libres de pintura, se utilizó un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer, modelo 1605 (figura 3. 9). Como las muestras fueron películas pigmentadas e incoloras, se prepararon en pastillas de bromuro de potasio (KBr) grado espectroscópico y seco. Se realizaron 20 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} por cada pastilla de muestra.



Figura 3. 9. Espectrofotómetro FTIR 1605.

3. 8. 4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Las películas de pinturas se analizaron por la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, para determinar la morfología y estructura superficial del material aplicado antes y después de envejecerlo. Se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, JEOL JSM 5600 LV y JSM 5900 LV y HV) mostrado en la figura 3. 10. Se utilizó cinta de carbón adhesiva para colocar las muestras en los cilindros portamuestras y en seguida se recubrieron con oro.

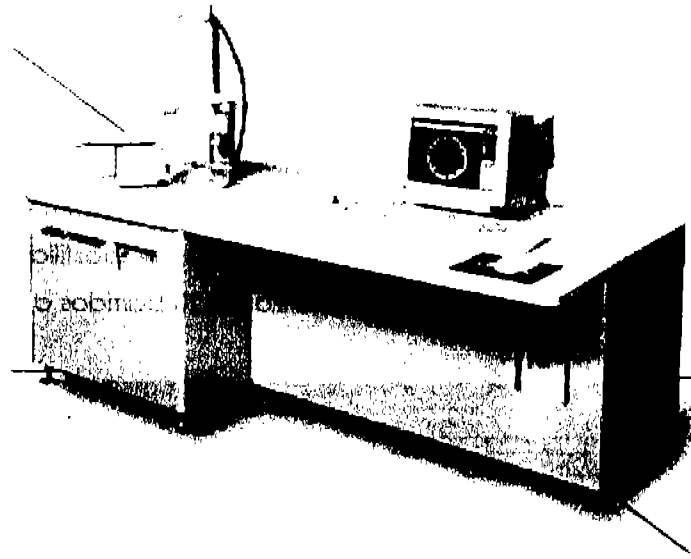


Figura 3. 10. Microscopio Electrónico de Barrido SEM JEOL JSM 5900 LV.

Las muestras fueron colocadas sobre cilindros de latón y pegadas con cinta de contacto de carbón lo cual favorece una conexión eléctrica para el bombardeo con los electrones. La detección se realizó en bajo vacío a una presión de 20 Pa, empleando la técnica de electrones retrodispersados. La distancia entre las muestras y el detector (distancia de trabajo) fue de 20 mm y la aceleración de electrones que se empleo para la generación de imágenes fue de 20 kV. El microscopio cuenta con una resolución de 10 nm, utiliza un filamento de tungsteno como fuente de electrones.

Capítulo 4. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.

4.1. Ciclos de envejecimientos térmicos en seco.

Como ya se mencionó anteriormente, este ciclo únicamente fue aplicado a las películas de recubrimiento epóxico pigmentado con óxido de hierro (O-Fe). Para la evaluación electroquímica se utilizó la técnica de EIS.

4. 1. 1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

Al efectuar ciclos de 24 horas de calentamiento seco continuo por 10 días y analizando únicamente los diagramas de Bode correspondientes al módulo de la impedancia, los recubrimientos epóxicos no presentaron un deterioro notable en su capacidad protectora ya que el primer día presentaron con valores de impedancia altos y esperados para un recubrimiento epóxico, del orden de 10^{11} , 10^8 , $10^7 \Omega - \text{cm}^2$ y finalizaron prácticamente en los mismos órdenes de magnitud, como se muestra en la figura 4. 1. a, b y c. En este tipo de ensayos, las mediciones electroquímicas se efectuaron después de que la pintura se calentó y volvió a enfriarse hasta 25°C , y si bien el mecanismo de protección no se modificó, el hecho de que los diagramas no muestren el mismo comportamiento, es evidencia del efecto térmico que sufrió cada probeta. Esto se dedujo a partir de los diagramas de Bode ya que en la probeta expuesta a 25°C se observó una impedancia del orden de $10^7 \Omega\text{-cm}^2$ después de un día de envejecimiento y éste no cambió durante todo el ensayo. Por otra parte, puede decirse lo mismo de la probeta envejecida a 85°C que mostró un comportamiento capacitivo [4, 24] durante los 10 ciclos, con impedancias del orden de $10^{10} \Omega\text{-cm}^2$ y ángulos de fase cercanos a 90° ; mientras que a 25°C aunque el valor de la impedancia no cambió se alcanza a observar más de una constante de tiempo. Los valores tan altos de la impedancia podían deberse a la presencia de productos de corrosión en la intercara metal-pintura que ocluyen los poros cerrando el paso del electrolito [73-79]. En la probeta tratada a 65°C se observó un ligero aumento en la impedancia después de 5 ciclos, pero en el ángulo de fase se apreciaron varias constantes de tiempo, lo que también se atribuye a la formación de óxidos y al terminar el ciclo, la impedancia volvió a su valor del orden de $10^7 \Omega\text{-cm}^2$, manteniendo así una alta resistencia, sin embargo, la probeta evaluada a 100°C mostró un comportamiento diferente del esperado para un recubrimiento aislante, porque si bien mantuvo un valor de impedancia de $10^7 \Omega\text{-cm}^2$, el ángulo de fase mostró al menos dos constantes de tiempo, esto indicaba que un valor alto en la impedancia no es garantía de protección,

ya que hay evidencia de fenómenos alternos, como la formación de productos de corrosión, que podrían enmascarar la protección real.

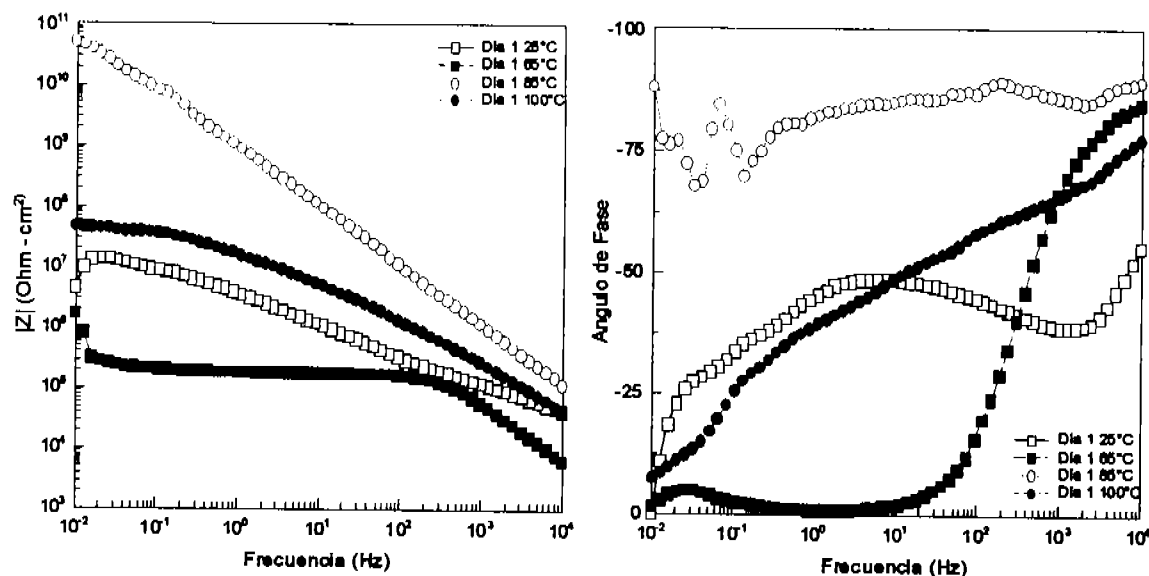


Figura 4. 1a. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 1 día a 25, 65, 85 y 100°C. El módulo de la Impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

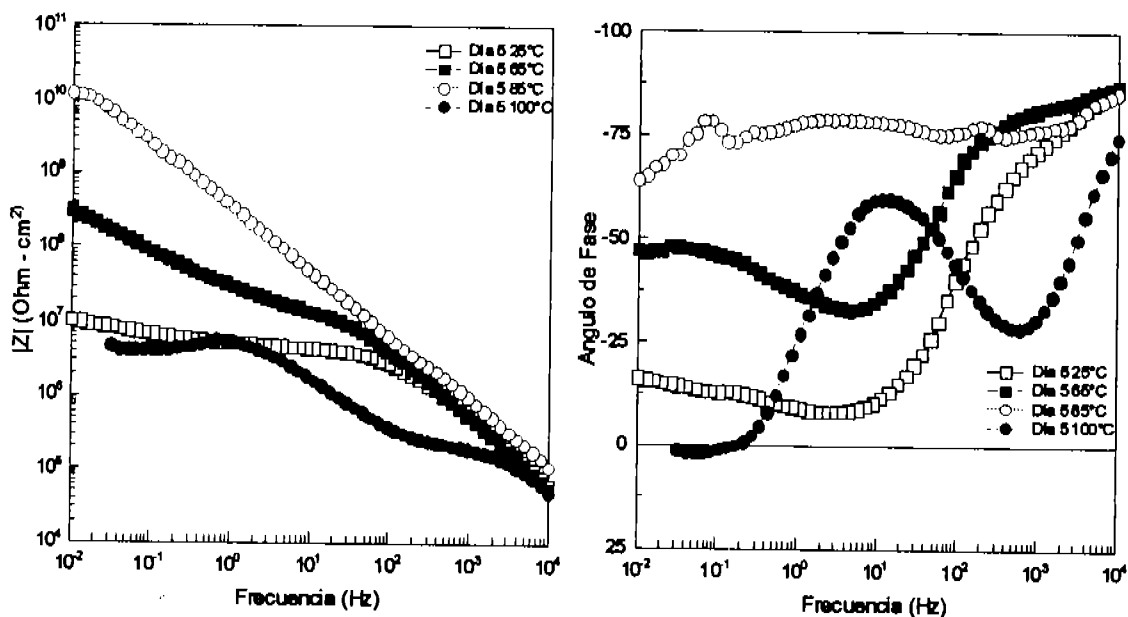


Figura 4. 1b. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 5 días a 25, 65, 85 y 100°C. El módulo de la impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

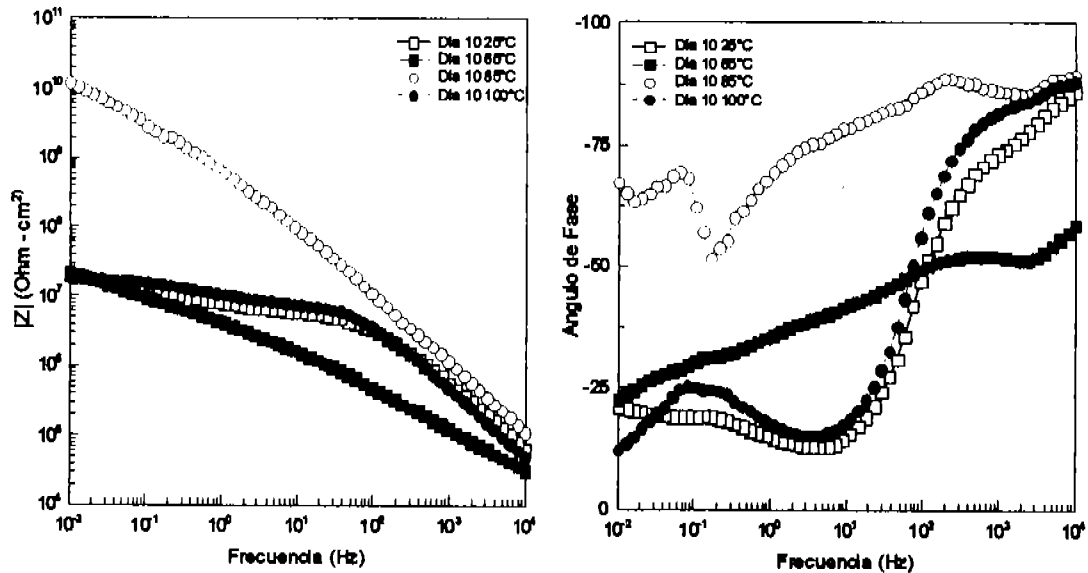


Figura 4. 1c. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 10 días a 25, 65, 85 y 100°C. El módulo de la impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

Para evaluar las propiedades protectoras de la pintura, se realizó una simulación en un programa con los datos de Impedancia correspondientes a la primera constante de tiempo observada en alta frecuencia, que correspondían al recubrimiento, el ajuste se realizó con un circuito R-R-C de acuerdo al modelo físico de la figura 4. 2, debido a que la prioridad era evaluar el desempeño de los recubrimientos considerando defectos presentes en las películas [80] pero descartando los fenómenos en baja frecuencia correspondientes a la Intercara metal pintura.

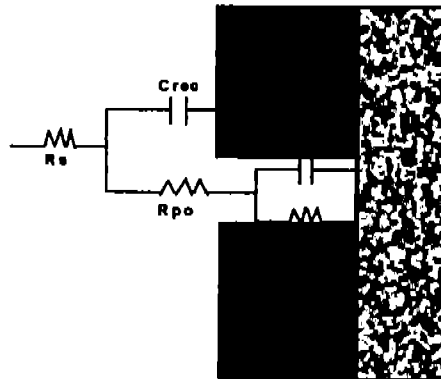


Figura 4. 2. Modelo físico del comportamiento del sistema metal-recubrimiento.

La figura 4. 3. muestra el comportamiento de la capacitancia del recubrimiento medida con respecto al tiempo de envejecimiento a las diferentes temperaturas. Se observa que prácticamente todos tienen una tendencia similar y varían en aproximadamente un orden de magnitud, alrededor de 10^{-9} F cm^{-2} , valor esperado para un recubrimiento [81] por lo que, basándose en este parámetro, sería correcto decir que el calentamiento efectuado en seco prácticamente no modificó las pinturas epóxicas porque mantuvieron sus propiedades aislantes. Sin embargo, la resistencia del recubrimiento calculada con el mismo modelo físico de la capacitancia (figura 4. 4) mostró una tendencia a disminuir especialmente a las temperaturas más altas, sin embargo, la resistencia de la probeta envejecida a 100°C , si bien mostró altibajos, en el décimo día estaba prácticamente en el mismo orden del valor inicial, en cambio, la probeta envejecida a 85°C mostró los valores más altos de los cuatro especímenes y su tendencia fue uniforme, pero al final sí decreció en un orden de magnitud, lo cual demostró que ésta fue la temperatura más agresiva, de hecho en estas dos temperaturas se presentó sobrecurado de acuerdo al análisis de las películas libres [16]. La probeta evaluada a 65°C por el contrario, inició un con valor más bajo del esperado del orden de $10^5 \Omega - \text{cm}^2$, lo que sugiere defectos presentes desde el principio, pero al final aumentó su valor casi en un orden de magnitud a causa como ya se mencionó a la formación de productos de corrosión que ocluyeron los defectos [73-75-79].

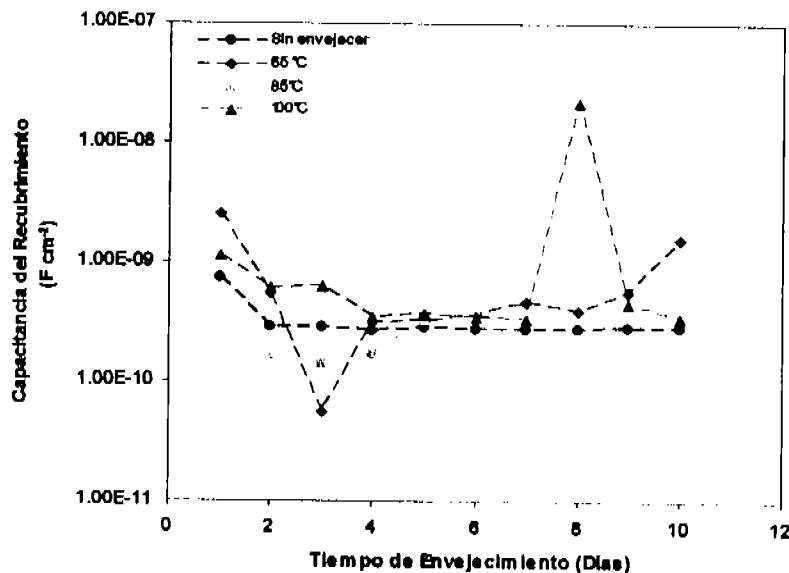


Figura 4. 3. Variación de la capacitancia del recubrimiento O-Fe con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65, 85 y 100°C .

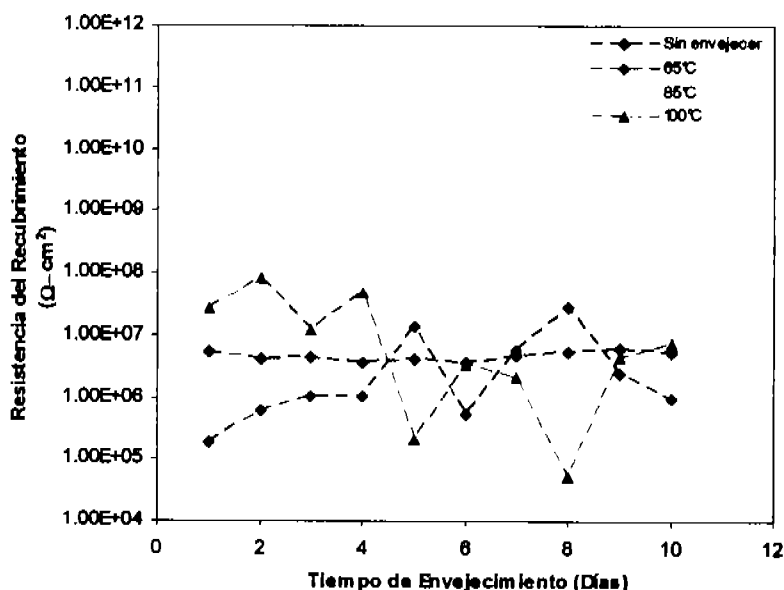


Figura 4. 4. Variación de la resistencia del recubrimiento O-Fe con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65, 85 y 100°C.

4. 1. 2. Evaluación de las películas libres de sustrato.

Las evidencias observadas por las técnicas electroquímicas de que el envejecimiento seco no provocó daños severos al recubrimiento pudieron corroborarse analizando a las películas libres. Por medio del análisis térmico (Figura 4. 5) se determinó que la temperatura de transición vítrea (T_g) del material no sufrió un cambio significativo después de someterse al calentamiento. Incluso en el último ciclo (después de 10 días) efectuado a la temperatura más "agresiva" (100 °C), la T_g era prácticamente la misma que la que presentó el recubrimiento original sin envejecer, incluso los valores aumentaron ligeramente en las envejecidas a 65 y 100 °C, hechos que pudieron indicar un proceso de sobrecurado [16], cabe mencionar que a 85 °C el recubrimiento presentó baja resolución en su T_g y el valor disminuyó en 4 °C, esto demostró un ligero signo de degradación debido a un mínimo rompimiento de cadenas provocado también por sobrecurado [2, 16, 82, 83].

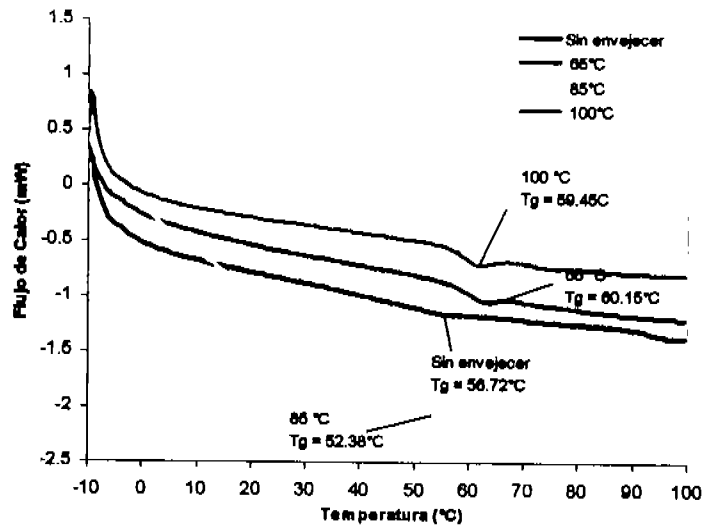


Figura 4. 5. Variación de la Tg del recubrimiento O-Fe evaluada al décimo día de envejecimiento con respecto a las 4 temperaturas.

Una evidencia mayor de sobrecurado, se obtuvo realizando un análisis de TGA, que se muestra en la figura 4. 6. Aunque las pérdidas de peso son mínimas, la mayor, de 2% ocurrió a la muestra sin envejecer, en comparación con la diferencia de 0.5% observada en las tres películas envejecidas, la región en la que ocurren indica la evaporación de humedad, compuestos volátiles, etc., ya que la descomposición de un epóxico ocurre a temperaturas mayores a 400°C [16, 58].

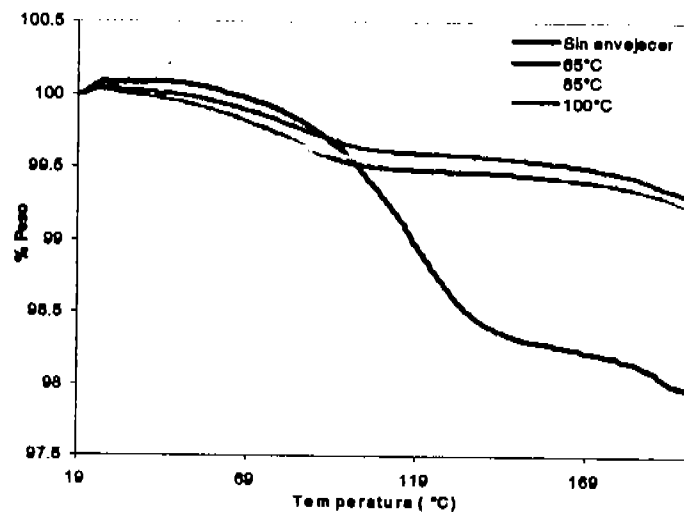


Figura 4. 6. Determinación del sobrecurado del recubrimiento O-Fe evaluado al décimo día de envejecimiento con respecto a las 4 temperaturas.

De manera análoga, la figura 4. 7. muestra los espectros obtenidos por el análisis de FTIR, aplicado a las películas de recubrimiento original y después de envejecerlas 10 días a las tres temperaturas. Las cuatro gráficas mostradas eran muy similares y las bandas que indican la presencia de grupos amido característicos del monómero residual, localizadas en 1600, 1640 y 1040 disminuyeron notablemente en las muestras envejecidas. Por otro lado, las bandas ubicadas en 2922, 1509 y 1245 que indican la presencia de los grupos funcionales oxil, metileno y anillos aromáticos respectivamente, todos característicos de una resina epóxica obtenida a partir de bisfenol-A, incrementaron su tamaño, especialmente en las películas envejecidas a 85 y 100°C, puede decirse que los recubrimientos se "sobrecuraron" [16], como lo sugirieron los valores de resistencia obtenidos por Impedancia (figura 4. 7); cabe mencionar que la reacción de curado de una resina epóxica (figura 3. 1) implica a la formación de enlaces de oxígeno-hidrógeno, lo cual resulta en una intensificación en la banda correspondiente al OH, sin embargo esta banda por sí sola no puede ser evidencia concluyente de el sobrecurado, ya que las fuentes del OH son variadas en incluyen a la humedad presente. Las bandas entre 550 a 420 características de los óxidos de hierro, referentes al pigmento no presentaron cambio perceptible en su intensidad.

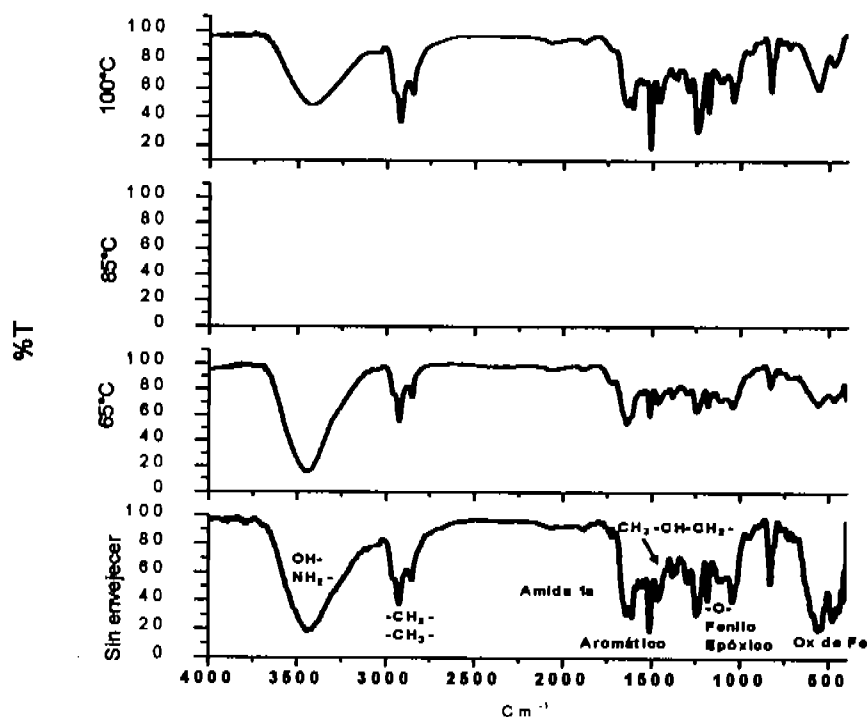


Figura 4. 7. Espectros de FTIR del recubrimiento O-Fe después de 10 días de envejecimiento en las 3 temperaturas y sin envejecer.

Los recubrimientos después de 10 días de envejecimiento en las tres temperaturas y sin envejecer se sometieron a análisis en el microscopio electrónico de barrido SEM (Figura 4. 8). Las fotografías muestran que la temperatura de 85°C fue la que más sobrecuró al recubrimiento, ya que se observa una distribución más homogénea de las partículas en la estructura superficial (figura c) a diferencia de las otras tres películas incluida la original (figura a); sin embargo, no se observan micro grietas en ninguna de las películas envejecidas; por esta razón los cambios en las capacitancias (figura 5. 3) no eran significativos.

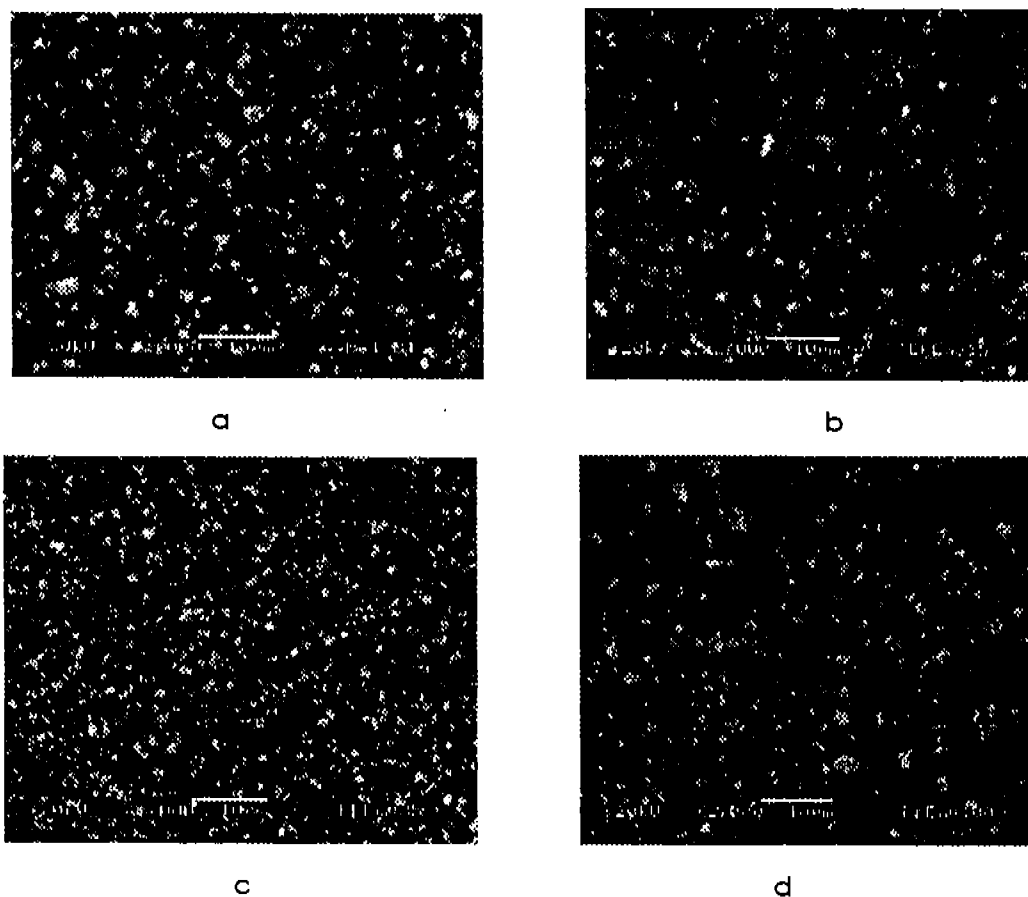


Figura 4. 8. Micrografías del recubrimiento O-Fe original y después de 10 días de envejecimiento en las tres temperaturas: a) Original, b) 65°C, c) 85°C y d) 100°C. La mayor distribución de partículas en la fotografía c) indica el sobrecurado resultado de la temperatura.

A partir de estos resultados pudo observarse el sobrecurado con temperatura en las películas, efecto del envejecimiento en seco y en sí no afectó las propiedades del

recubrimiento. Si este efecto se observó en una resina pigmentada con óxidos que solo brindan efecto barrera, era de esperarse que un pigmento inhibidor se comportara mejor, por ello, el desarrollo experimental continuó con los envejecimientos en Inmersión en agua destilada.

4. 2. Ciclos de envejecimiento térmico de Inmersión continua en agua destilada.

Estos ciclos se consideraron más drásticos que el seco, debido a la combinación de temperatura y humedad, y a diferencia de éste, se aplicaron a ambos recubrimientos epóxicos pigmentados con el fin de observar el efecto de los diferentes pigmentos ya que comercialmente los pigmentos obtenidos a partir del cromo constituyen los estándares para comparar cualquier otro pigmento desarrollado, especialmente de características inhibitoras [84-86]. Desde el siglo pasado, el objetivo de las industrias de pinturas es desplazar a los derivados del cromo y en general a los metales pesados debido a su alta toxicidad, pero no se ha encontrado un pigmento "ecológico" que brinde toda la capacidad protectora, preventiva e inhibitora que ofrecen los cromatos y al mismo costo de estos, ya que algunos como los haiox o los derivados del vanadato de bismuto y los molibdatos de zinc y calcio, pueden mejorar las características de los cromatos pero a un precio más alto.

4. 2. 1. Pigmento de óxido de hierro (O-Fe).

Para estos ciclos también se utilizó la Impedancia electroquímica para evaluar el cambio en las propiedades protectoras de los recubrimientos y el efecto que tenían los pigmentos en la protección, además de la corroboración con la caracterización del polímero.

4. 2. 1. 1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

Los diagramas de Bode del recubrimiento O-Fe después de uno, cinco y diez días de envejecimiento se muestran en la figura 4. 9. a, b y c respectivamente. Se observó que la placa evaluada a 25°C presentó una Impedancia más baja de la esperada para un epóxico [7], del orden de $10^6 \Omega\text{-cm}^2$, puede deberse a defectos presentes en la aplicación o en el curado del recubrimiento [87, 88], el valor aumentó un orden de magnitud después de cinco días y disminuyó de nuevo a los diez días, los cambios en la impedancia se debieron a la formación de productos de corrosión en la intercara metal pintura. La probeta sometida a inmersión en agua caliente a 85°C, presentó una alta

impedancia, del orden de $10^{10} \Omega\text{-cm}^2$, misma que después de cinco días de envejecimiento disminuyó en cuatro órdenes de magnitud, debido a que era la temperatura más alta y por lo tanto se esperaba que ocurriera un reacomodo en las cadenas del polímero debido a que el agua tiene un efecto plastificante en una resina aunque los epóxicos sean altamente rígidos, e incluso pudo llegar a romperlas, lo cual permitió la absorción del agua, facilitando el paso del electrolito, hecho que el análisis de las películas libres confirmaría o no. A los 10 días de envejecimiento (figura c), la pintura aumentó su impedancia para finalizar en el orden de $10^8 \Omega\text{-cm}^2$, debido a los productos de corrosión formados en la Intercara, mismos que sellan los defectos formados [73, 75-79, 89]. En el caso de la probeta inmersa a 65°C inició con un valor módulo de impedancia aceptable de $10^7 \Omega\text{-cm}^2$ y después de cinco días de calentamiento aumentó en un orden de magnitud para volver a recuperar su valor original a los diez días, debido a que el calentamiento se efectuó a una temperatura cercana a la T_g y por ende ocurrió un relajamiento de cadenas pero no tan drástico como el ocurrido a 85°C y de nuevo, la resina se plastificó y absorbió electrolito, como lo demostraría el análisis de las películas libres, y la formación de productos de corrosión en la intercara metal pintura influye en el aumento del parámetro.

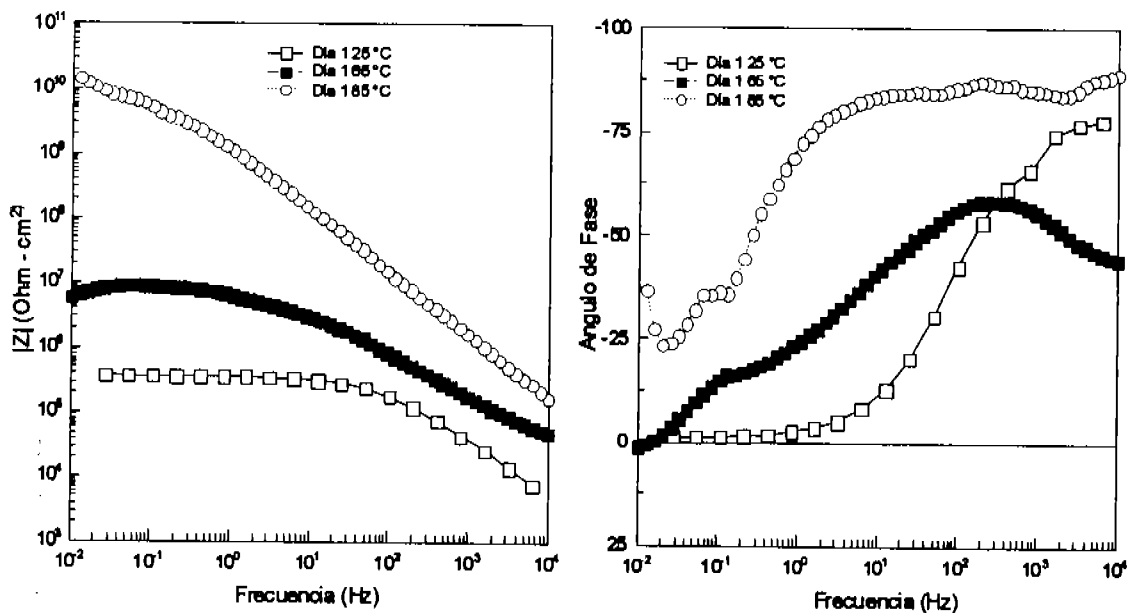


Figura 4.9a. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 1 día a 25, 65 y 85°C . El módulo de la Impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

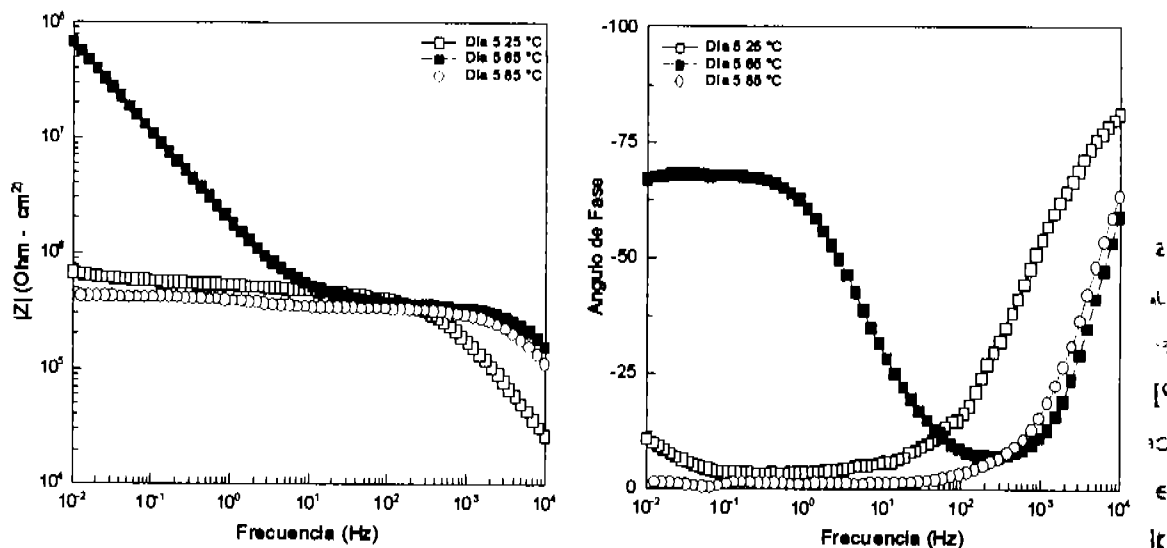


Figura 4. 9b. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 5 días a 25, 65 y 85°C. El módulo de la impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

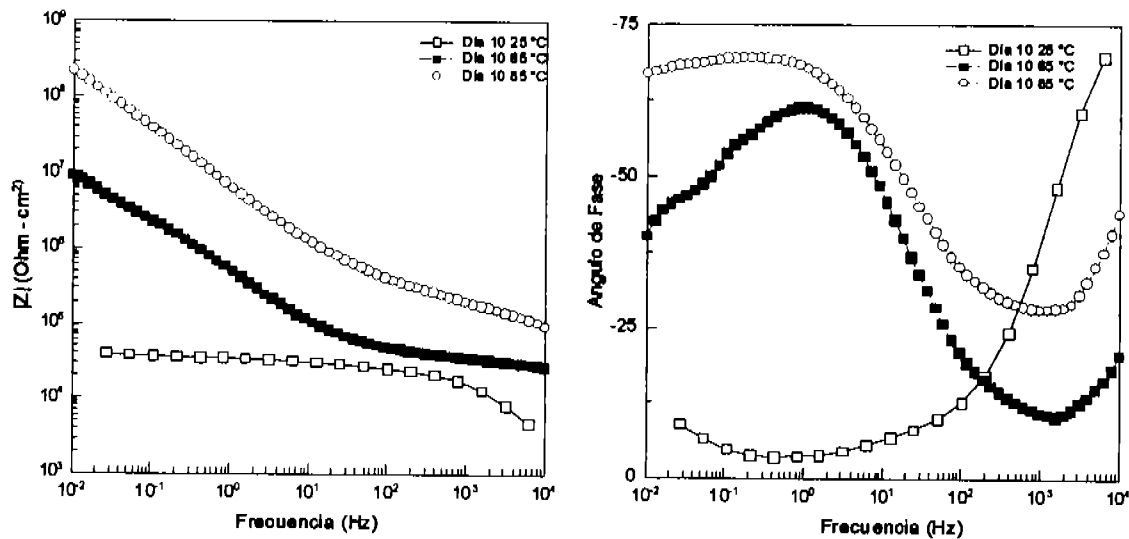


Figura 4. 9c. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe envejecido 10 días a 25, 65 y 85°C. El módulo de la impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Se efectuó una simulación con el mismo circuito equivalente del modelo físico de la figura 4. 2 con la información revelada en alta frecuencia, para evaluar las propiedades protectoras de la pintura. Se observó que si bien las capacitancias se mantuvieron en los mismos órdenes de magnitud, con valores esperados para una pintura epóxica alrededor de 10^{-9} F cm^{-2} [81], en las tres temperaturas, aunque a 65 y 85°C se observaron aumentos que alcanzaron valores de doble capa electroquímica en los días 2, 6 y 8, la tendencia de las tres gráficas era la misma a lo largo de todo el envejecimiento (Figura 4. 10), sin embargo, era necesario seguir el comportamiento de las resistencias para poder señalar el deterioro sufrido por el envejecimiento.

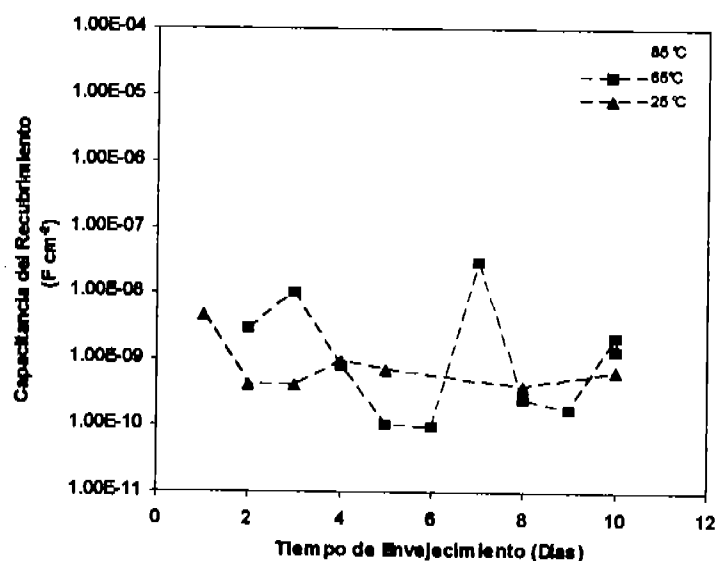


Figura 4. 10. Variación de la capacitancia del recubrimiento O-Fe con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65 y 85°C.

El comportamiento de las resistencias, en cambio, (Figura 4. 11), sí mostró una tendencia clara a disminuir, especialmente en la probeta envejecida a 85°C, la cual inició con un valor de casi 10^{10} $\Omega\text{-cm}^2$ y finalizó con 10^5 $\Omega\text{-cm}^2$; mientras que en la envejecida a 65°C, el cambio fue de tres órdenes de magnitud. La probeta evaluada a 25°C, como lo mostró el diagrama de Bode, inició con un valor más bajo en su resistencia, pero se mantuvo en el mismo orden a través del tiempo. Estos valores demostraron claramente que el calentamiento en inmersión, a diferencia del seco, sí modificó la capacidad protectora del recubrimiento pigmentado con óxido de hierro, ya que el efecto barrera, al parecer, se puede perder. Durante el calentamiento y la inmersión la red polimérica se relaja

permitiendo el acceso del agua y del oxígeno, pero al terminar de calentarse, el polímero regresa a su condición inicial [83, 90]; dado que esta pintura protege a través de un efecto barrera, cabe esperar que el polímero se degrade por encontrarse en temperaturas alrededor de la T_g y aunque la transición sea reversible, el paso y la absorción de agua y oxígeno modifica la intercara metal/pintura causando (en largas exposiciones) ampollamiento e incluso pérdida de adherencia. En tiempos cortos se están modificando las propiedades físicas de la pintura, es decir, se tiene degradación o envejecimiento físico [2, 75-77, 83].

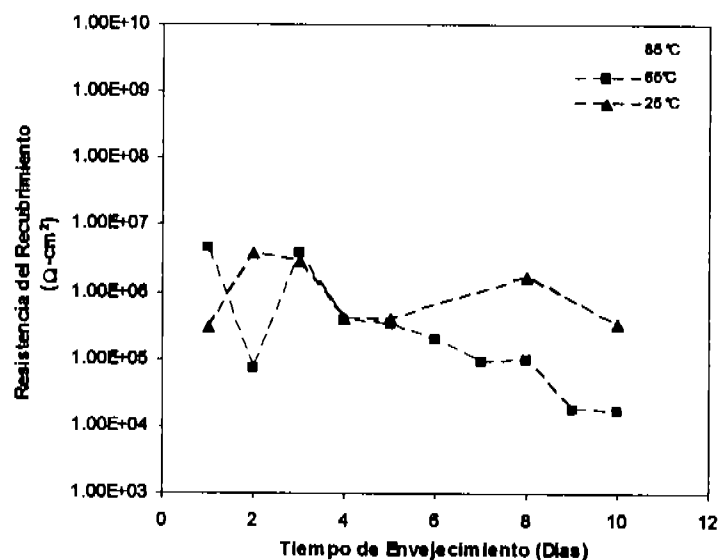


Figura 4. 11. Variación de la resistencia del recubrimiento O-Fe con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65 y 85°C.

4. 2. 1. 2. Evaluación de las películas libres.

Los análisis de las películas libres se realizaron con muestras secas tomadas al finalizar las inmersiones. La inmersión en agua caliente modificó a la pintura debido a la absorción del agua. En la figura 4. 12 se muestran los termogramas efectuados a los diez días de envejecimiento en las dos temperaturas comparados con la película original, las dos temperaturas de transición vítrea, correspondientes a los dos componentes de la película (copolímero), únicamente aumentaron en la película envejecida a 85 °C indicando el efecto plastificante del agua en el recubrimiento. Por otra parte los espectros de FTIR (Figura 4.13) solo mostraron disminuciones en las bandas alrededor de 500 cm^{-1} típicas del óxido de hierro, por lo que puede sugerirse un cambio en el pigmento, ya que a simple

vista el recubrimiento envejecido perdió brillo e intensificó su color. En la película inmersa a 65 °C hubo un aumento en la banda de 1245 y 1500, típicas de los epóxicos y una disminución en la banda correspondiente al OH ubicada alrededor de 3500, mientras que en la película sometida a 85 °C ocurrió lo opuesto, indicando una mayor absorción de agua, debido a la relajación mayor de las cadenas. Estos fenómenos corroboraban el efecto más dañino del agua a 85 °C, como lo habían demostrado los ensayos electroquímicos.

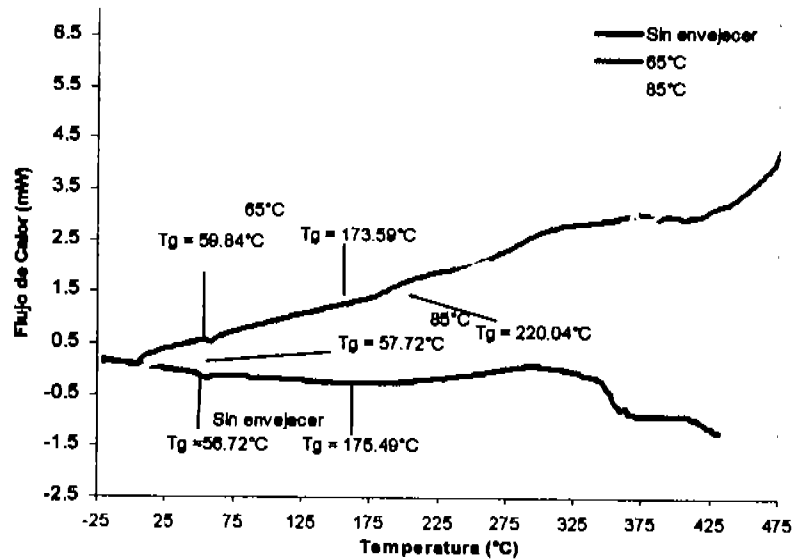


Figura 4. 12. Variación de la Tg del recubrimiento O-Fe evaluada al décimo día de envejecimiento con respecto a las 2 temperaturas y sin envejecer.

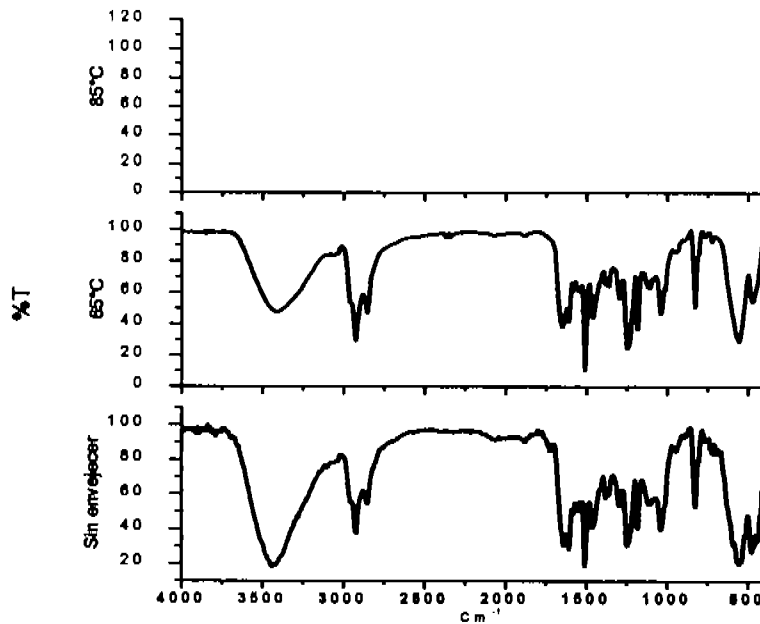
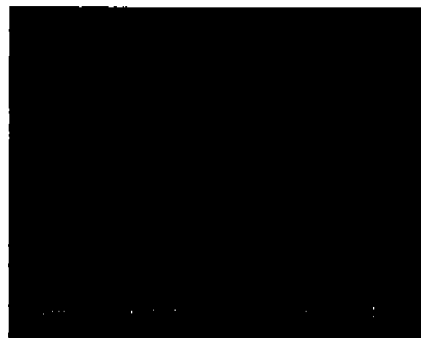


Figura 4. 13. Espectros de FTIR del recubrimiento O-Fe después de 10 días de envejecimiento en las 2 temperaturas y sin envejecer.

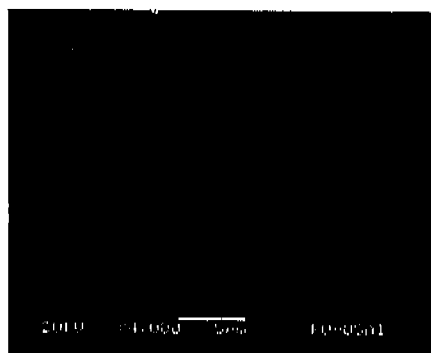
Los recubrimientos después de 10 días de envejecimiento en las dos temperaturas y sin envejecer se sometieron a análisis en el microscopio electrónico de barrido SEM (Figura 4. 14). Sin duda la temperatura de 85 °C fue la que más afectó al recubrimiento en su estructura superficial, porque la fotografía muestra la diferencia en la estructura superficial con respecto a los otros dos recubrimientos. En ambas películas envejecidas (figuras b y c) se observa un "aglomerado" de las partículas debido a la lixiviación de los pigmentos con el agua; aún así no se observan micro grietas en ninguna de ellas.



a



b



c

Figura 4. 14. Micrografías del recubrimiento O-Fe original y después de 10 días de envejecimiento en las dos temperaturas: a) Original, b) 65°C y c) 85°C.

4. 2. 2. Pigmento de cromato de zinc (Zn-Cr).

A diferencia del envejecimiento en seco, este ensayo se aplicó también al recubrimiento pigmentado con cromato de zinc debido a que este pigmento es el estándar con el cual se comparan todos los pigmentos protectores. El mecanismo de inhibición del cromato, consiste en la adsorción de los iones cromato a la superficie metálica, seguida por la formación de una película pasivante que contiene trióxidos de hierro y cromo (Cr_2O_3 y Fe_2O_3). En el caso del cromato de zinc, también forma una película de hidróxido de zinc por lo que las zonas catódicas se reducen debido una reacción catódica. Los cromatos de zinc, estroncio y cadmio han sido muy utilizados para la prevención de crevice en aluminio, ya que al reducirse en los sitios catódicos previenen la evolución del hidrógeno y a su vez evitan el desprendimiento del recubrimiento [86]. Para la caracterización electroquímica de este recubrimiento Cr-Zn se utilizó la técnica de EIS.

4. 2. 2. 1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

Los diagramas de Bode de los recubrimientos envejecidos por uno, cinco y diez días mostrados la figura 4. 15 a, b y c respectivamente, reportaron un comportamiento capacitivo-resistivo durante el primer día de envejecimiento (figura a), tornándose más resistivo en el décimo día (figura c). El módulo de la impedancia de los especímenes evaluados a temperatura ambiente y 65°C prácticamente no cambiaron durante los diez días de ensayo porque sus valores se mantuvieron del orden de 10^8 y $10^9 \Omega\text{-cm}^2$ respectivamente, indicando de antemano mejor protección que la ofrecida por el

recubrimiento O-Fe, esta se debió a que el pigmento se hizo presente formando compuestos pasivantes en la superficie del metal. Sin embargo, la probeta evaluada a 85°C mostró una disminución de cuatro órdenes de magnitud, ya que inició con un valor en $10^{10} \Omega\text{-cm}^2$ y después de cinco días decreció a $10^6 \Omega\text{-cm}^2$, y así se mantuvo hasta el día final; el hecho de que la pintura no haya aumentado su impedancia, se debió a que la temperatura más alta ayudó a la disolución de las sales de zinc que pasivan el material, lixiviando los cromatos de las pinturas, dado que a 85°C la red polimérica se ha relajado para permitir el acceso del agua caliente que solubiliza al ion CrO_4^{2-} y deja huecos en la matriz de la resina. Este comportamiento se debe a que al calentar por encima de la T_g , la matriz polimérica se reacomoda y crea espacios libres por donde pueden absorberse las especies, y en cambio, por debajo de la T_g , el movimiento molecular es limitado y el transporte de masa es menor [91.92].

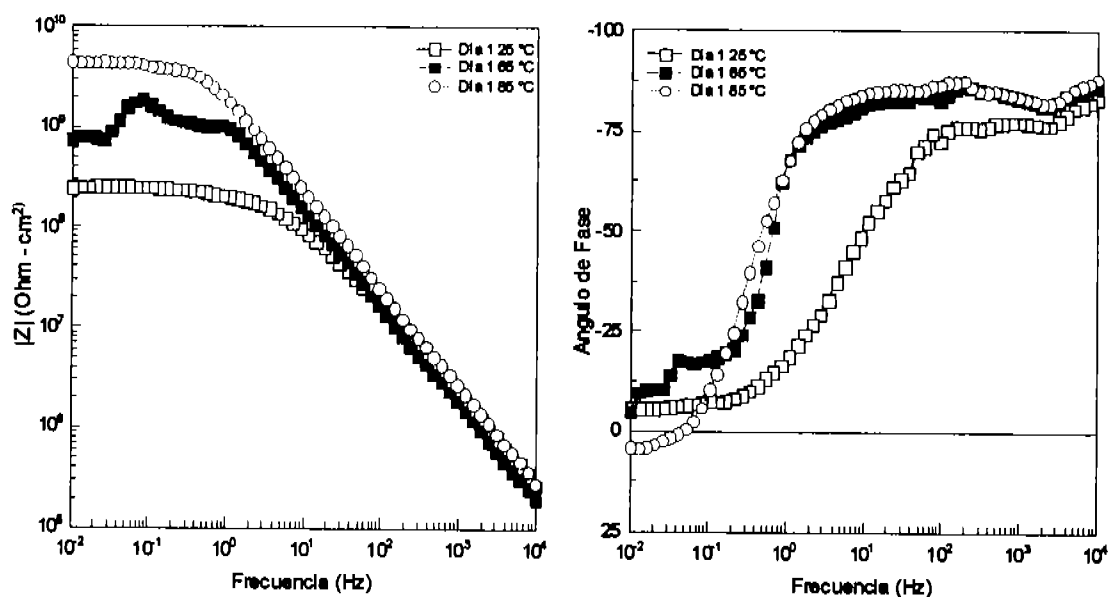


Figura 4. 15a. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn envejecido 1 día a 25,65 y 85°C. El módulo de la impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

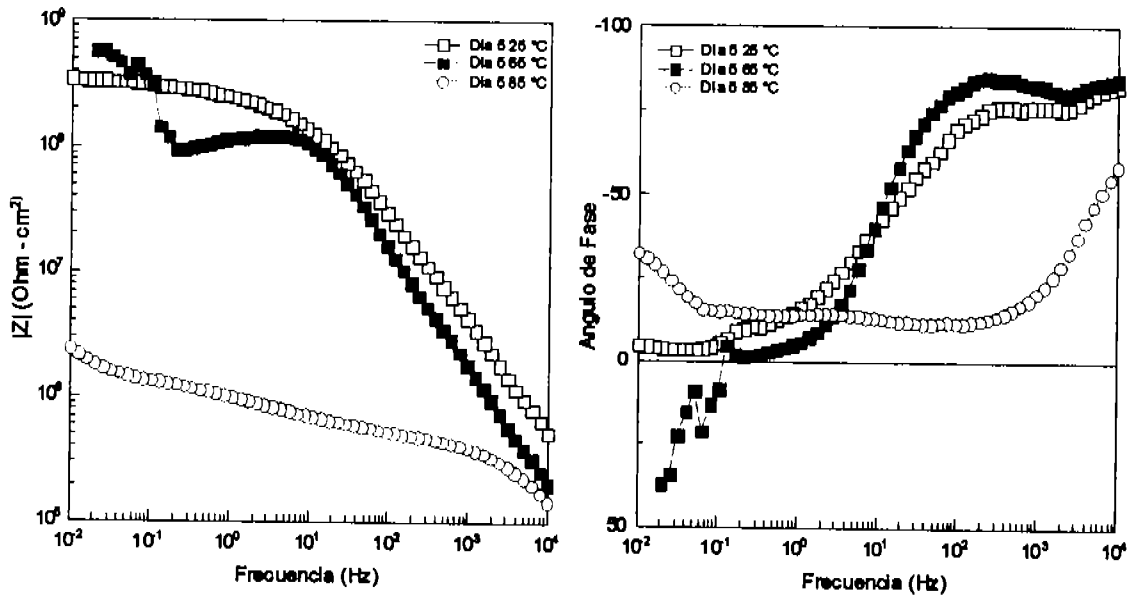


Figura 4. 15b. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn envejecido 5 días a 25,65 y 85°C. El módulo de la Impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

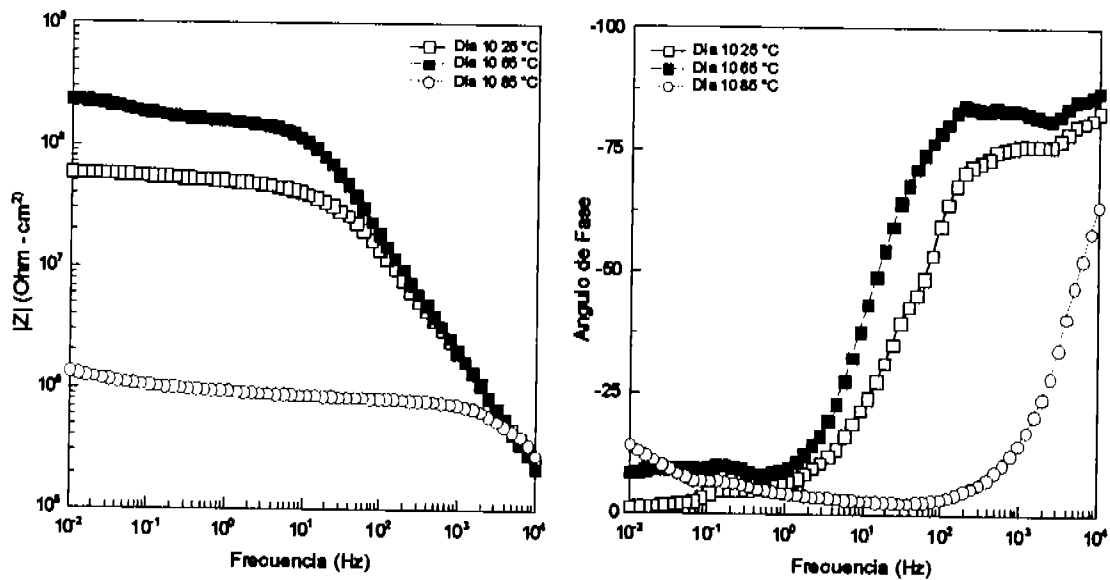


Figura 4. 15c. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn envejecido 10 días a 25,65 y 85°C. El módulo de la Impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

Al realizar el ajuste de los datos experimentales a un CE con el modelo físico de la figura 4. 2, y obtener el valor de las capacitancias del recubrimiento (Figura 4. 16), se pudo observar que los cambios más drásticos se presentaron en la probeta evaluada a 85°C, como lo había demostrado el diagrama de Bode, sin embargo, los valores inicial y final se mantuvieron en el mismo orden de 10^{-10} F cm^{-2} , aunque la impedancia decreció. Las otras probetas mantuvieron constante su valor de capacitancia durante todo el ensayo. Sin embargo la propiedad que sí mostró una disminución notable fue la resistencia del recubrimiento (Figura 4. 17), si bien la probeta evaluada a temperatura ambiente se mantuvo en el mismo orden de $10^8 \Omega\text{-cm}^2$, la que se envejeció a 65 °C, iniciando también en $10^8 \Omega\text{-cm}^2$ mostró muchos altibajos y finalmente decreció un orden de magnitud. La probeta inmersa a 85°C fue la que más deterioro mostró, ya que su valor inicial de resistencia fue el más alto de las tres, aproximadamente $10^9 \Omega\text{-cm}^2$ y fue disminuyendo durante todo el ensayo hasta caer a $10^6 \Omega\text{-cm}^2$. Este ensayo muestra que la inmersión de 85°C afectó considerablemente a la resina epóxica, porque aún el pigmento Inhibidor no pudo contribuir en la protección.

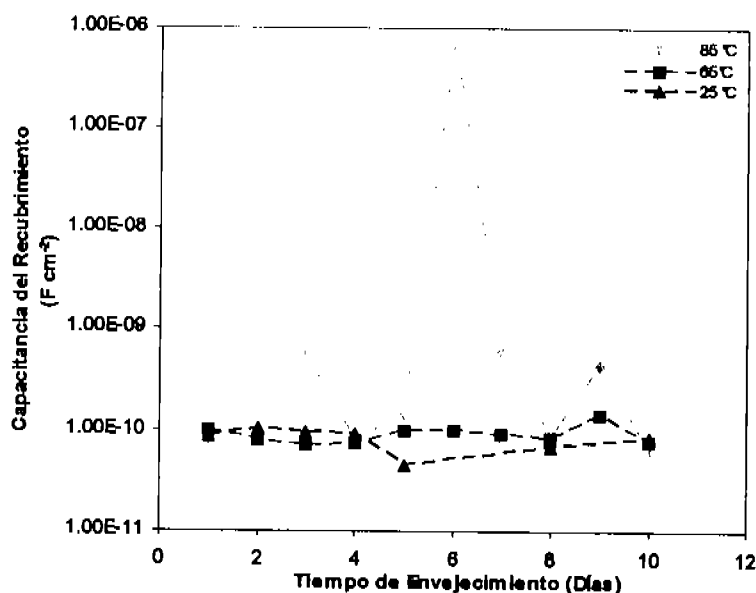


Figura 4. 16. Variación de la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65 y 85°C.

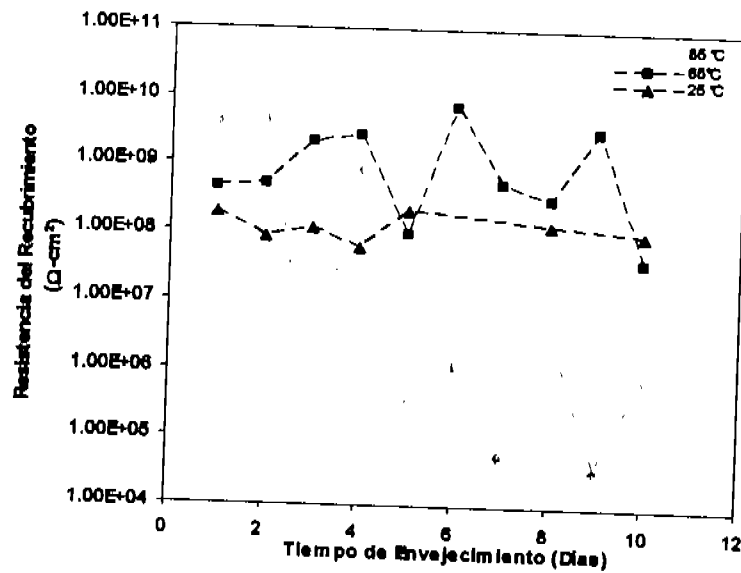


Figura 4. 17. Variación de la resistencia del recubrimiento Cr-Zn con respecto al tiempo de envejecimiento efectuado a 25, 65 y 85°C.

4. 2. 2. 2. Evaluación de las películas libres.

El recubrimiento amarillo también mostró más de una T_g , lo cual era esperado dado que se trata de un epóxico de dos componentes, cuyos valores eran de 61.35 y 181.12 °C. después de diez días de envejecimiento tanto a 65 como a 85 °C (Figura 4. 18), se observó un decrecimiento de más de 25 °C en la T_g mayor, hecho que demostró la plastificación y en especial, la degradación, provocada por la inmersión en caliente; ya que la disminución en la T_g indica fragmentación de algunas cadenas del polímero que provoca la disminución en la masa molecular [82], aunque los valores de la T_g más baja eran muy cercanos de la T_g de la pintura original, y podría suponerse que no había una degradación significativa con el calentamiento. Los espectros que se obtuvieron con el análisis de FTIR (Figura 4. 19), muestran también un aumento en la banda correspondiente al OH (alrededor de 3500 cm^{-1}) en las muestras envejecidas y también una disminución en las bandas de los grupos metileno (3000 cm^{-1}), aromáticos (1510), y los grupos oxil (1200), especialmente en la película inmersa a 85 °C, lo que indicó que la resina cuando se aplicó en el sustrato perdió parte de su adherencia y si bien absorbió agua, perdió flexibilidad y se fragilizó; de ahí que las propiedades protectoras hayan decrecido, como lo indicaron las pruebas electroquímicas.

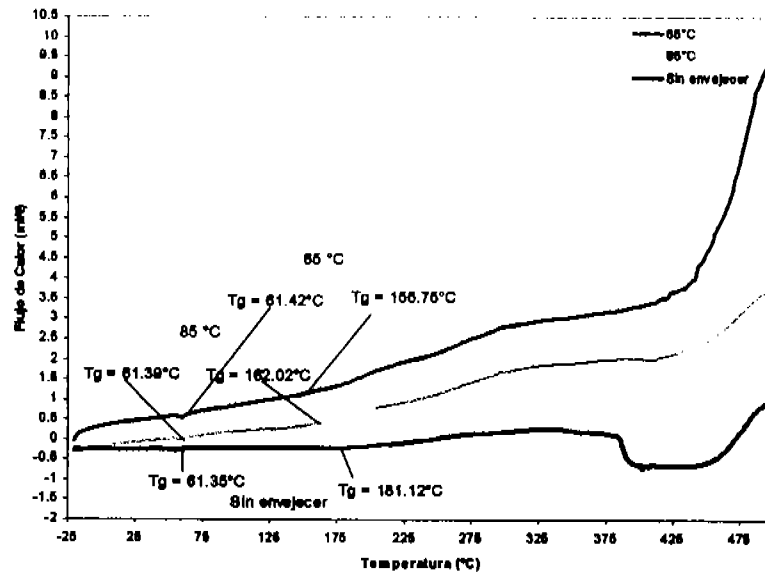


Figura 4. 18. Variación de la Tg del recubrimiento Cr-Zn evaluada al décimo día de envejecimiento con respecto a las 2 temperaturas.

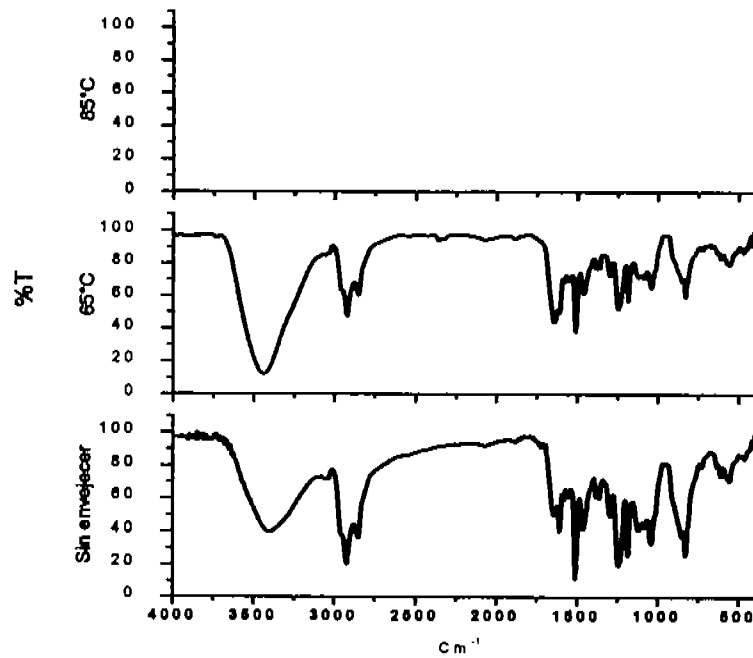


Figura 4. 19. Espectros de FTIR del recubrimiento Cr-Zn después de 10 días de envejecimiento en las 2 temperaturas y sin envejecer.

Al igual que con el recubrimiento rojo, las películas después de 10 días de envejecimiento en las dos temperaturas y sin envejecer se sometieron a análisis en el microscopio electrónico de barrido SEM (Figura 4. 20). En ambas películas envejecidas se observa la diferencia en la estructura superficial con respecto a la original especialmente en la de 85°C (figura c), lo cual es evidencia del efecto de la inmersión térmica, ya que al igual como ocurrió al recubrimiento O-Fe, con la temperatura mayor, el pigmento se lixivió de la resina matriz formando los aglomerados.

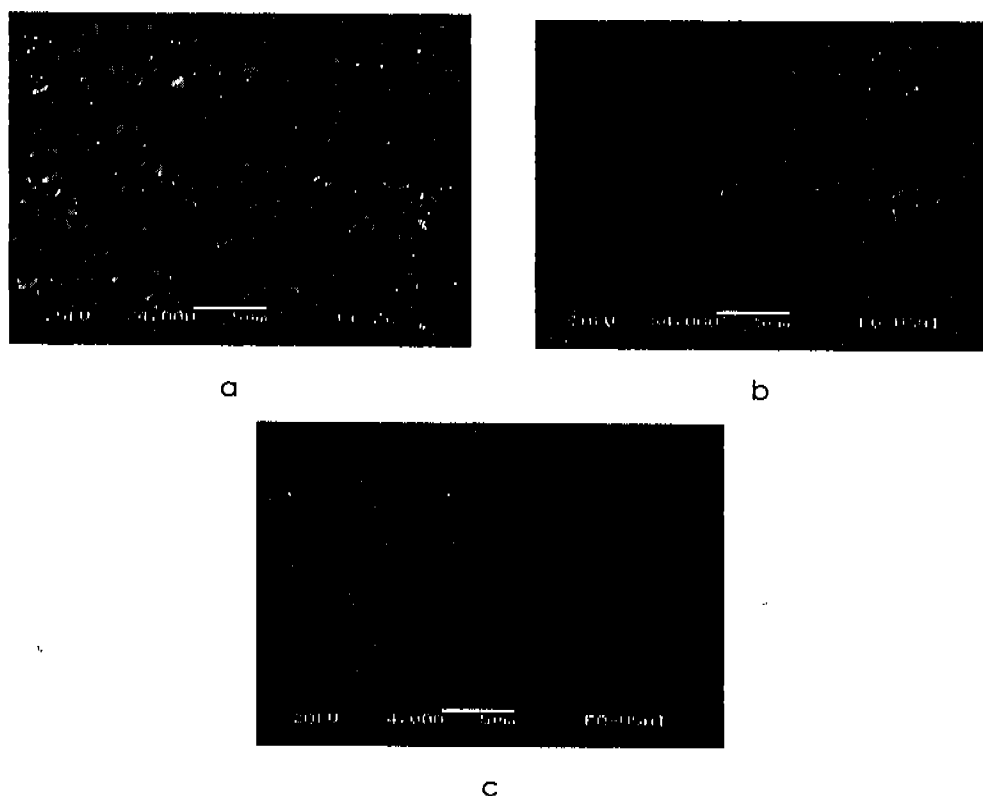


Figura 4. 20. Micrografías del recubrimiento Zn-Cr original y después de 10 días de envejecimiento en las dos temperaturas: a) Original, b) 65°C y c) 85°C.

Con este tipo de envejecimientos, pudo notarse el efecto de la inmersión en caliente en un recubrimiento cuyas propiedades barrera son menores comparados con otras resinas [92], pero cuyos pigmentos aportan grandes beneficios. Ambos recubrimientos sufrieron calentamientos mayores a sus Tg creando espacios libres en su estructura y lixiviaron sus pigmentos sobre el sustrato metálico, y como era de esperarse, el recubrimiento Z-Cr ofreció la protección inhibitoria de su pigmento, mientras que el recubrimiento O-Fe

perdió sus propiedades barrera. Para observar y comparar tanto el desempeño de los recubrimientos en diferentes medios de inmersión, así como el efecto de realizar la medición después y mientras se efectuaba el envejecimiento, la continuación de la experimentación fueron los ciclos de inmersión en un medio salino realizando mediciones *in situ*.

4. 3. Ciclo original de envejecimiento térmico de Inmersión continua en NaCl *in situ*.

Este tipo de envejecimiento también fue aplicado a los dos recubrimientos epóxicos pigmentados, debido a que se pretendía comparar el efecto protector del pigmento en la inmersión continua en un medio más agresivo como los cloruros (medio marino) y más aún aumentando la temperatura, además de que era más representativo efectuar la evaluación mientras ocurría el calentamiento. El modelo planteado se mostró en la figura 3. 4. del capítulo anterior. Cuando se llevaron a cabo estos ciclos, ocurrió un daño muy notorio en las propiedades protectoras de las dos pinturas, especialmente después de completar un total de cinco repeticiones del mismo ciclo. Ambos recubrimientos mostraron un comportamiento muy similar entre sí.

4. 3. 1. Pigmento de óxido de hierro.

4. 3. 1. 1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

Para evaluar este tipo de envejecimiento se utilizaron las técnicas de Impedancia electroquímica y ruido electroquímico.

a) Impedancia Electroquímica. En el análisis de los diagramas de Bode típicos obtenidos después de un ciclo completo pudo observarse un valor inicial en el módulo de la impedancia del orden de $10^9 \Omega\text{-cm}^2$, mismo que decreció aproximadamente tres órdenes de magnitud (Figura 4. 21), directamente proporcional al incremento de temperaturas, inclusive, en el ángulo de fase no se observó más de una constante de tiempo misma que mostró un desplazamiento hacia altas frecuencias, por lo que las gráficas correspondían solo al recubrimiento, de acuerdo a los valores de capacitancias obtenidos [24, 45-46, 91]. Sin embargo, cuando el ciclo finalizó, el módulo de la impedancia casi recuperó su valor inicial, aunque el valor final era ligeramente menor y el ángulo de fase volvió a desplazarse hacia bajas frecuencias, lo cual indicaba una evidencia de envejecimiento

físico porque puede considerarse reversible. Los diagramas de Nyquist se encuentran en el anexo 2.

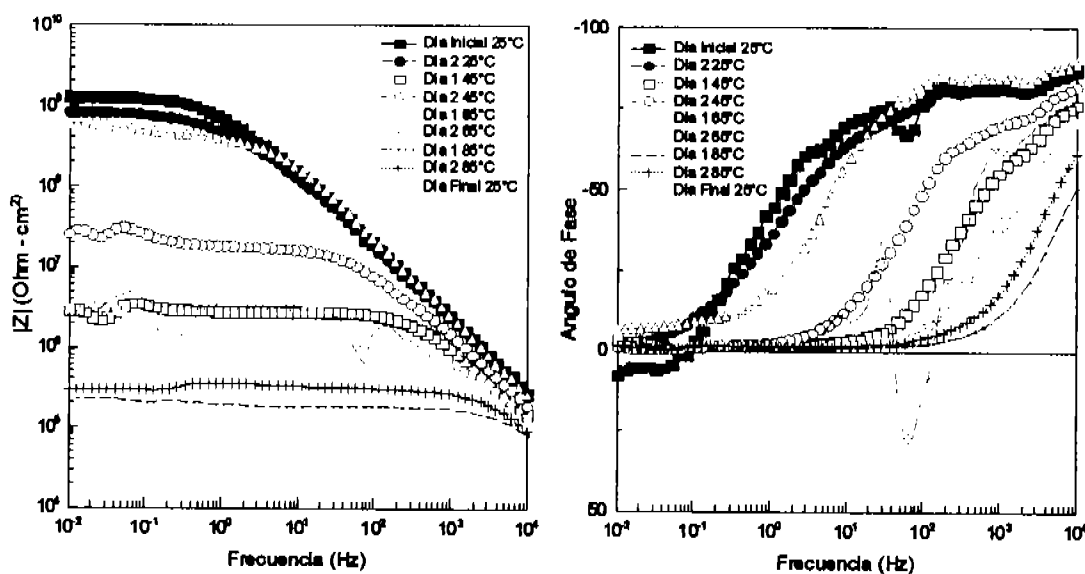


Figura 4. 21. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo original completo. El módulo de la impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

Realizando un ajuste de los datos experimentales de la única constante de tiempo, es decir la respuesta en alta frecuencia, con el mismo modelo de la figura 4. 2, se podía ver que las capacitancia del recubrimiento era del orden de $10^{-10}\mu\text{F cm}^{-2}$, un valor esperado para un epóxico [81], el cual fue aumentando ligeramente al incrementarse la temperatura, manteniéndose dentro del intervalo y cuando ésta regresaba a la temperatura promedio de $25\text{ }^\circ\text{C}$ al final del ciclo, la capacitancia tendía a recuperar su valor original; lo cual quiere decir que el envejecimiento es reversible. Sin embargo, el valor final es ligeramente menor aunque del mismo orden, lo cual puede deberse a que la intercara metal/pintura ocurrieron reacciones de corrosión y por consiguiente formación de óxidos que se adhieren a la intercara metal/pintura y modifican químicamente al sistema (Figura 4. 22). Es importante observar que la pintura mostró un cambio muy notable entre 65 y $85\text{ }^\circ\text{C}$, (alrededor de su T_g , la cual es modificada por la absorción de electrolito) [2]. Las cadenas de polímero se plastificaron y comenzaron a relajarse, permitiendo el flujo y la absorción del electrolito a través de la película; además el pigmento no ofrece ninguna protección que no sea la de una barrera. Cuando el ciclo finalizó, la capacitancia fue ligeramente menor que su valor inicial, lo cual resultó de una

pequeña cantidad de agua absorbida en la película como consecuencia del enfriamiento de 85 a 25 °C, ya que en esa etapa, el polímero volvió a endurecerse y el electrolito pudo retenerse en la intercara metal pintura. Este fenómeno colaboró en la formación de productos de corrosión en la superficie metálica.

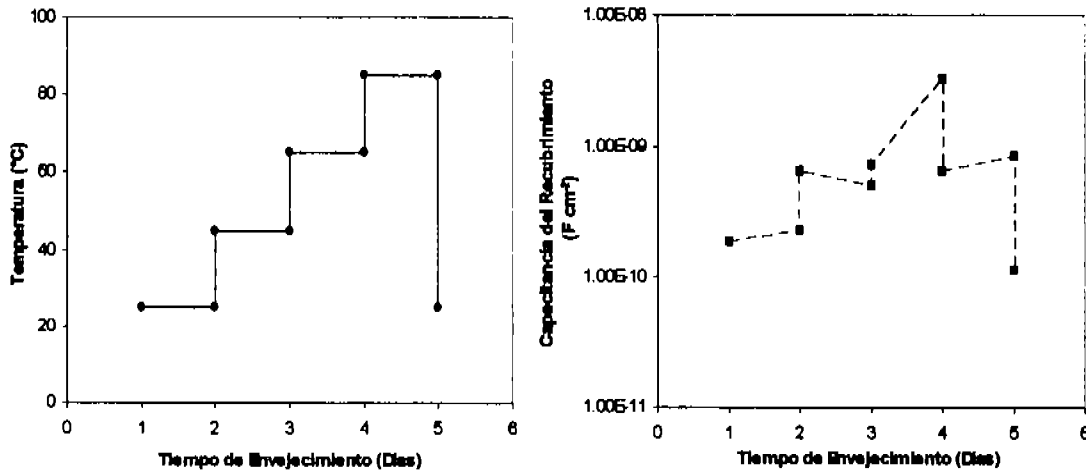


Figura 4. 22. Cambio en la capacitancia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.

De manera análoga, el comportamiento de la resistencia del recubrimiento a través del ciclo (Figura 4. 23) demostró que inicialmente era alto y característico de los epóxicos ($10^9 \Omega\text{-cm}^2$) y la tendencia era a disminuir su protección conforme la temperatura se incrementaba, pero al final, al enfriar el sistema, la pintura intentaba recuperarse, aunque el valor final era ligeramente menor que el inicial, contrario a lo ocurrido con la capacitancia. Este fenómeno se debía a que el calentamiento no era drástico, ya que aunque la película se sometía a tres temperaturas, el hecho de calentar progresivamente y mantener cada temperatura por un día, permitía al recubrimiento relajarse, estabilizarse y soportar el siguiente incremento de temperatura.

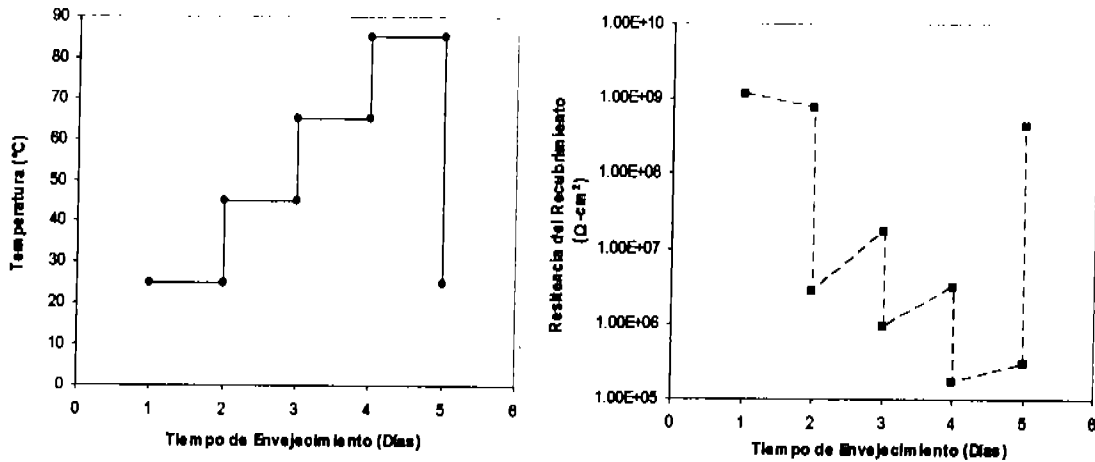


Figura 4. 23. Cambio en la resistencia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.

Estos ciclos de envejecimiento fueron realizados hasta que los recubrimientos mostraron evidencias de fallas irreversibles. En la figura 4. 24 se observó que en el primer ciclo si bien hubo cambios en el recubrimiento, éste recuperó sus propiedades originales, en los dos ciclos siguientes el recubrimiento se mantuvo con el mismo comportamiento, inclusive disminuyeron los valores de capacitancia con respecto al inicial, pero aún así todos los cambios ocurrieron entre los mismos órdenes de magnitud (10^{-10} y 10^{-9} F cm⁻²); probablemente debido a la formación de productos de corrosión en la superficie metálica, los cuales pueden "enmascarar" la protección real que ofrece un pigmento de efecto barrera. Sin embargo el tercer ciclo mostró que la capacitancia alcanzó valores semejantes a los observados en el primero y aunque existió tendencia de recuperación, esta ya no fue tan significativa. Pero el signo más evidente de degradación se observó en el último ciclo, donde la recuperación se desfasó, es decir, ya no ocurrió al enfriarse el sistema, y por ende, la capacitancia final fue casi un orden de magnitud mayor de la original.

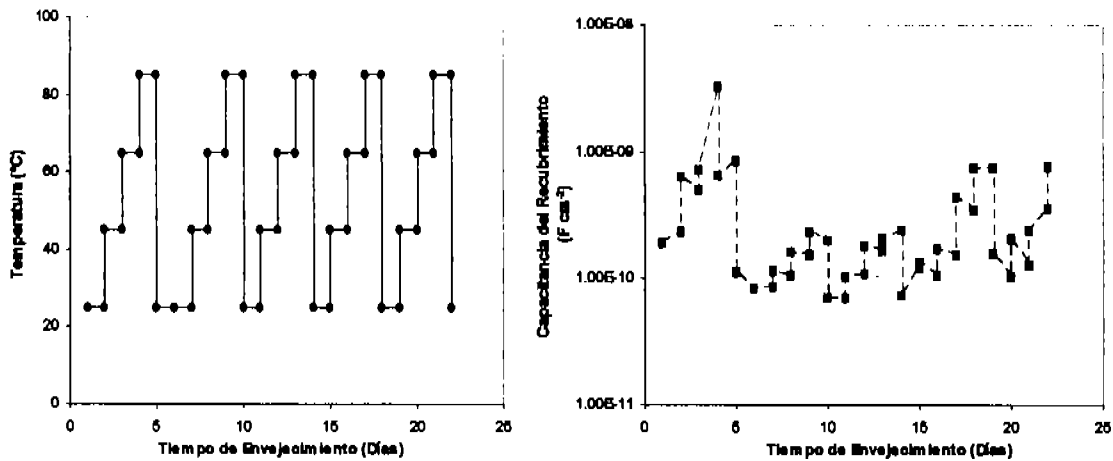


Figura 4. 24. Cambio en la capacitancia del recubrimiento O-Fe después de cinco ciclos de envejecimiento en Inmersión.

En el análisis de la variación de la resistencia del recubrimiento, pudo corroborarse el momento en el que la pintura falló. La degradación del recubrimiento continuó modificando la superficie metálica y la adherencia, causando ampollamientos visibles al final del proceso. Si existieron defectos desde la aplicación de las películas (pin holes), estos pudieron crecer durante los ciclos de envejecimiento [87, 91]. En la figura 4. 25, se demostró que la pintura inició con una resistencia alta ($10^9 \Omega\text{-cm}^2$), misma que fue cambiando con el calentamiento pero se recuperaba al final del ciclo; sin embargo desde el tercer ciclo la pintura empezó a perder su capacidad de protección, ya que continuaba la tendencia a la recuperación pero la resistencia al final de cada ciclo era menor por un orden de magnitud con respecto a la resistencia inicial (10^8 y $10^7 \Omega\text{-cm}^2$). Al finalizar los cinco ciclos, el valor de la resistencia había caído dos órdenes de magnitud. El daño se debió a la formación de microgrietas desde el segundo ciclo mismas que permitieron el paso del electrolito, solo que en los primeros ciclos, se formaron productos de corrosión que actuaron como selladores, pero el continuo estrés térmico pudo desprenderlos y aumentar el daño en el recubrimiento.

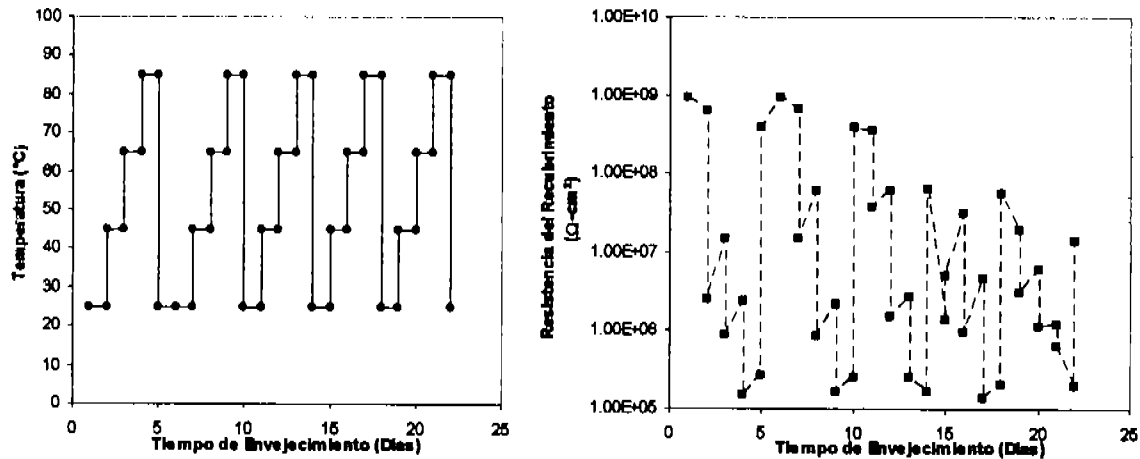


Figura 4. 25. Cambio en la resistencia del recubrimiento O-Fe después de cinco ciclos de envejecimiento en inmersión.

b) Ruido Electroquímico. Se realizaron los ensayos de ruido electroquímico "in situ" a las películas aplicadas en acero. En las gráficas obtenidas de los datos originales (la señal cruda), a través del ciclo completo, podía observarse que ambas señales, de potencial y corriente, presentaban una tendencia muy marcada (Figura 4. 26) y de esta manera no era posible observar con claridad el efecto térmico en las pinturas, debido a que no pueden evaluarse las fluctuaciones de las señales. Sin embargo, estas gráficas sí podían dar una idea del daño térmico en la pintura, porque se esperaba que la figura 4. 26 a y e revelaran un comportamiento semejante ya que la evaluación ocurrió a la misma temperatura, y en los ensayos de impedancia se observó una tendencia de recuperación de las pinturas. No obstante, no existe correspondencia entre las señales de ruido a la misma temperatura, aun sin remover la tendencia. Mansfield et al, sugirieron remover la tendencia de la señal cruda porque es la única forma de revelar la señal de ruido puro y de ver las fluctuaciones reales en corriente y potencia [93]; y finalmente realizar el análisis estadístico para obtener los parámetros más importantes de EN.

La figura 4. 27 muestra la señal de ruido del recubrimiento O-Fe con la tendencia removida, lo cual se realizó con un ajuste polinomial de los datos originales. De nuevo se observó que no hay correspondencia entre las gráficas obtenidas a la misma temperatura, debido al daño térmico. Analizando las señales obtenidas durante el

proceso de calentamiento, se observó que el proceso de corrosión ocurrió de igual manera que el recubrimiento perdió sus propiedades protectoras. Estos cambios se revelaron en la señal de corriente, además, se pudo establecer que la corrosión fue uniforme debido al tipo de señal obtenida, por ello no era necesario calcular el índice de localización I_L , aún así se obtuvo el parámetro para aseverar el fenómeno ocurrido. La resistencia de ruido R_n , fue el parámetro más importante en este análisis, debido a que involucraba todos los cambios en corriente y potencial, además de que el interés primordial era evaluar las propiedades del recubrimiento.

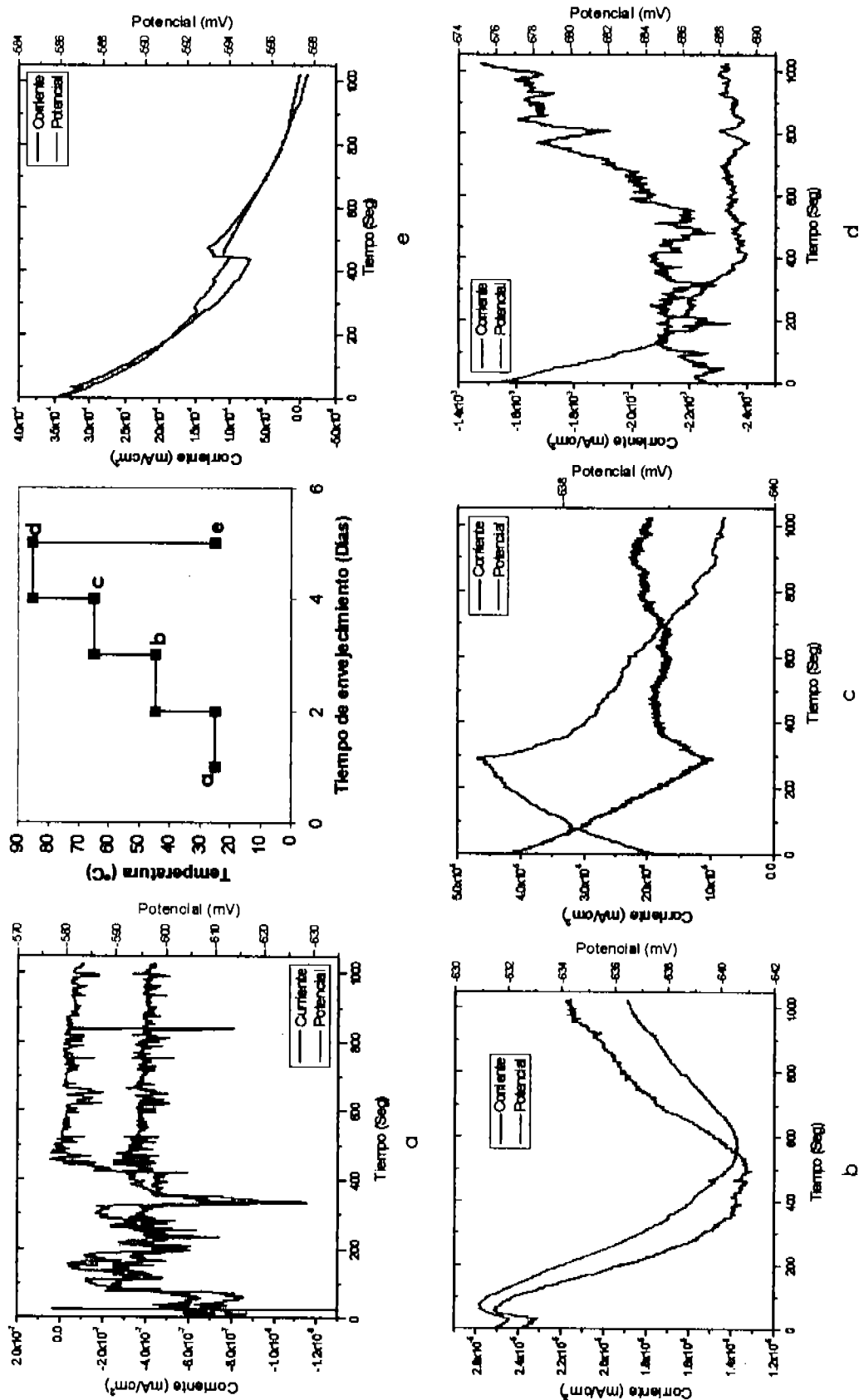


Figura 4. 26. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo de calentamiento en inmersión. Las literales indican donde se llevó a cabo la medición.

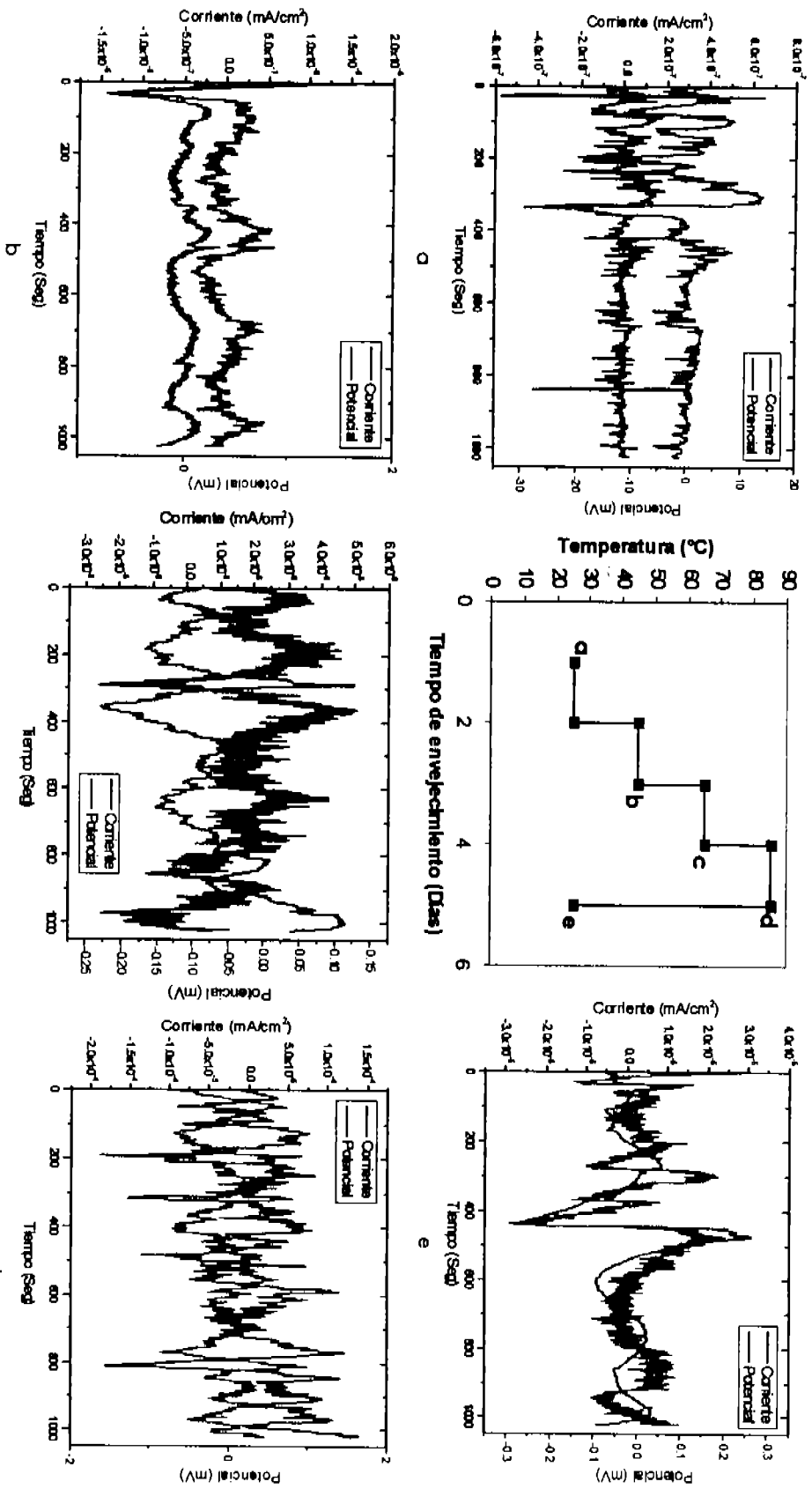


Figura 4. 27. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo de calentamiento en inmersión. Las literales indican donde se llevó a cabo la medición.

La resistencia de ruido del recubrimiento (Figura 4. 28) reveló el efecto que causó la temperatura en las propiedades barrera del óxido de hierro, a través de solo un ciclo. Al inicio (a 25 °C), la pintura brindó una resistencia muy alta, de $10^8 \Omega\text{-cm}^2$, pero después de tan solo 24 horas de inmersión, la R_n decreció drásticamente, lo cual indicaba que el efecto barrera no era lo suficientemente resistente para contrarrestar la inmersión y la relajación del polímero. Sin embargo cuando la temperatura aumentó, también la R_n se incrementó ligeramente, pero aun así la tendencia fue a disminuir, finalizando cuatro órdenes de magnitud menor. Durante el calentamiento final (de 65 a 85°C), la R_n decreció dramáticamente y no pudo recuperarse cuando el sistema se enfrió. Esto ocurrió debido a la formación de las microfisuras anteriormente mencionadas, las cuales fueron reveladas en el análisis de las películas libres.

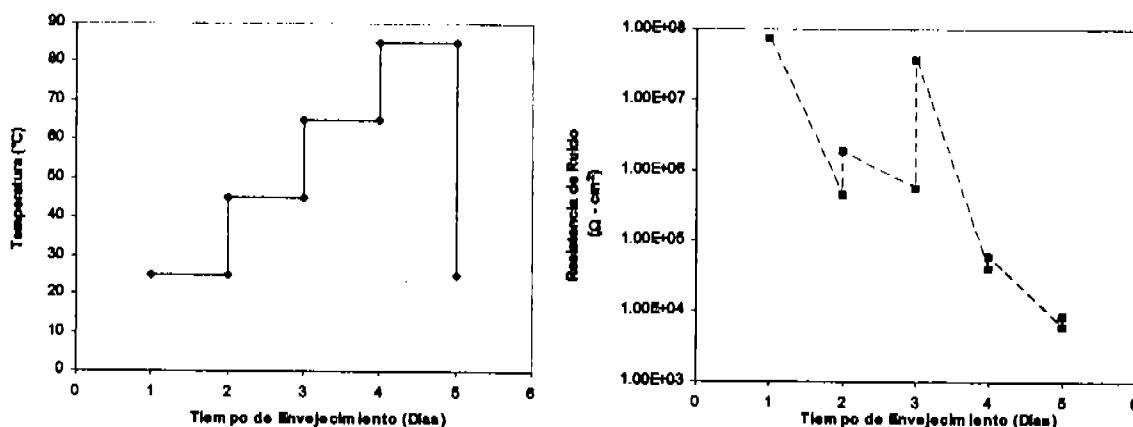


Figura 4. 28. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo de calentamiento en Inmersión.

Como se había mencionado anteriormente, dado el tipo de señales observadas en las series de tiempo parecía aproximarse a una corrosión uniforme, sin embargo, al calcular L_i para poder aseverar la suposición, cuyo valor de acuerdo a la tabla 4. 1 debe ser aproximadamente 0.01 para considerarse corrosión uniforme o mixta [48, 94-95].

Tabla 4. 1. Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión esperada.

Valor de índice de localización	Tipo de corrosión esperada
$0.001 < L_i < 0.01$	Corrosión uniforme
$0.01 < L_i < 0.1$	Corrosión mixta
$0.1 < L_i < 1.0$	Corrosión localizada

Con el seguimiento del I_L respecto al tiempo, sin embargo, se comprobó que no es posible confiar en las señales de EN sin hacer su correspondiente análisis, ya que la figura 4. 29 muestra que la corrosión es localizada, lo cual era lógico suponer dado que el análisis de las películas libres revelaría microgrietas causadas por el envejecimiento, mismas que podrían corresponder a una corrosión por crevice.

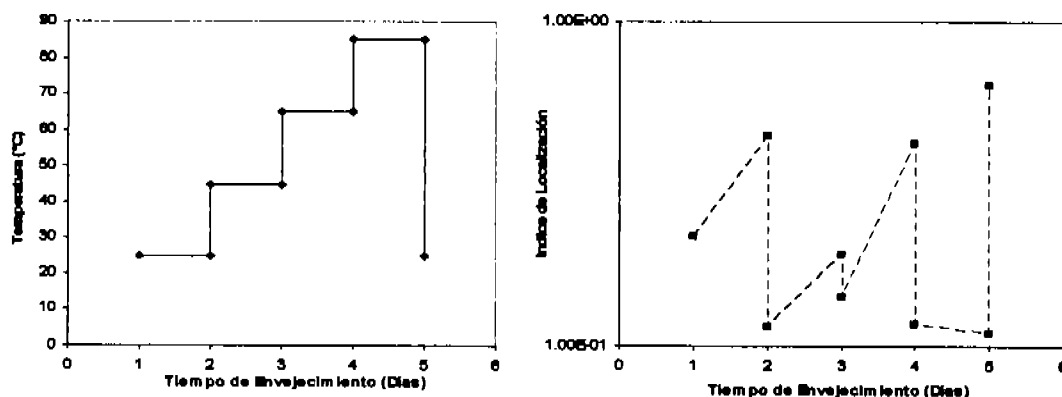


Figura 4. 29. Índice de localización del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo de calentamiento en inmersión.

Analizando el comportamiento de la pintura a través de múltiples ciclos (Figura 4. 30), se observó que la R_n tenía casi la misma tendencia a través de todo el proceso de calentamiento, es decir, un decrecimiento, inició en $10^8 \Omega\text{-cm}^2$, y decreció casi cuatro órdenes de magnitud desde el primer ciclo, pero en el último ciclo se detectó un aumento de tres órdenes, debido a la formación de productos de corrosión, ya que los daños en la pintura se revelaron desde el primer ciclo.

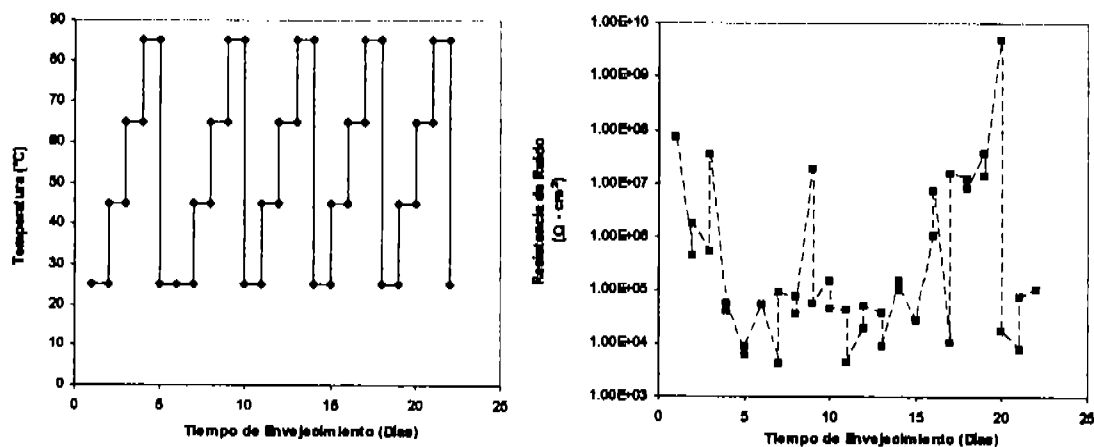


Figura 4. 30. Resistencia de ruido del recubrimiento O-Fe a través de 5 ciclos de calentamiento en inmersión.

4. 3. 1. 2. Evaluación de las películas libres.

El análisis de las películas libres de sustrato se realizó al finalizar cada ciclo de envejecimiento. La figura 4. 31 muestra las micrografías obtenidas por SEM del recubrimiento sin envejecer (figura a) comparado con el envejecido después de dos y cinco ciclos (figuras b y c respectivamente). Podría observarse que las microfrazuras se formaron a partir del segundo ciclo y este hecho fue lo que produjo las variaciones en las propiedades electroquímicas, especialmente en la resistencia. La figura b muestra claramente que las microfrazuras fueron el resultado de la expansión del recubrimiento durante el segundo ciclo de calentamiento. Macroscópicamente no se observó "blanqueamiento" o cambio de color en la superficie polimérica, solo perdieron brillo las películas envejecidas y se tornaron más quebradizas, lo cual es evidencia clara de que el material se fracturó debido a un mecanismo de ruptura por bandas de cizallamiento [23, 82, 96], el cual es característico de las resinas epóxicas. Un tercer ciclo de envejecimiento, contribuyó al crecimiento de las fracturas ya iniciadas, como lo muestra la figura c. Estas grietas corroboraron lo que demostró el índice de localización de la figura 4. 28, que indicaba corrosión localizada.

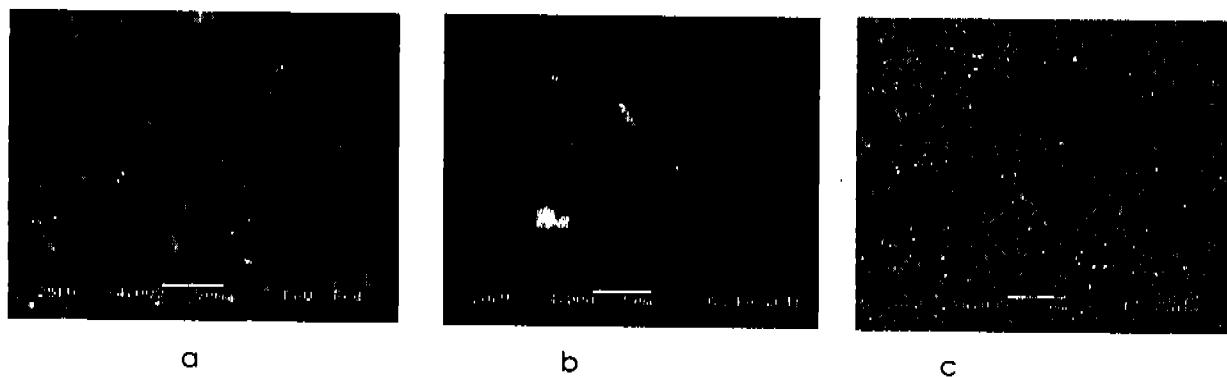


Figura 4. 31. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento O-Fe: la película original (a), después de dos ciclos (b) y después de cinco ciclos de inmersión térmica (c).

Con el análisis térmico pudieron determinarse que las Tgs de la pintura después de dos ciclos disminuyeron en promedio 10°C con respecto a la de la pintura original, lo cual parecería indicar la degradación de algunas cadenas poliméricas debido a los esfuerzos generados conjuntamente por la inmersión en el electrolito y por la expansión térmica (Figura 4. 32); y en los espectros de FTIR mostrados en la figura 4. 33, prácticamente el espectro está sobrepuesto, a diferencia de lo observado en los envejecimientos anteriores, solamente se mostró un cambio en la banda correspondiente al OH, ubicada alrededor de 3500 cm^{-1} solo que esta disminuyó

conforme se completaban los ciclos, como se explicó en los envejecimientos en inmersión en agua destilada, no solo el agua es fuente de OH, también la resina curada produce enlaces de este tipo en el entrecruzamiento, entonces la disminución en esa banda, pudo deberse a degradación química, pero no es evidencia concluyente.

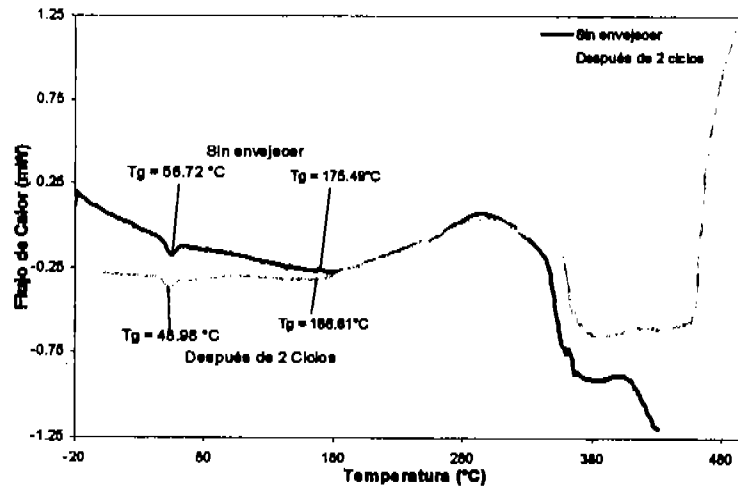


Figura 4. 32. Análisis térmico de la película de recubrimiento O-Fe original y después de dos ciclos de envejecimiento.

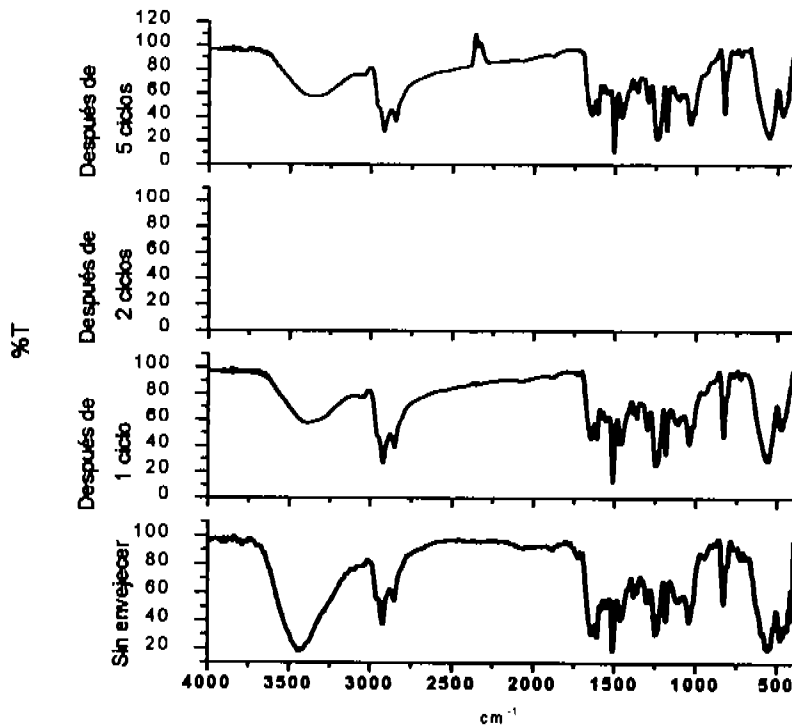


Figura 4. 33. Espectros de FTIR del recubrimiento O-Fe original y después de completar uno, dos y cinco ciclos de envejecimiento.

4. 3. 2. Pigmento de cromato de zinc.

4. 3. 2. 1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

El envejecimiento fue monitoreado con la impedancia y el ruido electroquímico.

a) Impedancia Electroquímica. En el caso del recubrimiento Cr-Zn, este inició con un valor de $10^8 \Omega\text{-cm}^2$, ligeramente menor que el recubrimiento O-Fe, y su comportamiento los primeros días era capacitivo-resistivo, y al iniciar el calentamiento disminuyó cuatro órdenes de magnitud en el módulo de la impedancia y su ángulo de fase también se desplazó hacia altas frecuencias lo cual reflejaba el efecto térmico [97] (Figura 4. 34); y aunque también intentó recuperar su valor original en el módulo de la impedancia, se observó que era ligeramente mayor que el valor inicial, lo cual puede atribuirse a la acción del pigmento, que pudo liberarse durante el calentamiento y actuar como inhibidor, en contraste con el pigmento de óxido de hierro que solamente actúa como barrera. Los diagramas de Nyquist correspondientes se encuentran en el anexo 2.

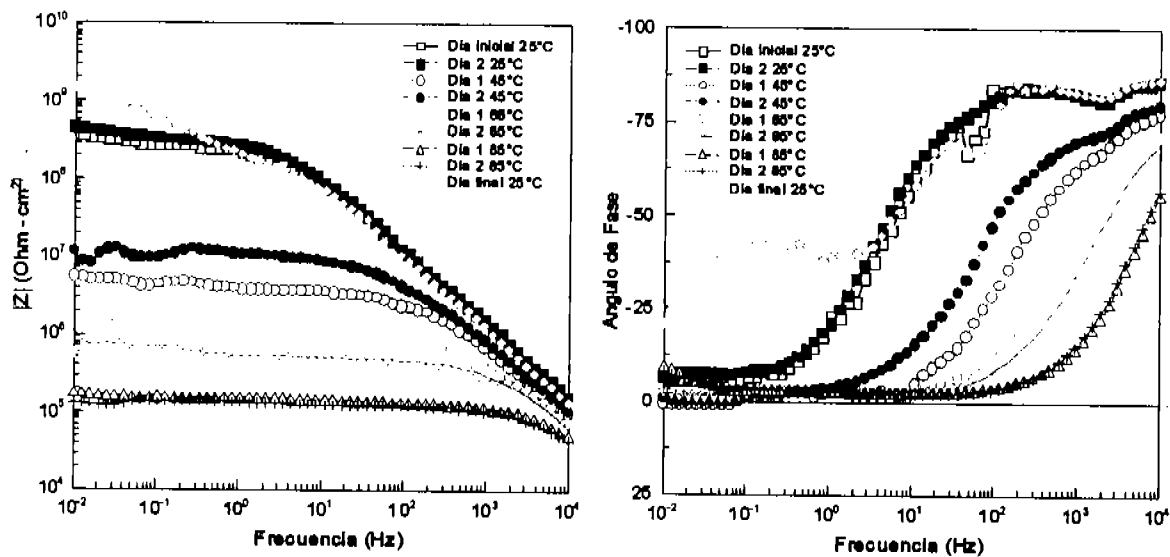


Figura 4. 34. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo de envejecimiento en inmersión. El módulo de la impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

Al igual que ocurrió con la pintura de O-Fe, cuando se realizó la simulación en altas frecuencias con el mismo modelo físico, el valor de la capacitancia inicial del recubrimiento Cr-Zn era del orden de $10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$, mismo que disminuyó el segundo día de envejecimiento para después

aumentar conforme la temperatura también se incrementaba; por último, al enfriar el sistema, la capacitancia se recuperaba, lo cual indicaba la evidencia de un daño físico; además todos los valores de capacitancia estuvieron en el mismo orden de 10^{-10} F cm^{-2} (Figura 4. 35) [81]. Es importante notar que el recubrimiento presentó sus cambios más drásticos en el segundo día de inmersión, donde la capacitancia disminuyó su valor, lo cual se debió probablemente a la pronta liberación del pigmento, y al iniciar realmente el calentamiento, esta propiedad también se incrementó recuperando el valor inicial, y después, conforme la temperatura se fue incrementando, la capacitancia aumentó aproximadamente en la misma proporción. Cuando el sistema retomaba a sus condiciones iniciales, la capacitancia decreció y alcanzó un valor menor que el inicial, lo cual se debió a la acción inhibitoria del pigmento que se liberó con el calentamiento.

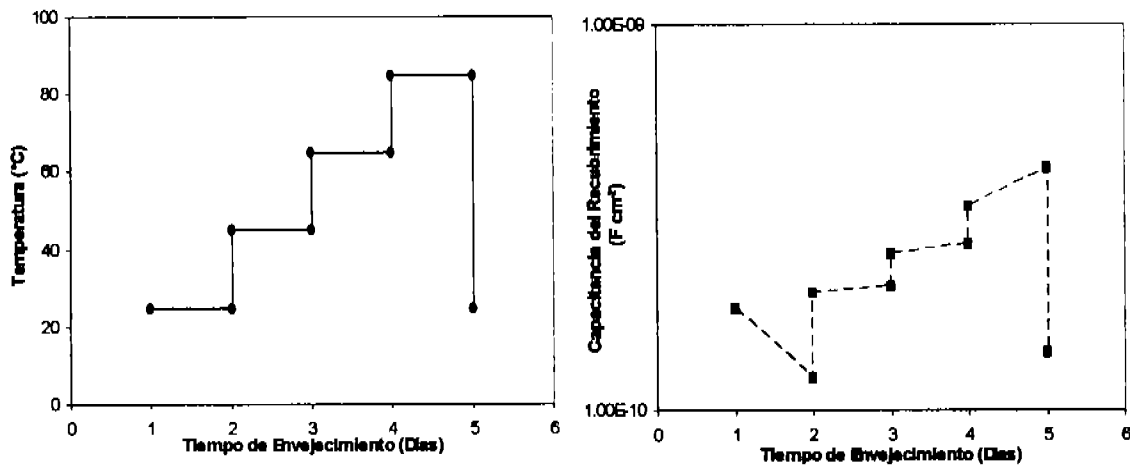


Figura 4. 35. Cambio en la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.

La resistencia del recubrimiento, a diferencia de la capacitancia, mostró su disminución más drástica durante el primer calentamiento, ya que inició en el orden de $10^8 \Omega\text{-cm}^2$ y al alcanzar los 45°C decreció a $10^6 \Omega\text{-cm}^2$ y después de 24 horas intentó recuperarse un orden de magnitud, como se observa en la figura 4. 36. Estos fenómenos se debieron a la acción plastificante del electrolito que relajó la resina y permitió la absorción de este y después, el recubrimiento se estabilizó hasta los siguientes calentamientos, en los cuales la resistencia continuó disminuyendo hasta un orden de $10^5 \Omega\text{-cm}^2$, para volver al orden inicial al enfriar el sistema.

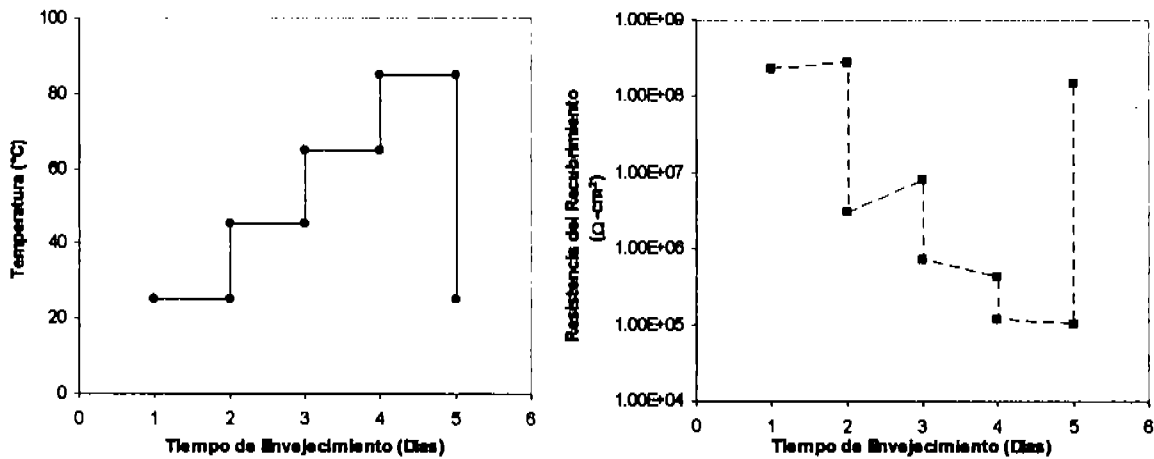


Figura 4. 36. Cambio en la resistencia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo de envejecimiento en Inmersión.

Después de completar cinco ciclos de envejecimiento, la figura 4. 37 muestra que este recubrimiento se comportó de manera análoga en los tres primeros ciclos ya que la capacitancia se mantuvo en el mismo orden de 10^{-10} F cm^{-2} . No obstante, en el cuarto ciclo, el recubrimiento presentó muchos altibajos en su propiedad, alcanzando incluso valores del orden de 10^{-7} F cm^{-2} correspondientes a doble capa electroquímica, y al intentar la recuperación, ya no alcanzó el orden inicial, lo cual indicaba una evidente falla en la protección y era evidencia de un daño irreversible, especialmente al concluir el quinto ciclo, donde la capacitancia ya era demasiado alta, alcanzando valores correspondientes a la doble capa electroquímica.

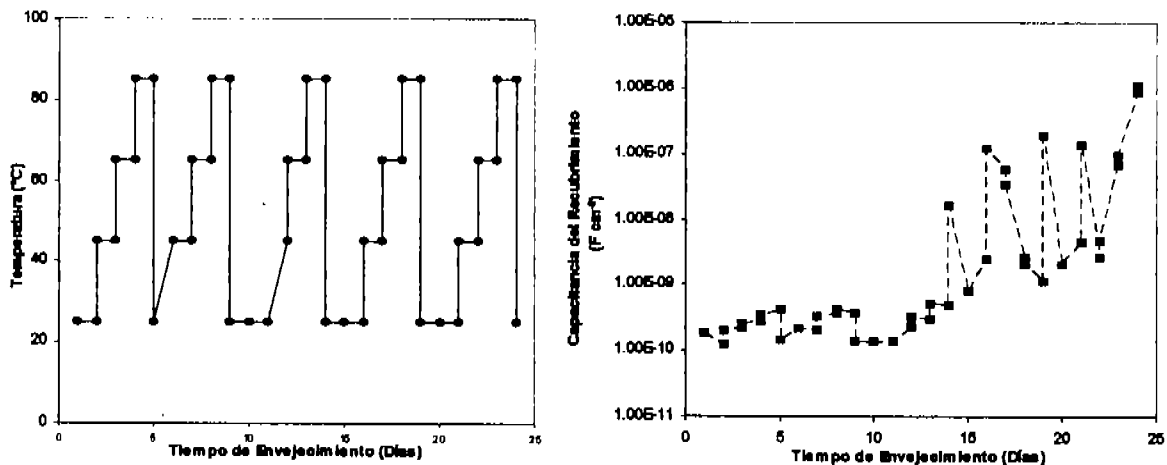


Figura 4. 37. Cambio en la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn después de cinco ciclos de envejecimiento en Inmersión.

El análisis en la variación de la resistencia del recubrimiento a través de cinco ciclos, corroboró el momento de la falla de la pintura (Figura 4. 38), ocurrida después de tres ciclos, ya que alcanzó un valor de $10^5 \Omega\text{-cm}^2$ y lo máximo que alcanzó a recuperar al enfriarse fue un orden de magnitud. De hecho, este parámetro reveló que aunque la capacitancia mostrada en la figura 4.37 se mantuviera en el mismo orden, desde el tercer ciclo ya había ocurrido el daño más severo. Se observó que si bien ocurrió el intento de recuperación por parte del polímero, ya no consiguió lograr aumentar su resistencia con el enfriamiento del sistema y continuó disminuyendo.

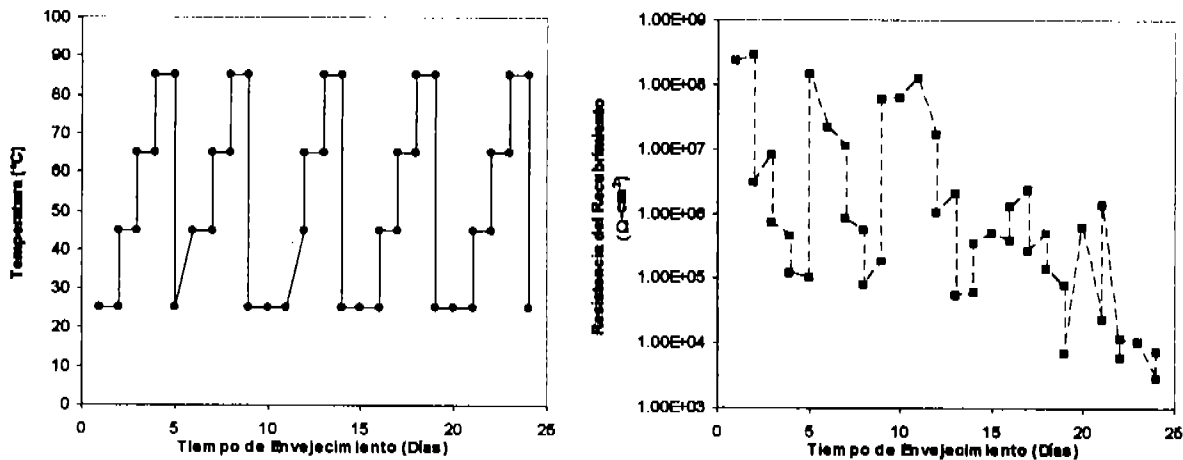


Figura 4. 38. Cambio en la resistencia del recubrimiento Cr-Zn después de cinco ciclos de envejecimiento en Inmersión.

b) Ruido Electroquímico. Las gráficas obtenidas con la técnica de ruido electroquímico monitoreada durante el ciclo completo, mostraron señales de potencial y corriente con tendencia (Figura 4. 39), al igual que en el recubrimiento O-Fe. Puede observarse que aun con la señal cruda, las gráficas a y e, que corresponden al primero y último puntos del ciclo, mostraron comportamientos semejantes en la señal de corriente, un fenómeno esperado según lo demostró la impedancia, pero los valores de las fluctuaciones en potencial en el punto a eran más negativos que en el punto e, lo cual indicaba el efecto térmico en la pintura. Sin embargo, también debió removerse la tendencia para observar las fluctuaciones reales de corriente y potencial, es decir, la señal pura; y poder realizar el análisis estadístico y así obtener la R_n , que es el parámetro que indicaría el comportamiento de la pintura. La figura 4. 40 muestra la señales puras de corriente y potencial, la remoción de la tendencia se realizó con el ajuste polinomial de la señal cruda. En este caso, se observa que las señales del primero y último punto,

presentan fluctuaciones de diferente orden, este hecho evidenció que había ocurrido un daño en las propiedades protectoras del recubrimiento y por el tipo de señal revelada, se presupuso que existía corrosión uniforme, pero al igual que en el recubrimiento anterior, era necesario realizar el análisis estadístico y obtener la R_n y el I_L .

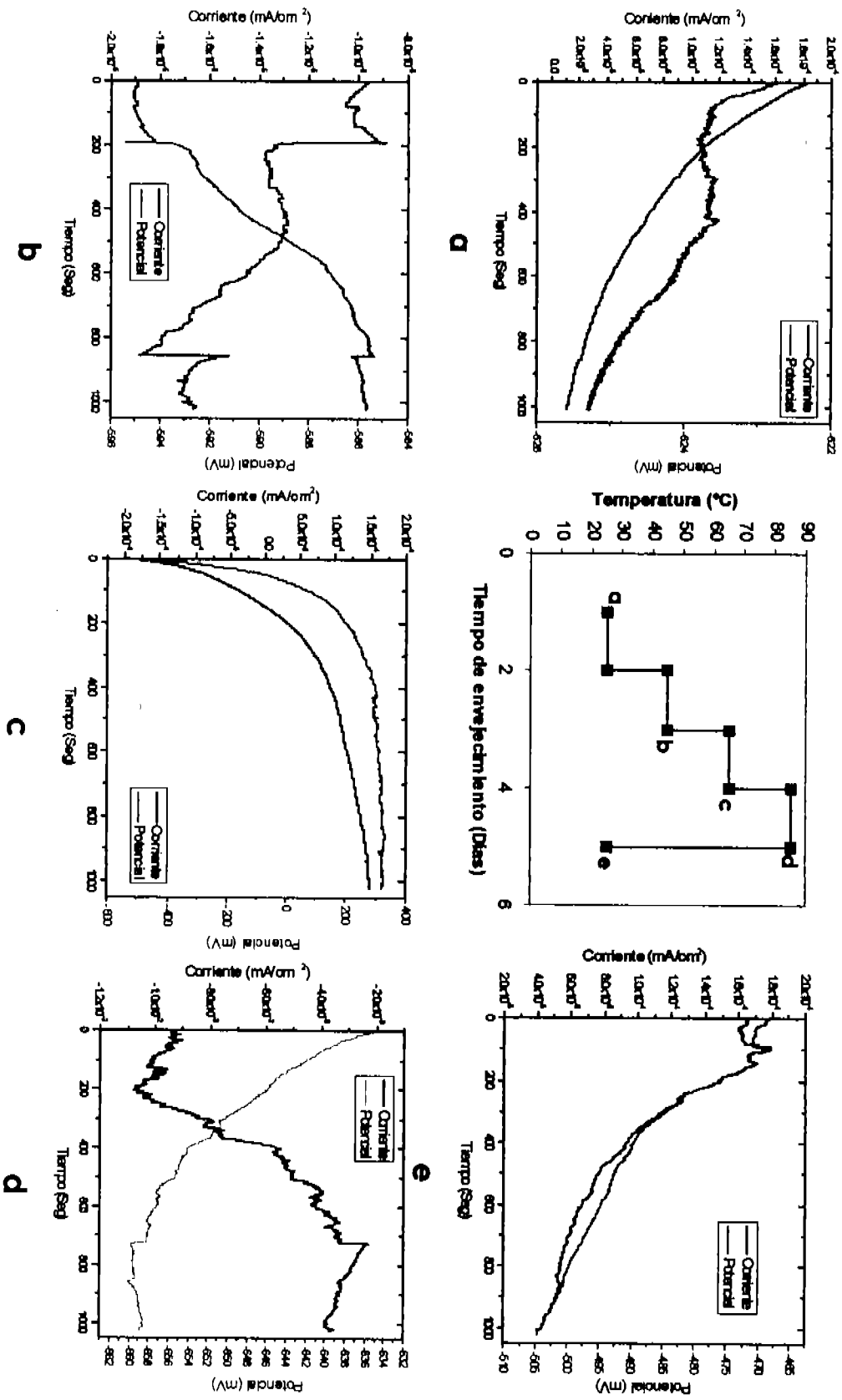


Figura 4. 39. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo de calentamiento en inmersión. Las literales indican donde se llevó a cabo la medición.

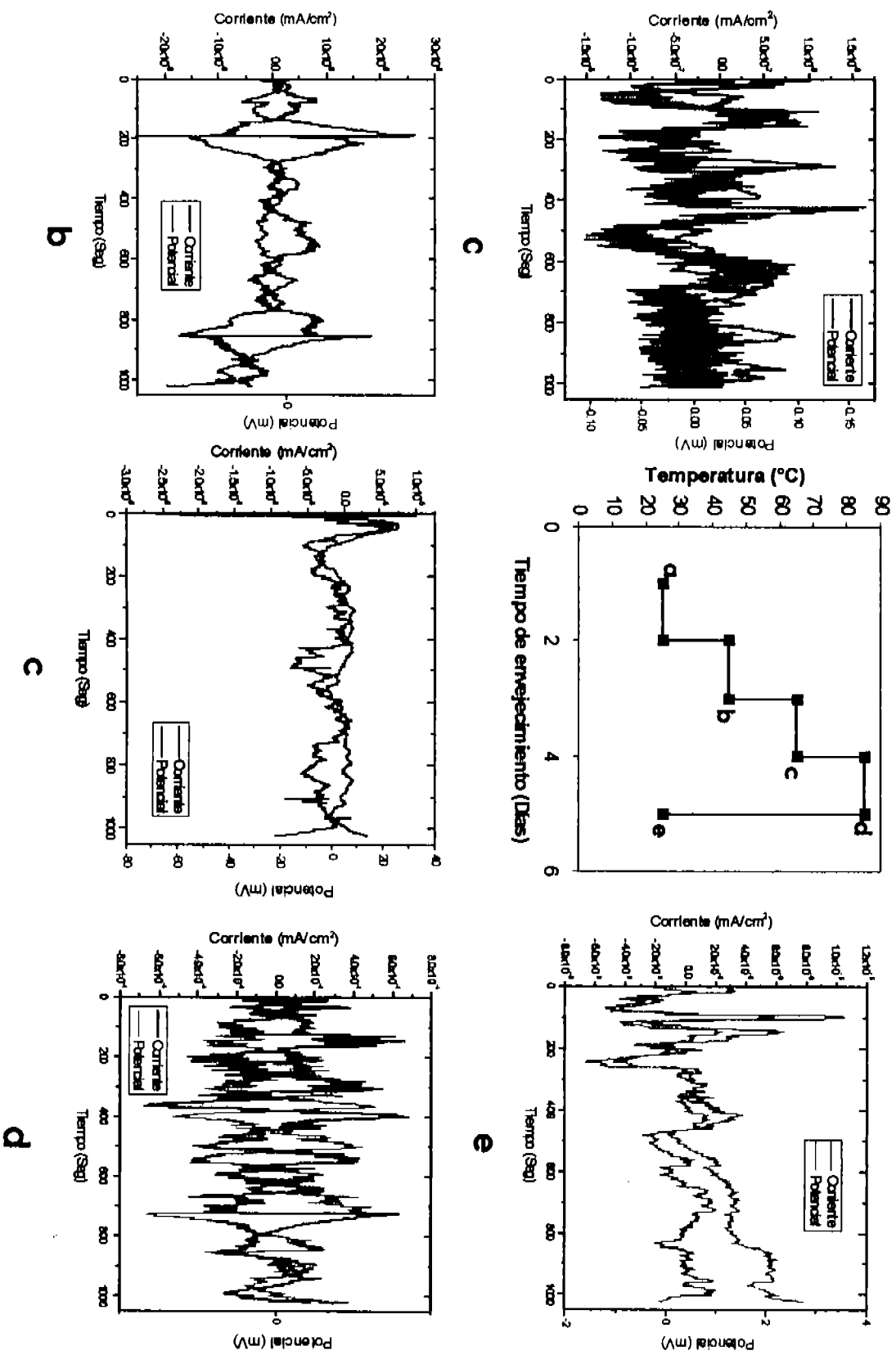


Figura 4. 40. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo de codentamiento en inmersión. Las literales indican donde se llevó a cabo la medición.

La Resistencia de ruido del recubrimiento Cr-Zn (Figura 4. 41) mostró una tendencia diferente al comportamiento del recubrimiento O-Fe, debido al pigmento Inhibidor. Aunque al inicio del ciclo la Rn no era muy alta, del orden de $10^5 \Omega\text{-cm}^2$, a medida que el proceso térmico avanzó, este parámetro también se incrementó aproximadamente dos órdenes de magnitud ($10^7 \Omega\text{-cm}^2$), debido probablemente a la formación de productos pasivantes de la reacción del cromato y el sustrato metálico [86]. La razón de este fenómeno fue que es un hecho que las cadenas del polímero se relajaban al calentarse y permitían la absorción de electrolito, el inhibidor podía liberarse y proteger en las zonas más expuestas donde la resina se había debilitado. Sin embargo, al igual que en el recubrimiento O-Fe, el cambio más drástico ocurrió en la transición de 65 a 85 °C, y más aún, después de 24 horas a la temperatura más alta. Este hecho podía estar asociado tanto al daño del polímero como al desprendimiento de los productos pasivantes. Cuando la temperatura decreció, al final del ciclo, la Rn se recuperó nuevamente, como previamente lo había indicado la Impedancia, lo cual no ocurrió con el recubrimiento O-Fe; de esta forma se corroboró la acción protectora del pigmento.

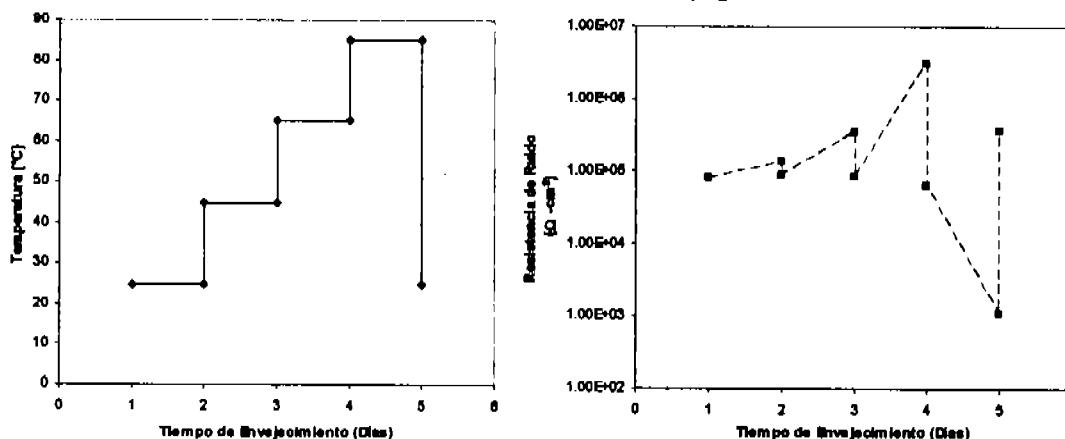


Figura 4. 41. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo de calentamiento en inmersión.

Al obtener el seguimiento del I_L a través del ciclo, se observó que el comportamiento correspondía al de corrosión localizada, al igual que con el recubrimiento O-Fe, debido a que el parámetro oscilaba entre 0.1 y 1.0 [94, 95] como se muestra en la figura 4. 42. La razón de que ocurriera este fenómeno fue el rompimiento de la película de pintura que se demostraría al analizar las películas libres, dicho rompimiento provocaría corrosión por crevice.

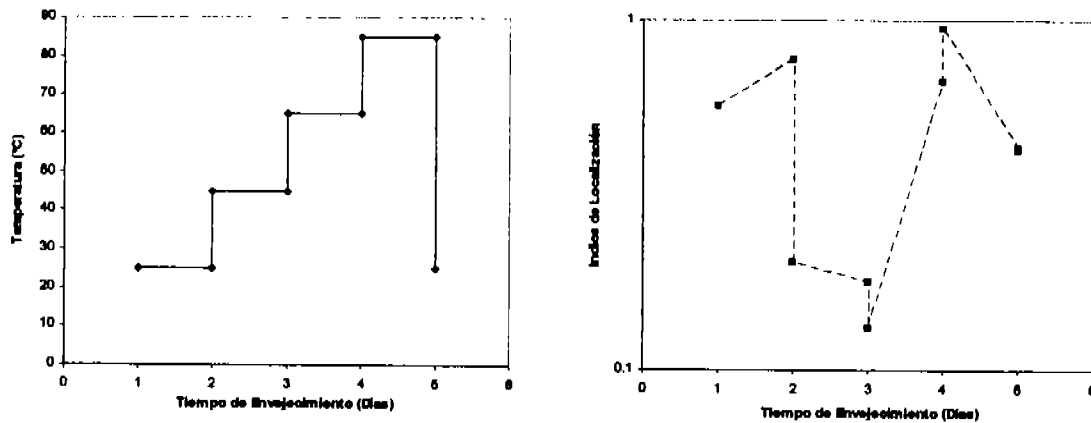


Figura 4. 42. Índice de localización del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo de calentamiento en Inmersión.

Este recubrimiento mostró prácticamente el mismo comportamiento al repetir el ciclo; en el lapso de 45 a 65°C se incrementó hasta $10^9 \Omega\text{-cm}^2$, pero el incremento de 65 a 85°C, provocaba un decrecimiento en la R_n de tres órdenes de magnitud y ocurría una recuperación ligera cuando la temperatura decrecía. Al volver a calentar de 45 a 65 °C en el tercer ciclo ocurría un nuevo aumento en la R_n de tres órdenes de magnitud lo que indicaba que al calentar alrededor de la primera T_g el inhibidor se lixivaba y su efecto era muy fuerte y los productos pasivantes se mantuvieron durante el enfriamiento. No obstante, después de concluir cinco ciclos, la Inhibición sucumbió y el recubrimiento no pudo ofrecer más protección (Figura 4. 43).

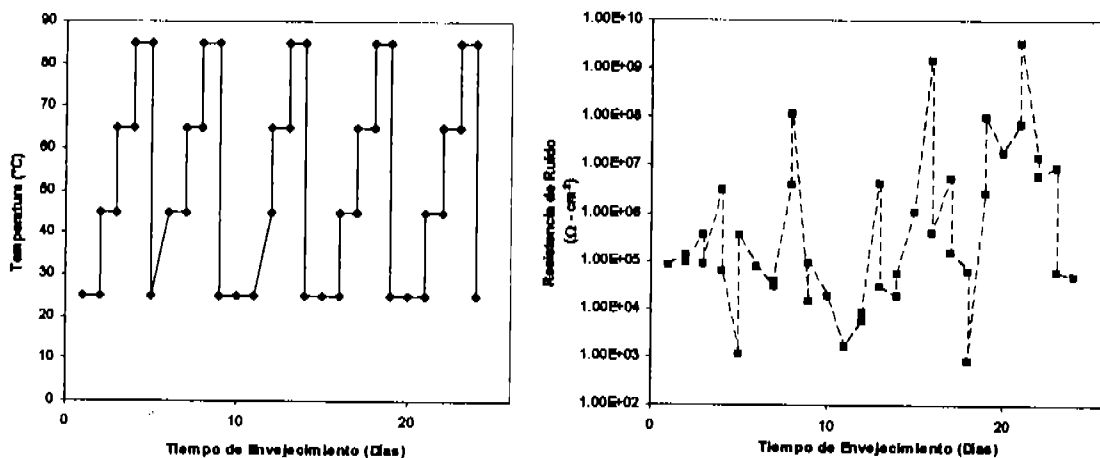


Figura 4. 43. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento Cr-Zn a través de cinco ciclos de calentamiento en Inmersión.

4.3.2.2. Evaluación de las películas libres.

Las películas libres fueron analizadas al finalizar cada ciclo de Inmersión. La figura 4. 44 muestra las micrografías obtenidas por SEM del recubrimiento sin envejecer y después de dos y cinco ciclos completos (Figuras a, b y c respectivamente). Se pueden observar la degradación del polímero y las microfracturas causadas por la temperatura, especialmente en la figura c, aunque aparecen desde el segundo ciclo, y este hecho es lo que provoca las variaciones en las propiedades protectoras, como lo revelaron las técnicas electroquímicas, en especial se confirmó el fenómeno de crevice que sugirió el *Li*. Nuevamente, la ruptura de las películas, parece seguir un mecanismo de bandas de cizallamiento [23, 82, 96], ya que macroscópicamente no hubo blanqueamiento, solo un ligero cambio de color (la pintura adquirió un matiz grisáceo), pérdida de brillo y fragillización.

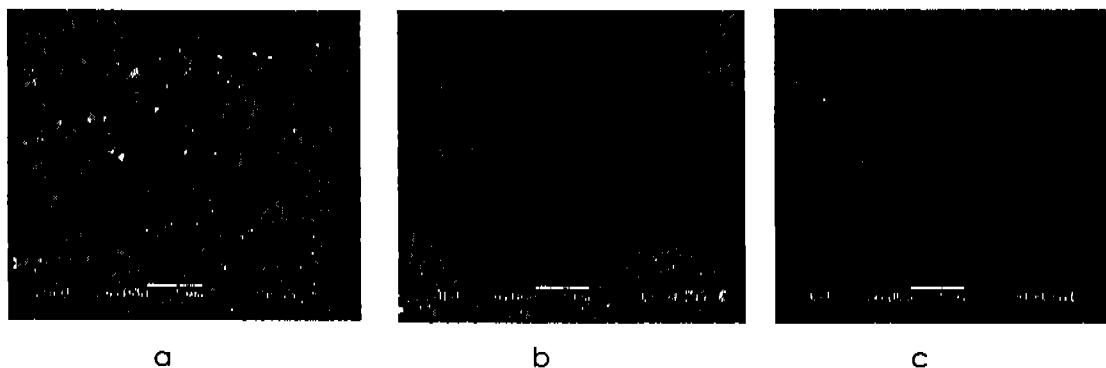


Figura 4. 44. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento Cr-Zn: la película original (a), después de dos ciclos (b) y después de cinco ciclos de inmersión térmica (c).

Al parecer, el daño que sufrió el recubrimiento, aunque fue solo físico, resultó más severo que el provocado por el envejecimiento en agua destilada, lo cual se comprueba con el análisis térmico (Figura 4. 45). La T_g del primer componente disminuyó en 11°C aproximadamente, mientras que la segunda decreció hasta casi la mitad de su valor original, este hecho comprobó que la masa molecular de la resina disminuyó debido a la fragmentación de sus cadenas [82].

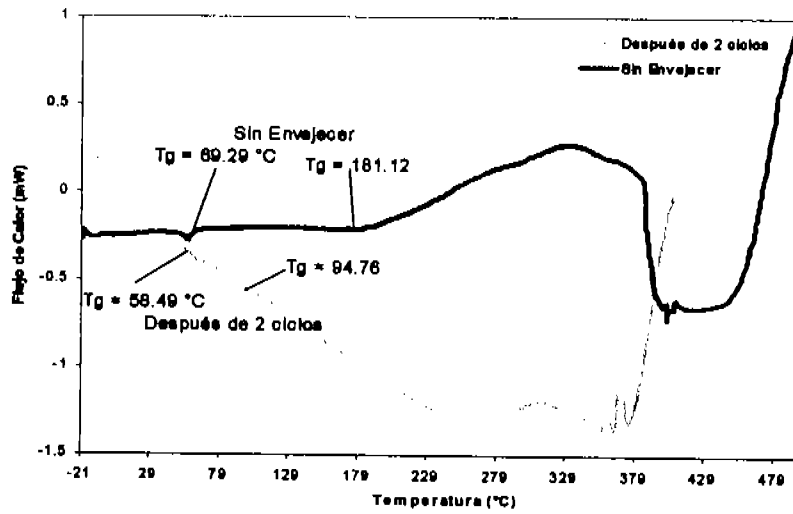


Figura 4. 45. Transiciones vítreas del recubrimiento Cr-Zn sin envejecer y después de dos ciclos.

Los espectros de FTIR sin embargo revelan la disminución del grupo oxhidrilo en la región de 3600 cm^{-1} en las muestras envejecidas, especialmente después de 5 ciclos (figura 4. 46), esto debido probablemente a la acción del cloruro de sodio presente en la inmersión.

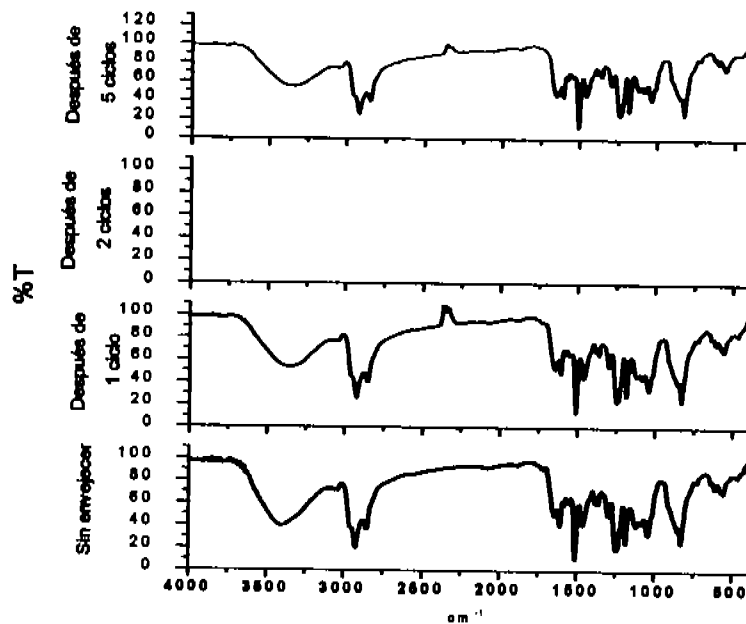


Figura 4. 46. Espectros de FTIR del recubrimiento Cr-Zn original y después de completar uno, dos y cinco ciclos de envejecimiento.

Gracias a estos ciclos se comprobó que las inmersiones en medio de cloruros tienden a ocasionar corrosión localizada [95], esto es, picaduras dado que hay iones cloruro pero en estos casos en particular crevice debido a las microgrietas debidas al rompimiento en las películas, además pudo corroborarse el efecto de cada pigmento, ya que en el recubrimiento Cr-Zn, se formaron películas pasivantes derivadas del cromato de zinc en la intercara metal-pintura que contribuyeron en la protección, mientras que en el recubrimiento O-Fe el efecto barrera se perdió a lo largo del envejecimiento, y aunque también se formaron productos de corrosión que sellaban temporalmente los defectos de la película, no podrían considerarse protectores. También se observó que las películas se adaptaron a las condiciones agresivas envejeciendo físicamente, pero la repetición continua de un mismo ciclo agotó la capacidad de plastificación de la resina y culminó con el agrietamiento. La siguiente etapa de la experimentación era proponer el mismo ciclo pero invertido, es decir, someter a los recubrimientos a un choque térmico drástico para evaluar primeramente si eran capaces de soportarlo, ya que en teoría la descomposición química de un epóxico ocurre a temperaturas mucho más altas que las propuestas.

4. 4. Ciclo Inverso de envejecimiento térmico de Inmersión continua en NaCl *in situ*.

Este tipo de envejecimiento también fue aplicado a los dos recubrimientos epóxicos pigmentados, debido a que los ciclos escalonados envejecieron al recubrimiento pero sin dañarlo severamente y permitieron a la resina adaptarse a las condiciones severas y también intentar recuperar sus propiedades protectoras. Sin embargo, había que observar el efecto Inverso, es decir, calentar drásticamente hasta la temperatura más alta y posteriormente enfriar en etapas hasta la temperatura ambiente, como se representó en la figura 3. 5.

4. 4. 1. Pigmento de óxido de hierro.

4.4.1.1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

Las técnicas utilizadas para la evaluación nuevamente fueron la impedancia y el ruido electroquímico.

Impedancia Electroquímica. El diagrama de Bode de la figura 4. 47, muestra que la pintura pigmentada con O-Fe al inicio del ciclo presentaba un comportamiento

capacitivo y su Impedancia inicial era muy alta ($10^{11} \Omega\text{-cm}^2$), típica y esperada para una resina de alta Impedancia [7, 97], pero sufrió un severo daño por el tipo de calentamiento al cual fue sometido ya que al calentarla hasta 85°C , el parámetro decreció cinco órdenes de magnitud y no volvió a recuperarse durante los enfriamientos, incluso al llegar a la temperatura inicial, modificando su comportamiento hasta hacerlo puramente resistivo. De esta primera aproximación, era de esperarse que las propiedades protectoras se comportaran en forma semejante y que el recubrimiento había sufrido un daño irreversible que podría suponer ruptura.

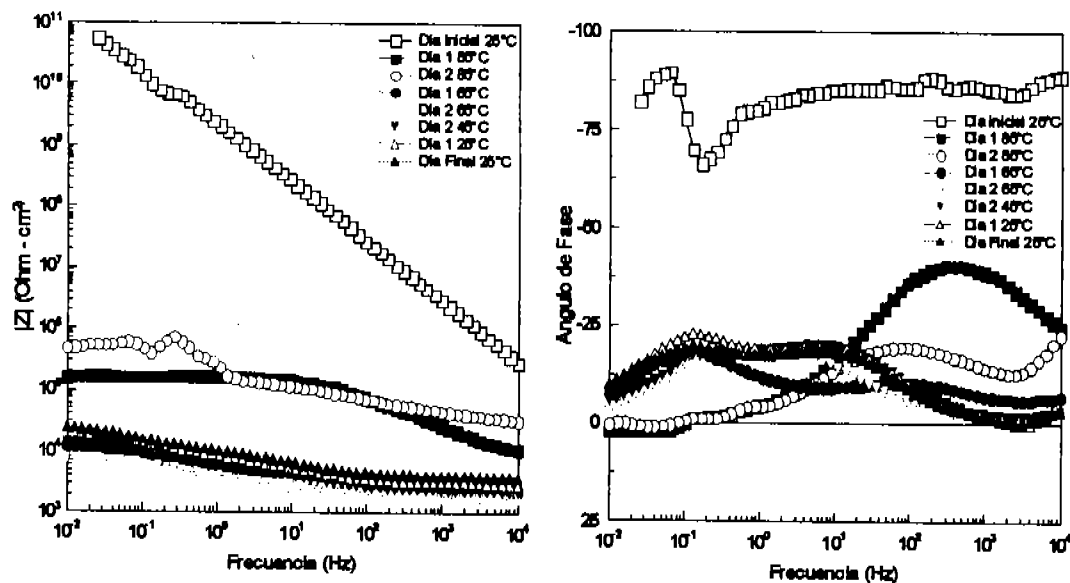


Figura 4. 47. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe después de un ciclo Inverso de envejecimiento en inmersión. El módulo de la Impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

El valor inicial de la capacitancia del recubrimiento, calculada con el modelo físico de la figura 4. 2 (Figura 4. 48) era del orden de $10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$ y en el primer incremento de temperatura, este aumentó en tres órdenes, aproximándose a los valores de doble capa electroquímica [98] y así se mantuvo durante las 24 horas siguientes. Pero al iniciar el enfriamiento, la capacitancia volvió a aumentar otros dos órdenes de magnitud y después de 24 horas se incrementó hasta $10^{-3} \text{ F cm}^{-2}$, un valor que no puede ser considerado ni siquiera de doble capa [81], para mantenerse así hasta el final del ciclo.

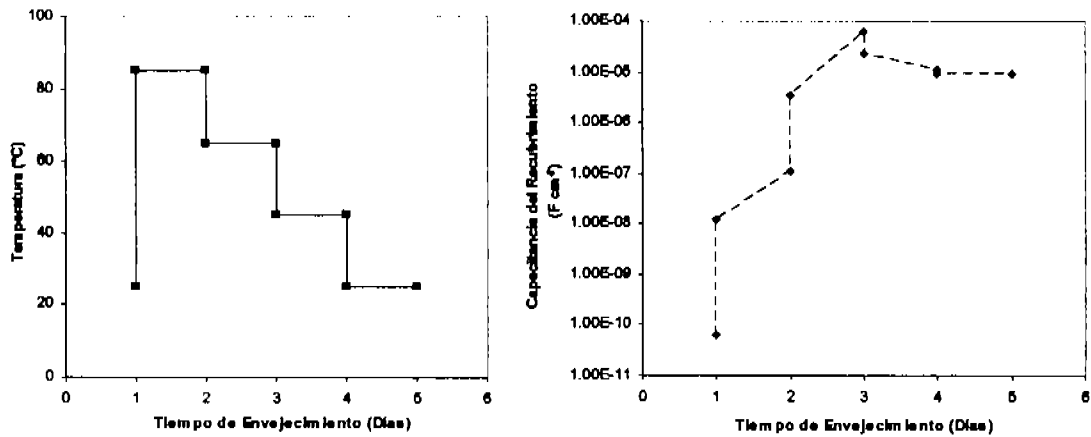


Figura 4. 48. Cambio en la capacitancia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.

La resistencia del recubrimiento (Figura 4. 49) también se afectó irreversiblemente, ya que su valor inicial era muy alto ($10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$), como en el diagrama de Bode, y al calentar hasta 85°C , este descendió cinco órdenes de magnitud y al iniciar el enfriamiento, descendió un orden más, hasta $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, para mantenerse así hasta el final del ciclo, lo que una vez más indicaba una ruptura inminente de la película de pintura; a partir de este comportamiento se podría considerar que el envejecimiento era irreversible [99-103], sin embargo, faltaba analizar las películas libres para observar el daño físico que la inmersión había causado.

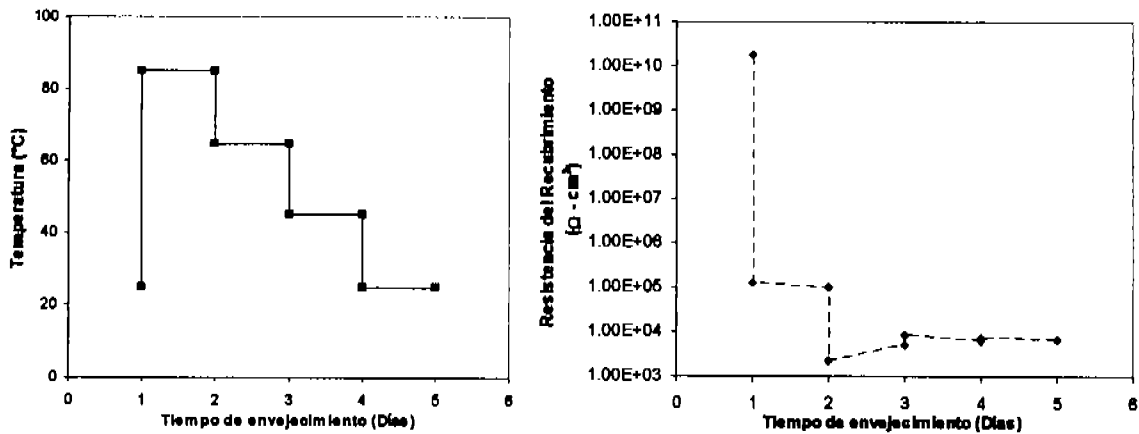


Figura 4. 49. Cambio en la resistencia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo de envejecimiento en inmersión.

Ruido Electroquímico.

A diferencia de lo ocurrido en el ciclo original, en este ciclo no se esperaban comportamientos similares en el primero y último día, dados los resultados de EIS, y como era de esperarse, la señal cambió drásticamente desde que el calentamiento inició. Esto es muy evidente tanto en la señal cruda (Figura 4. 50) como después de remover la tendencia (Figura 4. 51). En ambas figuras se muestran tres gráficas obtenidas en los puntos más estratégicos. Cabe mencionar que debido al decaimiento en las propiedades protectoras evaluado por EIS, se esperarían puntos de corrosión localizada como consecuencia del rompimiento de la capa de recubrimiento, lo cual se asemejaría a una corrosión de tipo crevice, y mucho más drástica de lo que ocasionó la serie de ciclos anteriores. De hecho, en el punto a en ambas figuras se observan cambios en el potencial y la corriente típicos de una corrosión localizada y en el punto b de la figura 4. 50, también se reveló corrosión localizada y del tipo crevice.

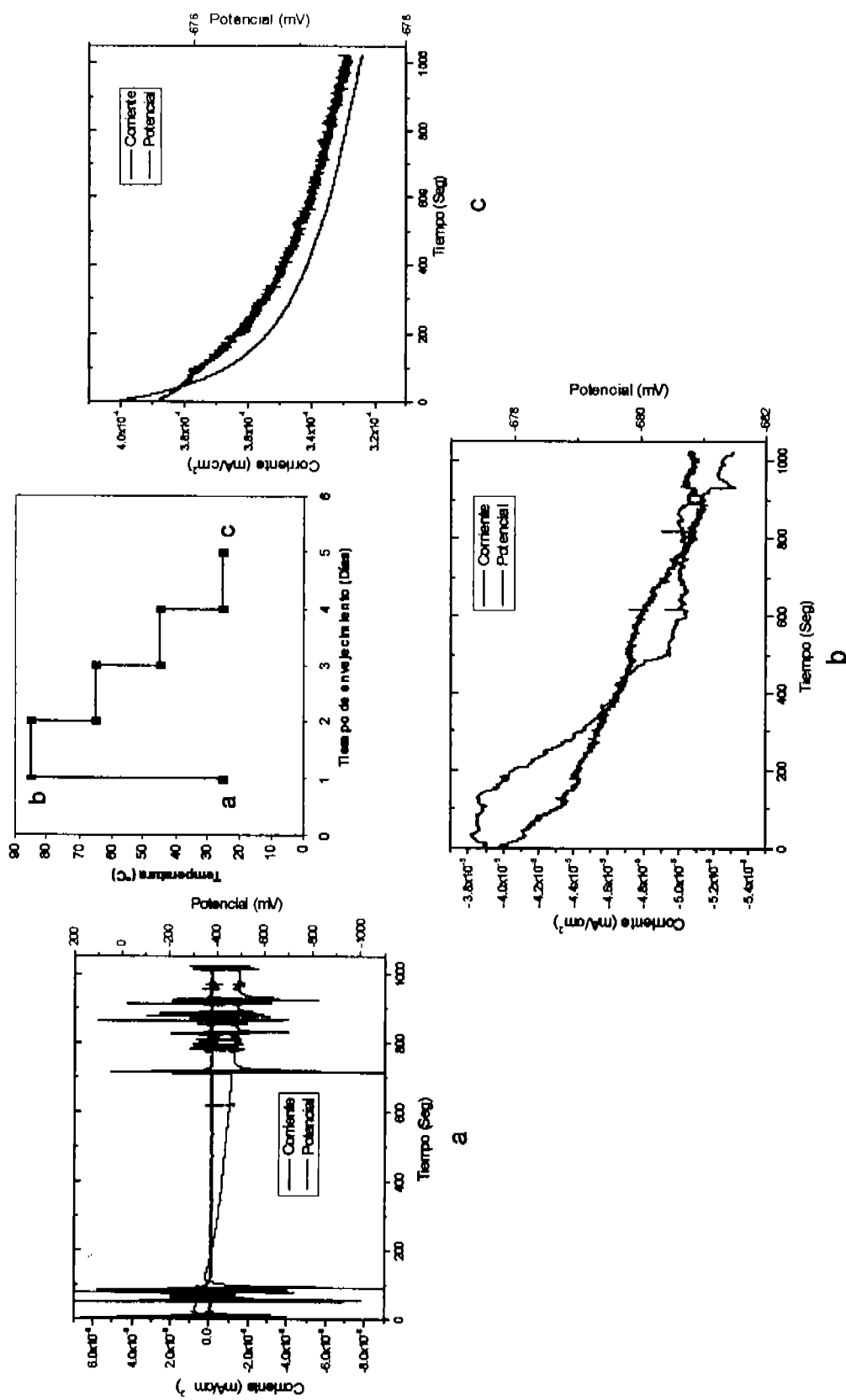


Figura 4. 50. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo inverso de calentamiento en inmersión. Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

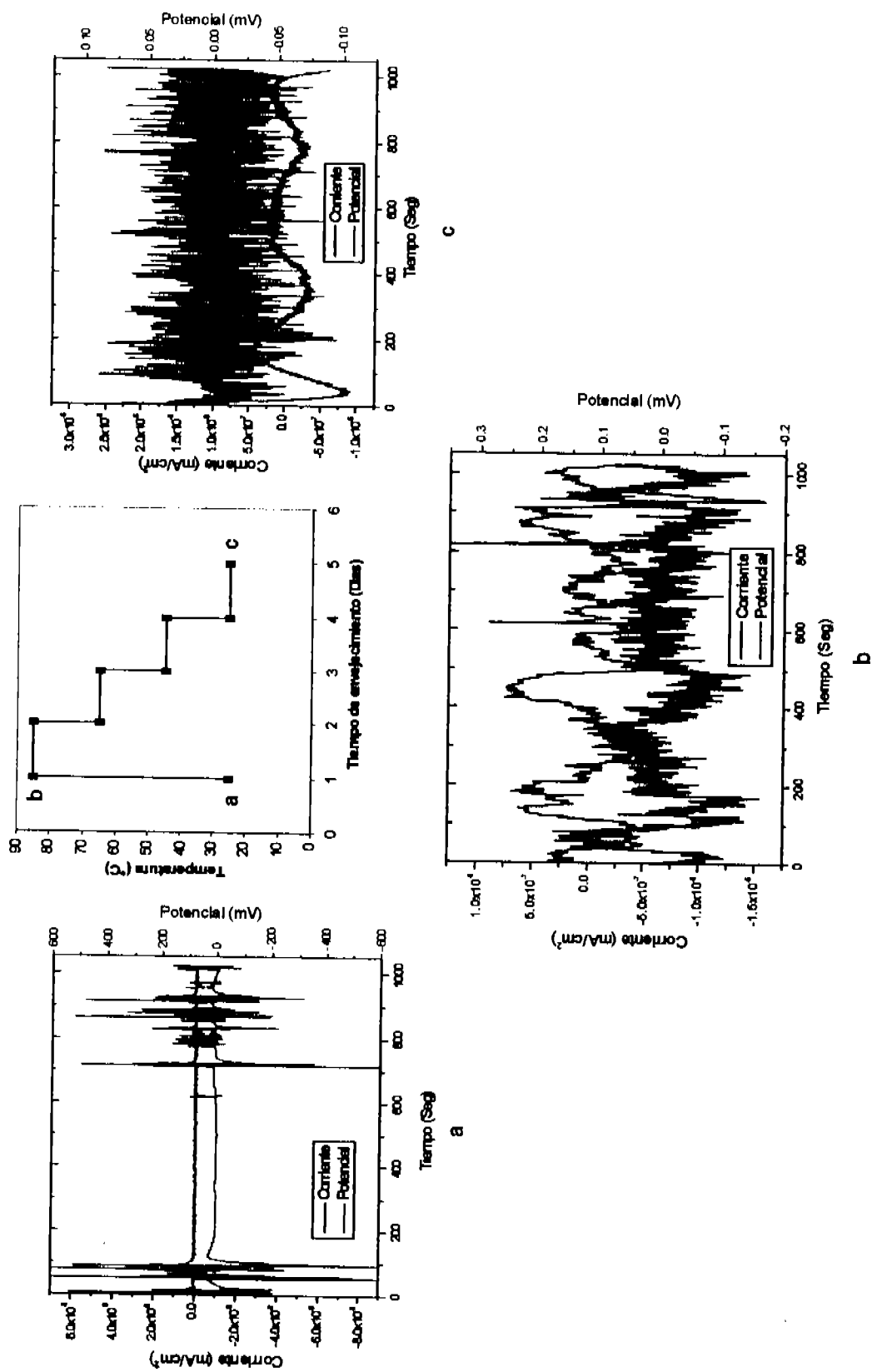


Figura 4. 51. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo inverso de calentamiento en inmersión. Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

Al efectuar el análisis estadístico de los datos obtenidos experimentalmente se obtuvo la variación con respecto al tiempo y la temperatura del parámetro más representativo de la degradación del recubrimiento, es decir la R_n (figura 4. 52), el cual mostró un valor inicial que reflejaba una excelente protección [104] pero mantuvo la misma tendencia del parámetro obtenido con EIS decreciendo dramáticamente en seis órdenes de magnitud y jamás volvió a recuperarse, lo que presupone un rompimiento de la capa de recubrimiento y por ende, una posible corrosión de tipo crevice, es decir corrosión localizada, como se mencionó anteriormente[95,105].

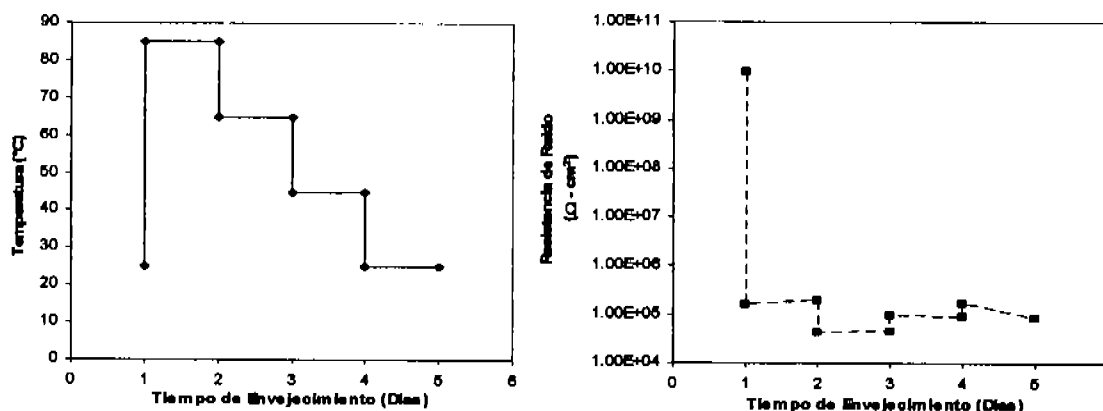


Figura 4. 52. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo inverso de calentamiento en inmersión.

En este sistema el I_L varió también con respecto al tiempo y a la temperatura, como se muestra en la figura 4. 53 pero todos los valores se ubicaron dentro del rango de 0.1 a 1.0, por lo tanto, de acuerdo a la tabla 4.1, se confirmaba que había corrosión localizada y mixta. El valor inicial era del orden de 10^{-1} aunque cercano a 1.0 y pudo deberse a un defecto inicial en la aplicación, como un "pin hole", mismo que propició la corrosión [87] por ello el valor disminuyó drásticamente con el incremento en la temperatura pero al pasar las 24 horas a 85°C tendió a aumentar quizás porque el defecto creció debido al choque térmico. Al iniciar el enfriamiento, volvió a disminuir, debido a que las secciones del polímero que no se alcanzaron a romper, se relajaron al mantenerse calientes, y pudieron acomodarse para proteger los defectos, además de que se formaron productos de corrosión. Conforme se enfriaba el sistema, el I_L continuó disminuyendo para finalizar con valores entre 0.01 y 0.1, por ello la corrosión se consideró localizada en la primera parte del ciclo, y corrosión mixta al concluirlo.

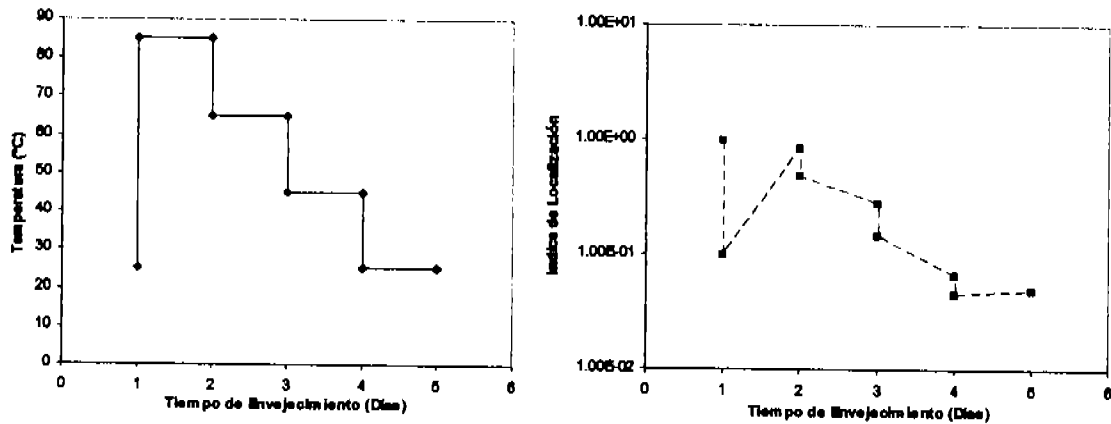


Figura 4. 53. Cambio en el índice de localización del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo inverso de calentamiento en inmersión.

4. 4. 1. 2. Evaluación de las películas libres.

Las películas libres fueron analizadas al finalizar la Inmersión. La figura 4. 54 muestra las micrografías obtenidas por SEM del recubrimiento antes de envejecer y después de completar el ciclo Inverso (Figuras a, y b respectivamente). Se puede observar en la figura b la formación de los defectos como fracturas y huecos o incluso posibles ampollas colapsadas, de aquí puede decirse que además de las bandas de cizallamiento, pudo ocurrir cavitación [82]. Sin embargo, estas fotografías fueron tomadas después de completar un ciclo, y no es posible afirmar, aunque sí es de suponer, que todos los defectos se formaron debido al primer calentamiento que fue el más drástico, como lo revelaron las técnicas electroquímicas.

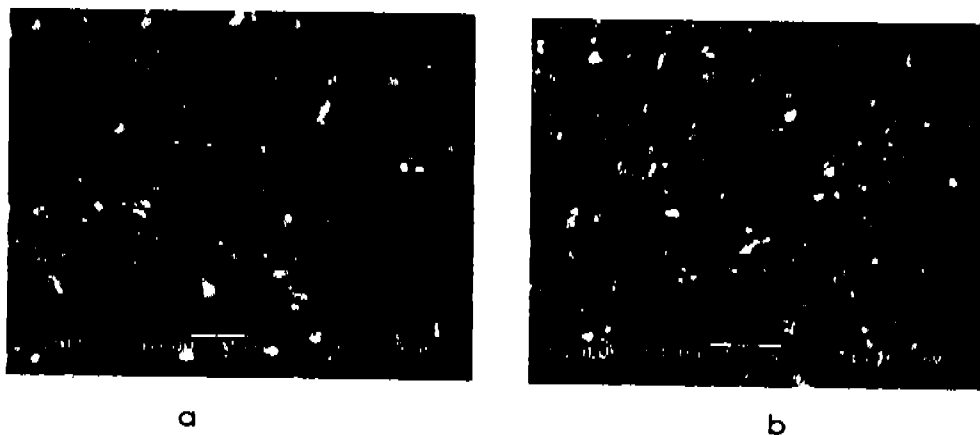


Figura 4. 54. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento O-Fe: la película original (a), y después de un ciclo inverso de envejecimiento (b).

Al efectuar el barrido de calorimetría para detectar las transiciones vítreas del recubrimiento, en la película envejecida después de un ciclo se observó un decrecimiento de casi 7°C en la primera Tg como se observa en la figura 4. 55; este hecho indicó la degradación sufrida debido a un rompimiento de cadenas poliméricas aunque el recubrimiento alcanzó a plastificarse mínimamente.

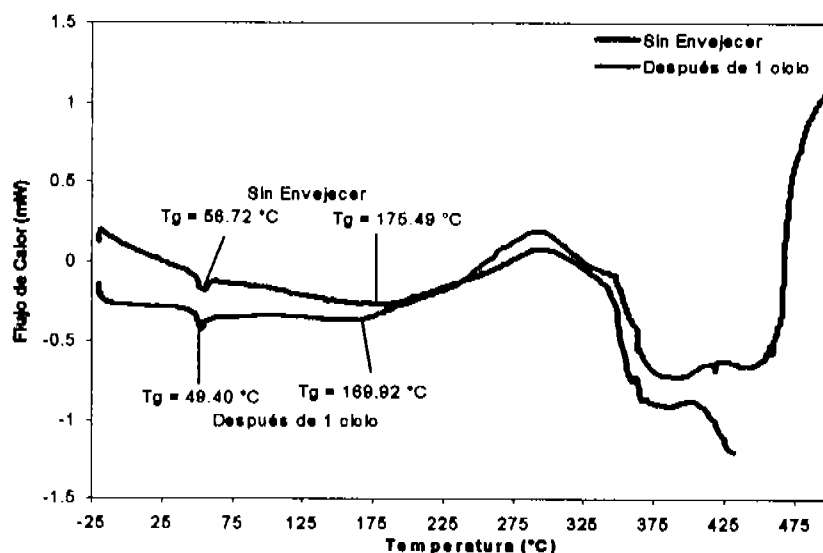


Figura 4. 55. Transiciones vítreas del recubrimiento O-Fe sin envejecer y después de un ciclo Inverso de envejecimiento.

Cuando se analizaron los efectos del envejecimiento con la técnica de FTIR (figura 4. 56), lo más notorio fue la disminución en la intensidad de la banda del grupo OH ubicada en 3600 lo que confirma que la pintura se rompió y absorbió poca agua, pero simultáneamente ocurrió un decrecimiento en las bandas típicas de los epóxicos, ubicadas alrededor de 2900 y 1600, esto constituye otro indicio de la degradación sufrida por el recubrimiento, ya que como se ha mencionado anteriormente, durante el curado de la película se formaron múltiples enlaces O-H, entonces independientemente del agua absorbida, también hubo degradación química.

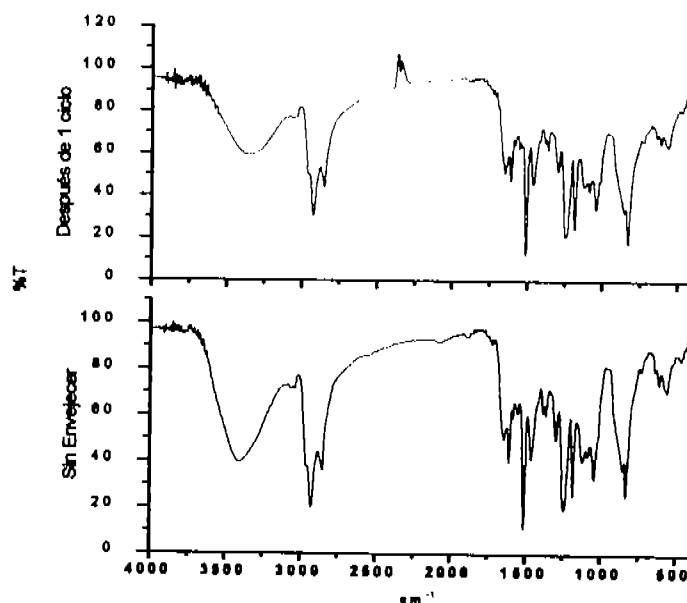


Figura 4. 56. Espectros de FTIR del recubrimiento O-Fe original y después de un ciclo inverso de envejecimiento.

4. 4. 2. Pigmento de cromato de zinc.

4. 4. 2. 1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

Al igual que en el caso anterior, la Impedancia y el ruido electroquímico fueron las técnicas utilizadas para efectuar las evaluaciones.

Impedancia Electroquímica. El diagrama de Bode de la figura 4. 57 muestra que la pintura sufrió un severo daño debido al tipo de calentamiento al cual fue sometido, ya que su valor inicial de Impedancia estaba en el orden de $10^{11} \Omega\text{-cm}^2$, típico de la resina epóxica intacta [104], pero al calentarla súbitamente hasta 85°C , ese valor decreció seis órdenes de magnitud y al igual que el recubrimiento O-Fe, tampoco se recuperó en el enfriamiento, aunque lo intentó durante el segundo día a 65°C , pero no fue suficiente y sucumbió al final del ciclo. Ese repentino incremento ligero en la Impedancia se debió a la acción inhibitoria del pigmento, pero no era posible aventurar nada hasta realizar el ajuste a un circuito equivalente de acuerdo al modelo físico anteriormente mencionado para obtener el seguimiento en las propiedades de la pintura.

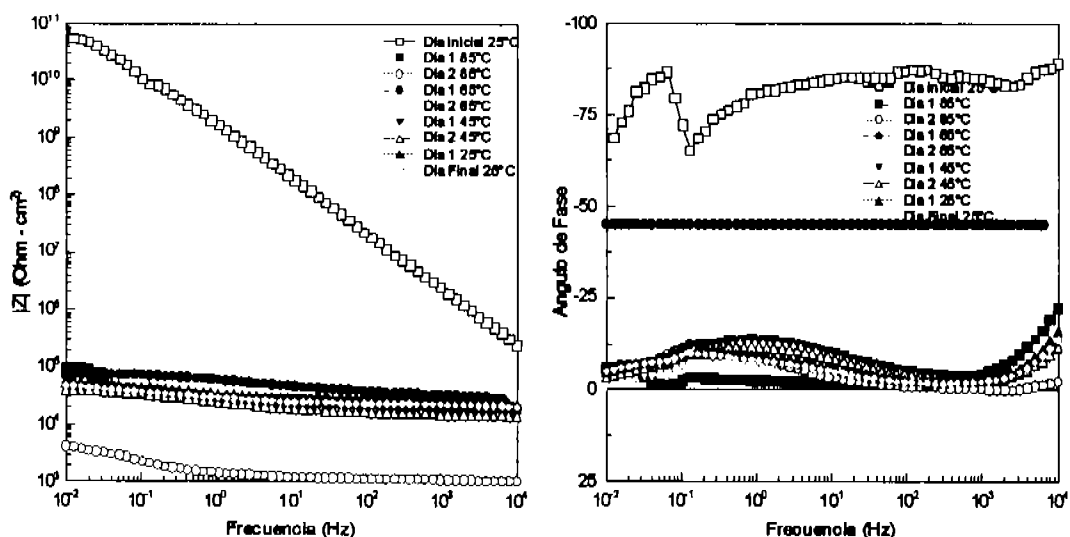


Figura 4. 57. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo inverso de envejecimiento en Inmersión. El módulo de la Impedancia $|Z|$ está expresado en $\Omega\text{-cm}^2$.

Al efectuar un seguimiento en la capacitancia del recubrimiento (Figura 4. 58) se puede observar claramente el valor típico de un recubrimiento (10^{-10} F cm^{-2}) y el incremento súbito proporcional al calentamiento y es sorprendente el tercer punto, analizado el segundo día a 85°C, el cual registra el máximo deterioro, ya que la propiedad aumentó en cinco órdenes de magnitud, donde ya no se consideraría doble capa y aunque retrocedió dos órdenes al empezar el enfriamiento, se mantuvo ahí mismo y nunca se acercó ni remotamente a sus valores iniciales; esto ya se esperaba desde el comportamiento del diagrama de Bode.

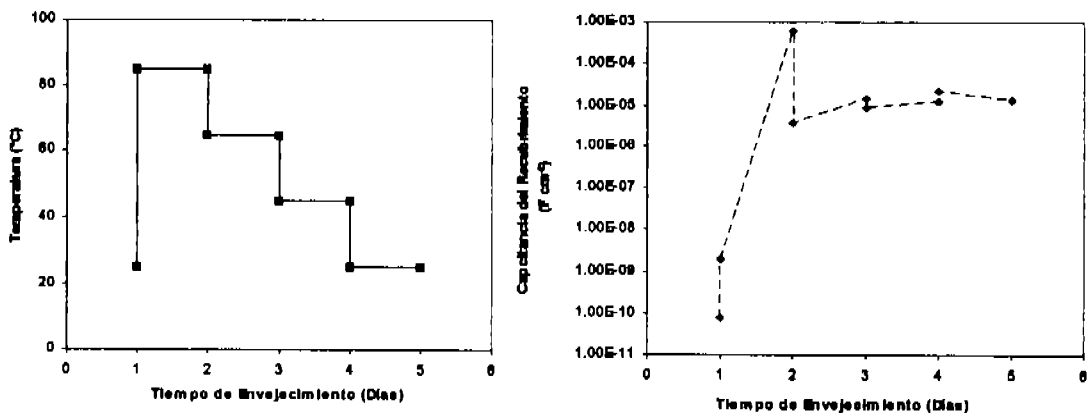


Figura 4. 58. Cambio en la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo inverso de envejecimiento.

La resistencia de la pintura revelada en la figura 4. 59, mostró la misma tendencia del diagrama de Bode, de disminuir desde el primer calentamiento, solo que a diferencia de la capacitancia, esta propiedad decreció desde el primer calentamiento decreciendo seis órdenes de magnitud y a las 24 horas, disminuyó un orden más pero al iniciar el enfriamiento intentó descender, sin embargo, el daño ya estaba hecho y finalizó con un valor del orden de $10^4 \Omega\text{-cm}^2$. A la luz de los valores de R_c y C_c es posible afirmar que el recubrimiento se fracturó de forma que las grietas dieron como resultado el acceso de electrolito y el establecimiento de la doble capa electroquímica, e incluso se consideraría una delaminación [106-108].

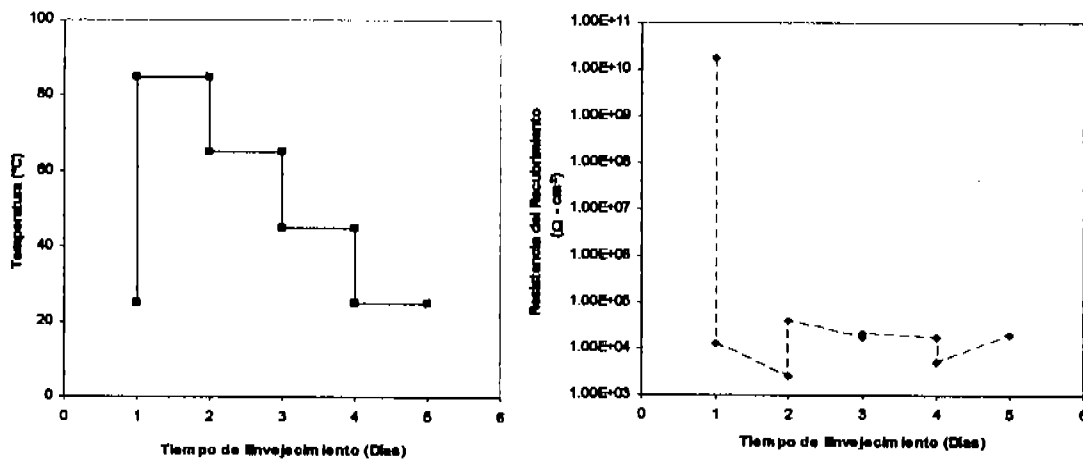


Figura 4. 59. Cambio en la resistencia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo inverso de envejecimiento.

Cabe mencionar que el "retroceso" mostrado en ambas propiedades, ocurrido en el mismo punto, pudo deberse tanto al efecto del enfriamiento como a la posible liberación del pigmento inhibidor, ya que este fenómeno no sucedió con el recubrimiento rojo. Sin embargo como la pintura se dañó desde un principio, el inhibidor fue incapaz de proteger el área expuesta, que en este caso fue grande, en contraste con casos anteriores donde se encontraron microgrietas y no desde el primer ciclo.

Ruido Electroquímico. En este ciclo no ocurrirían comportamientos similares en el primero y último día, dados los resultados de EIS, y como era de esperarse, la señal cambió drásticamente desde que el calentamiento inició. Esto es muy evidente tanto en la señal cruda (Figura 4. 60) como después de remover la tendencia (Figura 4. 61). En ambas

figuras se muestran tres gráficas obtenidas en los puntos críticos. Al igual que en los sucedido con el recubrimiento O-Fe, se esperarían puntos de corrosión en consecuencia de un posible rompimiento de la capa de recubrimiento, de acuerdo a lo evaluado con EIS. De hecho, en los puntos ubicados con la letra b de ambas figuras, puede observarse claramente que el recubrimiento formó un crevice, esto se deduce a partir de la caída y pronta recuperación del potencial y de la corriente, de hecho, es más evidente en la figura 4. 61 [94, 95]. En el punto c de la misma figura, se observa una caída de potencial que podría corresponder a una picadura. Dicho comportamiento quizás es debido al endurecimiento de la película de pintura y a la posible adherencia de productos pasivantes que pudieron depositarse en la grieta, cubriéndola parcialmente.

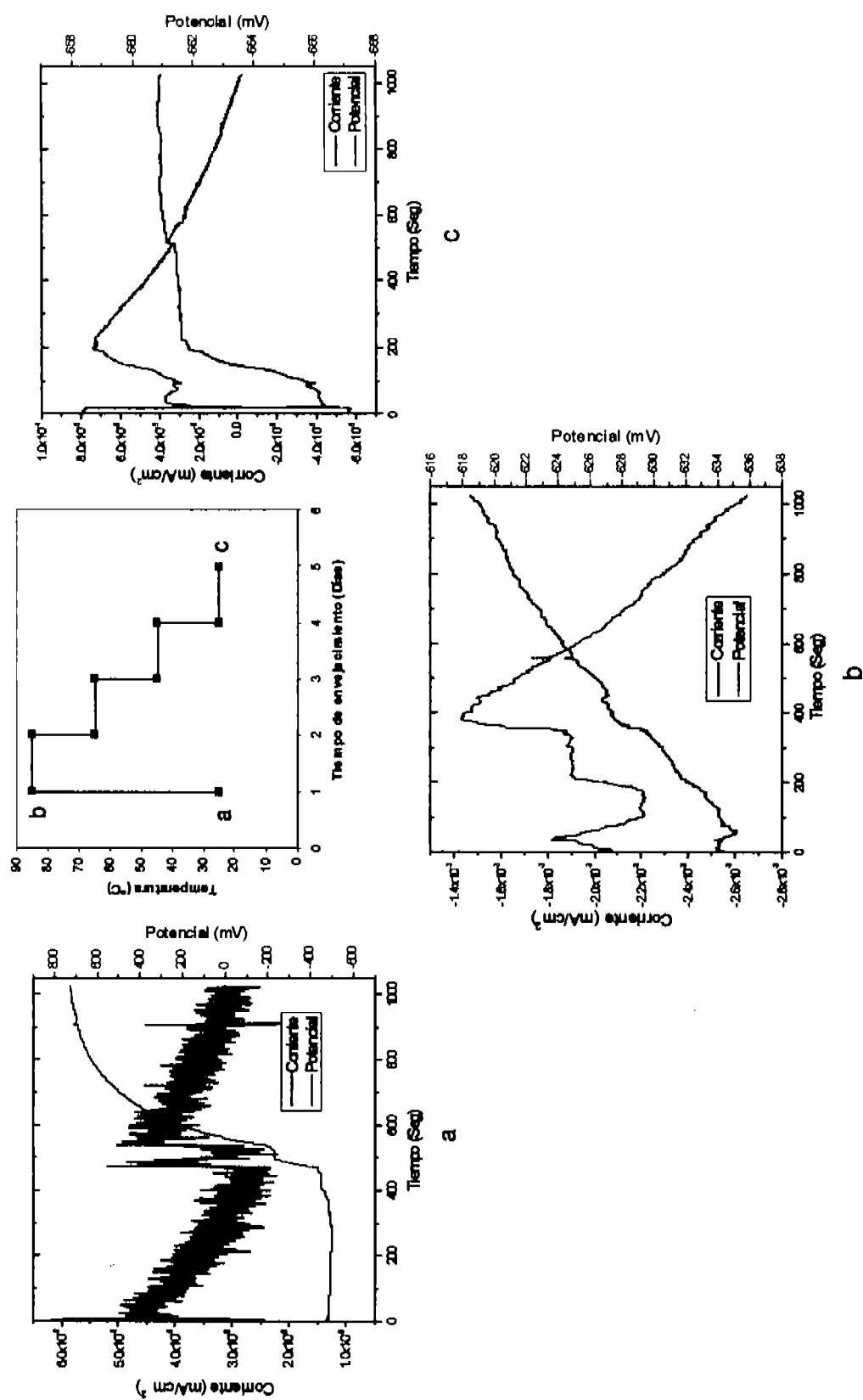


Figura 4. 60. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo inverso de envejecimiento.

Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

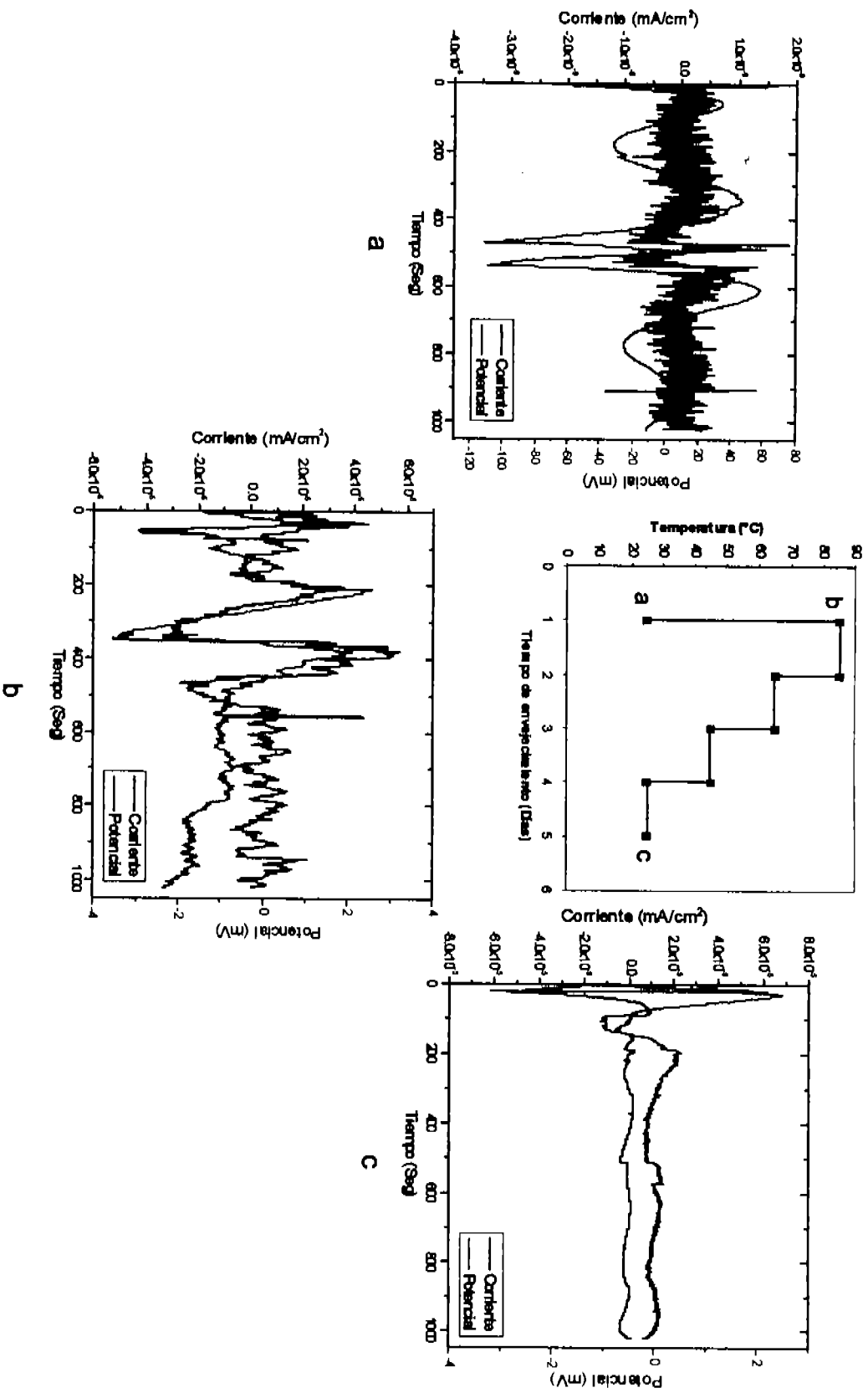


Figura 4. 61. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo Inverso de envejecimiento. Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

Al analizar la resistencia de ruido (Figura 4. 62), se observó lo predicho por Impedancia, la pintura no fue capaz de plastificarse y sucumbió desde el primer choque térmico y por ende ni siquiera el cromato de zinc pudo ofrecer protección porque si bien trató de aumentar la R_n al iniciar el enfriamiento, fue imposible que recuperara siquiera dos órdenes de magnitud.

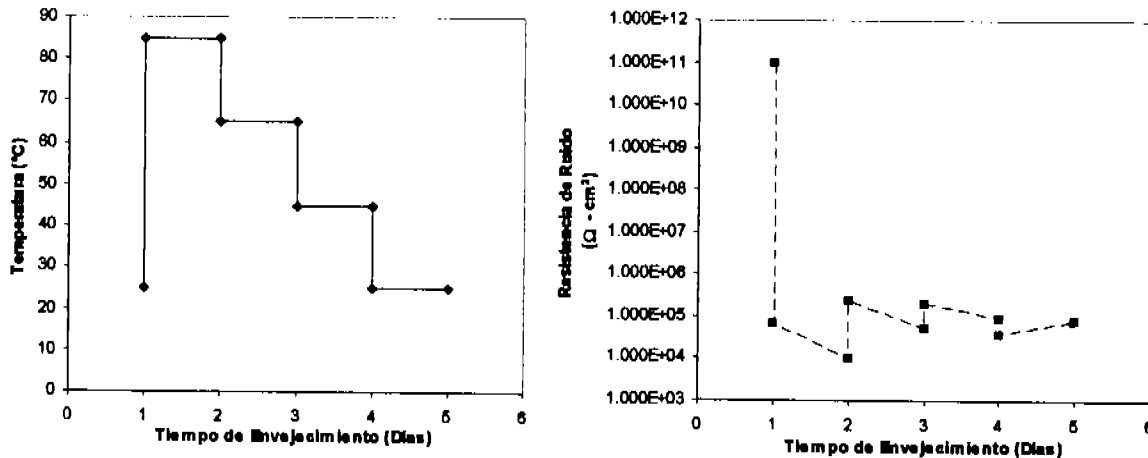


Figura 4. 62. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo inverso de envejecimiento.

El índice de localización obtenido para este recubrimiento varió entre 0.1 y 1.0 a lo largo del ciclo y se observa en la figura 4. 63 que, a diferencia del recubrimiento O-Fe, los valores iniciales del I_L se acercaban más a una corrosión mixta y después del primer calentamiento el parámetro se desplazó hacia 1.0, indicando la formación de corrosión localizada provocada por una posible formación de una grieta, ya que la película no soportó el calentamiento y se rompió en algunas partes. Al iniciar el enfriamiento, el I_L se desplazó hacia valores menores de 0.1 indicando corrosión mixta, debido a que las secciones de la película que no se rompieron, al mantenerse en calentamiento, se relajan y pueden acomodarse para amortiguar la localización del hueco [95, 105], pero además la grieta también se está cubriendo con productos de corrosión, que si bien no son pasivantes, ayudan al metal a cubrirse, mientras que la pintura intenta hacer lo mismo [78]; al pasar las 24 horas a cada temperatura el polímero se estabilizaba, pero no para relajarse, al contrario, al ir disminuyendo la temperatura, el polímero se contraía y los productos pasivantes quizás se depositaron en ciertas zonas dejando otras sin cubrir y por ende el I_L aumentaba. Al concluir el ciclo, se elevó hasta casi 1.0 lo que definitivamente indicó que la pintura se había roto.

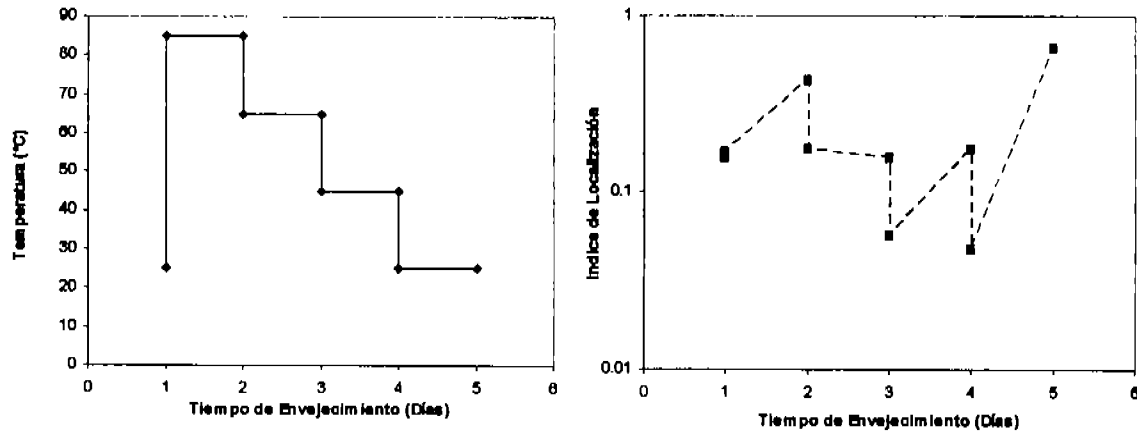


Figura 4. 63. Cambio en el índice de localización del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo inverso de envejecimiento.

4. 4. 2. 2. Evaluación de las películas libres.

Las películas libres fueron analizadas antes y después del ciclo. La figura 4. 64 muestra las micrografías obtenidas por SEM del recubrimiento antes de envejecer y después de completar el ciclo inverso (Figuras a, y b respectivamente). Se puede observar en la figura b la formación de algunos huecos que corresponden con posibles ampollas colapsadas, causados por el choque térmico. Con estas fotografías es posible afirmar, que todos los huecos se formaron debido al choque térmico, como lo revelaron las técnicas electroquímicas.

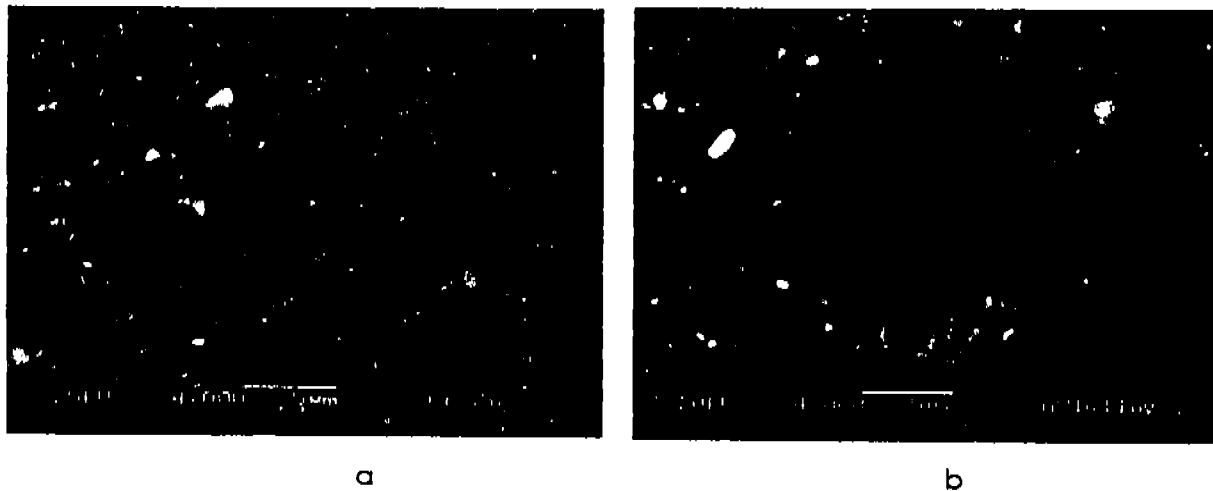


Figura 4. 64. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento Cr-Zn: la película original (a), y después de un ciclo inverso de Inmersión (b).

Al efectuar el análisis de DSC para verificar la degradación de acuerdo a la T_g (figura 4. 65), se pudo observar que después de envejecer la película, ocurrió un aumento en ambas temperaturas de transición, lo cual era el resultado de que la película se rompiera antes de absorber la suficiente cantidad de agua para ser plastificada porque al aumentar sus T_g 's el polímero se volvió más rígido y quebradizo. De hecho, en las fotografías anteriores obtenidas por SEM, y en la caracterización electroquímica ya se demostró la ruptura de las películas de pintura aplicadas en el acero.

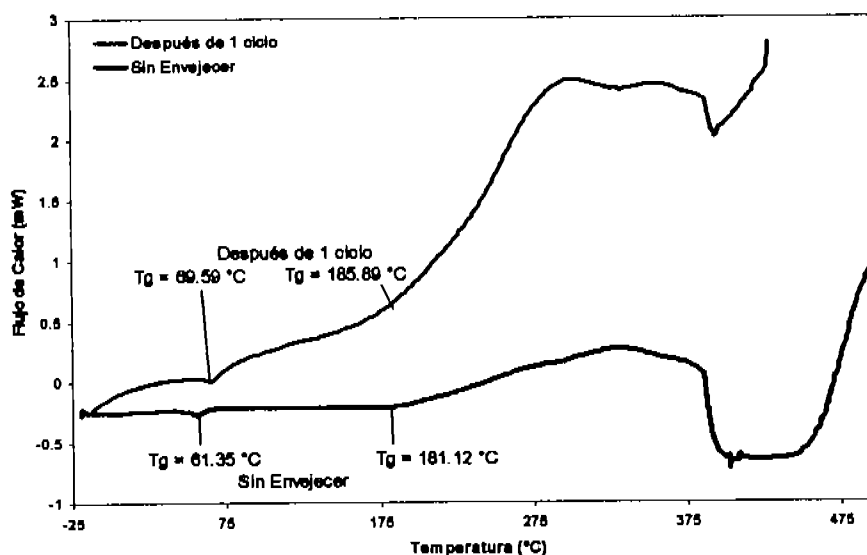


Figura 4. 65. Transiciones vítreas del recubrimiento Cr-Zn sin envejecer y después de un ciclo inverso de envejecimiento.

Cuando se analizaron los efectos del envejecimiento con la técnica de FTIR, cuyo espectro se muestra en la figura 4. 66, lo más notorio fue la disminución en la intensidad de la banda del grupo hidroxilo lo que confirma el resultado anterior de DSC es decir, que el recubrimiento no absorbió la suficiente cantidad de agua y por ende no alcanzó a plastificarse y se rompió; también se observó un ligero decrecimiento en las bandas de monómero residual (grupos amido ubicadas en 1500cm^{-1}), pero además ocurrió un decrecimiento en las bandas típicas de los epóxicos, ubicadas alrededor de 2900 y 1600 , otra muestra de la degradación sufrida.

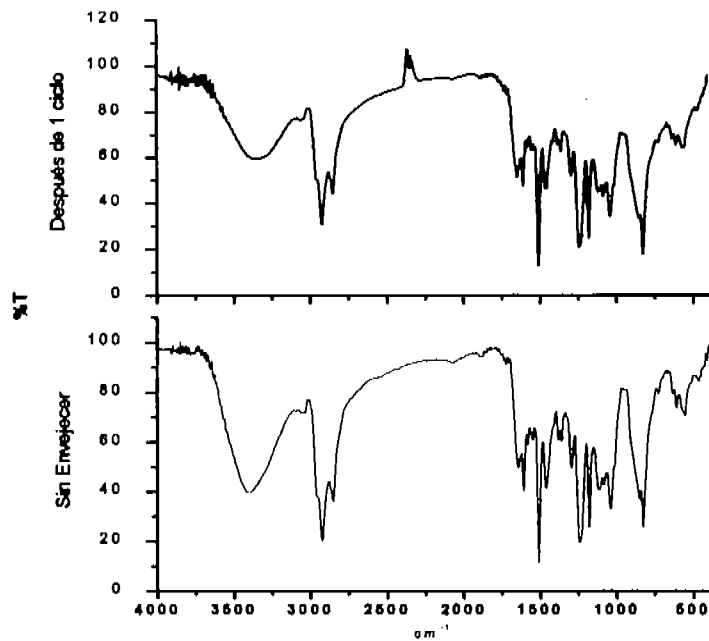


Figura 4. 66. Espectros de FTIR del recubrimiento Cr-Zn original y después de completar un ciclo Inverso de envejecimiento.

Con estos ciclos de envejecimiento, se comprobó que no era necesario someter estos recubrimientos a temperaturas extremadamente altas para degradarlos física y mecánicamente, incluso este tipo de choque térmico drástico repercutió también en señas de envejecimiento químico, sin embargo aunque la pintura llegue a su punto de falla irreversible en un tiempo sumamente corto, no es recomendable realizar este tipo de envejecimientos si se necesita un seguimiento más puntual del mecanismo de falla y los fenómenos que están ocurriendo, como plastificación, lixiviación de pigmentos, etc. Para concluir este trabajo experimental, fue propuesto un nuevo ciclo que a simple vista pudiera decirse que es la unión o superposición de los dos ciclos anteriores, debido a que se aprovecharon las ventajas de ambos al calentar y enfriar paulatinamente, además, se observó por primera vez el efecto térmico en la resina epóxica carente de pigmento.

4. 5. Ciclo completo de envejecimiento térmico de Inmersión continua en NaCl *in situ*.

Este ciclo también fue aplicado a los dos recubrimientos epóxicos pigmentados, debido a que los ciclos escalonados envejecieron al recubrimiento pero sin dañarlo severamente y permitieron a la resina adaptarse a las condiciones severas y también intentar recuperar sus propiedades protectoras y con el ciclo inverso, se observó un daño sumamente drástico (rompimiento inmediato), tanto que las técnicas electroquímicas no alcanzaron a discriminar todos los fenómenos que ocurrieron en el envejecimiento. Pero además se utilizó un tercer recubrimiento que constó de un barniz epóxico de dos componentes pero carente de pigmento, totalmente transparente, con el fin de observar la acción protectora que ofrecía únicamente la resina. Las mismas técnicas de caracterización utilizadas en los ciclos anteriores fueron utilizadas para éste. El esquema del ciclo se mostró anteriormente en la figura 3. 6.

4. 5. 1. Pigmento de óxido de hierro.

4. 5. 1. 1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

Impedancia Electroquímica. El diagrama de Bode de la figura 4. 67, muestra que la pintura sufrió un comportamiento similar al del ciclo original, ya que su valor inicial de impedancia no fue muy alto ($10^5 \Omega\text{-cm}^2$), incluso se consideraría una protección al límite [104], disminuyendo un orden de magnitud al iniciar la inmersión y conforme el calentamiento avanzó, la impedancia siguió decreciendo, debido a la relajación de la resina y la absorción de electrolito. En las temperaturas más altas, quizás debido a la formación de productos de corrosión, la impedancia aumentó ligeramente, pero el ángulo de fase, que en un principio reveló dos constantes de tiempo, mostró el decrecimiento de la primera y su desplazamiento hacia altas frecuencias, una clara evidencia el indicio de la degradación [106-110]. Al iniciar el enfriamiento, la impedancia volvió a decrecer para finalizar a un valor un orden de magnitud menor del inicial, y el ángulo de fase culminó totalmente desplazado. El diagrama de Nyquist se muestra posteriormente en el anexo 2.

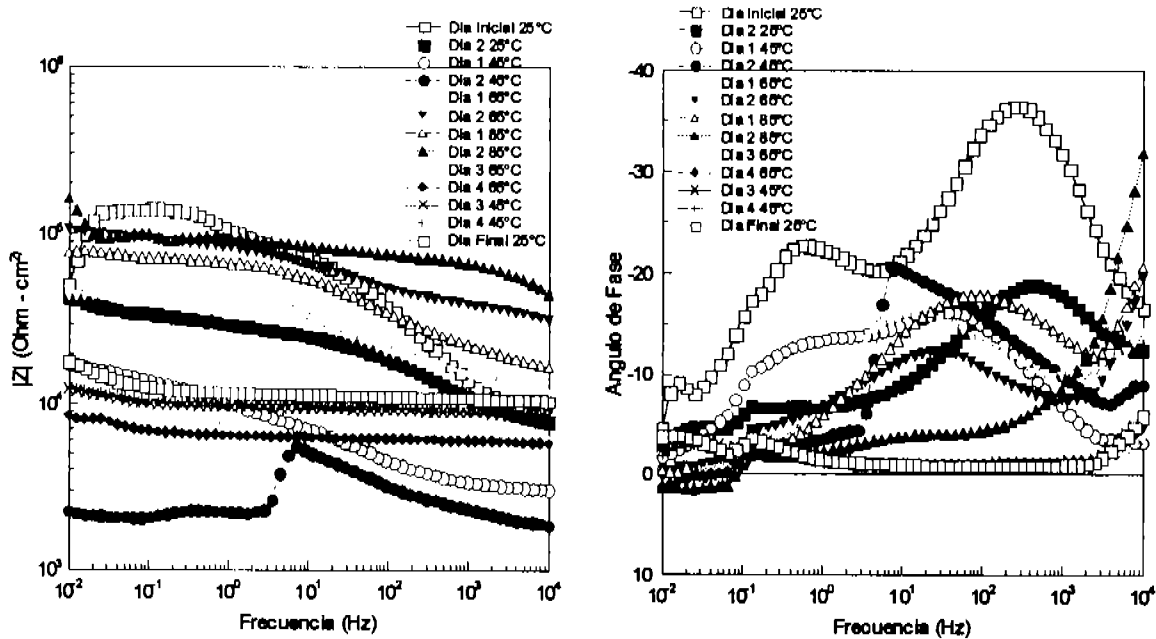


Figura 4. 67. Diagrama de Bode del recubrimiento O-Fe después de un ciclo completo de envejecimiento en Inmersión.

Al realizar el ajuste de los datos experimentales para obtener los parámetros del recubrimiento con el modelo físico de la figura 4. 2 se observó que salvo en el primer calentamiento, la tendencia general de la capacitancia es a disminuir (figura 4. 68). El valor inicial del orden de 10^{-6} F cm^{-2} , aumentó durante el primer calentamiento debido al relajamiento de las cadenas que permitió la pronta absorción del electrolito; y empezó a gestarse la formación de productos de corrosión, mismos que contribuyeron a sellar los poros de la película de pintura y por ende, la capacitancia del recubrimiento disminuyó, pero como se vio en el diagrama de Bode, las constantes de tiempo desplazadas en los ángulos de fase revelaron la degradación en la protección de la pintura [109-113].

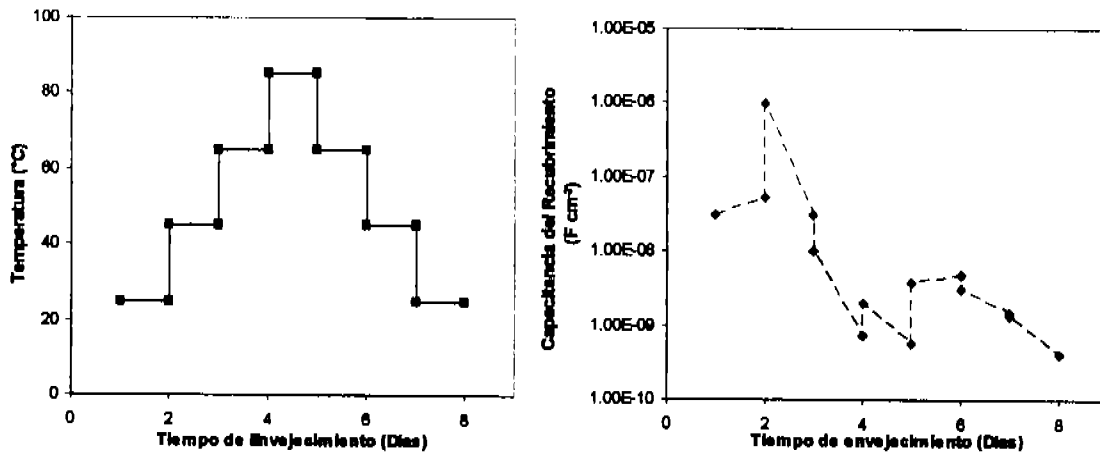


Figura 4. 68. Cambio en la capacitancia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo completo de envejecimiento en Inmersión.

Analizando el comportamiento de la resistencia del recubrimiento, en la figura 4. 69, se observó que, tal como lo demostró el diagrama de Bode, desde el inicio el parámetro no fue muy alto ($10^5 \Omega\text{-cm}^2$) y mostró una tendencia opuesta a la de la capacitancia, porque desde el primer día, la resistencia decreció casi un orden de magnitud y con los primeros calentamientos cayó dos órdenes más. Cuando se empezaron a formar los productos de corrosión, la resistencia se recuperó un orden y continuó en aumento hasta que inició el enfriamiento que decreció de nuevo, para intentar recuperarse al final, sin conseguirlo, indicando la pérdida en el efecto barrera del pigmento, tal como ocurrió en el ciclo original [92, 114].

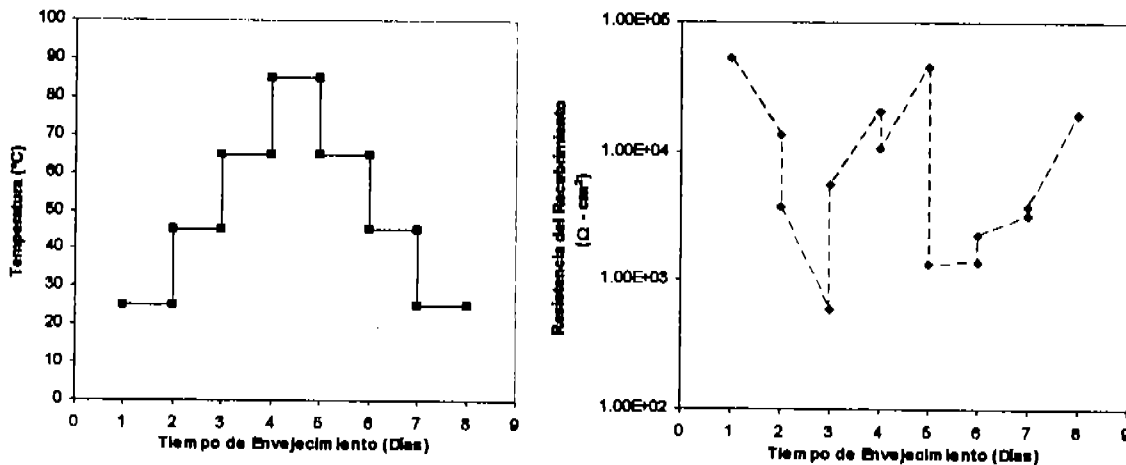


Figura 4. 69. Cambio en la resistencia del recubrimiento O-Fe después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.

Ruido Electroquímico. Como se observó previamente en los resultados de EIS, el ciclo presentó un comportamiento similar al ciclo original, sin embargo, la señal cambió drásticamente desde que el calentamiento inició, sobre todo en el potencial, que tal como se esperaba se volvió más negativo conforme avanzó el ciclo, la corriente osciló prácticamente en dos órdenes de magnitud, como se muestra en la señal cruda (Figura 4. 70) y después de remover la tendencia (Figura 4. 71). En ambas figuras se muestran seis gráficas obtenidas en los puntos considerados como críticos, ya que los fenómenos más fuertes ocurrieron durante el primer calentamiento, y al iniciar el enfriamiento. En la figura 4. 70, en los puntos b, c y f, era posible observar aun con la tendencia, las fluctuaciones marcadas en corriente (b y f) y potencial (c), que ya daban indicios de corrosión localizada, especialmente de crevice. Al obtener la señal "pura" del sistema, sin tendencia, se observaban claramente las caídas tanto en potencial como en corriente, y sus rápidas recuperaciones en todos los puntos indicados, especialmente en b, c y e; estos resultados validaban el comportamiento observado con la EIS. Pero, era necesario realizar el análisis estadístico para obtener la R_n y fundamentar dicho comportamiento.

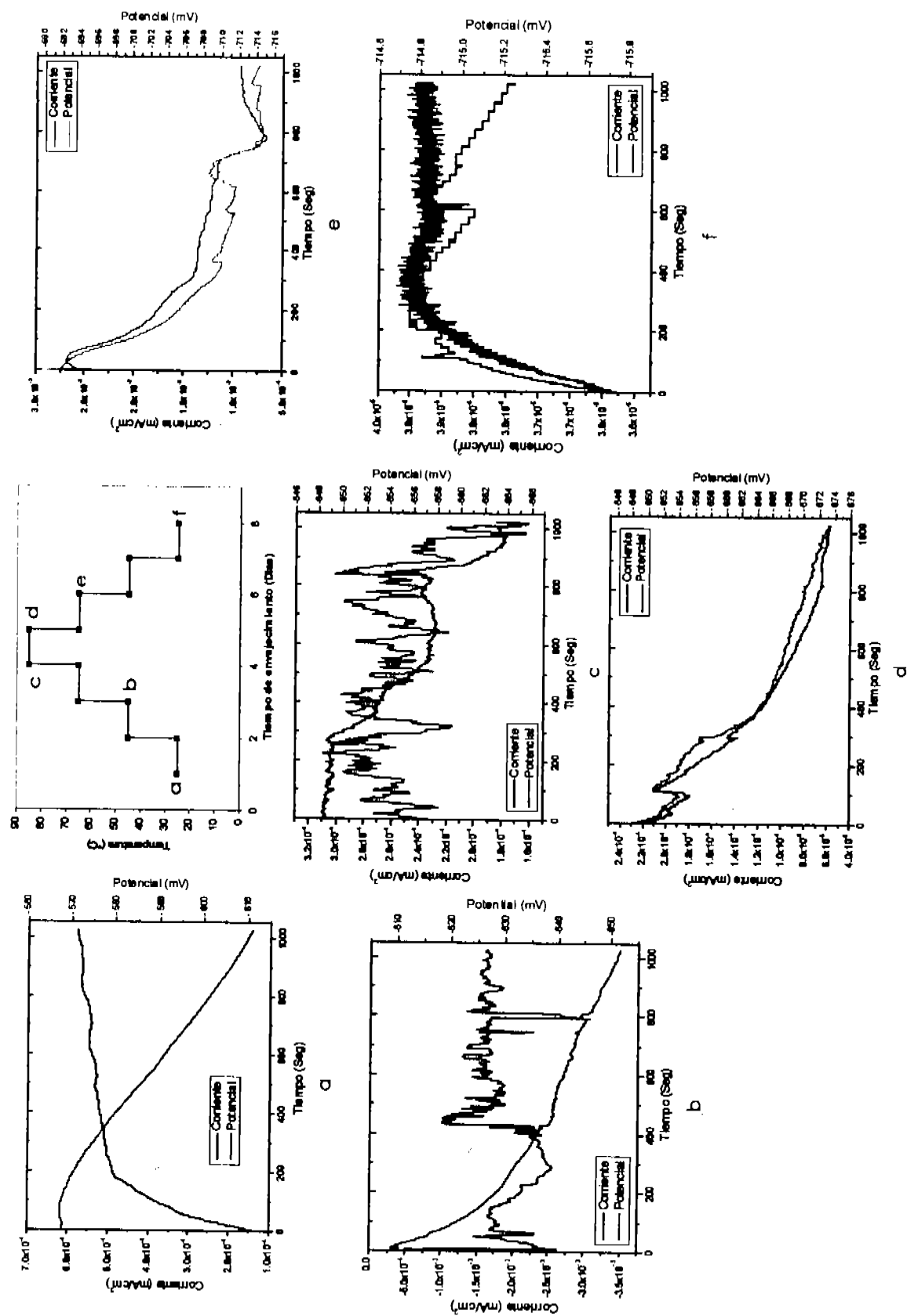


Figura 4. 70. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión. Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

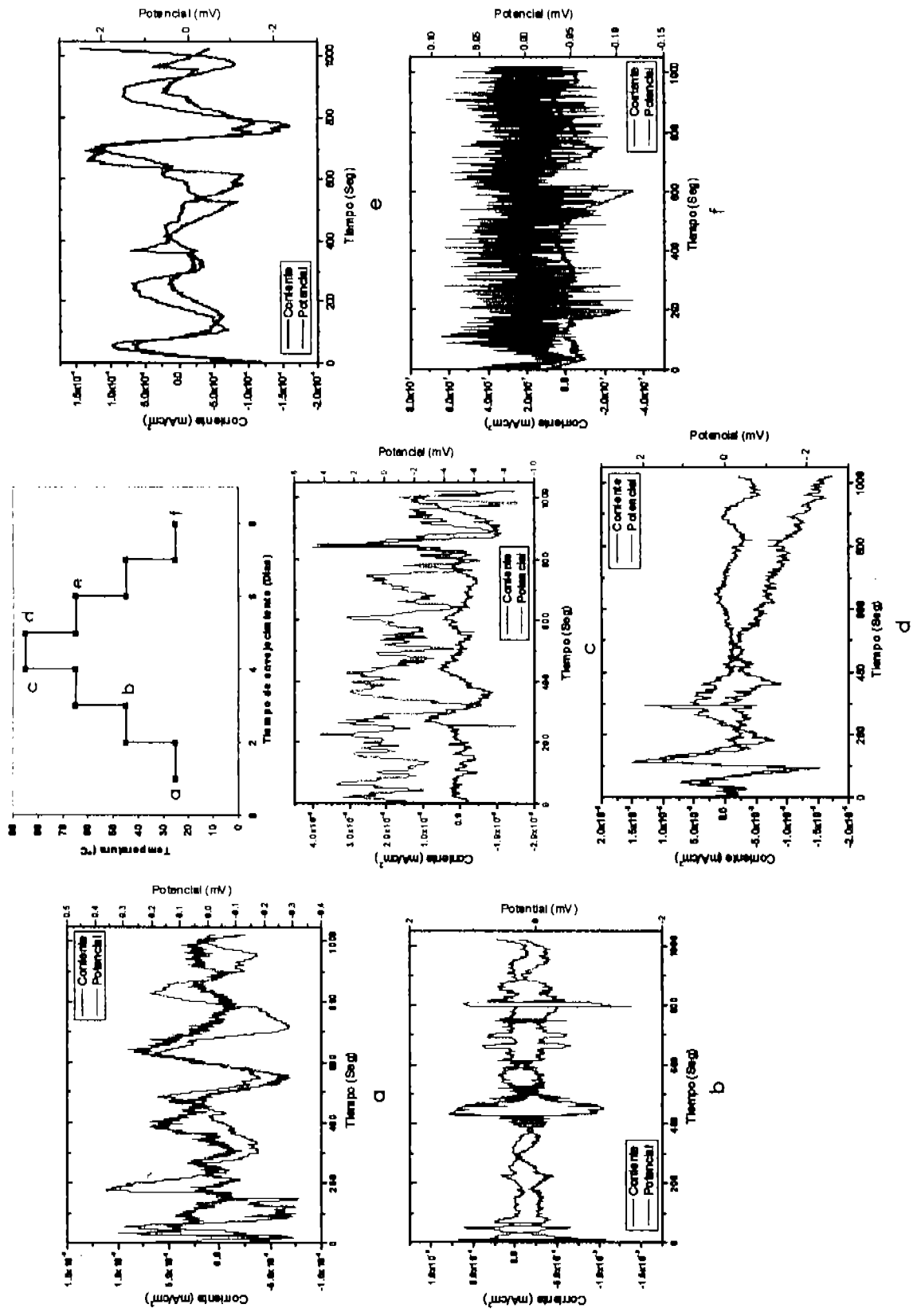


Figura 4. 71. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión. Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

A partir de los espectros se obtuvo la R_n del sistema, que se muestra en la figura 4. 72. Se pudieron observar los cambios críticos ocurridos desde el principio del ciclo, aunque la resistencia inicial no era considerablemente alta ($10^4 \Omega\text{-cm}^2$) disminuyó un orden de magnitud debido a la relajación inicial de las cadenas y la consecuente absorción de electrolito. Durante el incremento de 45 a 65°C, el parámetro volvió a aumentar debido a los productos de corrosión que se formaron en la intercara metal pintura, sin embargo, después de 24 horas y al incrementarse la temperatura a 85°C el recubrimiento volvió a relajarse y los productos de corrosión se desprendieron de la superficie metálica lo que provocó que la R_n disminuyera nuevamente dos órdenes de magnitud, en especial al iniciar el enfriamiento, pero al continuar enfriando el polímero volvió a su estado rígido, se contrajo y mantuvo a los productos de corrosión "atrapados" y en contacto con la superficie propiciando la recuperación de la R_n , incluso hasta valores superiores que el inicial.

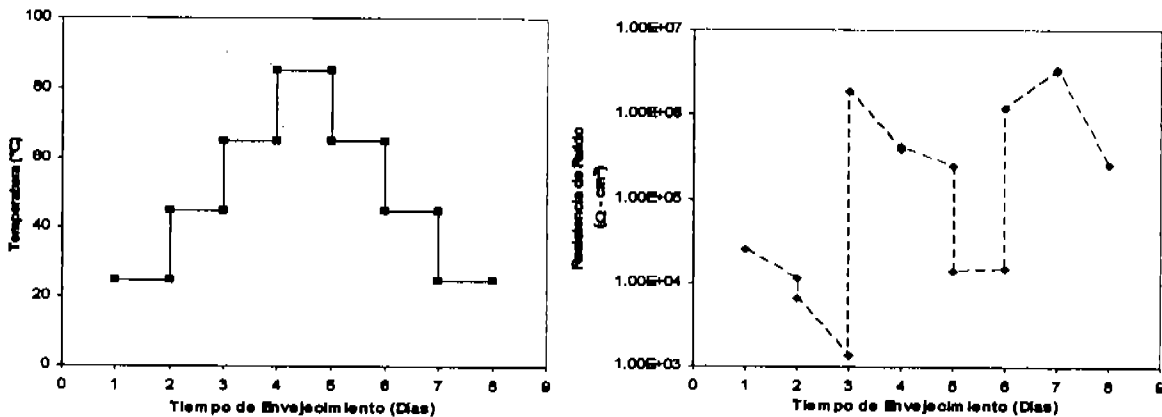


Figura 4. 72. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo completo de calentamiento en Inmersión.

4. 5. 1. 2. Evaluación de las películas libres.

Al finalizar el ciclo, las películas libres de sustrato se sometieron a una caracterización por SEM, al igual que en los ciclos anteriores, cuyas fotografías se muestran en la figura 4. 73. Puede observarse en la figura 4. 73 b la aparición de microhuecos y microfracturas en la estructura superficial de la película, son más pequeñas que las provocadas por el ciclo original pero constituyen defectos debido al proceso de envejecimiento, ya que no aparecieron en la película original; por ende, al igual que en los ciclos anteriores, en las películas aplicadas se esperaba corrosión por crevice [115].

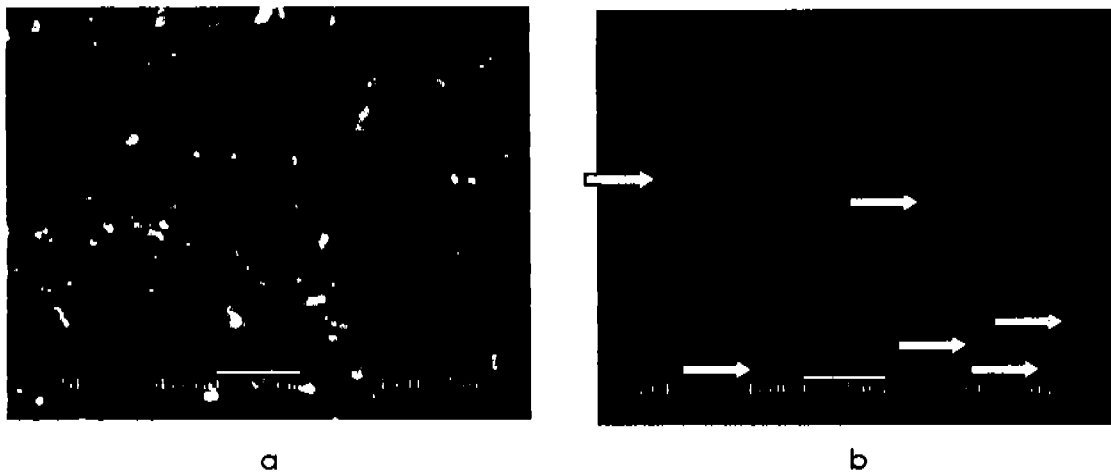


Figura 4. 73. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento O-Fe: la película original (a), y después de un ciclo completo de inmersión (b).

El análisis térmico reveló el decrecimiento en ambas Tg's presentes en el recubrimiento envejecido con respecto a la película original (Figura 4. 74). La primera transición se ubicó solo 3°C antes que la original, mientras que la segunda, sí mostró una disminución de 20°C. Este hecho demostró y corroboró los resultados electroquímicos y justificó las fotografías de SEM, ya que un cambio tan drástico en la Tg, se debe a la plastificación, pero más aún al rompimiento de cadenas del polímero y por ende, a la degradación tanto química como física y mecánica [82, 96].

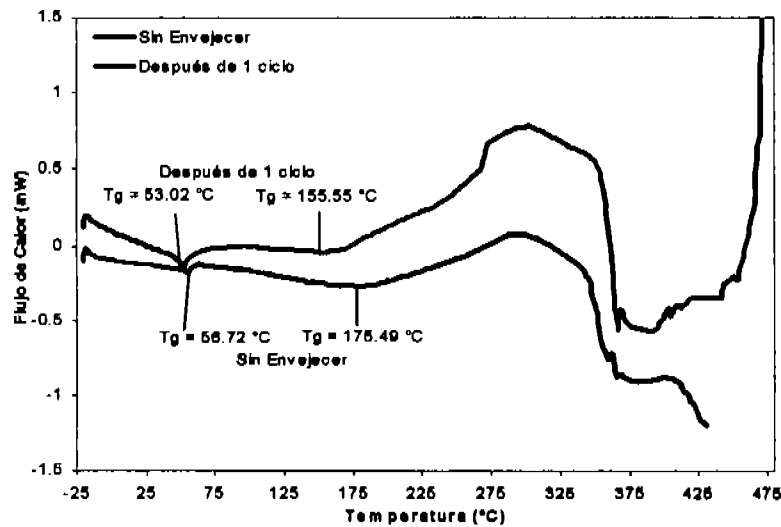


Figura 4. 74. Transiciones vítreas del recubrimiento O-Fe sin envejecer y después de un ciclo completo de envejecimiento.

Con la técnica de FTIR (figura 4. 75) aplicada a la película antes y después de envejecerse, se observó que lo más notorio nuevamente fue la disminución en la banda del grupo OH, ubicada alrededor de 3500 cm^{-1} , mientras que algunas de las bandas de monómero residual (grupos amido ubicadas en 1500 cm^{-1}) prácticamente no cambiaron solo las ubicadas en 800 y 420 cm^{-1} disminuyeron notablemente en la muestra envejecida, así como la ubicada en 550 que pertenece al pigmento, indicando lixiviación; tampoco las bandas típicas de los epóxicos, ubicadas alrededor de 2900 y 1600 , 1509 y 1245 cm^{-1} , que indican la presencia de los grupos funcionales oxil, metileno y anillos aromáticos respectivamente, cambiaron su tamaño, solo se observó cambio en las bandas alrededor de 600 y 1000 cm^{-1} , lo cual indicó que no ocurrió una degradación química considerable.

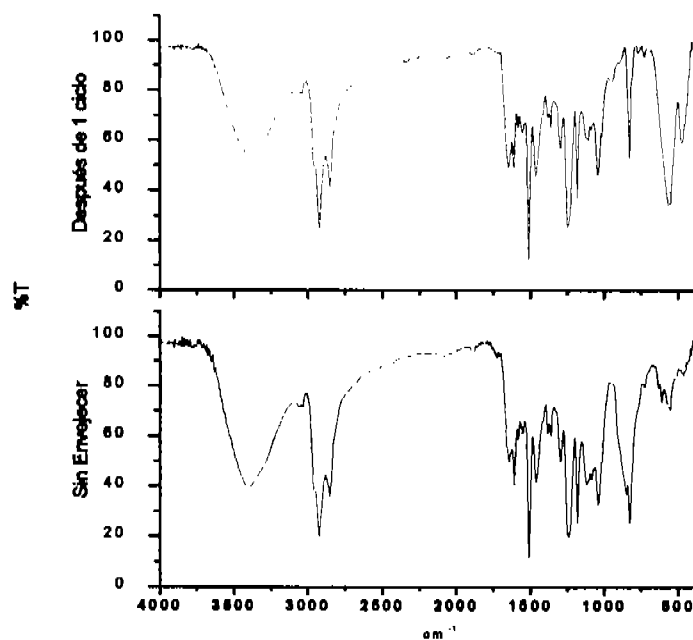


Figura 4. 75. Espectros de FTIR del recubrimiento O-Fe original y después de un ciclo completo de envejecimiento.

4. 5. 2. Pigmento de cromato de zinc.

4. 5. 2. 1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

Impedancia Electroquímica. El diagrama de Bode de la figura 4. 76, muestra que desde el inicio, al igual que con el recubrimiento O-Fe, el valor de impedancia de la pintura no fue muy alto, del orden de $10^5\ \Omega\text{-cm}^2$, lo que no era de esperarse para un epóxico, este hecho quizás se

debió a la presencia de defectos iniciales que propiciaron la absorción de electrolito. Cuando inició el calentamiento, la impedancia aumentó casi dos órdenes de magnitud debido a la formación de productos pasivantes derivados del pigmento inhibidor, incluso el ángulo de fase no muestra desplazamiento hacia altas frecuencias. Conforme la temperatura aumentó, la impedancia fue decayendo, debido a la relajación propia de la resina afectada por el calentamiento y quizás al desprendimiento en las capas pasivantes. Al iniciar el enfriamiento, volvió a decrecer la impedancia, especialmente a las 24 horas a 65°C para finalizar a un valor un orden de magnitud casi idéntico al inicial, pero el ángulo de fase culminó totalmente desplazado. El diagrama de Nyquist se muestra en el anexo 2.

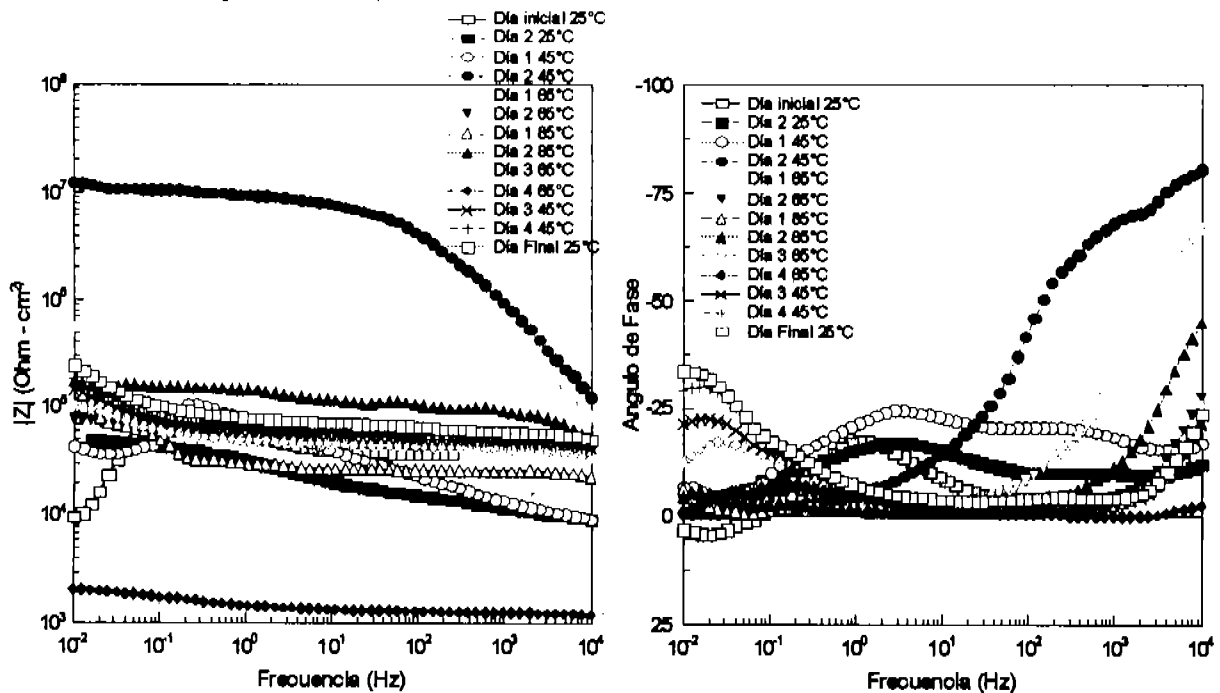


Figura 4. 76. Diagrama de Bode del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo completo de envejecimiento en Inmersión.

Después de realizar el ajuste correspondientes al modelo de la figura 4. 2 y obtener los parámetros propios del recubrimiento, se observó que la capacitancia inició con un valor sumamente alto, del orden de 10^{-6} F cm^{-2} lo que se esperaba desde que se vio la tendencia en el diagrama de Bode, dicho valor podría considerarse de doble capa [81] (Figura 4. 77). Al iniciar el calentamiento, contrario a la impedancia, la C_c tendió a disminuir hasta el orden de 10^{-10} F cm^{-2} . Esto sucedió debido a que la resina se relajó y a la liberación del pigmento inhibidor, al formar productos pasivantes en la intercara metal/pintura y ayudaron a proteger los defectos

iniciales, manteniendo la capacitancia en el mismo orden de magnitud. Al iniciar el enfriamiento, el parámetro aumentó nuevamente, pero aún así no alcanzó el valor inicial. Al finalizar el ciclo, la capacitancia tenía un valor en el orden de 10^{-10} F cm^{-2} .

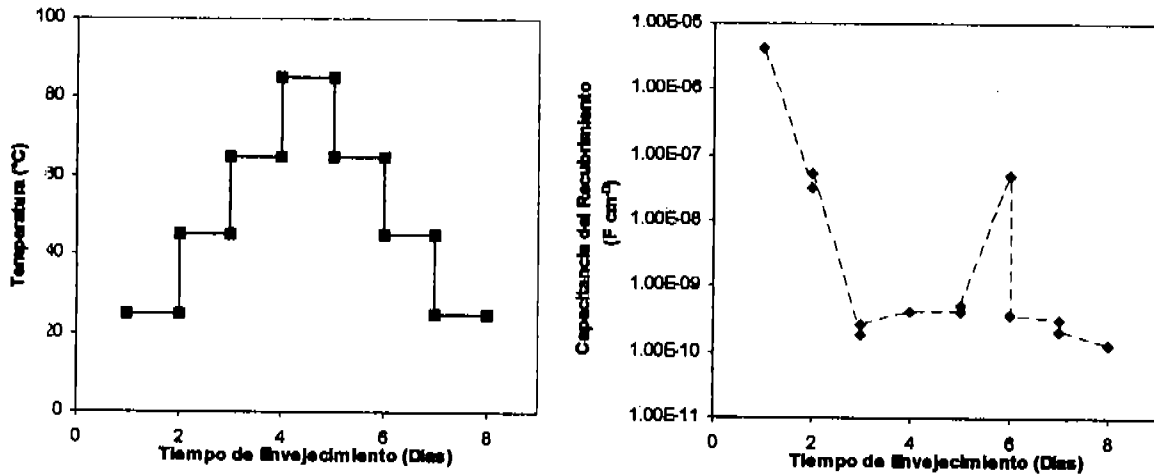


Figura 4. 77. Cambio en la capacitancia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.

Al analizar el efecto que tuvo el envejecimiento en la resistencia de la película (figura 4. 78), tal como lo predijo el diagrama de Bode, el valor inicial era bajo para lo esperado de un epóxico [104], del orden de $10^5 \Omega - \text{cm}^2$, mismo que al iniciar la inmersión y el calentamiento aumentó dos órdenes de magnitud, debido al inicio en la relajación de la resina y a la liberación del pigmento inhibidor que reaccionó con el metal formando productos pasivantes; pero al elevar la temperatura a 65°C , el parámetro decreció de nuevo dos órdenes de magnitud debido al desprendimiento de dichos productos de la Intercara metal/pintura. El decaimiento más drástico (tres órdenes de magnitud debajo del valor inicial) tuvo lugar a las 24 horas de enfriamiento a 65°C , pero al descender la temperatura a 45°C , hubo una recuperación hasta alcanzar el valor inicial, debido a que la resina empezó a endurecerse de nuevo disminuyendo el paso de electrolito y reteniendo las películas pasivantes a la superficie metálica. La resistencia finalizó prácticamente en el mismo orden de magnitud en el que inició.

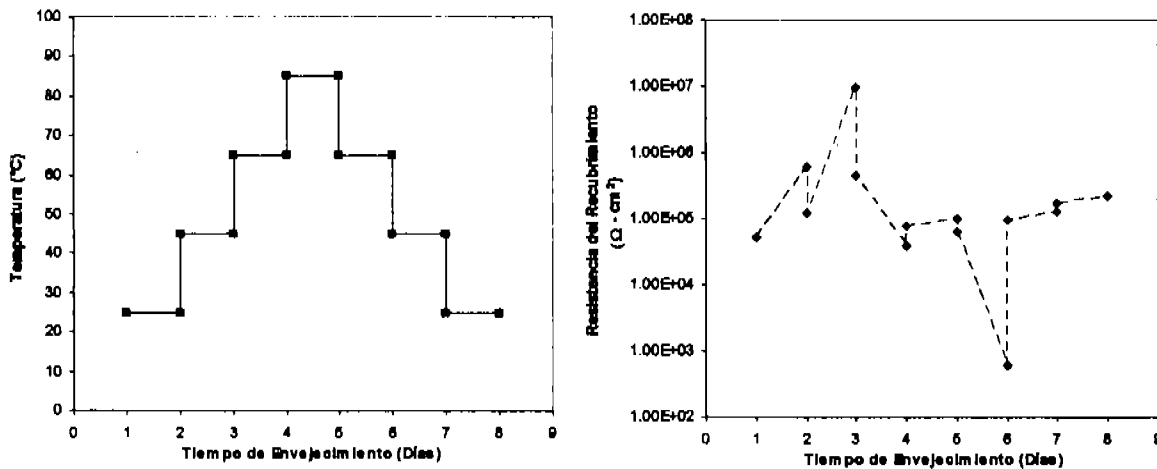


Figura 4. 78. Cambio en la resistencia del recubrimiento Cr-Zn después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.

Ruido Electroquímico. Como se observó previamente en los resultados de EIS, el ciclo mostró una resistencia inicial baja que aumentó al iniciar el calentamiento y disminuyó al elevar más la temperatura, sin embargo, la señal cambió drásticamente desde que el calentamiento inició, en especial en la corriente que osciló en dos órdenes de magnitud, aunque también el potencial se volvió más negativo conforme avanzó el ciclo, como se muestra en la señal cruda (Figura 4. 79) y después de remover la tendencia (Figura 4. 80). En ambas figuras se muestran seis gráficas obtenidas en los puntos considerados como críticos, ya que los fenómenos más fuertes ocurrieron durante el primer calentamiento, y al iniciar el enfriamiento. En la figura 4. 79, en los puntos b, d y e, era posible observar las fluctuaciones marcadas en el potencial, que empezó a disminuir (b y d), pero al avanzar el enfriamiento (e) intentó recuperarse. Al remover la tendencia en la señal, se observaron claramente las caídas en potencial pero principalmente en corriente, y sus rápidas recuperaciones en todos los puntos indicados; estos resultados validaban el comportamiento observado con la EIS. Pero, era necesario realizar el análisis estadístico para obtener la R_n y fundamentar dicho comportamiento.

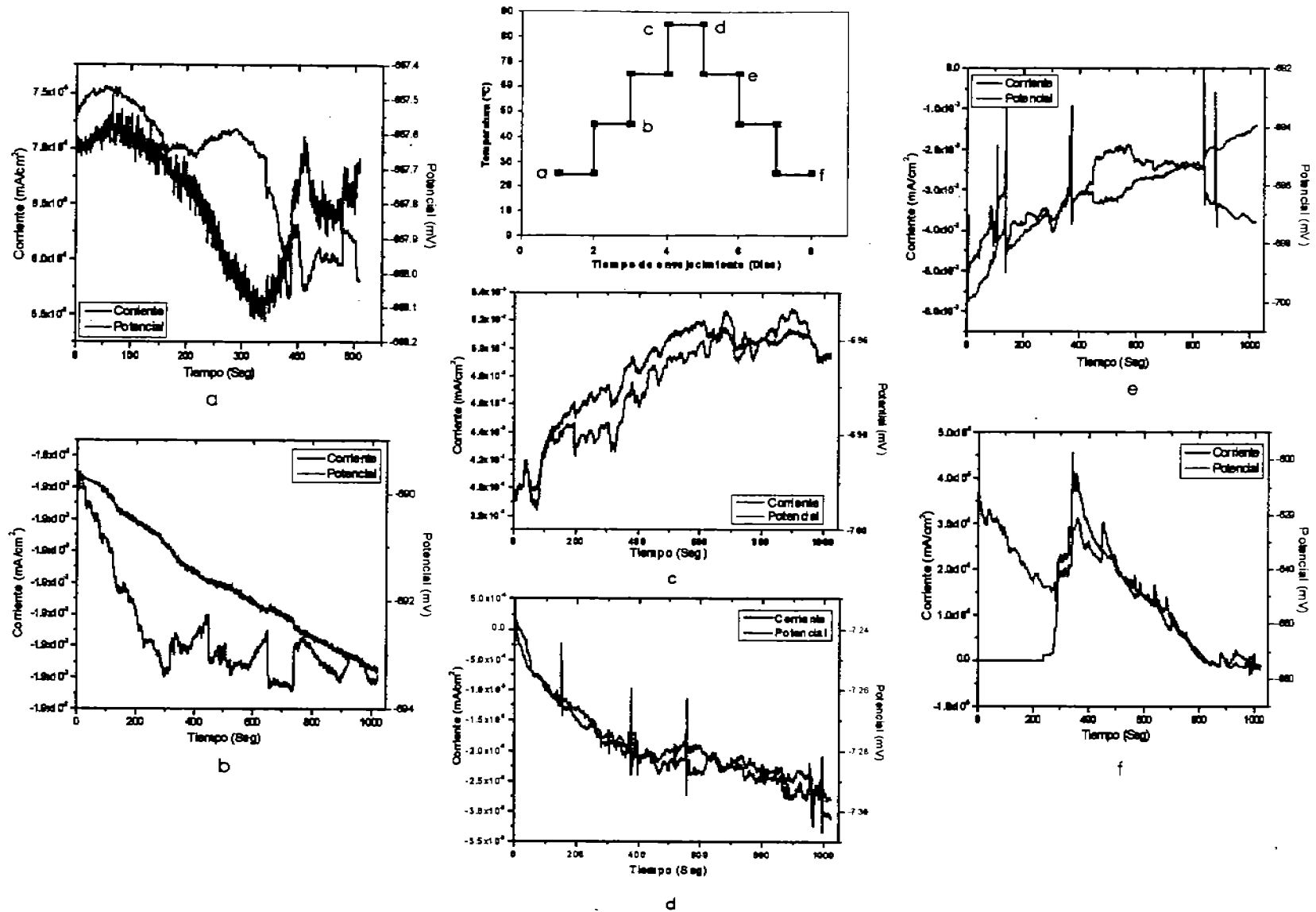


Figura 4. 79. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión. Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

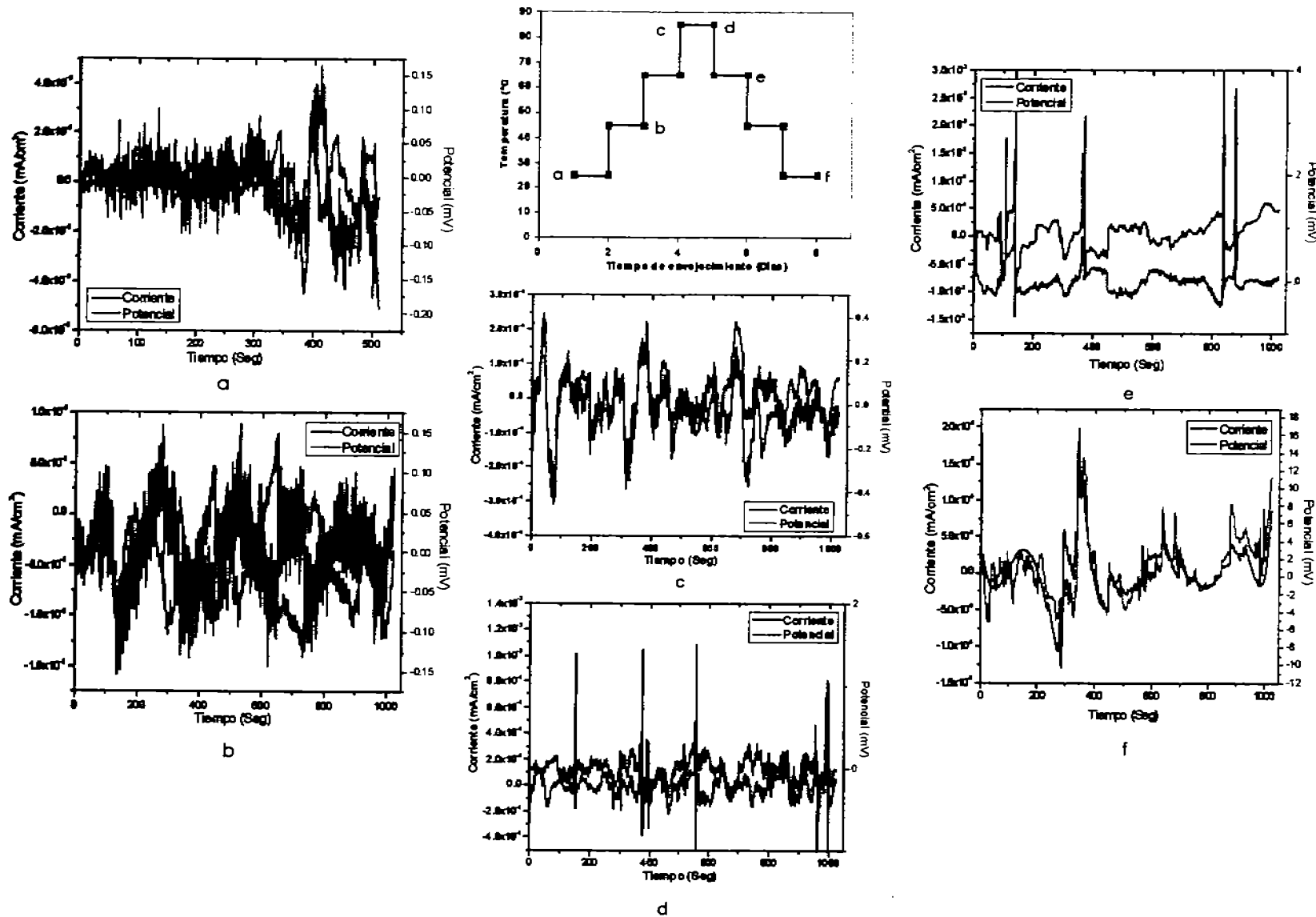


Figura 4. 80. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión. Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

Después de realizar el análisis estadístico de los datos experimentales se obtuvo la R_n , cuya tendencia se muestra en la figura 4. 81, puede observarse que presenta tres cambios críticos. La técnica, al igual que la EIS reveló el bajo valor inicial del orden de 10^5 ; sin embargo, al iniciar el calentamiento, la R_n disminuyó ligeramente su valor un orden de magnitud, pero después de 24 horas a 65°C mostró su primer incremento de dos órdenes de magnitud casi en el mismo punto que reveló la Impedancia, esto fue gracias a la relajación del recubrimiento por la acción del calentamiento cercano a la T_g y quizás a los productos pasivantes obtenidos por la acción Inhibidora del pigmento. Al calentar hasta la temperatura más alta, este parámetro decreció dramáticamente casi cinco órdenes de magnitud hasta 10^3 debido al desprendimiento de las capas pasivantes de la intercara metal/pintura y a que, como ya se había demostrado con los otros ciclos, la resina comenzó a romperse, y así se mantuvo incluso al iniciar el enfriamiento, pero al descender la temperatura a 45°C , cuando la pintura empezó a recuperar su condición rígida y los productos de corrosión volvieron a adherirse a la superficie metálica y quizá alcanzaron a cubrir las zonas donde el recubrimiento ya no lo logró [116,117].

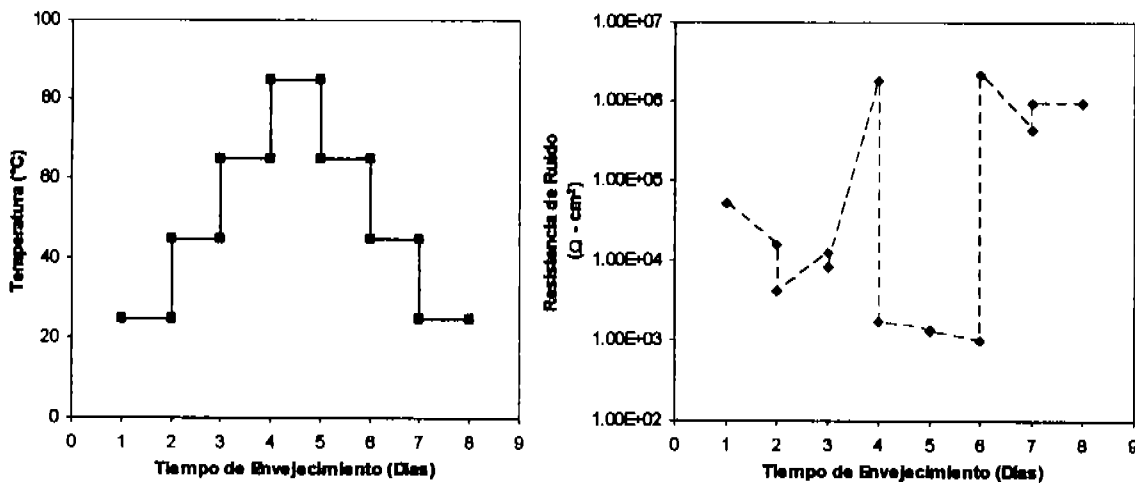


Figura 4. 81. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo completo de calentamiento en Inmersión.

4. 5. 2. 2. Evaluación de las películas libres.

Al finalizar el ciclo, las películas se sometieron a una caracterización por SEM, al igual que en los ciclos anteriores. En la figura 4. 82 b se observa una micro fractura en la estructura superficial de la película mucho mayor en tamaño que las formadas en el recubrimiento O-Fe, es decir de tipo catastrófico. La iniciación de la fractura y su rápida propagación son el resultado de la

degradación de la red epóxica debido al agua presente en el ciclo de envejecimiento (stress cracking) [23, 82, 96].

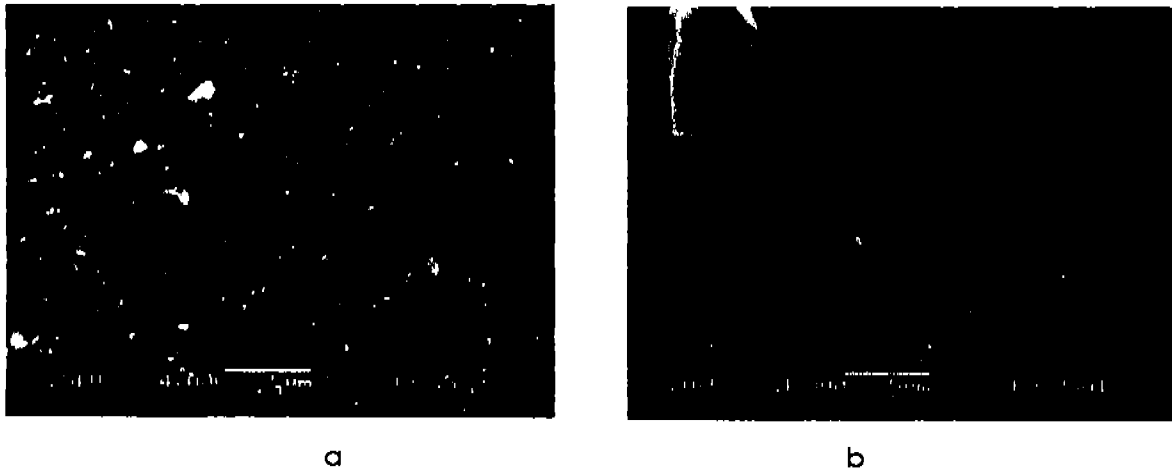


Figura 4. 82. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento Cr-Zn: la película original (a), y después de un ciclo completo de inmersión (b).

El análisis térmico, mostrado en la figura 4. 83, reveló el daño causado por el ciclo, porque en la película envejecida hubo un decrecimiento en ambas temperaturas de transición vítrea, siendo el más drástico el de la segunda T_g , que disminuyó alrededor de 30°C , con lo que se demostró la plastificación y sobre todo el rompimiento de las cadenas de la resina epóxica.

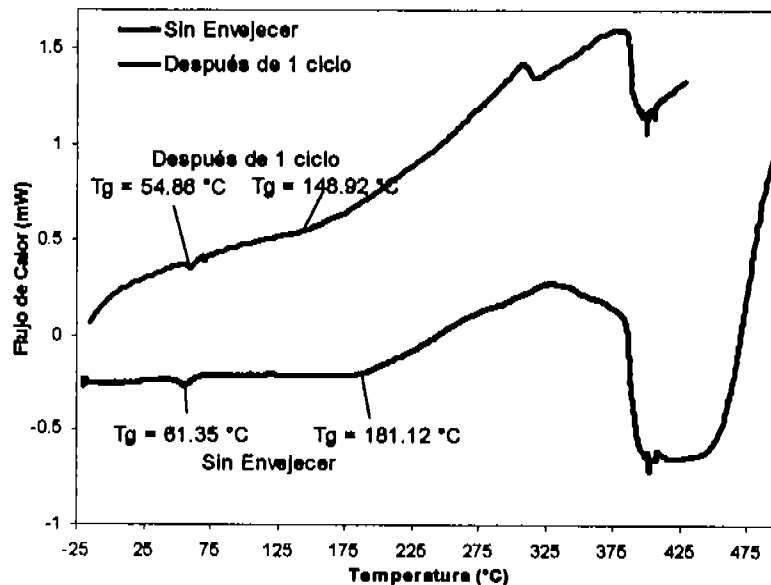


Figura 4. 83. Transiciones vítreas del recubrimiento Cr-Zn sin envejecer y después de un ciclo completo de envejecimiento.

La caracterización realizada con FTIR demostró que el único cambio apreciable en los grupos funcionales del epóxico, lo sufrió la banda correspondiente al oxhidrilo (alrededor de 3500 cm^{-1}), al igual que la banda del óxido de hierro (500 cm^{-1}), como se muestra en la figura 4. 84. Esto constituyó una prueba más de que la resina solamente sufrió envejecimiento físico, al igual que lo ocurrido con el ciclo original y a diferencia del ciclo inverso; aunque en el sistema completo (metal pintado) hubiera evidencia de envejecimiento químico, especialmente en la intercara metal pintura, el cual fue ocasionado por las reacciones de corrosión y lo demostraron los ensayos electroquímicos.

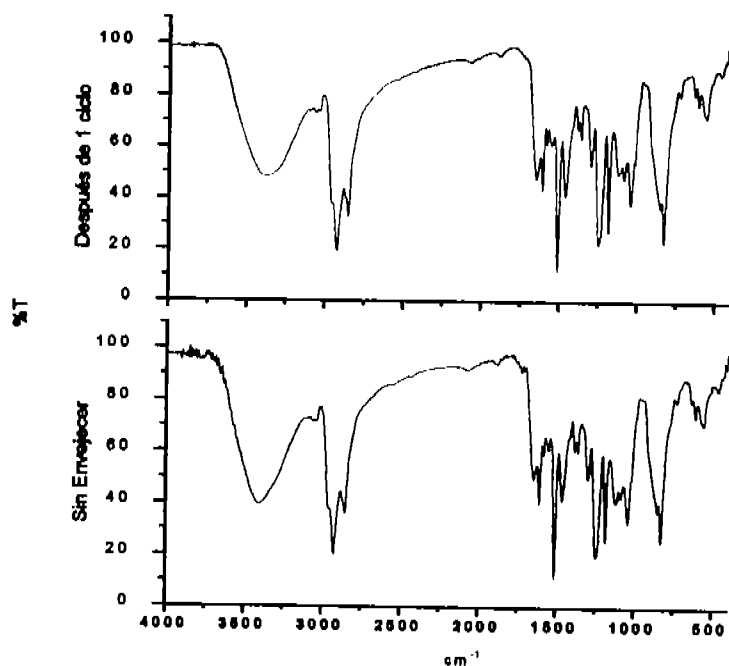


Figura 4. 84. Espectros de FTIR del recubrimiento Cr-Zn original y después de un ciclo completo de envejecimiento.

4. 5. 3. Barniz epóxico sin pigmento.

4. 5. 3. 1. Evaluación electroquímica de las películas aplicadas.

Impedancia Electroquímica. El diagrama de Bode de la figura 4. 85, muestra que al inicio el valor de impedancia de la pintura era del orden de $10^6\ \Omega\text{-cm}^2$, un valor razonable considerando que era un barniz a base de la resina epóxica pero sin ningún tipo de rellenos y pigmentos, aún así es bajo considerando el tipo de resina que era. Al iniciar la inmersión, el valor disminuyó un orden de magnitud. Cuando inició el calentamiento, la impedancia disminuyó casi otro orden

de magnitud más debido a la relajación de la película de pintura y a que esta no ofrecía ninguna protección extra (ni barrera ni inhibidora) debido a la falta de pigmento. Conforme la temperatura se incrementó, la resina fue relajándose más permitiendo el paso de electrolito y la impedancia siguió en descenso, aunque al llegar a 85°C volvió a incrementarse casi hasta el valor inicial, probablemente debido a que toda el agua absorbida permitió la formación de productos de corrosión en la Intercara metal/pintura. El ángulo de fase mostró prácticamente dos constantes de tiempo desde un inicio, aunque a medida que transcurrió el ciclo, la primera (recubrimiento) fue desplazándose hacia altas frecuencias y la segunda tendió a deprimirse, indicando la degradación física de la película (delaminación) [102, 116-118]. Después de 24 horas en la temperatura más alta, la impedancia decayó nuevamente un orden de magnitud ($10^4 \Omega\text{-cm}^2$), debido a que el recubrimiento comenzó a romperse y en ese mismo intervalo continuó durante el enfriamiento, hasta que finalmente alcanzó la temperatura ambiente y el parámetro volvió a incrementarse pero no alcanzó el valor original, solo recuperó un orden de magnitud. Esta última tendencia muestra claramente que los recubrimientos anteriores, al poseer pigmentos barrera e inhibidor, ofrecen mayor resistencia aún cuando presenten defectos iniciales. El diagrama de Nyquist se presenta en el anexo 2.

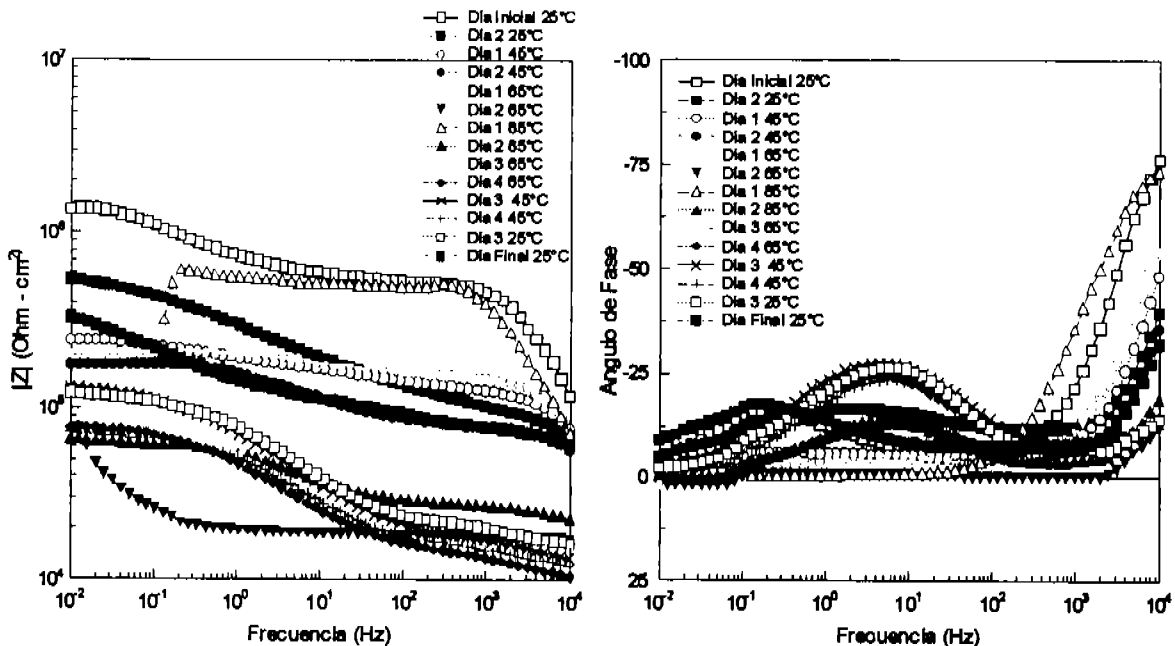


Figura 4. 85. Diagrama de Bode del recubrimiento transparente después de un ciclo completo de envejecimiento en inmersión.

La capacitancia de este recubrimiento presentó valores bajos, y su tendencia fue diferente de la que presentaron los anteriores (figura 4. 86). En la primera parte del ciclo se mantuvo del orden de 10^{-10} F cm^{-2} , y empezó a aumentar después de 24 horas a 85°C , sin embargo el cambio más drástico sucedió al iniciar el enfriamiento, al igual que lo mostró el diagrama de Bode, ya que aumentó casi un orden de magnitud, pero aún así no podría considerarse doble capa. Al finalizar el ciclo, la capacitancia se recuperó pero no llegó al mismo valor inicial. A raíz de este comportamiento, podría suponerse que no hubo un gran daño en la protección del barniz, pero el diagrama de Bode previamente mostró que sí, además el aumento de la capacitancia a los 80°C indica el momento en que la película comenzó a romperse.

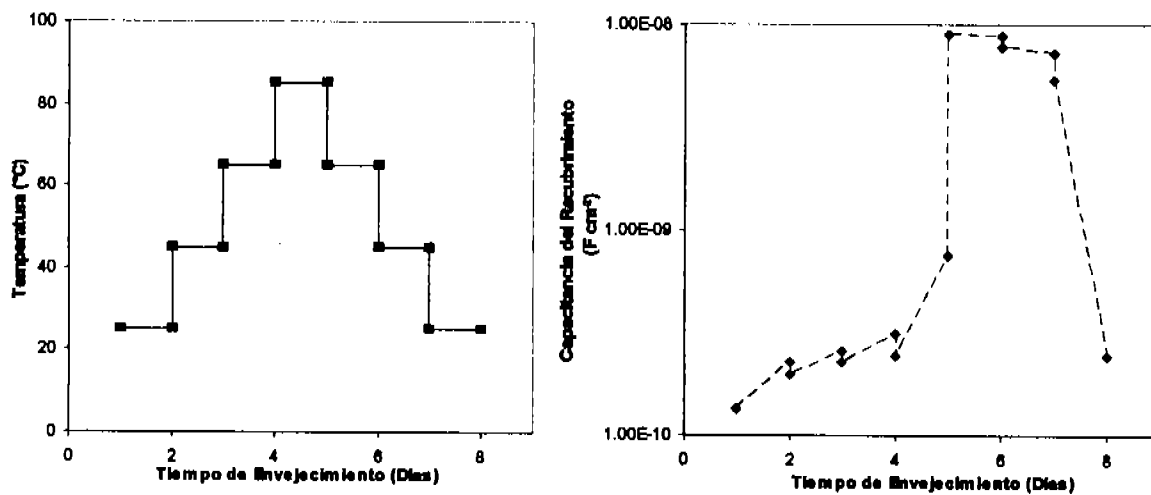


Figura 4. 86. Cambio en la capacitancia del recubrimiento transparente después de un ciclo completo de envejecimiento en Inmersión.

La resistencia del recubrimiento, como ya lo había predicho el diagrama de Bode, inició con un valor razonable para un barniz carente de relleno y pigmento, cercano a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 4. 87), mismo que mientras avanzó el ciclo fue disminuyendo hasta dos órdenes de magnitud, debido a la absorción de electrolito, que conllevó a la plastificación y formación de productos de corrosión en la Intercara metal/pintura [119, 120]. Los cambios más críticos sucedieron al calentar a 85°C , ya que aumentó nuevamente pero volvió a disminuir a las 24 horas, y mientras se enfrió, continuó decreciendo, demostrando el momento en el que ocurrió la falla en la protección, aunque al finalizar el ciclo intentó recuperarse, concluyó un orden de magnitud por debajo del valor inicial.

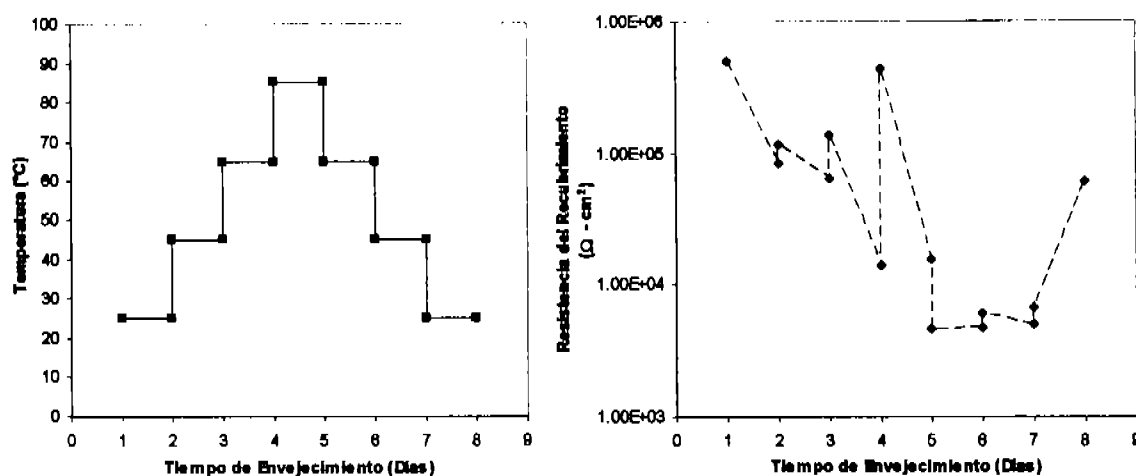


Figura 4. 87. Cambio en la resistencia del recubrimiento transparente después de un ciclo completo de envejecimiento en Inmersión.

Ruido Electroquímico. Los resultados de EN demostraron que las señales de corriente y potencial cambiaron desde que el calentamiento inició, especialmente en la corriente que aumentó desde 10^{-8} hasta 10^{-6} mA cm^{-2} , prácticamente en dos ordenes de magnitud, y se recuperó al alcanzar la temperatura más alta. El potencial se volvió más negativo conforme avanzó el ciclo, especialmente al llegar a las temperaturas más altas y ya no se recuperó como se muestra en la figura 4. 88. Después de remover la tendencia (Figura 4. 89), se observaron fluctuaciones especialmente de potencial en todos los puntos, indicando corrosión localizada [95, 114]. Ambas figuras muestran los puntos considerados críticos, debido a que los fenómenos más fuertes ocurrieron durante en la temperatura más alta, y al iniciar el enfriamiento. En la figura 5. 86, en el punto c, era posible observar, las fluctuaciones marcadas en corriente y potencial; sin embargo en la señal pura, las caídas en potencial y sus rápidas recuperaciones se observaron principalmente en los puntos b, d y e, estos resultados coincidieron con el comportamiento reportado con la EIS.

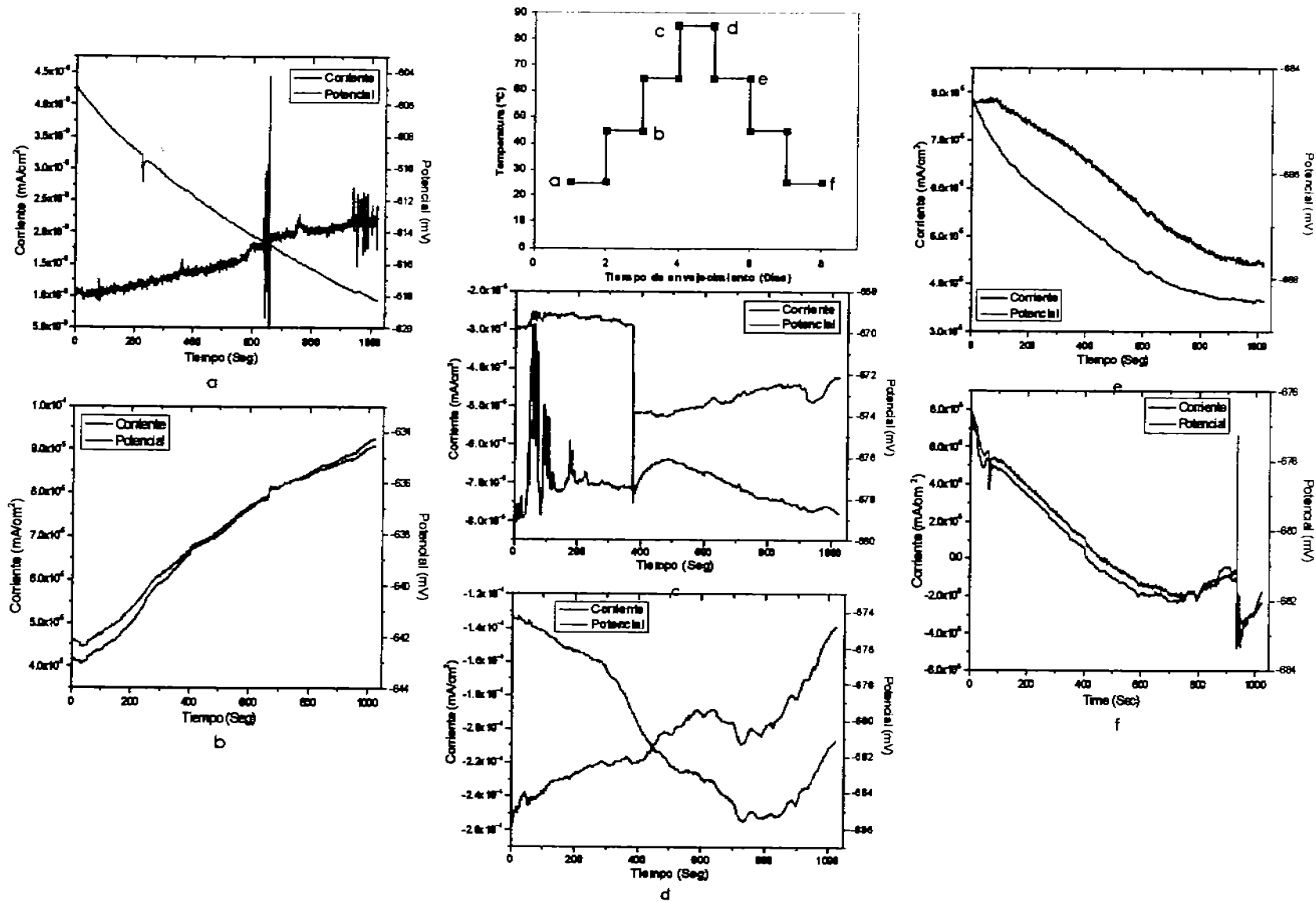


Figura 4. 88. Gráficas de EN (señal original con tendencia) del recubrimiento transparente a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión. Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

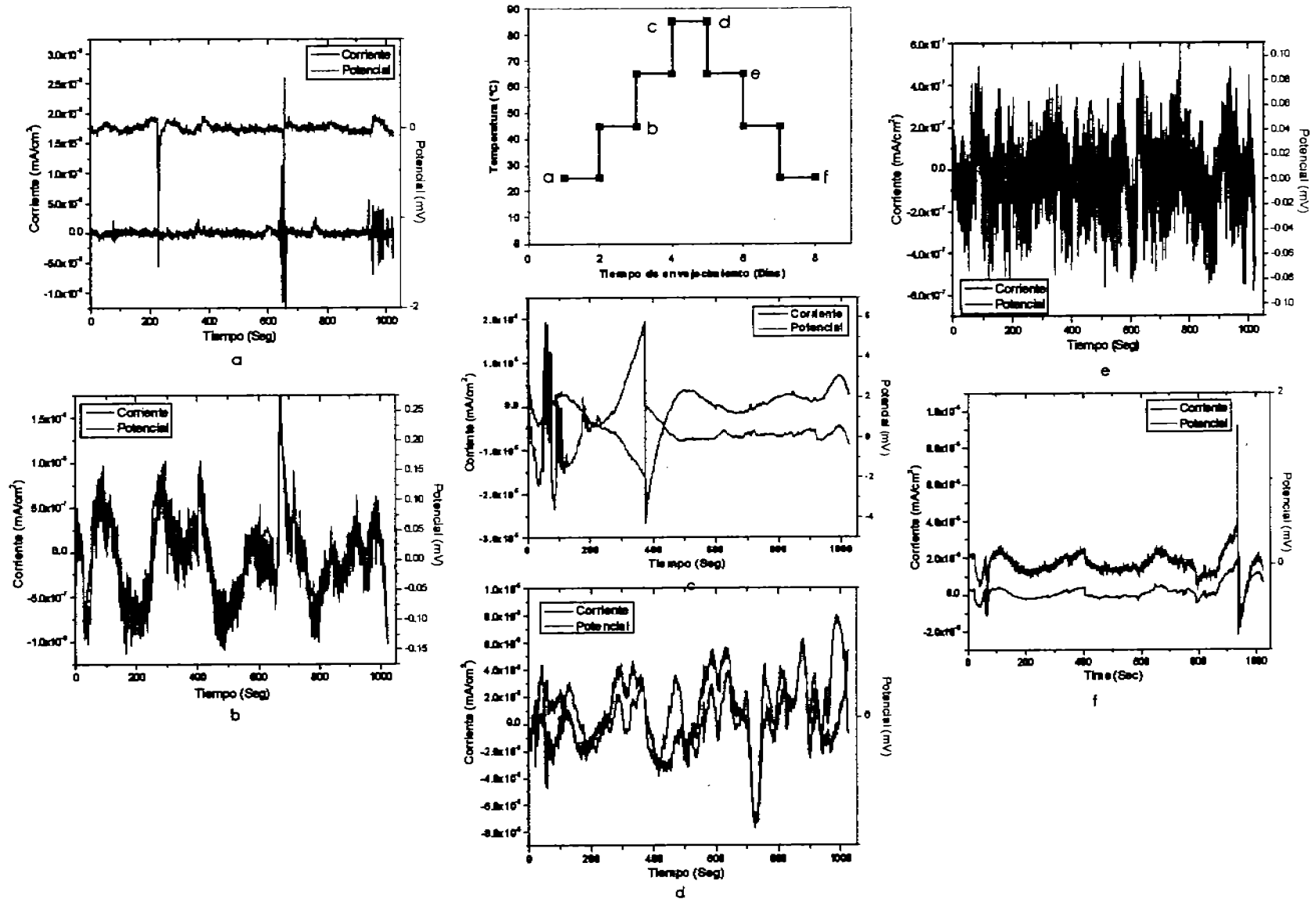


Figura 4. 89. Gráficas de EN (señal con tendencia removida) del recubrimiento transparente a través de un ciclo completo de calentamiento en inmersión. Las literales indican los puntos donde se llevaron a cabo las mediciones.

Después de efectuar el análisis estadístico de las señales sin tendencia, se obtuvo la resistencia de ruido, que se muestra en la figura 4. 90. La tendencia desde el inicio fue clara a disminuir conforme el envejecimiento avanzaba, incluso desde el inicio de la inmersión el parámetro decreció desde 10^7 a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, y el cambio más crítico lo reportó a 65°C , donde decreció otros dos órdenes de magnitud y a las 24 horas se recuperó. Este resultado coincidió con lo reportado en EIS, que mostró el momento de la falla de la película, aunque en la temperatura más alta y durante el enfriamiento se mantuvo en la misma tendencia. Al final del ciclo, la R_n no recuperó su condición original, estableciéndose dos órdenes de magnitud por debajo, indicando que este tipo de ciclo dañó a la pintura rápidamente.

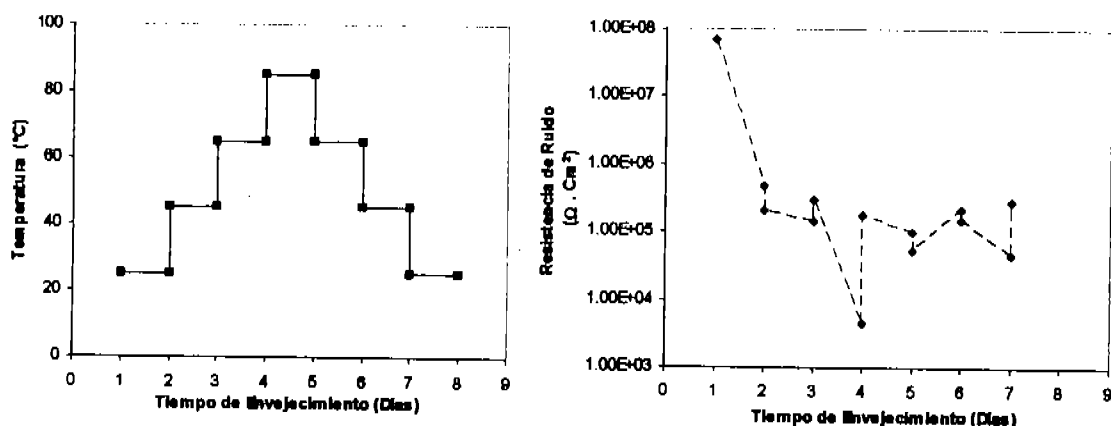


Figura 4. 90. Cambio en la Resistencia de ruido del recubrimiento transparente a través de un ciclo completo de calentamiento en Inmersión.

4. 5. 3. 2. Evaluación de las películas libres.

Al igual que las películas de los recubrimientos pigmentados en los ciclos anteriores, después de envejecidas las películas se sometieron a una caracterización por SEM. Podía observarse en la figura 4. 91 b la aparición de una especie de "rayón" (*scratch*) en la que se aprecian también dos pequeños huecos en la estructura superficial de la película, ambos estos constituyen defecto debidos al envejecimiento ya que no aparecen en la película original.

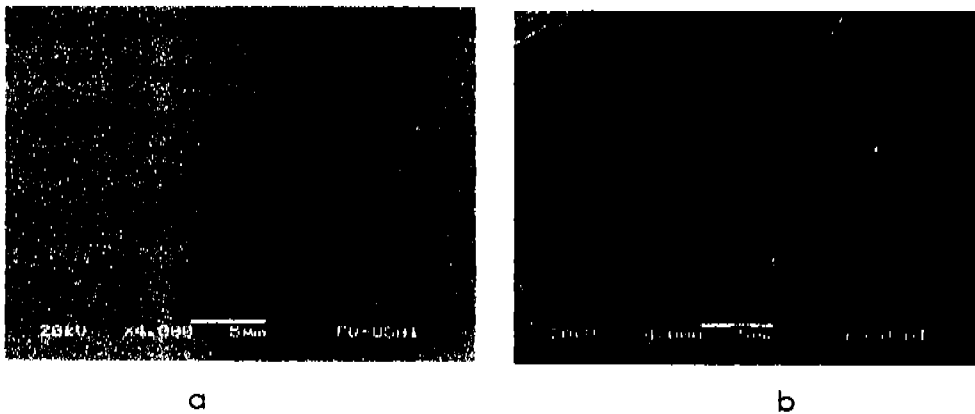


Figura 4. 91. Micrografías de SEM, realizadas al recubrimiento transparente: la película original (a), y después de un ciclo completo de inmersión (b).

El análisis térmico reveló la presencia de dos transiciones vítreas, correspondientes a los dos componentes de la resina (Figura 4. 92). En la primera Tg se observó un mínimo aumento de 2°C, y en la segunda aumentó solo por 5°C, debido a la absorción de agua y plastificación de la pintura.

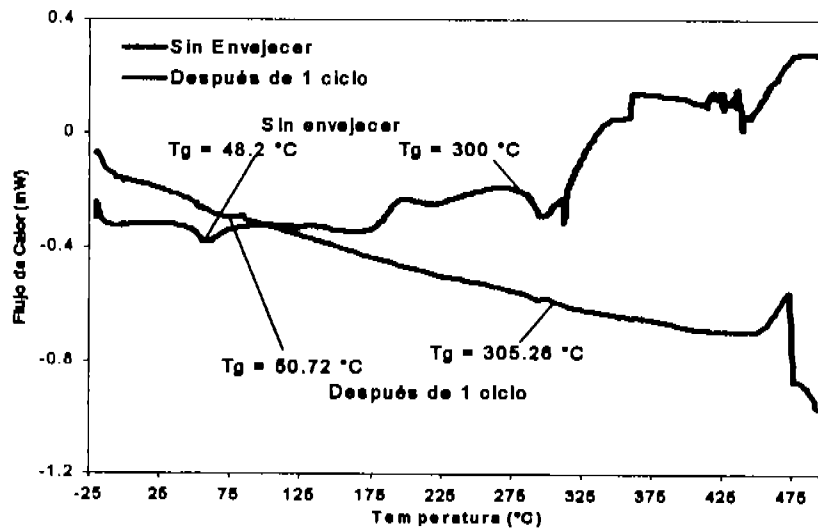


Figura 4. 92. Transiciones vítreas del recubrimiento transparente sin envejecer y después de un ciclo completo de envejecimiento.

La espectroscopía de infrarrojo mostró cambios en varios grupos funcionales, como se observa en la figura 4. 93. A diferencia de las pinturas anteriores, la banda del hidroxilo

disminuyó ligeramente en su anchura en la película envejecida, debido primeramente a que era un barniz sin pigmento y por lo tanto poseía un menor volumen libre que los recubrimientos pigmentados, esto provocó que la absorción de agua fuera menor, además de indicar envejecimiento químico. En 3000cm^{-1} se ubican las bandas de los aromáticos, que en el envejecido se intensificó, lo cual indicó sobrecurado. Pero lo más importante fue el decrecimiento en las bandas ubicadas entre 1000 y 1500 cm^{-1} , en la película envejecida, porque estos son característicos de los epóxicos; y esto genera un Índice de envejecimiento químico.

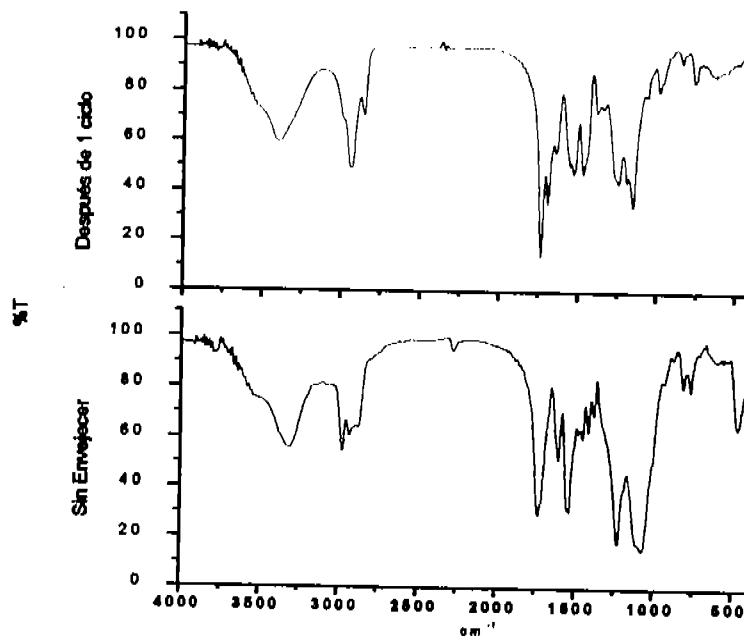


Figura 4. 93. Espectros de FTIR del recubrimiento transparente original y después de un ciclo completo de envejecimiento.

Con este ciclo de envejecimiento se comprobó que un barniz sin pigmentos es capaz de absorber una menor cantidad de agua, ya que en las resinas pigmentadas existen interfaces resina-pigmento que aumentan el volumen libre de la misma resina y favorecen la acumulación de agua en dichos sitios. La figura 4. 94, es un análisis efectuado a los tres recubrimientos después de someterlos 10 días a inmersión en NaCl a 25°C , con el fin de corroborar el efecto de la humedad, en ella se observa que la banda de OH es mucho mayor en las resinas pigmentadas, especialmente en el recubrimiento O-Fe, con lo cual puede decirse que el pigmento es más higroscópico. Por otro lado, esta carencia de

pigmentos puede ser perjudicial porque si bien, la acumulación de agua es menor, el hecho de que no ofrezcan ninguna protección extra, constituye una desventaja cuando la resina polimérica falla. Sin lugar a dudas puede afirmarse que este ciclo es un método muy adecuado para evaluar pinturas epóxicas a corto plazo y obtener un seguimiento exacto de la protección y el desgaste mecánico.

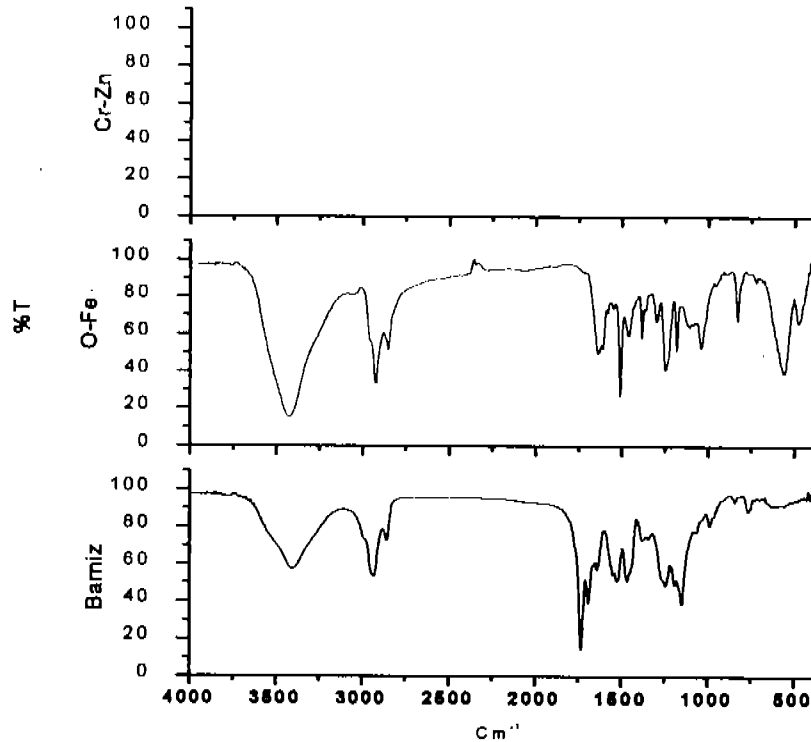


Figura 4. 94. Espectros de FTIR de los tres recubrimientos después de 10 días de inmersión en NaCl a 25°C.

Con este último ciclo concluyó la etapa experimental del trabajo doctoral, y sin lugar a dudas se observó el efecto protector de una resina carente de pigmento, la cual es menos absorbente que las pigmentadas debido a los sitios huecos que se crean en las interfaces pigmento-resina, pero por otro lado, una vez que fallan no pueden ofrecer protección extra. Con estos ciclos que aprovechan las ventajas de los anteriores, se pueden evaluar recubrimientos epóxicos muy resistentes a corto plazo, y al mismo tiempo seguir detalladamente los fenómenos involucrados en la protección y en el mecanismo de falla.

SUMARIO

Los envejecimientos en seco efectuados a los recubrimientos epóxicos estudiados no causaron degradación química y tampoco defectos físicos, por ende no altera las propiedades protectoras de estas pinturas.

El envejecimiento en inmersión en agua destilada permitió a los recubrimientos estudiados plastificarse y adaptarse a las condiciones agresivas e intentar recuperar sus propiedades originales cuando volvieron a la temperatura inicial; sin embargo al ser repetitivo terminó por dañar la capacidad protectora de las pinturas.

El ciclo original de calentamiento en inmersión en solución de NaCl *in situ* causó un ligero daño físico-mecánico en los recubrimientos estudiados. El calentamiento por etapas plastificó a las pinturas y recuperaron sus propiedades durante el enfriamiento. Para que las resinas estudiadas comenzaran a desmerecer en la protección, fue necesario realizar al menos dos repeticiones.

Durante las cinco repeticiones del ciclo original se corroboró la acción del pigmento sobre la superficie metálica. El recubrimiento amarillo formó productos pasivantes derivados de la reacción del cromato en la intercara metal/pintura. En el recubrimiento rojo no sucedió lo mismo, porque su pigmento solo era de efecto barrera, además de que resultó ser más higroscópico.

El ciclo inverso de envejecimiento en NaCl *in situ* degradó casi instantáneamente a los recubrimientos, debido a que las pinturas no soportaron el drástico incremento inicial de la temperatura, bastó un solo calentamiento para que ambas pinturas fallaran.

El deterioro inmediato provocado por el ciclo inverso, se debió a la creación de defectos en las películas (fracturas, ampollas colapsadas, etc). Aunque el ciclo inverso degradó física y mecánicamente a las películas de pintura, sin permitirles recuperarse, no hubo envejecimiento químico porque no se revelaron alteraciones en los grupos funcionales de la resina.

En este tipo de envejecimiento, no se observó el efecto de los pigmentos en la superficie metálica, debido a que el daño en las películas fue tan drástico que aún el cromato no fue capaz de proteger las zonas que quedaron libres de recubrimiento.

El ciclo de inmersión en NaCl completo *in situ* fue el más adecuado para degradar rápidamente a los recubrimientos epóxicos. Este tipo de ciclo mostró las ventajas de los dos ciclos anteriores *in situ*; primeramente al calentar en etapas permitió que las pinturas se adaptaran a las condiciones agresivas (ciclo original) pero al enfriar en etapas (ciclo inverso) las mantuvo sometidas al *stress* térmico por más tiempo, provocando que los defectos aparecieran al concluir un solo ciclo.

En ambos recubrimientos pigmentados, los tres ciclos causaron daño físico. En los espectros de FTIR no se reveló el daño químico, aunque las variaciones en las Tg's indicaron un leve rompimiento de cadenas de polímero.

De los tres recubrimientos el barniz transparente fue el menos higroscópico. En este si se observaron los dos tipos de envejecimiento, ya que la presencia de microfracturas en la película envejecida fue evidencia de deterioro físico y mecánico, pero los cambios tanto en las Tg's revelados en los termogramas como en los grupos funcionales detectado con el FTIR, demostraron la degradación química. Tomando en cuenta que este recubrimiento es carente de rellenos y pigmentos, era de esperarse que sufriera ambos tipos de degradación.

La técnica de EN fue útil en los ciclos donde el calentamiento no era muy drástico, ya que permitió discriminar los efectos de la resina y los diferentes pigmentos en la protección ofrecida de cada pintura.

CONCLUSIONES

El efecto de la temperatura en los recubrimientos epóxicos estudiados se refleja química y físicamente con el sobrecurado, agrietamiento, ampollamiento, ruptura y delaminación.

Para fomentar la máxima degradación física, mecánica y química de recubrimientos epóxicos a corto plazo es necesario combinar temperatura e inmersión.

La máxima degradación en la protección ofrecida por los recubrimientos estudiados se encuentra alrededor de las Tg's del primer componente de la resina (65 °C), a partir de los resultados de resistencia y capacitancia

Los recubrimientos pigmentados fueron más higroscópicos en comparación con el barniz transparente, especialmente el pigmentado con óxido de hierro, que absorbió la mayor cantidad de agua en todos los ciclos.

El efecto barrera del pigmento O-Fe se fue perdiendo a medida que el envejecimiento avanzó.

El pigmento Cr-Zn formó productos pasivantes en la intercara, especialmente a las temperaturas más altas, mismos que quedaron retenidos en la superficie cuando el sistema se enfrió y se endureció la resina.

Los ciclos originales son buena alternativa para evaluar a corto plazo a los recubrimientos, pero si éstos son muy resistentes, es necesario realizar hasta cinco repeticiones.

Con el ciclo inverso se degradaron las películas física y químicamente, pero no es recomendable utilizarlo para seguir el mecanismo de falla porque rápidamente se presenta daño mecánico que enmascara la degradación.

Un método óptimo de evaluación para los recubrimientos estudiados lo constituye el ciclo completo, debido a que permite el seguimiento de todas las etapas del mecanismo de envejecimiento: plastificación, lixiviación de pigmentos, formación de productos en la intercara y agrietamiento y falla.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Clive H. Hare, *Paint Film Degradation: Mechanisms and Control*, Robert F. Brady Jr. (editor)
- [2] D. Y. Perera, *Progress In Organic Coatings*, 44 (2002) 55-62.
- [3] A. Miszczyk and K. Darowicki, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1337-1343.
- [4] C. G. Oliveira and M. G. S. Ferreira, *Corrosion Science*, 45 (2003) 123-138.
- [5] T. Monetta, F. Bellucci, L. Nicodemo and L. Nicolais *Progress In Organic Coatings*, 21 (1993) 353-369.
- [6] L. Nicodemo, F. Bellucci, A. Marcone and T. Moneta, *Journal of Membrane Science*, 52 (1990) 393-503.
- [7] G. P. Bierwagen, D. J. Mills, D. E. Tallman and S. Balbyshev, *Progress in Organic coatings*, 29 (1996) 21-29.
- [8] H. Takenouti, M. Keddari, and S. Duval, *Proceedings of the 7th International Symposium on Electrochemical Methods In Corrosion Research EMC2000*, Budapest, Hungary- May 28- 1 June 2000, Paper No. 065
- [9] M. Morcillo y S. Fellu, *Rev. Metal CENIM*, 13, (1977) 4.
- [10] ASTM G 6-88, Standard Test Method for Abrasion Resistance of Pipeline Coatings.
- [11] ASTM G 80-83, Standard Test Method for Specific Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings.
- [12] ASTM G 8-96, Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings.
- [13] ASTM G 95-87, Standard Test Method for Cathodic Disbondment Test of Pipeline Coatings (Attached Cell) Method
- [14] ASTM G 42-96, Standard Test Method for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings Subjected to Elevated Temperatures.
- [15] C. Munger, *Corrosion Prevention by Protective Coatings*, NACE Publications (1984), 47-128, 331-332.
- [16] Geenen F. M. *Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements: A Study of Coating Structure, Adhesion and Underfilm Corrosion*. Ph D Thesis, 1991.
- [17] M. B. Roller, *Journal of Coatings Technology*, 54 (1982) 33, 691.
- [18] A. Toussaint, *Progress in Organic Coatings*, 2, (1974), 3, 237-267.
- [19] D. H. Droste and A. T. Benedetto, *Journal of Applied Polymer Science*, 13 (1969), 2149.
- [20] L. W. Hill, *Progress in Organic Coatings*, 5 (1977), 3, 277-294.
- [21] A. Zosel, *Progress in Organic Coatings*, 8 (1980), 1, 47-49 .

- [22] L. W. Hill, H. M. Korzeniowski, M. Ojunga-Andrew and R. C. Wilson, *Progress in Organic Coatings*, 24, (1994), 1-4, 147-173.
- [23] N. McCorum, C. Buckley and C. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, Chapter: Fracture Phenomena by C Bucknall, Oxford University, 1998, p.p. 92-103.
- [24] G. W. Walter, *Corrosion Science*, 26 (1986) 9, 681-701.
- [25] O. Vogt, *Organic Coatings for Corrosion Control*, G.P. Bierwagen (editor), Chapter 19 "Testing of coating materials in industrial practice", ACS Symposium Series 689, pp 249-258, 1998.
- [26] Standish J. V. and Leidheiser Jr H., *Corrosion Control by Organic Coatings*, Leidheiser H. (editor) (1980), 38.
- [27] ASTM B 117-97, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
- [28] ASTM G 85-98, Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing.
- [29] ASTM D 5894-96, Standard Practice for Cyclic Salt Fog/UV Exposure of Painted Metal, (alternating Exposures in a Fog/Dry Cabinet and a UV/Condensation Cabinet)
- [30] ASTM D 1654-92, Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated specimens Subjected to Corrosive Environments.
- [31] ASTM D 870-97 Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using water Immersion.
- [32] N. Cremer, "Prohesion Compared to Salt Spray and Outdoor: Cyclic Methods of Accelerated Corrosion Testing", C & W Specialist Equipment Ltd., Shropshire, England. Presented at Federation of Societies for Coatings Technology 1989 Paint Show. Reprinted by: The Q-Panel Company.
- [33] C. Simpson, C. Ray and B. Skerry, *Journal of Protective Coatings and Linings*, 8 (1991), 5, 27-36.
- [34] Leidheiser Jr H. *Progress in Organic Coatings*, 7 (1979), 1, 79-104.
- [35] D. McDonald and C. McKubre, "Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science", ASTM STP 727, F. Mansfeld and U. Bertocci, Eds. 1981, p.p. 110-149.
- [36] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti, "Alternating-Current Impedance Measurements Applied To Corrosion Studies and Corrosion Rate Determination", ASTM STP 727, F. Mansfeld and U. Bertocci, Eds. 1981, p.p. 150-166.
- [37] W. Stephen, "Electrochemical Corrosion Testing", Fair O'Docs Publications. Racine, Wisconsin, USA, 1994.
- [38] E. Gileadi, "Electrode Kinetics for Chemists", Willey-VCH, 1993.
- [39] EIS Theory, Gamry Instruments. Technical Note, 1990.

- [40] J. Scantlebury, K. Ho and D. Eden, "Impedance Measurements on Organic Coatings on Mild Steel in Sodium Chloride Solutions" ASTM STP 727, F. Mansfeld and U. Bertocci, Eds. 1981, p.p. 187-197.
- [41] J. E. B. Randles, *Disc. Faraday Soc.*, 1 (1947) 11. Cited in *Electrochemical Impedance and Noise*, R. Cottis and S. Turgoose, Barry C. Syrett (Series editor).
- [42] D. McDonald, "Transient Techniques in Electrochemistry". Plenum Press, New York, 1977.
- [43] E. Warburg, *Ann. Physik*, 67 (1899) 943; 6 (1901) 125. Cited in *Electrochemical Impedance and Noise*, R. Cottis and S. Turgoose, Barry C. Syrett (Series editor).
- [44] J. R. MacDonald, "Impedance Spectroscopy", *Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, Caps I, II IV, 1987.
- [45] G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit and E. P. M. Van Westing, *Corrosion Science*, 36 (1994) 6, 957-977, 979-994.
- [46] G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit and E. P. M. Van Westing, *Corrosion Science*, 36 (1994) 8, 1323-1346.
- [47] R. Cottis and A. Llewellyn, "Electrochemical Noise", *Lecture Notes*, UMIST, 2000.
- [48] R. Cottis, M. Al-Awadhi, H. Al-Mazeedi and S. Turgose, *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 24, p.p. 3665-3674.
- [49] R. Cottis, *Corrosion*, 57 (2001) 3, 265-285.
- [50] C. Monticelli, G. Brunoro, A. Frignani and G. Trabanelli, *Journal of Electrochemical Society*, 139 (1992) 3.
- [51] J. Dawson, "Electrochemical Noise Measurement: The Definitive In-Situ Technique for Corrosion Applications?" ASTM STP 1277, J. Kearns, R. Scully and J. Dawson, Eds. 1996, p.p. 3-35.
- [52] F. Cheng and J. Luo, *British Corrosion Journal*, 35 (2002) 2.
- [53] F. Mansfeld and H. Xiao, *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993), 8, 2205-2209.
- [54] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 1, I.
- [55] U. Bertocci, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam and P. Rosseau, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 1, II.
- [56] U. Bertocci and F. Huet, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 8, III.
- [57] G. Shugar and J. Dean, "The Chemist's Ready Reference Handbook", Ed. McGraw-Hill, 1990.
- [58] W. Brennan, B. Cassel and M. DiVito, "Materials Process Characterization by Thermal Analysis", *Am. Lab.*, 20, 32, January 1988.
- [59] M. DiVito, W. Brennan and R. Flyans, "Thermal Analysis: Trends in Industrial Applications", *Am. Lab.*, 18, 32, January 1986.

- [60] J. Gibbons, "Applications of Thermal Analysis Methods to Polymers and Rubber Aditives", *Am. Lab.*, 19, 33, January 1987.
- [61] I. Kolthoff, P. Elving and C. Murphy, *Treatise on Analytical Chemistry*, 2d ed., Part 1, Vol. 12, Thermal Methods, Wiley, New York, 1983.
- [62] J. Jordan "Enthalpimetric Analysis", *Analytical Chemical*, 48, (1976) 427A. Citado en G. Shugar and J. Dean, "The Chemist's Ready Reference Handbook", Ed. McGraw-Hill, 1990.
- [63] W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 3d ed., Wiley, New York, 1986.
- [64] E. Brame and J. Grasselli, *Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 1, Parts A, B and C, *Practical Spectroscopy Series*, Dekker, New York, 1977. Citado en W. Brennan, B. Cassel and M. DiVito, "Materials Process Characterization by Thermal Analysis", *Am. Lab.*, 20, 32, January 1988.
- [65] N. Colthup, H. Daly and S. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2d ed., Academic, New York, 1975. Citado en G. Shugar and J. Dean, "The Chemist's Ready Reference Handbook", Ed. McGraw-Hill, 1990.
- [66] P. Griffiths and J. deHaseth, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, Wiley, New York, 1986.
- [67] R. Silverstein, G. Bassler and T. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed., Wiley, New York, 1981.
- [68] Bode, H.K. Dehmelt & J. Witte, *Z. Anorg. Allg. Chem*, 366 (1969) pp 1-21.
- [69] Rusling, J.F., Suib S.L. *Adv. Mater.* (1994), 6(12) 922.
- [70] ASTM D 4708-99, *Standard Practice for Preparation of Uniform Free Films of Organic Coatings*.
- [71] ASTM G 12-83, *Standard Test Method for Nondestructive Measurement of Film Thickness of Pipeline Coatings on Steel*.
- [72] ASTM D 1653-93, *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films*.
- [73] C. G. Oliveira and M. G. S. Ferreira, *Corrosion Science*, 45 (2003), 1, 139-147.
- [74] A. Mlszczyk and K. Darowicki, *Progress in Organic Coatings*, 46 (2003) 49-54.
- [75] J. Mojica, F. Rodríguez, E. García and J. Genescá, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 39 (2004) 2, p.p.131-136.
- [76] J. Mojica, F. Rodríguez, E. García and J. Genescá, *Progress in Organic Coatings*, 42 (2001) p.p. 218 -225.
- [77] J. Mojica, F. J. Rodríguez and J. Genescá, *Proceedings of the 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research EMCR2000*, Budapest, Hungary- May 28- 1 June 2000, Paper No. 076.
- [78] D. van der Wende, E. van Westing and J. de Wit, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 7/8, 1103 -1107.

- [79] D. De la Fuente, B. Chico and M. Morcillo, *Anticorrosion Methods and Materials*, 50 (2003) 3, 208-216.
- [80] J. Kittel, H. Takenoutti and M. Keddani, *Proceedings of the 7th International Symposium on Electrochemical Methods In Corrosion Research EMCR2000*, Budapest, Hungary- May 28- 1 June 2000, Paper No. 006.
- [81] G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit and E. P. M. Van Westling, *Progress In Organic Coatings*, 23 (1993) 89-103.
- [82] D. Paul and C. Bucknall, *Polymer Blends Vol. 1* (2000) p. p. 96-103.
- [83] D. Y. Perera, *Progress in Organic Coatings*, 28 (1996) 21-23.
- [84] *Plásticos Universales* - 44 - Abril-Mayo 1997 - Tecnirama, <http://www.plastunivers.com/Tecnica/Hemeroteca/ArticuloCompleto.asp?ID=4910>
- [85] <http://halox.com/productInfo.htm>
- [86] H. V. Sastri, *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications Vol. II*, Chapter "Inhibitive Protection of Metals by Organic Coatings", Ed. John Wiley & Sons Ltd. p. p. 833-846.
- [87] G. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings*, 28 (1996), 43-48.
- [88] G. P. Bierwagen, D. E. Tallman, J. Zlotnick, *Organic Coatings for Corrosion Control*, G.P. Bierwager (editor), Chapter 10 "Defects and heterogeneities in corrosion protective organic coatings films and their effects on films performance", ACS Symposium Series 689, pp 123-135, 1998.
- [89] S. Feliu, J. Galván y M. Morcillo, *Progress In Organic Coatings*, 17 (1989) 2, 135-153.
- [90] M. Morcillo, J. Simancas, S. Feliu y J. Galván, *Progress in Organic Coatings*, 21 (1993) 4, 315-325.
- [91] S. Feliu, J. Galván y M. Morcillo, *Corrosion Science*, 30 (1990) 10, 989-998.
- [92] N. L. Thomas, *Progress in Organic Coatings*, 19 (1991) 101-121.
- [93] F. Mansfeld, *Corrosion*, 44 (1998), 12, 856-868.
- [94] E. García, R. Ramírez, V. Torres, F. Rodríguez and J. Genescá, *Corrosion*, 58 (2002) 9, 756-760.
- [95] D. Reichert, ASTM STP 1277 "Electrochemical Noise Measurements for Determining Corrosion Rates" in *Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications*, eds. J.R. Kearns, J. R. Scully, P. Roberge, D. Reichert, J. Dawson (West Conshohocken, PA: ASTM, 1996).
- [96] D. Paul and C. Bucknall, *Polymer Blends Vol. 2*, (2000) p. p. 225-265.
- [97] R. Babic, M. Metkóš and S. Omanovic, *Progress in Organic Coatings*, 23 (1994) 265-274.

- [98] G. M. Ferrari, J. H. W. De Wit and E. P. M. Van Westing, *Corrosion Science*, 34 (1993), 9, 1511-1530.
- [99] M. Kending and J. Scully, *Corrosion*, 45 (1990), 1, 22-29.
- [100] A. S. Castela and A. M. Simoes, *Progress in Organic Coatings*, 46 (2003) 55-61.
- [101] A. S. Castela and A. M. Simoes, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1631-1646, 1647-1660.
- [102] H. Leidheiser, Jr., *Journal of Coatings Technology*, 53 (1981), 678.
- [103] R. Nixon, *Journal of Protective Coatings and Linings*, 19 (2002), 3, 38-42.
- [104] S. Mabbutt, G. Bierwagen and D. Mills, *Anticorrosion Methods and Materials*, 49 (2002), 4, 264-269.
- [105] G. M. Hoch, *Localized Corrosion*, Koehler (editor) NACE Publications, pp 134-142, Houston 1974B.
- [106] J. Kittel, M. Keddam and H. Takenouti, *Progress in Organic Coatings*, 41 (2001) 93-98.
- [107] B. R. Appleman, *Journal of Protective Coatings and Linings*, (2002), 42-46.
- [108] A. Bautista, *Progress in Organic Coatings*, 28 (1996) 49-58.
- [109] S. Krakowiak, K. Darowicki and J. Bordzilowski, *Anticorrosion Methods and Materials*, 48 (2001), 6, 358-363.
- [110] M. Morcillo, J. Santana and D. De la Fuente, *British Corrosion Journal*, 36 (2001), 4, 266-271.
- [111] U. Bertocci, F. Huet and R. P. Nogueira, *Corrosion*, 59 (2003), 7, 629-634.
- [112] U. Bertocci, F. Huet, R. P. Nogueira and P. Rousseau, *Corrosion*, 58 (2002), 4, 337-347.
- [113] F. Deflorian, I. Felhosi, *Corrosion*, 59 (2003), 2, 112-120.
- [114] H. E. Evans and M. P. Taylor, "Delamination Process in Thermal Barrier Coating Systems", paper presented in conference "Corrosion Science in the 21st Century", UMIST, July 2003.
- [115] J. J. Perdomo and I. Song, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1389-1415.
- [116] J. H. Park, G. D. Lee, H. Ooshige and T. Tsuru, *Corrosion Science*, 45 (2001), 1881-1894.
- [117] J. Lichtenstein, *Materials Performance*, 43 (2004), 6, 68.
- [118] O. Schneider and R. G. Kelly, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 38 (2003), 2, 118-128.
- [119] J. Amalvy, A. Aznar, O. Pardini and G. Guzman, *Corrosion*, 58 (2002), 10, 871-880.
- [120] B. G. Pound, G. A. Wright and R. M. Sharp, *Corrosion*, 45 (1989), 5, 386-392.

Anexo 1

Hojas técnicas de los recubrimientos utilizados.

Proporcionadas por COMEX.

ESMALTE EPÓXICO CATALIZADO PT-230

Pintura Tipo Epóxica para Diversos Usos

DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO

Esmalte de alto brillo y duración. Su curado es por reacción química con un catalizador especial.

TIPO

Epóxico.

USOS

RECOMENDADOS

Superficies de fierro, lámina galvanizada ó pisos de concreto que se encuentren al interior, donde se requiera una excelente protección y duración.

COLORES

Disponible en 20 colores y transparente.

ACABADO

Brillante.

PARÁMETROS DE MEDICIÓN

PORCENTAJE DE SÓLIDOS POR PESO

Transparente y negro 49 - 51

Azules y verdes 48 - 52

Rojos y naranjas 50 - 54

Amarillos, café y blanco 57 - 59

Marrones y violetas 44 - 49,5

MEZCLA CATALIZADA

Transparente y negro 49 - 51

Azules y verdes 48 - 52

Rojos y naranjas 50 - 54

Amarillos, café y blanco 55 - 57

Marrones y violetas 46 - 50

PORCENTAJE DE SÓLIDOS POR VOLUMEN

Transparente y negro 37 - 38,5

Azules y verdes 35 - 37

Rojos y naranjas 35 - 41

Amarillos, café y blanco 38 - 40

Marrones y violetas 32 - 37

MEZCLA CATALIZADA

Transparente y Negro 38 - 40

Azules y Verdes 38 - 40

Rojos y naranjas 37 - 41

Amarillos, café y blanco 39 - 41

Marrones y violetas 35 - 39

VISCOSIDAD

25 - 35 segundos en Copa

Ford # 4 a

25°C

DENSIDAD g/mL

Transparente y negro 0.98 - 1.000

Azules y verdes 0.985 -

1.105

Rojos y naranjas 1.000 -

1.090

Amarillos, café y bco 1.100 -

1.140

Marrones y violetas 0.965 -

0.995

V.O.C DE LA MEZCLA CATALIZADA

Transparente y negro 480 - 500g/L

Azules y verdes 480 -

510g/L

Rojos y naranjas 470 -

510g/L

Amarillos, café y bco. 470 -

500g/L

Marrones y violetas 490 -

530g/L

DATOS DE PLICACIÓN PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

La superficie por pintar deberá estar seca y libre de óxido, aceites, grasas, y todo tipo de contaminantes. En superficies de concreto se recomienda un tratamiento previo con una

solución de ácido muriático. Para mayor Información sobre metales consulte el manual de recubrimientos especiales Comex.

CARACTERÍSTICAS ESPECIALES GENERAL

Tiene excelentes propiedades de dureza, flexibilidad, resistencia a la abrasión, así como a productos químicos, álcalis, ácidos y solventes.

INDICACIONES SOBRE EL MEZCLADO

Mida exactamente una parte de Catalizador para Esmalte Epóxico PT- 234 por dos partes de Esmalte, agregue lentamente y con agitación constante el Catalizador al Esmalte hasta lograr una mezcla uniforme, nunca agregue el Esmalte al Catalizador. Deje reposar la mezcla 10-15 minutos antes de aplicar (tiempo de inducción).

MÉTODO DE APLICACIÓN

Brocha o Pistola de Aspersión.

APLICACIÓN

Aplicar 2 manos , dejando secar de 4 a 5 horas la primer mano o en su defecto a las 24 horas.

Procure dejar el espesor de película seco recomendado para obtener los resultados de resistencia mencionados. Aspersión Convencional.

Brocha: Se recomienda usar la brocha

Comex Plus Poliéster/Nylon.

TP198-00

Esta Carta Técnica sustituye a todas las anteriores.

F.-SC.-AT.-07

DILUCIÓN

Con solvente PT-231 hasta un 20% con pistola y 15% con brocha.

ESPESOR

RECOMENDADO DE LA PELÍCULA HÚMEDA POR CAPA

4.0 - 6.0 milésimas de pulgada.

ESPESOR

RECOMENDADO DE LA PELÍCULA SECA POR CAPA

1.5-2.0 milésimas de pulgada.

RENDIMIENTO

TEÓRICO DE LA MEZCLA CATALIZADA

13 - 16 m²/L a 1 milésima de película seca.

6.5 - 8 m²/L a 2 milésimas de película seca.

4 - 5 m²/L a 3 milésimas de película seca.

LIMPIEZA DE EQUIPO

Usar Solvente PT-231 ó en su caso Thinner Estándar para el enjuague del equipo de aplicación.

PRECAUCIONES AL APLICAR

La aplicación del producto debe ser en lugares bien ventilados y preferentemente usar mascarilla para vapores orgánicos y goggles durante su manejo y aplicación, ó usar mascarilla de aire fresco conectado con manguera de 6.4 mm (1/4 de pulg.) D.I. a la fuente de aire.

Cuando requiera lámparas y equipo eléctrico, utilice a prueba de explosión.

MANEJO DEL PRODUCTO

VIDA UTIL DE LA MEZCLA

Tiempo aproximado 4 horas en condiciones ambientales de 21° C y 50% de H.R.

VIDA DE

ALMACENAMIENTO

Almacenado en su envase original en lugares secos y frescos con buena ventilación conserva sus propiedades durante un tiempo de 2 años a partir de su fecha de fabricación.

SEGURIDAD DURANTE EL

MANEJO

Este producto contiene solventes inflamables, sus vapores son tóxicos manténgase alejado de chispas o flamas

LIMITACIONES DEL PRODUCTO

LIMITACIONES

Por ningún motivo debe aplicarse sin catalizar este producto.

PRESENTACIONES

PRESENTACIÓN

Bote 4 L

Cubeta 19 L

Tambor 200 L

PRUEBAS ESPECIALES

Adherencia cuadrícula 100% (5B).

Flexibilidad mandril cónico, pasa la prueba, Impacto directo a 24 hrs. No presenta grietas 82/72 lb/pul,

resistencia a las soluciones de ácido acético al 5%, ácido fosfórico al 85% y sosa cáustica al 50% no hay cambio en una semana de inmersión.

INFORMACIÓN DEL CATALIZADOR PARA ESMALTE

PT - 234

PORCENTAJE DE

SÓLIDOS POR PESO

50 - 52

PORCENTAJE DE SÓLIDOS POR VOLUMEN

46.2 - 48.2

VISCOSIDAD

27 - 37 segundos en Copa Ford # 4 a 25°C

DENSIDAD g/ml

0.88 - 0.92 a 25°C

V.O.C

431- 451 g/L

TIEMPO DE SECADO

Al tacto: 5 horas a 10 milésimas.

Para recubrir: 4 a 5 horas.

Uso ligero: En pisos 24 horas.

Curado total: 7 días en condiciones normales.

VIDA DE

ALMACENAMIENTO

Almacenado en su envase original en lugares secos y frescos con buena ventilación conserva sus propiedades durante en tiempo de 1 año a partir de su fecha de fabricación.

SEGURIDAD DURANTE EL

MANEJO

Este producto contiene solventes inflamables, sus vapores son tóxicos manténgase alejado de chispas o flamas.

PRESENTACIONES

PRESENTACIÓN

Bote 1 L

Bote 4 L

Cubeta 19 L

Tambor 200 L

IMPORTANTE

ADVERTENCIA LEGAL

Todos los datos, información y diseño contenidos en este documento bajo ninguna circunstancia podrán ser alterados.

La contravención a esta advertencia constituirá delito(s) severamente sancionado(s) por las leyes vigentes.

IMPORTANTE

Comex declara que este producto cumple con las especificaciones establecidas para éste. Cualquier cambio a las instrucciones y recomendaciones de nuestros productos es responsabilidad de terceros que a su criterio han decidido cambiar o modificar el uso o manejo del producto.

Si el usuario decide cambiar los productos o sistemas para otro destino, el cual se aleja de nuestras recomendaciones asume todo riesgo y responsabilidad correspondiente.

En algunos casos por la variedad de sistemas a aplicar en obra, pueden solicitar información o asesoría a la Línea Comex en el D.F. y Área Metropolitana al 5547-3512, 5541-2115 y del Interior de la República marque sin costo al 01800 71 26639.

CATALIZADOR PARA ESMALTE EPÓXICO PT-234

Segundo Componente de PT-230 y PT-259

DESCRIPCIÓN DEL PRODUCTO

Endurecedor líquido complementario del Esmalte y Primer Epóxico, cuya función es reaccionar con estos productos para que alcancen su curado total.

TIPO

Amídico.

USOS

RECOMENDADOS

Se usa como segundo componente de PT-230 Esmalte Epóxico Catalizado y Primer Epóxico catalizado.

PARÁMETROS DE MEDICIÓN

PORCENTAJE DE SÓLIDOS POR PESO

50-52

PORCENTAJE DE SÓLIDOS POR VOLUMEN

46.2-48.2

VISCOSIDAD

27-37 segundos en Copa Ford No. 4

DENSIDAD g/mL

0.88-0.92 a 25°C

V.O.C.

431-451 g/L

DATOS DE APLICACIÓN

PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE

La superficie por pintar deberá estar seca y libre de óxido, aceites, grasa y todo tipo de contaminantes. En superficies de concreto se recomienda un tratamiento previo con una

solución de ácido muriático, para metales consulte el manual de Recubrimientos Especiales Comex.

INDICACIONES SOBRE EL MEZCLADO

Para preparar el Esmalte o Primer, agitar el catalizador antes de agregarlo a los productos mencionados.

Se debe mezclar una parte de Catalizador PT-234 por dos partes (en volumen) de

Primer o Esmalte Epóxico agitando hasta lograr una mezcla homogénea.

Dejar reposar 15-20 minutos antes de aplicar (tiempo de inducción). Nunca

agregar el Esmalte o Primer al Catalizado.

MÉTODO DE APLICACIÓN

Brocha ó Pistola de Aspersión

Aplicar dos manos, dejando secar de 2 a 3 hrs. la primera mano, o en su defecto a las 24 horas.

Procure dejar secar el espesor de película seco recomendado para obtener los resultados de resistencia mencionados.

Aspersión Convencional:
Pistola(*) Tobera Boquilla Binks

Mod. 18 o 62 63C 63PB

De vilbliss

Mod. JGA-502 FF 704

Graco

Mod. 800 o 900 106-923 106-942

(*) Usar manguera de ½ pulg de D.I.

Brocha: Se recomienda usar la brocha

Comex Plus Poliéster / Nylon.

DILUCIÓN

Con solvente PT-231 hasta un 25%

con pistola y 15% con brocha.

TIEMPO DE SECADO

Al tacto: 2 a 5 a temperatura ambiente de 21°C y 50% de H.R.

Para recubrir: 2da. Mano a las 8 horas y para acabado 24 hrs.

Curado total: 7 días en condiciones normales.

ESPESOR

RECOMENDADO DE PELÍCULA HÚMEDA POR

CAPA

5.0- 6.5 milésimas de pulgada.

ESPESOR

RECOMENDADO DE PELÍCULA SECA POR

CAPA

1.5 -2.0 milésima de pulgada.

RENDIMIENTO TEÓRICO

12.5-15.9 m²/L a 1

milésimas de película seca.

6.0-7.9 m²/L a 2 milésimas de película seca.

4.0-5.0 m²/L a 3 milésimas de película seca.

LIMPIEZA DE EQUIPO

Usar solvente PT-231 o en su caso

Thinner Estándar para el enjuague el equipo de aplicación.

PRECAUCIONES AL APLICAR

La aplicación del producto debe ser en lugares bien ventilados y preferentemente usar mascarillas para vapores orgánicos y goggles durante su manejo y aplicación, o usar mascarilla de aire fresco conectado con una manguera de 6.4 mm (1/4 de pulg) D.I. a la fuente de aire. Cuando requiera lámparas y equipo electrónico, utilice a prueba de explosión.

MANEJO DE EL PRODUCTO
VIDA ÚTIL DE LA MEZCLA

Tiempo aproximado de 4 hrs. En condiciones de 20°C y 50% de H.R.

VIDA DE ALMACENAMIENTO

Almacenado en su envase original en lugares secos y frescos con buena ventilación conserva sus propiedades durante un tiempo de 1 año a partir de su fecha de fabricación.

SEGURIDAD DURANTE EL

MANEJO

Este producto contiene solventes inflamables, sus vapores son tóxicos manténgase alejado de chispas o flamas

LIMITACIONES DEL PRODUCTO

LIMITACIONES

Este producto nunca deberá aplicarse solo.

PRESENTACIONES

PRESENTACIÓN

Tambor 200 L
Cubeta 19 L
Bote 4 L
Bote 1 L

IMPORTANTE
ADVERTENCIA LEGAL

Todos los datos, información y diseño contenidos en este documento bajo ninguna circunstancia podrán ser alterados. La contravención a esta advertencia constituirá delito(s) severamente sancionado(s) por las leyes vigentes.

IMPORTANTE

Comex declara que este producto cumple con las especificaciones establecidas para éste. Cualquier cambio a las instrucciones y recomendaciones de nuestros productos es responsabilidad de terceros que a su criterio han decidido cambiar o modificar el uso o manejo del producto. Si el usuario decide cambiar los productos o sistemas para otro destino, el cual se aleja de nuestras recomendaciones asume todo riesgo y responsabilidad correspondiente.

En algunos casos por la variedad de sistemas a aplicar en obra, pueden solicitar información o asesoría a la Línea Comex en el D.F. y Área Metropolitana al 5547-3512, 5541-2115 y del Interior de la República marque sin costo al 01 800 71 26639.

Anexo 2

Diagramas de Nyquist más representativos del comportamiento de los sistemas sometidos a los ciclos de envejecimiento en NaCl In situ original y completo.

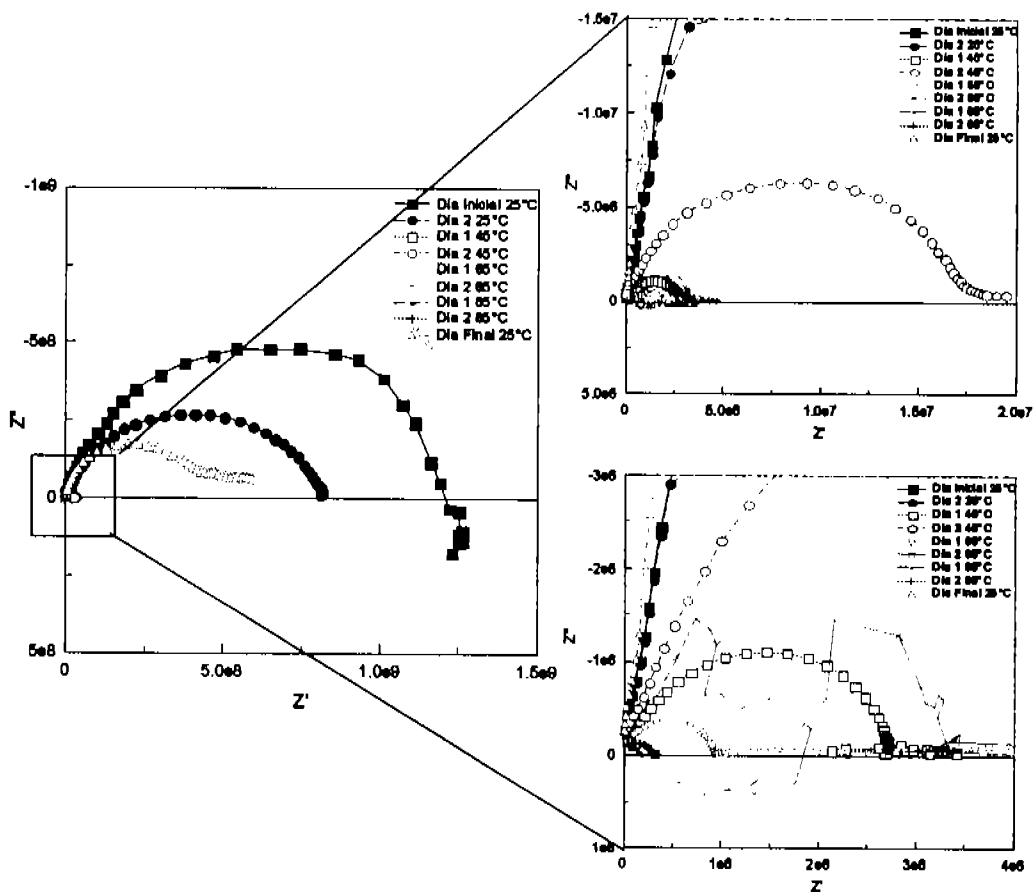


Figura A. 2-1. Diagrama de Nyquist del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo original.

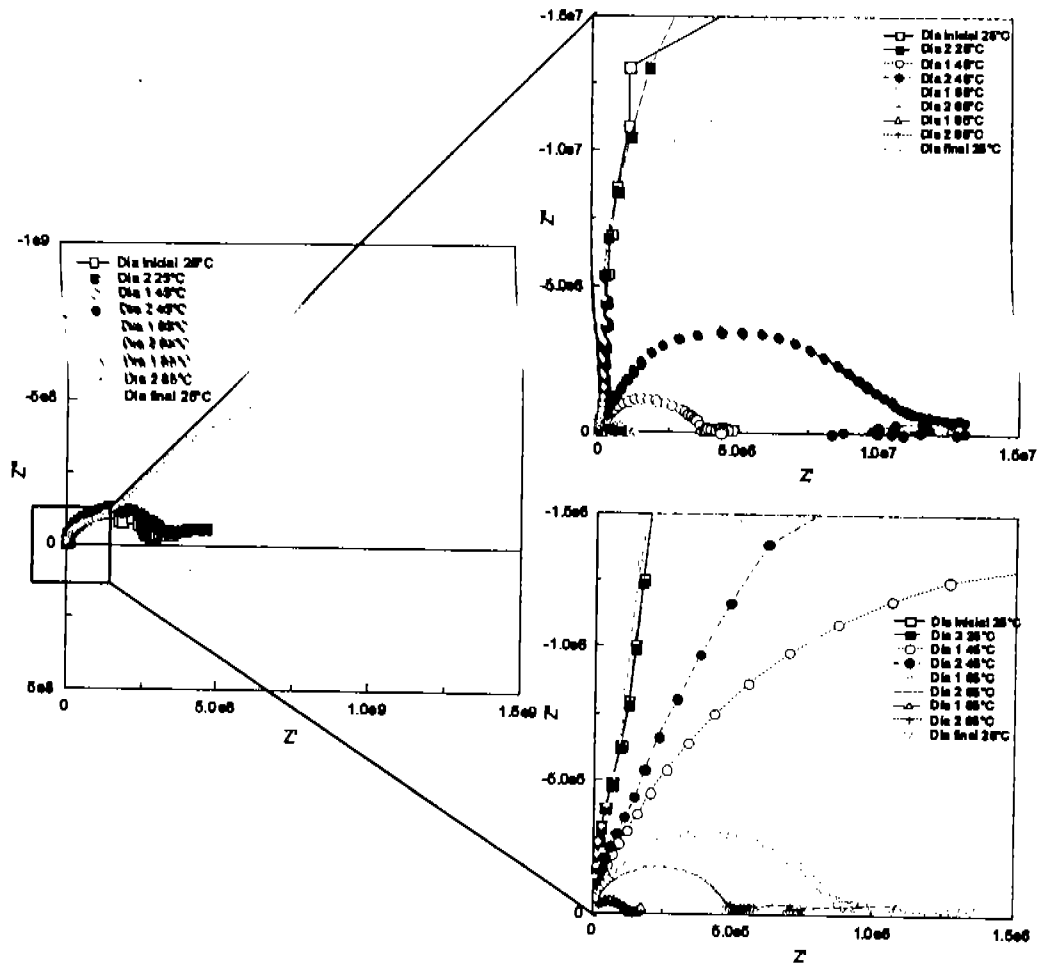


Figura A. 2-2. Diagrama de Nyquist del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo original.

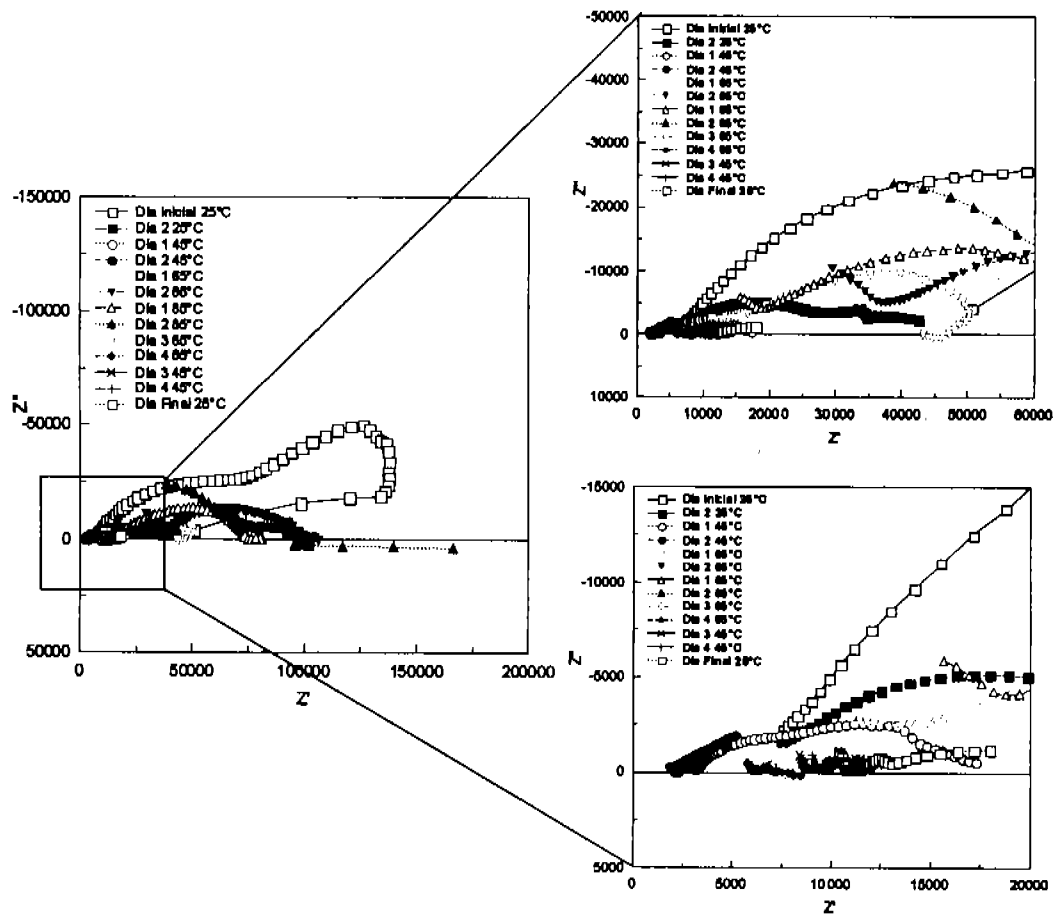


Figura A. 2-3. Diagrama de Nyquist del recubrimiento O-Fe a través de un ciclo completo.

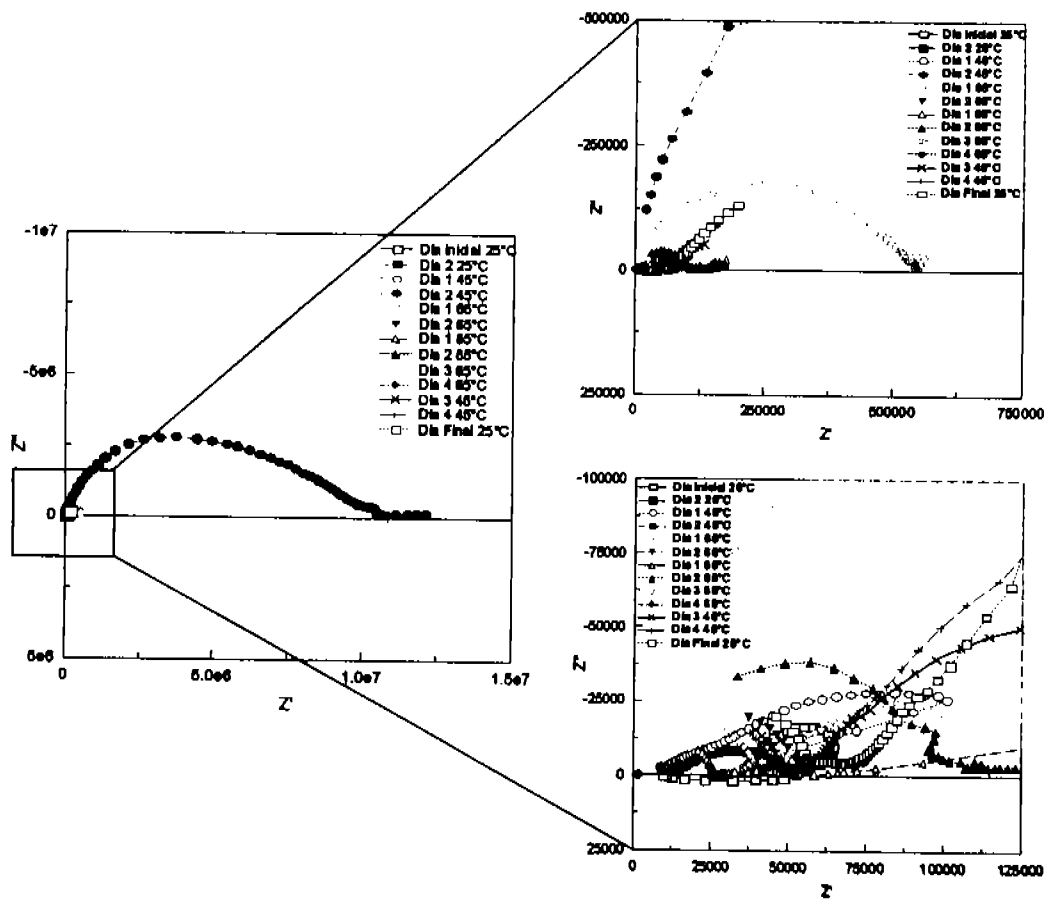


Figura A. 2-4. Diagrama de Nyquist del recubrimiento Cr-Zn a través de un ciclo completo.

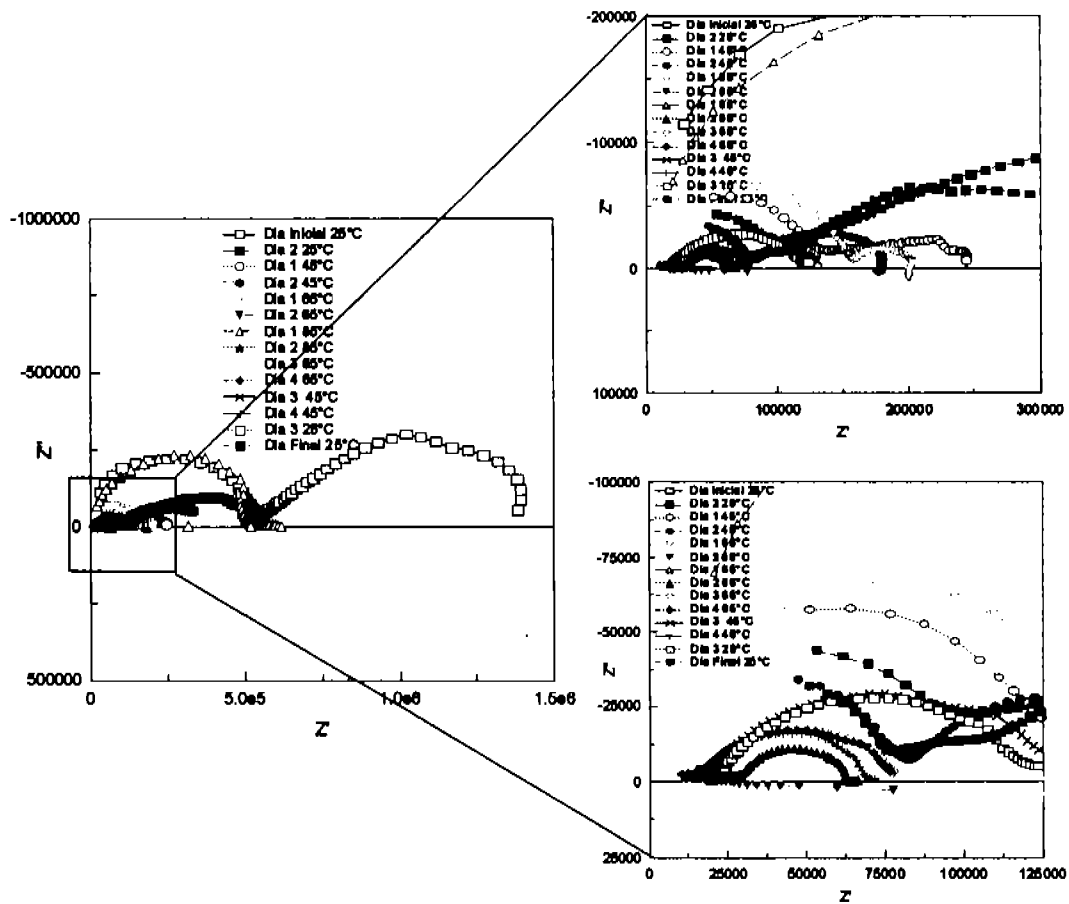


Figura A. 2-5. Diagrama de Nyquist del recubrimiento transparente a través de un ciclo completo.