"UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS ACELERADAS EN EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS TIPO EPÓXICO APLICADOS SOBRE ACERO AL CARBONO"

MIGUEL MATEUS BARRAGÁN Ingeniero Metalúrgico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES MAESTRÍA EN INGENIERÍA METALÚRGICA BUCARAMANGA

2004

"UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS ACELERADAS EN EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS TIPO EPÓXICO APLICADOS SOBRE ACERO AL CARBONO"

MIGUEL MATEUS BARRAGÁN Ingeniero Metalúrgico

Trabajo de investigación para optar el título de Magister en Ingeniería Metalúrgica

Director CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO Ingeniero Metalúrgico, MsC.

Codirector HAYDÉE QUIROGA BECERRA Ingeniera Química, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES MAESTRÍA EN INGENIERÍA METALÚRGICA BUCARAMANGA

2004

- TITULO: UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS ACELERADAS EN EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS TIPO EPÓXICO APLICADOS SOBRE ACERO AL CARBONO
- AUTOR: Ingeniero Metalúrgico, Miguel Mateus Barragán

DIRECTOR: Ingeniero Metalúrgico, MsC. Custodio Vásquez Quintero

CODIRECTOR: Ingeniera Química, Ph.D. Haydée Quiroga Becerra

PALABRAS CLAVES: Recubrimientos orgánicos, espectroscopía de impedancias, desprendimiento catódico, ampollamiento, productos de corrosión, longitud delaminada.

RESUMEN

Con el progresivo avance de la industria de las pinturas se han desarrollado gran cantidad de recubrimientos al igual que nuevas técnicas de evaluación. El ensayo de ambiente simulado salino ha sido ampliamente usado para acelerar el deterioro de los recubrimientos bajo condiciones controladas, sin embargo, este procedimiento implica largos períodos de tiempo y solo proporciona criterios cualitativos y subjetivos de las fallas. Existen otros ensayos como la espectroscopía de impedancia y el desprendimiento catódico que son utilizados para evaluar, clasificar y predecir el tiempo de falla de los recubrimientos orgánicos.

El desarrollo de este trabajo de investigación comprendió dos etapas: la primera consistió en someter a un ambiente simulado salino, seis sistemas de recubrimientos orgánicos tipo epóxico aplicados sobre acero al carbono, para determinar por inspección visual el ampollamiento, la presencia de productos de corrosión, y la longitud delaminada; como criterio de evaluación se estableció un "índice de desempeño" para clasificar cuantitativamente su comportamiento integral y determinar el tiempo de falla. La segunda etapa consistió en evaluar los recubrimientos mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia y desprendimiento catódico para correlacionar los resultados del tiempo de falla por inspección visual con los parámetros electroquímicos de resistencia de poros (R_p), fracción volumétrica de agua absorbida (ϕ), y la velocidad de desprendimiento catódico (dx/dt) obtenidos de estas pruebas.

Como resultado de la investigación se propuso un modelo experimental para predecir el tiempo de falla de los recubrimientos orgánicos epóxicos a partir de las técnicas electroquímicas, en un período de evaluación de 96 horas, como un estimativo del tiempo de falla en un ambiente simulado salino. El conocimiento generado de este estudio puede ser aplicado por la industria en general, para diseñar, evaluar y seleccionar nuevos sistemas de recubrimiento para la protección de estructuras metálicas del ambiente salino.

TITLE: USING OF RAPID ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES FOR STUDING ORGANIC EPOXIC COATING PERFORMANCE APPLIED ON SURFACE OF CARBON STEELS.

AUTHOR: Metallurgical Engineer, Miguel Mateus Barragán

DIRECTOR: Metallurgical Engineer, MsC. Custodio Vásquez Quintero

CODIRECTOR: Chemical Engineer, Ph.D. Haydée Quiroga Becerra

PALABRAS CLAVES: Organic Coatings, Impedance Spectroscopy, Cathodic Disbonding, Blistering, Rusting, Undercutting.

ABSTRACT

With the gradual increase of paint industries, it has been developed great amount quantity of coatings and new evaluation techniques. Simulated salt test spray environment is widely used for acelerated degradation of coatings under controled conditions, nevertheless, this procedure implies long time evaluation and only provide qualitative and subjective criteriums about failures. There are another tests like impedance spectroscopy and cathodic disbonding used to evaluate, rank and predict time to failure in organic coatings.

The development of this research work included two steps: The first one consisted in to examinate samples in a simulated salt test spray environment, six systems of organic epoxic coatings applied on carbon steel surfaces, were evaluated for blistering, rusting and undercutting by visual inspection. As evaluation criterium was established a "performance index" for ranking quantitatively the performance and to evaluate the time to failure. The second one, was the evaluation of coatings with impedance spectroscopy and cathodic disbonding, the objective was to correlate the results of time to failure by visual inspection and electrochemical parameters as pore resistance (Rp), volumetric fraction of absorbed water (ϕ) and rate of cathodic delamination (dx/dt) as results of these tests.

As the final result of this research it was proposed an experimental model for making in short-term predictions of time to failure in organic epoxic coatings using electrochemical technics in test time of 96 hours, as estimative of time to failure in a simulated salt test spray environment. The knowledge generated in this study will be applied by the industry to design, evaluate and select new coating systems for protecting metallic structures against salt environments.

DEDICATORIA

A mi esposa Elisabeth, por todo su amor, paciencia y apoyo incondicional.

A mis hijos Aura Ximena y Miguel Ricardo, quienes son mi alegría y me han motivado para el logro de esta meta.

A mis padres Jacobo e Isabel, por su confianza y sabiduría

A mis hermanos, que siempre me han brindado su apoyo

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Colombiano del Petróleo, especialmente a mis compañeros de los Laboratorios de Corrosión y Materiales, por su aporte en el desarrollo de esta tesis.

A mi director de tesis Ingeniero MsC. Custodio Vásquez Quintero y Codirector Ingeniera Ph.D. Haydée Quiroga, por su orientación.

Y a todos mis compañeros que de una u otra forma colaboraron para la culminación de este estudio.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.2. ANTECEDENTES	3
1.3. HIPÓTESIS	4
1.4. JUSTIFICACIÓN	5
1.5. OBJETIVOS	6
1.5.1. Objetivo General	6
1.5.2. Objetivos Específicos	6
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1. CONCEPTO DE RECUBRIMIENTO	8
2.2. SISTEMA DE RECUBRIMIENTO	8
2.3. MECANISMO DE FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE RECUBRIMIENTO	10
2.4. ACCIÓN PROTECTORA DE LOS RECUBRIMIENTOS	12
2.5. DIFUSIÓN A TRAVÉS DE UN RECUBRIMIENTO	13
2.6. DAÑOS EN LOS RECUBRIMIENTOS	15
2.6.1. Ampollamiento	16
2.6.2. Delaminación catódica	19
2.6.3. Ampollamiento y delaminación	22
2.6.4. Modelos de degradación de muestras con y sin defectos	24
2.7. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS EN AMBIENTES SIMULADOS	26
2.7.1. Revisión de criterios de falla en recubrimientos sometidos a ambientes simulad	dos 30
2.8. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	33
2.8.1. Evaluación de recubrimientos orgánicos mediante medidas de impedancia	34

2.8.2. Análisis de mecanismos de degradación mediante espectroscopía de impedancia	
electroquímica	37
2.8.3. Predicción de la vida de un recubrimiento mediante impedancia	40
2.9. TRANSFORMADAS DE KRAMERS-KRONIG	42
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	46
3.1. FUENTES DE INFORMACIÓN	47
3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	47
3.3. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS EN AMBIENTE SIMULADO	
SALINO	49
3.4. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE	
ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	51
3.5. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE	
DESPRENDIMIENTO CATÓDICO	53
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	55
4.1. REGISTRO DE ESPESORES DE PELÍCULA SECA	55
4.2. INSPECCIÓN VISUAL DE LOS SISTEMAS EXPUESTOS AL AMBIENTE	
SIMULADO SALINO	56
4.2.1. Ampollamiento	56
4.2.2. Presencia de productos de corrosión	56
4.2.3. Longitud de daño por delaminación	61
4.2.4. Índice de desempeño	65
4.3 MECANISMO DE DAÑO DE RECUBRIMIENTOS SOMETIDOS A	
AMBIENTES SALINOS	67
AMBIENTES SALINOS 4.4. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR LA TÉCNICA DE	67
 AMBIENTES SALINOS 4.4. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA 	67 69
 AMBIENTES SALINOS 4.4. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA 4.4.1. Potencial de circuito abierto 	67 69 69
 AMBIENTES SALINOS 4.4. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA 4.4.1. Potencial de circuito abierto 4.4.2. Espectroscopía de impedancia 	67 69 69 70

4.5. DESPRENDIMIENTO CATÓDICO	74
4.6. MODELO EXPERIMENTAL	77
4.6.1. Planteamiento del modelo experimental	79
4.6.2. Comprobación del modelo experimental	79
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	81
5.1. REGISTRO DE ESPESORES DE PELÍCULA SECA	81
5.2. INSPECCIÓN VISUAL DE LOS RECUBRIMIENTOS EXPUESTOS AL	
AMBIENTE SIMULADO SALINO	82
5.2.1. Ampollamiento	82
5.2.2. Presencia de productos de corrosión	83
5.2.3. Longitud de daño	84
5.2.4. Índice de desempeño	85
5.3. MECANISMO DE DAÑO DE RECUBRIMIENTOS SOMETIDOS A	
AMBIENTES SALINOS	87
5.4. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR LA TÉCNICA DE	
ELECTROQUÍMICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA	88
5.4.1. Potencial de circuito abierto	88
5.4.2. Espectroscopía de impedancia	89
5.4.3. Fracción volumétrica de agua absorbida por el recubrimiento	90
5.5. DESPRENDIMIENTO CATÓDICO	91
5.6. MODELO EXPERIMENTAL	92
6. CONCLUSIONES	94
7. TRABAJOS COMPLEMENTARIOS	96
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representación esquemática de un sistema de recubrimiento	Pág 9
Figura 2.	Configuración estructural de la resina epoxídica de alto peso molecular	12
Figura 3.	Clasificación de las fallas de los recubrimientos	16
Figura 4.	Modelo electroquímico de corrosión explicando la formación de un	
	elemento galvánico	22
Figura 5.	Representación esquemática de los procesos de ampollamiento y	
	delaminación.	23
Figura 6.	Modelo para la degradación de recubrimientos orgánicos sobre acero	
	expuesto en una solución neutra de NaCl. a) Sin defecto aparente. b) Con	
	fisuras	26
Figura 7.	Modelo de circuito eléctrico equivalente para un metal recubierto	35
Figura 8.	Ilustración esquemática de un circuito equivalente para una muestra	
	recubierta con defectos presentando ampollamiento, corrosión y	
	delaminación	39
Figura 9.	a) Preparación superficial de las muestras mediante chorreado de arena.	
	b) Muestras recubiertas mediante pistola sin aire.	48
Figura 10.	Ubicación de las muestras y colectores de condensación en la cámara	
	salina.	50
Figura 11.	Plantilla graduada para la medida de los daños por ampollamiento y	
	delaminación	50
Figura 12.	Montaje de la celda para la corrida de pruebas de impedancia	52
Figura 13.	Montaje de las celdas para la prueba de desprendimiento catódico	53
Figura 14.	Variación del tamaño y la frecuencia del ampollamiento, según la	
	norma ASTM D 714 [43], con el tiempo de exposición.	57

Figura 15.	Variación de la longitud del daño por ampollamiento, según la norma	
	ASTM D1654 [45], con el tiempo de exposición.	58
Figura 16.	Variación del grado de oxidación y la distribución de los productos de	
	corrosión, según la norma ASTM D610 [44], con el tiempo de exposición	58
Figura 17.	Registro fotográfico de las muestras expuestas al ambiente salino simulad	0
	durante 1500 horas. a) Sistema A100, b) Sistema B100 y c) Sistema C100). 59
Figura 18.	Registro fotográfico de las muestras expuestas al ambiente salino simulad	.0
	durante 1500 horas. a) Sistema D100, b) Sistema E100 y c) Sistema F100	. 60
Figura 19.	Variación del # de rango, según la norma ASTM D 1654 [45], con el	
	tiempo de exposición tomando el promedio de los registros de la	
	longitud delaminada cada 5 mm.	61
Figura 20.	Variación del # de rango, según la norma ASTM D 1654 [45], con el	
	tiempo de exposición tomando el promedio de los registros de diferentes	
	fisuras del valor máximo de la longitud delaminada	62
Figura 21.	Registro fotográfico después de remoción del recubrimiento delaminado o	le
	las muestras expuestas al ambiente salino simulado durante 1500 horas.	
	a) Sistema A100, b) Sistema B100 y c) Sistema C100	63
Figura 22.	Registro fotográfico después de remoción del recubrimiento delaminado o	le
	las muestras expuestas al ambiente salino simulado durante 1500 horas.	
	a) Sistema D100, b) Sistema E100 y c) Sistema F100.	64
Figura 23.	Variación del índice de desempeño promedio con el tiempo de exposición	i,
	donde se indica el valor numérico establecido como criterio de falla	66
Figura 24.	Formación de una región anódica con presencia de óxido de hierro.	
	a) Micrografía de la zona de fisura obtenida del microscopio electrónico a	L
	58X, b) Espectro de la película de óxido presente en esta zona.	67
Figura 25.	Migración de iones cloruro. a) Micrografía a 58X, b) Micrografía a	
	1270X, c) Espectro de la película de óxido donde se indica la elevada	
	presencia de iones cloruro.	68
Figura 26.	Migración de los iones sodio al frente de delaminación. a) Microgra	ifía a
	58X, b) Micrografía a 100X, c) Espectro de la película de óxido con prese	encia

	de iones cloruro	68
Figura 27.	Variación del potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión.	69
Figura 28.	Variación de la resistencia de poros con el tiempo de exposición de los	
	diferentes sistemas de recubrimientos evaluados.	70
Figura 29.	Variación de la capacitancia de los recubrimientos con el tiempo de	
	exposición	71
Figura 30.	Variación de la resistencia a la polarización con el tiempo de exposición.	71
Figura 31.	Variación de la capacitancia de la doble capa eléctrica con el tiempo de	
	exposición de los diferentes sistemas de recubrimientos evaluados.	72
Figura 32.	Variación de la fracción volumétrica promedio de agua absorbida por los	
	recubrimientos con el tiempo de inmersión.	73
Figura 33.	Variación de la suma de los residuales relativos con el tiempo de	
	exposición.	73
Figura 34.	Variación promedio de la velocidad de desprendimiento catódico para	
	tres cupones por cada sistema de recubrimiento.	74
Figura 35.	Registro fotográfico de la prueba de desprendimiento catódico para los	
	sistemas: a) A100, b) B100 y c) C100.	75
Figura 36.	Registro fotográfico de la prueba de desprendimiento catódico para los	
	sistemas: a) D100, b) E100 y c) F100.	76
Figura 37.	Ajuste de los parámetros obtenidos por pruebas electroquímicas mediante	
	regresión lineal múltiple. a) Para todos los parámetros, b) Eliminando	
	la resistencia de poros y c) Eliminando la resistencia de poros y la	
	capacitancia de la doble capa eléctrica.	78
Figura 38.	Representación gráfica de los datos de tiempo de falla obtenidos de la	
	cámara de ambiente salino simulado y los obtenidos de los parámetros	
	electroquímicos	80
Figura 39.	Recubrimiento expuesto a un ambiente simulado salino durante 1500 horas	S.
	Se observa crecimiento y coalescencia de las ampollas catódicas hasta la	
	delaminación completa de la zona adyacente a la fisura.	83

LISTA DE TABLAS

		Pág
Tabla 1.	Funciones principales de las capas constituyentes de un sistema de	
	recubrimiento.	10
Tabla 2.	Principales elementos constituyentes de un recubrimiento orgánico.	11
Tabla 3.	Escala y descripción de los rangos de óxido según la norma ASTM	
	D610 [44]	29
Tabla 4.	Rango de fallas a partir de los datos de medidas del daño en muestras	
	fisuradas y no fisuradas.	30
Tabla 5.	Coeficientes de ampollas establecidos por Deflorian y sus colaboradores.	31
Tabla 6.	Características generales de los recubrimientos aplicados.	48
Tabla 7.	Registro de espesores de película seca.	56
Tabla 8.	Tiempo relativo de falla para cada uno de los recubrimientos sometidos al	
	ambiente simulado salino obtenido a partir del índice de desempeño	66
Tabla 9.	Resultados de la velocidad de desprendimiento catódico	74
Tabla 10.	Resultados del análisis estadístico de los parámetros involucrados en el	
	modelo experimental.	79
Tabla 11.	Datos experimentales obtenidos de las pruebas electroquímicas	80
Tabla 11.	Porcentaje de error obtenido del modelo experimental	80

1. INTRODUCCIÓN

Con el progresivo avance de la industria de las pinturas se ha desarrollado gran cantidad de recubrimientos orgánicos utilizados para la protección de estructuras metálicas, al igual que nuevas técnicas de evaluación, las cuales permiten determinar el comportamiento de cada uno de los recubrimientos como una forma de seleccionar al que ofrezca su mejor desempeño en servicio.

Sin lugar a dudas, los ensayos más ampliamente utilizados son los de ambientes simulados; dentro de los cuales es importante destacar la cámara de niebla salina, prueba que requiere de largos períodos de tiempo y además proporciona criterios cualitativos y subjetivos de las fallas. Actualmente se está investigando en técnicas más aceleradas que proporcionen resultados de manera cuantitativa y en períodos de tiempos más cortos.

Existen dos pruebas que son usadas para predecir rápidamente la falla de los recubrimientos: la espectroscopía de impedancia electroquímica, que determina la integralidad o capacidad de protección del recubrimiento al paso de iones y la técnica de desprendimiento catódico, que cuantifica la susceptibilidad del recubrimiento a la pérdida de adhesión bajo condiciones corrosivas.

El propósito esencial de este trabajo es correlacionar experimentalmente los resultados de la degradación de los recubrimientos orgánicos tipo epóxicos sometidos al ambiente salino simulado, con los obtenidos de las pruebas de resistencia al desprendimiento catódico y la espectroscopía de impedancia electroquímica para determinar el tiempo relativo de falla de los recubrimientos.

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A partir de los años setenta, la industria de los recubrimientos orgánicos ha sufrido grandes cambios tecnológicos y estructurales inducidos por acciones legislativas que restringen la utilización de químicos contaminantes, afluentes tóxicos y compuestos orgánicos volátiles; además, por la competencia y presión del consumidor para exigir recubrimientos ambientalmente amigables sin sacrificar características técnicas. Como consecuencia de esas variaciones tecnológicas se ha presentado el desplazamiento hacia el cambio de todos los recubrimientos comercialmente importantes y bien establecidos por sistemas nuevos.

A diferencia de los recubrimientos que están siendo desplazados, los recubrimientos nuevos no están técnica ni comercialmente bien posesionados o no ofrecen garantías históricas de su desempeño, y establecer este reconocimiento requiere de largos períodos de tiempo. El tratar de evadir esta tarea, ha llevado a implementar metodologías de laboratorio que permitan predecir la vida en servicio o evaluar su comportamiento antes de su utilización, para seleccionar de manera integral al de mejor desempeño tecnológico.

Una de las técnicas de mayor importancia para la evaluación de recubrimientos que van a estar sometidos a ambientes costeros o salinos es el método de exposición en un ambiente simulado de niebla salina. Con este ensayo se puede determinar el tiempo de falla de los recubrimientos durante períodos relativamente largos de exposición (aproximadamente 2000 horas, dependiendo de la aplicación); además, los resultados de estas pruebas solo proporcionan un criterio cualitativo de "si pasa" ó "falla" el recubrimiento, según su desempeño.

Investigaciones realizadas para la implementación de nuevas técnicas de evaluación ha llevado a la aplicación de los métodos electroquímicos de espectroscopía de impedancia y desprendimiento catódico, para predecir el comportamiento de los recubrimientos orgánicos.

Las correlaciones entre los resultados obtenidos de las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica y la de desprendimiento catódico con los obtenidos del ambiente salino simulado, aplicados a los recubrimientos orgánicos tipo epóxico, ayudará a evaluar el comportamiento integral de los recubrimientos nuevos ofrecidos por el mercado, en forma rápida, en términos de su desempeño y disminuyendo los costos de evaluación.

1.2 ANTECEDENTES

Entre los años 1910 y 1920 fue desarrollada la prueba de niebla salina por J.A. Capp [1], buscando la forma de proteger un substrato metálico de las condiciones ambientalmente adversas, y específicamente de una atmósfera marina. Alrededor del año 1939 se creó el primer estándar de la prueba de rociado de niebla salina, que hoy se conoce como "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus" o ASTM B117 [2]. Aunque todavía las pruebas de ambiente simulado salino siguen siendo ampliamente usadas en el mundo, surgió la necesidad de predecir más rápidamente la vida de un recubrimiento orgánico. Desde años atrás, M. Kendig [3], F. Mansfeld [4] y S. Tsai [5], han trabajado con este tema aplicando la técnica electroquímica de espectroscopía de impedancia para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de metales recubiertos, también, Y. Sato [6] y F.M. Geenen [7] y Senkevich [8] enfocaron sus esfuerzos para establecer los mecanismos de degradación de los recubrimientos; además, a partir de 1983, M. Kendig [9, 10], J.N. Murray [11] y J.R. Scully [12], realizaron los primeros trabajos para predecir la vida en servicio de los recubrimientos orgánicos.

Sin embargo, un problema crítico en el análisis de los datos de impedancia electroquímica involucró la validación de los datos obtenidos, este problema fue resuelto usando las transformadas de Kramers-Kronig que son relaciones de naturaleza netamente matemática y no reflejan una condición física particular, en este tema en particular trabajaron, D.D. Macdonald [13, 14], M Urquidi [15, 16], J.P. Diard [17] y B. Boukamp [18], entre otros.

Otra de las técnicas de laboratorio que ha sido utilizada para la evaluación de los recubrimientos orgánicos de forma rápida es la prueba de desprendimiento catódico, la cual tiene como documentos guía las normas ASTM G95 [19] y CAN/CSA-Z245.20-M92 [20] y ha sido investigada por J.A. Beavers [21] y A. Leng [22], quienes establecieron los mecanismos de delaminación y por U. Steinsmo [23], quién determinó los factores que afectan la velocidad del desprendimiento catódico.

Trabajos realizados para integrar las pruebas de laboratorio de espectroscopía de impedancia electroquímica y de desprendimiento catódico como una alternativa rápida y confiable para establecer la vida en servicio de un recubrimiento, fueron llevados a cabo por M. Kendig [24] en 1996 para aplicaciones de la industria automotriz. En el año de 1998, R.G. Buchheit [25] investigó la relación entre las pruebas de cámara salina y de impedancia electroquímica en recubrimientos inorgánicos aplicados sobre aleaciones de aluminio químicamente pasivadas.

1.3. HIPÓTESIS

 El deterioro de un recubrimiento orgánico tipo epóxico aplicado sobre un acero al carbono, sometido a un ambiente costero se debe a fallas ocasionadas por mecanismos de ampollamiento y delaminación o como un proceso de interacción entre ellos.

- Se puede establecer el tiempo relativo de falla de un recubrimiento tipo epóxico aplicado sobre acero al carbono, al someterlo bajo condiciones de ambiente simulado de cámara salina, evaluando mediante inspección visual el ampollamiento, la presencia de productos de corrosión y midiendo el área deteriorada.
- Se puede determinar una correlación experimental entre los resultados de falla de los recubrimientos epóxicos expuestos a un ambiente salino simulado con los obtenidos por las técnicas electroquímicas aceleradas de espectroscopía de impedancia y de desprendimiento catódico.

1.4. JUSTIFICACIÓN

Las exigencias del mercado por la selección de recubrimientos orgánicos epóxicos con alto grado de desempeño y teniendo en cuenta la gran cantidad de alternativas disponibles, hace necesario el desarrollo de metodologías para predecir la vida en servicio de un sistema de recubrimiento, utilizando técnicas electroquímicas rápidas que proporcionen los resultados en corto tiempo, en forma económica y confiable.

Con el desarrollo de este trabajo de investigación se pretende buscar la correlación entre los resultados de falla de los recubrimientos epóxicos expuesto en un ambiente salino simulado con los obtenidos por las técnicas electroquímica aceleradas de espectroscopía de impedancia electroquímica y desprendimiento catódico.

El conocimiento generado de este estudio puede ser aplicado para toda la industria en general, para el diseño, la evaluación y la selección de nuevos recubrimientos del mercado con alternativas de uso para la protección de estructuras metálicas del ambiente salino.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo General

Predecir la vida útil de recubrimientos orgánicos epóxicos aplicados sobre acero al carbono, mediante correlaciones elaboradas a partir de pruebas de laboratorio de ambiente salino simulado y las técnicas electroquímicas aceleradas de espectroscopía de impedancia y desprendimiento catódico.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Correlacionar los resultados del comportamiento de los recubrimientos orgánicos epóxicos evaluados en laboratorio por las técnicas de ambiente simulado salino y las electroquímicas de espectroscopía de impedancia y desprendimiento catódico.
- Establecer los mecanismos de falla para los recubrimientos orgánicos tipo epóxico aplicados sobre acero al carbono, expuestos en ambientes salinos.
- Proponer un modelo experimental, para cuantificar a partir de las técnicas electroquímicas, la vida útil de los recubrimientos orgánicos epóxicos como un estimativo del tiempo relativo de falla.

2. MARCO TEÓRICO

La corrosión es definida por NACE (Nacional Association of Corrosion Engineers) como la destrucción o pérdida de propiedades de un material, usualmente un metal, por reacciones con el ambiente [26]. Esta definición no hace énfasis en la utilización de los términos "químico" y "electroquímico" por la restricción que se haría solamente a metales y no permitiría su aplicación a muchos otros materiales los cuales se desintegran debido a la acción del ambiente. La corrosión puede afectar, además de los metales, a otros materiales como el concreto, la madera, los cerámicos y los plásticos causando cambios en las propiedades como por ejemplo el rompimiento del polietileno debido a la exposición prolongada a la luz solar o para el caso de los recubrimientos el entizamiento, el cual ocurre cuando el ligante empieza a desintegrarse por acción del ambiente.

A pesar que otros materiales están afectados por corrosión, el área que mayor interés ha recibido es la corrosión de metales, debido a su gran utilización como material estructural a través de todo el mundo. La razón inicial para que un acero se corroa primordialmente radica en su forma de obtención, la adición de energía al mineral de hierro natural, permaneciendo termodinámicamente inestable.

La protección de los metales contra corrosión involucra métodos como el uso de recubrimientos protectores, la protección catódica, el mejoramiento de las técnicas de diseño o la alteración del ambiente corrosivo. La aplicación de recubrimientos protectores es la técnica más empleada a nivel mundial, se estima que en solo Estados Unidos, el 36,5% de los costos totales por corrosión corresponden a la aplicación y compra de los productos [27].

2.1. CONCEPTO DE RECUBRIMIENTO

Un recubrimiento puede ser definido como un material líquido compuesto esencialmente por una resina sintética, pigmentos y solventes, los cuales al ser aplicados sobre un sustrato forman una película sólida, continua y resistente a los ambientes agresivos. En general un recubrimiento protector debe:

- Resistir a la transferencia o penetración de iones.
- Resistir la acción osmótica.
- Expandirse o contraerse con la superficie.
- Tener y mantener buena apariencia, bajo condiciones extremas del ambiente.

Estos requerimientos deben ser completamente mantenidos durante un período de tiempo prolongado que justifique su precio y los costos de aplicación.

2.2. SISTEMA DE RECUBRIMIENTO

En general, un sistema de recubrimiento se refiere al grado de limpieza del sustrato metálico al que va a ser aplicado el recubrimiento y la aplicación de capas de recubrimiento en un predeterminado orden, espesor y dentro de intervalos específicos de tiempo, para permitir su secado o curado.

El objetivo esencial de la preparación superficial del sustrato metálico es generar la máxima adhesión del recubrimiento, removiendo contaminantes, materiales sueltos y películas de

óxido y a su vez, incrementando la rugosidad o área reactiva expuesta para que ocurran mayores enlaces mecánicos, químicos o polares entre el metal y el recubrimiento. De acuerdo con el recubrimiento y las condiciones ambientales a las que va a estar expuesto, dependen los equipos y las técnicas usada para alcanzar el grado de limpieza deseada. Como se indica en la Figura 1, las capas de recubrimiento que por lo general se aplican sobre un sustrato metálico son:

> Acabado Intermedia Primer Sustrato Metálico

Figura 1. Representación esquemática de un sistema de recubrimiento.

- **Primera capa o "primer"**, cuya función principal es suministrar una adhesión fuerte entre el sustrato metálico y las otras capas de recubrimiento, estas capas pueden contener pigmentos inhibitorios los cuales pasivan la superficie metálica y reducen la tendencia a la corrosión.
- Segunda capa o capa intermedia, los propósitos básicos de esta capa son suministrar espesor al recubrimiento, aumentar la resistencia química, reducir la transferencia al vapor húmedo y proveer un enlace fuerte entre el "primer" y el acabado.

• **Tercera capa o acabado**, dentro se sus funciones se encuentran las de formar una barrera al ambiente, proveer resistencia a los agentes agresivos y suministrar apariencia al sistema de recubrimiento. En la Tabla 1, se encuentra un resumen de las funciones básicas de las capas constituyentes de un sistema de recubrimiento.

Tabla 1. Funciones principales de las capas constituyentes de un sistema de recubrimiento.

Capa	Función principal	Requerimiento específico	Requerimiento general
	Adhesión	Adhesión al sustrato	-Adhesión
			-Cohesión
"Primer"			-Resistencia
		Enlace a la capa intermedia	-Flexibilidad
			-Enlaces internos
	Espesor y estructura	Enlace al "primer"	-Cohesión
Intermedia			-Enlace a intercapas
		Enlace al acabado	-Espesor
			-Esfuerzo
			-Resistencia química
			-Resistencia al vapor de agua.
			-Resistencia eléctrica
	Resistencia a la atmósfera	Resistencia a la atmósfera y/o al ambiente	-Sellante de la superficie
Acabado			-Esfuerzo
			-Resistencia
			-Flexibilidad
		Enlace a capa intermedia	-Apariencia
			-Rugosidad.

2.3. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE RECUBRIMIENTO

Los sistemas de recubrimiento utilizados para proteger el acero estructural son clasificados de acuerdo con el mecanismo de curado o proceso de reacción de las pinturas líquidas para convertirse en capas sólidas [26].

Dependiendo del mecanismo de curado, se requiere de relaciones específicas de mezcla de los componentes, tiempo y condiciones de curado, en la Tabla 2 se encuentra una recopilación de las principales resinas, aditivos y solventes utilizados para la fabricación de los recubrimientos orgánicos [28]. Los recubrimientos orgánicos curan o forman película por alguno de los siguientes mecanismos:

- Oxidación, o formación de película por reacción con el oxígeno del aire.
- Evaporación, del solvente presente en la mezcla resina/solvente.
- Reacción química, entre la resina y el agente de curado o activador.
- Hidrólisis o hidratación, la película se forma debido a que la humedad del aire reacciona con el recubrimiento líquido.

Tabla 2. Principales elementos constituyentes de un recubrimiento orgánico.

Resinas (Binders)
Alquídicos base aceite, derivadas de la reacción de alcoholes polihídricos y ácidos polibásicos.
Alquídicos modificados: Fenoles, vinilos, siliconas, epóxicos, uretanos
Acrílicos: Estirenos, emulsiones de latex
Bituminosos: Alquitrán de hulla, asfaltos
Vinilos: Clorados, copolímeros de acetato, base agua
Epóxicos catalizados
Poliamina: Poliamida, epóxicos 100% sólidos, alquitrán de hulla
Uretanos
Isocianatos: Diisocianatos poliméricos, isocianatos alifáticos
Polioles
Uretanos acrílicos, poliester, polieter
Poliuretanos epóxicos, vinílicos, curados por humedad
Vinil ester
Pigmentos
Inhibidores: Cromatos, plomo y zinc
Barrera: Hojuelas de aluminio, óxidos de hierro micáceo
De sacrificio: Polvo de zinc, óxidos de zinc y carbonatos
De color: Dióxido de titanio, cromatos, óxidos de hierro
Solventes
Agua, hidrocarburos alifáticos, aromáticos, acetonas, ester, alcoholes, glicol eter
Aditivos
Antidelaminantes y plastificantes
Fungicidas
Fluidizantes v emulsificantes
Aditivos para absorber los rayos UV

Las resinas epóxicas contienen un grupo específico conocido como epóxido, al cual se le adiciona un endurecedor o agente copolimérico que usualmente es rico en nitrógeno para que produzca el curado por reacción química desarrollando una gran molécula estructural con propiedades derivadas del epoxídico y el copolímero de curado. En la Figura 2 se observa la configuración estructural de una resina epoxídica de alto peso molecular.

Figura 2. Configuración estructural de la resina epoxídica de alto peso molecular.



Los recubrimientos epóxicos más comúnmente utilizados son los epoxi-poliamidas y los epoxi-poliaminas. Los primeros ofrecen características importantes como la de excelente adhesión, brillo, resistencia a la abrasión dureza e impacto; las máximas propiedades se obtienen después de siete días de curado a 20°C. Los segundos presentan muy buena estabilidad cuando son expuestos a medios alcalinos, la mayoría de ácidos orgánicos e inorgánicos, aguas y soluciones salinas; poseen la mejor resistencia química de la familia de los epóxicos.

2.4. ACCIÓN PROTECTORA DE LOS RECUBRIMIENTOS

La corrosión metálica acuosa es un proceso electroquímico que involucra cuatro elementos importantes: la reacción anódica, la reacción catódica, los caminos conductores para los iones y los electrones. En los sitios catódicos ocurre principalmente la reacción de reducción del oxígeno disuelto en el agua para formar iones hidróxido; en los sitios anódicos ocurre la reacción de oxidación del metal a iones metálicos solubles en el electrolito; los caminos conductores son los necesarios para que los electrones viajen de los

sitios anódicos a los catódicos. La inhibición de las reacciones anódicas y catódicas o una interrupción en el flujo iónico causa disminución significativa de la velocidad de corrosión [29]. Uno de los métodos más convenientes y antiguos, es utilizar los recubrimientos como barrera para proteger los substratos metálicos de los efectos del ambiente. Esencialmente la protección por recubrimientos se debe a la resistencia eléctrica de la película que rompe el circuito eléctrico durante las reacciones químicas de corrosión, actuando como un filtro al paso de iones y como una barrera al flujo de corriente entre los sitios anódicos y catódicos [30], si los electrones no viajan al cátodo no es posible que se alcance el mecanismo de corrosión.

La adición de pigmentos anticorrosivos, como cromatos de zinc o plomo, en la película de pintura actúan incrementando la longitud a la difusión o caminos conductores, mejorando la efectividad del recubrimiento. Esos pigmentos son ligeramente solubles en agua y cuando la película se expone a la humedad, el agua disuelve sus constituyentes y los transporta hacia la superficie metálica. Las especies iónicas disueltas reaccionan con el metal para formar un producto de reacción que pasiva el substrato y reduce la corrosión bajo la película de recubrimiento [28].

2.5. DIFUSIÓN A TRAVÉS DE UN RECUBRIMIENTO

El transporte de agua, oxígeno y otras moléculas pequeñas a través de películas de recubrimiento se realiza saltando de hueco en hueco en la matriz polimérica sin necesidad de desplazar segmentos de ésta; la difusión del agua es una medida de la movilidad de sus moléculas en los recubrimientos y la capacidad protectora está dada por el valor de la permeabilidad de la película. Experimentalmente se ha observado que si la permeabilidad decrece el efecto barrera del recubrimiento aumenta y por lo tanto mejora la protección contra la corrosión [31].

Cuando un proceso de corrosión ocurre bajo el recubrimiento es debido a que las moléculas han sido transferidas por difusión o por que se ha inducido o aplicado un gradiente de potencial en el sitio de la corrosión. En gran cantidad de procesos se puede controlar la velocidad de corrosión, pero la difusión de especies químicas es siempre el candidato probable que limite el transporte, debido a que es inherente de procesos lentos [32]. La difusión de una especie en un medio puede describirse matemáticamente por las leyes de Fick. La primera de ellas, como se indica en la ecuación 1, ilustra la relación entre el flujo de materia y el gradiente de concentración en la dirección perpendicular a la superficie. Como la difusión no solo se realiza a través de la película, sino que también llena los espacios vacíos en su interior, la segunda ley de Fick descrita por la ecuación 2, permite cuantificar el transporte de agua a través del recubrimiento

$$\vec{J} = -D_i \left(\frac{d\vec{c}_i}{dx}\right) \tag{1}$$

Donde: \vec{J} : Flujo de la especie *i* que atraviesa la película [mol/cm²*s].

 D_i : Coeficiente de difusión de la especie i [cm²/s]

 c_i : Concentración de la especie i en la película [mol/cm³].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-Dx \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(-Dy \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-Dz \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$
(2)

Usando las condiciones iniciales y de frontera que representen el comportamiento del sistema, y con base en simplificaciones y suposiciones la segunda ley de Fick puede describirse mediante la ecuación 3.

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{-D\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$
(3)

Cuya solución conduce a la ecuación que define la cantidad de agua absorbida por el recubrimiento en función del tiempo.

La absorción y difusión de agua en un recubrimiento son factores críticos en la pérdida de eficiencia protectora y calidad estética de un sistema metal-pintura dentro de los efectos que se producen se encuentran el ampollamiento, pérdida de adhesión, delaminación, expansión volumétrica o hinchamiento biaxial, cuarteado, etc.

2.6. DAÑOS EN LOS RECUBRIMIENTOS

Las fallas en los recubrimientos pueden ser ampliamente divididas en dos categorías: prematuras y graduales. El deterioro gradual no es frecuente investigado, por lo que relaciona su concepto, este es gradual y probablemente el usuario con el tiempo de servicio, ya haya recibido los beneficios del sistema de pintura. Las fallas prematuras son más importantes, las cuales ocurren en días, semanas o meses después de la aplicación. Las razones de las fallas prematuras pueden ser debidas a las especificaciones del sistema de recubrimiento, a la calidad de los productos o al proceso de aplicación [33]. En la Figura 3, se indica la clasificación de los tipos de fallas de los recubrimientos y las posibles causas.

Otra clasificación de los modos de fallas de los recubrimientos hace énfasis en la integralidad de la película. Autores como Greenfield y Scantlebury [29] realizaron una revisión de la acción protectora de los recubrimientos orgánicos donde enfatizan en los mecanismos más comunes de rompimiento de las películas, como son el ampollamiento, delaminación o como un proceso de interacción entre ambos.





2.6.1. Ampollamiento: las moléculas de agua y oxígeno son capaces de pasar a través de las barreras de difusión suministrada por los recubrimientos orgánicos. La concentración de agentes corrosivos presentes en la interfase sustrato-recubrimiento depende de la permeabilidad del recubrimiento, la cual varía con la temperatura, la presión parcial y la naturaleza del recubrimiento [34].

Factores que afectan la iniciación del ampollamiento: en el mecanismo de daño por ampollamiento de los recubrimientos orgánicos en ambientes acuosos, se ha establecido que los sistemas presentan cuatro características comunes:

- ♦ A mayor presión osmótica del líquido de inmersión, menor es el ampollamiento.
- El fluido formado en las ampollas cuando el recubrimiento se encuentra inmerso en agua de mar es siempre alcalino y el contenido de cloruros es menor que el agua de mar.

En la mayoría de casos, antes que ocurra un ampollamiento, se ha observado corrosión en puntos débiles del recubrimiento, caso contrario para los sitios donde no hay corrosión, la formación del ampollamiento es sustancialmente menor [29]. La siguiente secuencia describe la formación del ampollamiento:

- La película de pintura absorbe agua de la solución, conteniendo posiblemente algunas sales disueltas.
- Eventualmente, suficiente líquido que contiene iones cloruro pasa hasta el metal y activa los sitios de corrosión primaria en la interfase.
- Como la corrosión se lleva a cabo en las áreas anódicas bajo el recubrimiento, los iones hidroxilo se incrementan en los sitios catódicos.
- El ambiente alcalino en los sitios catódicos en poco tiempo debilitan o destruyen la adhesión de la película produciendo sustancias osmóticamente activas en la interfase metal-pintura.
- La presencia de esas sustancias en la interfase favorece el paso osmótico o endosmótico del agua a través de la película desde el líquido de inmersión.

Existen tres clasificaciones para el ampollamiento:

- Ampollamiento osmótico
- Ampollamiento anódico
- Ampollamiento catódico

• Ampollamiento osmótico: ósmosis es un proceso por el cual un solvente pasa a través de una película delgada (membrana semipermeable) desde una solución diluida a una solución más concentrada [35]. El requerimiento básico para una celda osmótica es la presencia, en un espacio confinado, de dos volúmenes contiguos de solvente a diferente concentración de soluto. La presión osmótica es producida por el gradiente de concentración a través de la membrana, la ecuación 4 o de Vant'Hoff's permite determinar la presión osmótica.

$$\pi = \Delta C * R * T \tag{4}$$

Donde:

π: Presión osmótica*ΔC*: Diferencia de concentraciones*R*: Constante de los gases

T: Temperatura [°K]

La presión osmótica producida por el gradiente de concentración a través de una membrana se encuentra en el rango de 2500 a 3000 kPa, muy superior si se compara con la resistencia mecánica a la deformación de un recubrimiento, que es de 6 a 40 kPa [36].

El ampollamiento osmótico se considera que inicia en la interfase metal-recubrimiento en manchas débiles y aleatoriamente distribuidas sobre la superficie del sustrato, las cuales pueden ser ocasionadas por la rugosidad, por impurezas debido a altas concentraciones de iones o en lugares con incipientes pérdidas de adhesión. La iniciación y crecimiento de las ampollas está relacionada con los procesos de adsorción, absorción y difusión de penetrantes que ocurren dentro de los recubrimientos orgánicos. La adsorción de agua ocurre a través de los poros existentes, la absorción en los sitios de enlace y la difusión a través de la película. Según Pommersheim [34] el transporte de agua a la ampolla no es limitado por la adhesión o acabado de la película, las ampollas crecen solamente por ósmosis.

- Ampollamiento anódico: este modo de falla considera que el líquido presente en las ampollas es de naturaleza anódica. La inspección de los sustratos metálicos en el centro de la ampolla indica la presencia de corrosión, mientras en la periferia ocurre delaminación observándose los bordes brillantes [29]. El ampollamiento anódico no es fuertemente afectado por el espesor del recubrimiento o tipo de recubrimiento pero si está fuertemente afectado por la temperatura.
- Ampollamiento catódico: es el resultado de un ambiente alcalino que se genera bajo el recubrimiento causado por la reacción catódica. La iniciación del ampollamiento catódico está siempre asociada con algunas formas de defectos en el recubrimiento tales como marcas, pequeños poros o caminos conductores desarrollados durante la exposición. Los defectos actúan como canales para el transporte de iones desde el ambiente a la superficie metálica donde las reacciones de corrosión ocurren sobre el metal y alrededor de los defectos. El primer requisito para este tipo de daño es que el sustrato deba soportar una reacción catódica, que para el caso de ambientes alcalinos o neutros será la reducción del oxígeno. Existen dos escuelas que establecen el crecimiento del ampollamiento catódico [37], Funke sugiere que la presión osmótica es la responsable para el crecimiento del ampollamiento, éste crece debido a la generación de momentos de curvatura en la periferia de la ampolla para conducir un flujo difusivo de los productos de la reacción catódica, permitiendo el agrandamiento de la ampolla.

2.6.2. Delaminación catódica: la delaminación catódica comienza en sitios con defectos bien definidos de la interfase recubrimiento-metal y se define como la resistencia del recubrimiento a desprenderse cuando está sujeto a esfuerzos eléctricos en un electrolito conductor, llevándose a cabo la reacción catódica de reducción del oxígeno y generando como resultado un ambiente alcalino. La difusión o migración de los cationes es la etapa determinante de la velocidad de esta reacción de delaminación.

La mayoría de estructuras enterradas utilizan sistemas de protección catódica por corriente impresa, usando voltajes superiores al de la celda de corrosión. Generalmente estos voltajes son mantenidos constantes, pero cambios ocasionales en la resistividad del terreno conlleva a variaciones originando excesivas densidades de corriente y por lo tanto pérdida de adhesión del recubrimiento y su respectiva delaminación. Potenciales más negativos que -1.1 voltios medidos con el electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre produce ampollamiento y delaminación del recubrimiento en áreas alrededor de defectos [38].

La propiedad de adhesión del recubrimiento juega un papel importante en la capacidad de prevención de la corrosión de un recubrimiento. El esfuerzo adhesivo de un recubrimiento es la fuerza requerida para desprender la película desde el substrato metálico, aunque este esfuerzo es la suma de varios componentes como la adhesión mecánica, la polar-polar y la química, el lograr mantener un nivel de adhesión adecuado durante la vida en servicio de una estructura es uno de los factores claves para el éxito de un recubrimiento. Este esfuerzo adhesivo inicial disminuye durante el tiempo de vida en servicio, principalmente por la degradación de los componentes orgánicos o por la permeación de moléculas a la interfase metal-recubrimiento.

Mecanismo de delaminación catódica. el mecanismo de delaminación actualmente es área de debate en cuanto a las especies involucradas; sin embargo, para soluciones neutras o casi neutras la delaminación catódica está fuertemente ligada con la reacción de reducción del oxígeno generando un ambiente de alta alcalinidad en la interfase; generalmente este fenómeno ocurre en zonas de falla inherentes o inducidas mecánicamente al recubrimiento. Hay dos posibles vías para que se realicen las reacciones catódicas: el transporte de agua a la zona de reacción a través del recubrimiento, donde cierta fracción de esta puede estar en forma de catión tal como el H_3O^+ , o el suministro de oxígeno a lo largo de la interfase metal-recubrimiento.

Modelo electroquímico de delaminación: en la literatura se ha reportado un modelo electroquímico para explicar el proceso de delaminación [22], el cual es resumido esquemáticamente en la Figura 4. En la parte superior se observa una sección transversal de la interfase metal-recubrimiento con un defecto en el recubrimiento. En las gráficas inferiores se aprecia una revisión de las curvas de polarización en los defectos y la situación después del acople galvánico de ambas partes de la interfase.

- En la interfase metal-electrolito (defecto), después que el potencial catódico de corrosión ha cambiado, ocurre la reducción del óxido y la disolución del metal es balanceada con la reducción del oxígeno. La velocidad de corrosión es alta, para posteriormente el oxígeno difundir a elevada velocidad a través del electrolito acuoso.
- En la interfase intacta de recubrimiento-metal, inicialmente el oxígeno se reduce en la superficie de óxido conduciendo electrones. Sin embargo, debido a la falta de volumen de electrolito, la disolución del hierro es fuertemente inhibida y el potencial del electrodo cambia anódicamente hasta que la velocidad de reducción del oxígeno decrece a valores muy pequeños.
- El elemento galvánico entre el defecto y la interfase intacta, la situación descrita anteriormente, cambia cuando hay iones presentes en la interfase recubrimiento-metal y se establece una conductividad iónica finita. El acople galvánico entre esta interfase intacta y el defecto dará como resultado una reducción del oxígeno de la película pasiva, los electrones para esta reacción catódica serán proporcionados por un intercambio anódico de disolución del metal en el defecto.
- Se asume que la adhesión entre el metal y el recubrimiento se disminuye debido a los productos de las reacciones liberados sobre la interfase. Además, estos también pueden difundir a través de los recubrimientos.



Figura 4. Modelo electroquímico de corrosión explicando la formación de un elemento galvánico

2.6.3. Ampollamiento y delaminación: cuando un sistema de recubrimiento es expuesto a un ambiente marino, los mecanismos de daño por ampollamiento y delaminación son los más importantes, sin embargo esos dos modos de falla frecuentemente son tratados por separado, pero autores como Greenfield y Scantlebury establecieron el siguiente mecanismo de daño, señalando que las diferencias son más de grado que de tipo [39]:

 Debido a la presencia de imperfecciones en el recubrimiento, el substrato metálico está expuesto directamente a las condiciones de sus alrededores. El proceso de corrosión inicia, con la reacción anódica que ocurre en el defecto, que es la reacción de oxidación del hierro. Con el objeto de mantener la electroneutralidad dentro del sistema, hay un balance mediante una reacción catódica, la reducción del oxígeno. Estas dos reacciones inicialmente se llevan a cabo en lugares adyacentes pero separados, mientras el proceso continúa con el movimiento del cátodo bajo el recubrimiento.

• Los iones ferrosos obtenidos, van a la solución y reaccionan para producir compuestos eléctricamente neutros a través de combinaciones de cationes y el medio, creando un desbalance de cargas. El ambiente tiene un exceso de cargas positivas, en la forma de alguna clase de cationes, mientras que el ambiente en el cátodo está produciendo iones hidroxilo, resultando en un exceso de cargas negativas. En el caso de un acero descubierto, la vía para estos iones hidroxilo es directa. Sin embargo cuando el acero está cubierto la situación llega a ser más complicada, la ruta de la exposición al ambiente en los sitios catódicos es más restringida o completamente bloqueada.

La Figura 5 indica una representación esquemática de los resultados de las reacciones de corrosión. En ésta se observa que los iones hidroxilo producidos catódicamente están presentes en el ampollamiento y en la delaminación. La naturaleza alcalina de esta solución en esos sitios es considerada el mayor factor contribuyente en la falla de un recubrimiento.



Figura 3. Representación esquemática de los procesos de ampollamiento y delaminación
2.6.4. Modelos de degradación de muestras con y sin defectos: investigadores como Nguyen, Hubbard y Pommersheim [40] han trabajado en establecer los modelos y mecanismos de degradación de muestras recubiertas con defectos o fisuras y muestras sin daño aparente, al estar expuestas a electrolitos neutros.

Muestras recubiertas sin defectos aparentes o fisuras: la degradación de un recubrimiento bueno o sin defecto aparente, expuesto a un electrolito de NaCl neutro sigue las etapas descritas gráficamente en la Figura 6a:

1). Formación de caminos conductores: durante el período de absorción de agua ocurre la formación de los caminos conductores debido al ataque del agua en regiones denominadas hidrofílicas causando pérdida de material, seguido por la interconexión de esas regiones. Las regiones hidrofílicas contienen materiales de bajo peso molecular, toman grandes cantidades de agua, tienen baja resistencia al transporte de iones y son susceptibles al ataque del agua, hidrólisis y disolución.

2). Transporte de especies corrosivas a la superficie metálica: el transporte de iones desde el ambiente a la superficie metálica se realiza a través de caminos conductores discretos de mínima resistencia mecánica en el recubrimiento y la corrosión comienza en la base de esos caminos.

3). Degradación en el defecto o camino conductor: una vez los caminos conductores son establecidos y los iones han alcanzado la superficie metálica, la degradación de un recubrimiento sin defecto aparente se considera similar a la de un recubrimiento con un defecto pequeño. En la base de los caminos conductores ocurre la formación de una región anódica, la velocidad de formación de la primera capa de óxido en presencia de iones cloruro es considerada la etapa determinante de la velocidad. Como la corrosión en el defecto progresa, las capas de óxido en tal defecto llegan a ser una barrera a la difusión de oxígeno.

4). Degradación alrededor de defectos o caminos conductores: bajo el recubrimiento y cerca a los defectos, hay formación de cátodos ocurriendo la reacción de reducción de oxígeno; cada electrón producido por la reacción anódica es consumido por la catódica, estableciendo un acople electroquímico entre el defecto o ánodo y el sitio catódico bajo el recubrimiento. El transporte de electrones resulta en un flujo de corriente galvánica, estableciendo un gradiente de potencial entre el defecto y el cátodo asociado, el cual ha sido establecido como la fuerza que promueve la delaminación catódica en aceros recubiertos expuestos a electrolitos.

5). Migración de iones sodio: las regiones bajo el recubrimiento donde ocurren las reacciones catódicas sirven como sitios de iniciación del ampollamiento o delaminación; en estas áreas se generan altas alcalinidades especialmente por la migración de cationes (Na⁺) neutralizando las cargas negativas de los iones hidróxido.

6). Delaminación catódica: la alcalinidad presente en el frente de delaminación ha sido propuesta como la causa para el desprendimiento del recubrimiento del sustrato metálico. Sin embargo la velocidad de delaminación es función de diferentes factores como la diferencia de potencial entre el defecto y los cátodos locales, el potencial aplicado a través de la muestra recubierta, el tipo y concentración de cationes, el tipo de recubrimiento y de metal, los pretratamientos de la superficie metálica, la temperatura y la concentración de oxígeno.

7). Formación de un gradiente de presión osmótica: materiales higroscópicos como el NaOH en los sitios catódicos produce diferencias en la actividad del agua entre el ambiente y la interfase recubrimiento-sustrato metálico dando origen a un gradiente de presión osmótica que probablemente es el principal mecanismo para el crecimiento del ampollamiento catódico.

8). Delaminación total: el desarrollo de las ampollas, su crecimiento o alargamiento conlleva a eventuales coalescencias y por tanto la delaminación total del recubrimiento.

Muestras recubiertas con defectos o fisuras: en la degradación de un recubrimiento con fisuras ocurren las mismas etapas a las de un recubrimiento en buen estado donde ha ocurrido la formación de caminos conductores y el transporte de especies corrosivas a la superficie metálica, este modelo es descrito gráficamente en la Figura 6b.

Figura 6. Modelo para la degradación de recubrimientos orgánicos sobre acero expuesto en una solución neutra de NaCl. a) Sin defecto aparente b) Con fisuras.



2.7. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS EN AMBIENTES SIMULADOS

Con el progresivo avance de la industria de las pinturas se han desarrollado gran cantidad de recubrimientos orgánicos utilizados para la protección de estructuras metálicas. Estos

recubrimientos no están técnica ni comercialmente bien establecidos o no ofrecen garantías históricas de su desempeño; el establecer este reconocimiento requiere de largos períodos de tiempo. El tratar de evadir esta tarea, ha llevado a implementar metodologías para predecir la vida en servicio de los recubrimientos [41, 42] requiriendo de realizar en laboratorio y campo numerosos experimentos para controlar la gran cantidad de variables involucradas. Dentro de las técnicas de laboratorio utilizadas se encuentran las de ambiente simulado, las cuales suministran como respuesta, la degradación de los recubrimientos bajo un rango de condiciones controladas. A pesar que estas técnicas no permiten reproducir simultáneamente todas las variables encontradas en servicio, los resultados suministran información para seleccionar o clasificar los recubrimientos en función de su comportamiento. Dentro de las técnicas de campo se tiene la exposición de muestras recubiertas al ambiente real, requiriendo para la estimación de su comportamiento, largos períodos de tiempo.

Una de las técnicas de ambiente simulado que ha sido ampliamente utilizada en el mundo, es la prueba tradicional de rociado salino, siguiendo el procedimiento estandarizado por la norma ASTM B117 [2], donde las muestras después de un determinado tiempo de estar expuestas a la niebla salina son evaluadas por inspección visual para determinar su desempeño.

Generalmente las fallas de los recubrimientos expuestos al ambiente simulado son evaluadas individualmente y de manera subjetiva siguiendo procedimientos establecidos en las normas internacionales como la ASTM D714 [43] para el ampollamiento, la ASTM D610 [44] para la presencia de productos de corrosión y ASTM D1654 [45] para la medida del ataque por corrosión o desprendimiento de recubrimiento en zonas de fisuras o como porcentaje de área deteriorada.

La norma ASTM D714 [43] permite evaluar el tamaño y la densidad o frecuencia del ampollamiento de recubrimientos sometidos a ambientes agresivos. Para el tamaño la norma ha seleccionado cuatro etapas en una escala numérica de 0 a 10, en la que 10 representa la ausencia de ampollamiento, 8 ampollas del tamaño más fácilmente vista por el ojo sin ayuda y las etapas 6, 4 y 2 indican tamaños progresivamente más grandes. La frecuencia o cantidad de ampollas por unidad de área se clasifica cualitativamente en cuatro etapas directamente relacionadas con el tamaño y designadas así: densa (D), medio densa (MD), media (M) y poco densa (F). El reporte del ampollamiento se debe hacer por comparación con las referencias fotográficas con un número para el tamaño y un símbolo para indicar cualitativamente la frecuencia, los estados intermedios pueden ser determinados por interpolación.

Los productos de corrosión presentes en las muestras recubiertas después de estar sometidas a un ambiente corrosivo son del tipo óxidos de hierro hidratado, la cantidad de estos productos a través o debajo de una película de recubrimiento, es un factor significativo para indicar si un sistema de recubrimiento debe ser reemplazado o reparado. El procedimiento establecido por la norma ASTM D610 [44] para determinar el grado de oxidación consiste en:

-Seleccionar un área específica a inspeccionar.

-Determinar por comparación con las referencias fotográficas de la norma, el tipo y distribución de los productos de corrosión.

-Estimar el porcentaje de área oxidada. La escala numérica establecida es una función exponencial del área de los óxidos. La representación gráfica en coordenadas semilogarítmica del grado de óxido vs. el área de los óxidos corresponde a una línea recta sobre los grados 10 a 4, posteriormente esta recta es cambiada en un 10% para permitir una cobertura completa del área oxidada en la escala de 0 a 10.

-Usar el porcentaje de área oxidada para identificar el grado de oxidación según la Tabla 3.

-Establecer el tipo y distribución de los óxidos mediante inspección visual de acuerdo con la siguiente clasificación: Agrupados (S), General (G), Puntos de alfiler (P) e Híbrida (H).

Grado de	Porcentaje de	Ejemplos visuales del estándar		
óxido	superficie oxidada	Agrupado (S)	General (G)	Puntos de alfiler (P)
10	≤0,01	Ninguno		
9	>0,01-≤0,03	9-S	9-G	9-P
8	>0,03-≤0,1	8-S	8-G	8-P
7	>0,1-≤0,3	7-S	7-G	7-P
6	>0,3-≤1,0	6-S	6-G	6-P
5	>1,0-≤3,0	5-S	5-G	5-P
4	>3,0-≤10,0	4-S	4-G	4-P
3	>10,0-≤16,0	3-S	3-G	3-P
2	>16,0-≤33,0	2-S	2-G	2-P
1	>33,0-≤50,0	1-S	1-G	1-P
0	>50,0	Ninguno		

Tabla 3. Escala y descripción de los rangos de óxido según la norma ASTM D610 [44].

Para evaluar muestras recubiertas que se encuentren en ambiente corrosivos atmosféricos o acelerados respecto a "undercutting" o daños por corrosión, por ampollamiento, por pérdida de adhesión en fisuras u otras áreas, se realiza siguiendo la norma ASTM D1654 [45]. El procedimiento para evaluar muestras fisuradas consiste en remover con aire o mediante instrumentos, como espátulas o cuchillos, el recubrimiento desprendido que haya sufrido pérdida de adhesión. El número de rango se determina a partir de la longitud del daño para las muestras fisuradas o con el porcentaje de área con daño en muestras no fisurada según la Tabla 4.

Como un acercamiento a la evaluación de los recubrimientos de manera integral, Gardner [46] tomó los diferentes rangos descriptivos para la frecuencia del ampollamiento de la norma ASTM D714 [43] y lo llevó a un valor numérico, que junto con el tamaño, los productos de corrosión (ASTM D610) y datos de longitud deteriorada (ASTM D1654 [45])

determinó una clasificación relativa del comportamiento de los recubrimientos expuestos a una atmósfera cíclica simulada de rociado salino y rayos UV.

Número de	Distancia media	Área de falla	
Rango	(mm)	(pulgadas)	(%)
10	0	0	No falla
9	>0 a 0,5	0 - 1/64	0 – 1
8	>0,5 a 1,0	1/64 – 1/32	2 – 3
7	>1,0 a 2,0	1/32 – 1/16	4 - 6
6	>2,0 a 3,0	1/16 – 1/8	7 – 10
5	>3,0 a 5,0	1/8 – 3/16	11 – 20
4	>5,0 a 7,0	3/16 - 1/4	21 - 30
3	>7,0 a 10,0	1/4 - 3/8	31 - 40
2	>10,0 a 13,0	3/8 - 1/2	41 – 55
1	>13,0 a 16,0	1/2 – 5/8	56 - 75
0	>13,0	>5/8	>75

Tabla 4. Rango de fallas a partir de datos de medidas del daño en muestras fisuradas y no fisuradas.

2.7.1. Revisión de criterios de falla en recubrimientos sometidos a ambientes simulados: las fallas en los recubrimientos orgánicos como ampollamiento, presencia de productos de corrosión, daños por pérdida de adhesión o delaminación, son determinadas de manera subjetiva, siguiendo los procedimientos establecidos para tal fin. Los resultados de las inspecciones visuales varían de un analista a otro, por lo que se hace necesario establecer criterios de falla que permitan clasificar cuantitativamente el desempeño de los recubrimientos.

En la literatura es poco frecuente encontrar trabajos donde se enfatice en cuantificar los daños para determinar criterios de falla; sin embargo, autores como Deflorian y sus colaboradores [47], al trabajar con resinas epóxicas sobre acero galvanizado inmersas en una solución salina al 3,5% en peso de NaCl aireada durante 100 días de exposición, establecieron una relación cuantitativa para el ampollamiento, llamado índice de ampollas

(*BI*) que lo definieron según la ecuación 5, como la resultante de la suma del número de ampollas *n* con una dimensión específica *i* (que varía de 8 a 1 según la norma ASTM D714 [43]) por un coeficiente de ampolla *a* (el cual puede ser lineal o cuadrático de acuerdo con el crecimiento del mismo, según como lo indica la Tabla 5).

$$BI = \sum_{i=1}^{8} n_i * a_i \tag{5}$$

Tabla 5. Coeficientes de ampollas establecidos por Deflorian y sus colaboradores.

Dimensión del Ampollamiento	Coeficiente Lineal	Coeficiente Cuadrático
8	1	1
7	2	2
6	3	4
5	4	8
4	5	16
3	6	32
2	7	64
1	8	128

El índice de ampollas *BI* es directamente proporcional al área de las ampollas presentes, las cuales inicialmente están influenciadas por los defectos existentes, pero su crecimiento es dominado por las propiedades de la interfase metal-recubrimiento, es decir, por la adhesión del sistema.

Al igual que para el ampollamiento, autores como Adamson [48], han realizado trabajos para determinar el estado de un recubrimiento utilizando como base la norma ASTM D610 [44] sobre el criterio de porcentaje de área corroída en términos de grado de oxidación (RG) como se observa en la Tabla 3, según la ecuación 6, la cual aplica en el rango de 10 a 4, a menores valores el comportamiento lineal fue variado en un 10%.

$$RG = -2(\log \% \text{ sup erficie oxidada}) + 6$$
(6)

Para Adamson, el tiempo de falla del recubrimiento está influenciado por la severidad del ambiente, la preparación superficial del sustrato metálico, el tipo genérico y el espesor de película seca. Al graficar el grado de oxidación contra el tiempo de degradación inicialmente se observa una sección horizontal característica para cada recubrimiento donde no hay daño, después de un tiempo su comportamiento cae linealmente, permitiendo determinar cuando el recubrimiento requiere reparación o cuando resulta insalvable. Adamson trabajó con epoxi silicatos de zinc estableciendo como criterio de falla un RG de 4 correspondiente a un porcentaje de superficie oxidada entre 3 y 10% de la superficie recubierta.

La longitud de las fallas por ampollamiento, de los daños por corrosión, por ampollamiento o por pérdida de adhesión son analizadas siguiendo los procedimientos establecidos por la norma ASTM D1654 [45], la cual hace énfasis en reportar el porcentaje de área fallada y la longitud máxima o mínima del daño medido desde el borde de la fisura al extremo dañado; sin embargo, no describe un método preciso para determinar el valor medio. Weaver [49] plantea dos métodos para tales medidas, el primero consiste en determinar las fallas cada 5 mm a lo largo de las diferentes fisuras para calcular, a partir de la media y la desviación estándar, el área de falla y la distribución de los datos. El segundo método consiste en determinar el valor máximo del daño de cada fisura para calcular la media como una medida del máximo absoluto. En este trabajo, Weaver plantea como criterio de falla un valor inferior a 13 mm utilizando el método B, para el sistema conformado por un "primer" epóxico rico en zinc y como acabado un epóxico, expuesto a un ambiente simulado cíclico de rociado salino y exposición a los rayos UV.

En experimentaciones de Kendig y sus colaboradores [24] con pinturas base solventes para automóviles señala la variabilidad que presentan los resultados de tiempo de falla de muestras expuestas a ambientes simulados salinos, inspeccionadas visualmente por un analista u otro; sin embargo, su clasificación final de desempeño no se ve afectada por estas variaciones. Kendig define el tiempo de falla de los recubrimientos siguiendo tres criterios: primero, el tiempo requerido para que una muestra exhiba una corrosión promedio mayor a 3 mm producida por ampollamiento extendiéndose desde la fisura; el segundo, el tiempo requerido para que el recubrimiento presente un rango de corrosión menor a 9 según la norma ASTM D610 [44] y un tercer criterio que corresponde a un promedio de falla entre los dos valores obtenidos anteriormente.

2.8. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica suministra una herramienta denominada espectroscopía de impedancias para evaluar el comportamiento de materiales en ambientes corrosivos mediante la interpretación aproximada de sus resultados. Los modelos de circuitos eléctricos se han usado de forma generalizada para determinar la resistencia a la polarización asociada con los materiales inmersos en un ambiente industrial corrosivo; en estos casos, no se requiere para la interpretación del modelo de una descripción exacta de los sistemas físicos; la evaluación de la resistencia a la corrosión es suministrada por un parámetro simple extraído de los datos y el análisis, para predecir su desempeño se fundamenta en correlacionarlos con la pérdida de peso y la inspección visual [50].

Una segunda aproximación involucra la regresión de modelos de circuitos eléctricos análogos a los datos, generalmente, la construcción de éstos se basa en criterios intuitivos para asociar elementos capacitivos y resistivos del circuito con los fenómenos físicos del sistema. Para el caso de un metal recubierto, una resistencia y una capacitancia son asignadas al metal expuesto y otras al recubrimiento. Estas aproximaciones han sido ampliamente usadas para la evaluación de los datos de impedancia de un gran número de sistemas; sin embargo, surge un cuestionamiento: los modelos de espectroscopía de impedancia no son únicos y requieren de medidas independientes para verificar los modelos utilizados.

La tercera aproximación se relaciona con el desarrollo de modelos basados en la solución de las ecuaciones que gobiernan el dominio de la frecuencia, generalmente, se han aplicado para sistemas particulares que involucran la transferencia de masa o donde hay reacciones propuestas. Usualmente estos modelos son integrados con circuitos análogos aproximados.

2.8.1. Evaluación de recubrimientos orgánicos mediante medidas de Impedancia: con el propósito de contribuir a una mayor caracterización de los recubrimientos orgánicos fueron implementadas las técnicas electroquímicas de corriente alterna, especialmente la espectroscopía de impedancia electroquímica. En esencia, es una técnica transitoria o pseudoestacionaria que proporciona información sin el requisito que el sistema alcance completamente el estado estacionario, información amplia que permite deducir la constitución de la red de elementos resistivos y capacitivos que condicionan el comportamiento de las interfases superficie metálica-recubrimiento, electrolito-recubrimiento o superficie metálica-electrolito.

En la medida de impedancia, la práctica más comúnmente utilizada, consiste someter un electrodo a una variación sinusoidal del voltaje a varias frecuencias, generalmente cerca del potencial de corrosión. El voltaje aplicado es dividido por sus medidas de corriente. Los datos obtenidos de las medidas de impedancia son interpretados basados en una amplia variedad de modelos de circuitos eléctricos equivalentes. Los recubrimientos orgánicos exhiben comportamientos capacitivos, normalmente en el rango de altas frecuencias (10^3 a 10^5 Hz). Si el metal llega a estar expuesto al electrolito a través de porosidades o en general algún rompimiento del recubrimiento orgánico protector, la corrosión del metal se inicia y la interfase metal-electrolito responde como un circuito resistor-capacitor, el cual es normalmente observado en la región de bajas frecuencias (10^{-3} a 10^1 Hz). El circuito eléctrico comúnmente utilizado para describir el comportamiento de la interfase superficie metálicas recubierta-electrolito se muestra en la Figura 7, los componentes de este circuito y la descripción física de su analogía son:

Figura 7. Modelo de circuito eléctrico equivalente para un metal recubierto.



- Resistencia óhmica: la caída de potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo es denominada resistencia óhmica, la cual depende de la conductividad del electrolito y la geometría de los electrodos. Para geometrías complejas, esta resistencia se determina experimentalmente.
- Resistencia a la polarización: un electrodo es polarizado cuando su potencial es forzado a desplazarse de su valor de equilibrio. La polarización de un electrodo causa un flujo de corriente debido a las reacciones electroquímicas inducidas sobre la superficie del electrodo.
- Resistencia de poros: es el resultado de la formación de caminos conductores iónicos a través del recubrimiento. Su valor permite realizar clasificaciones cuantitativas del comportamiento de los recubrimientos, Lee y Mansfeld [51] utilizaron redes neuronales para agrupar los recubrimientos poliméricos de acuerdo a su comportamiento, estableciendo los siguientes rangos: bueno de 5-50x10¹⁰ Ohm-cm², intermedio de 5-5 x10⁷ Ohm-cm² y pobre de 1-50 x10⁵ Ohm-cm². Murray and Hack [11] clasificaron el desempeño de los recubrimientos en dos categorías: para valores superiores a 10⁸ ohm-cm², como buenos o excelentes, para valores inferiores 10⁶ ohm-cm², como deficientes.

- Capacitancia de la doble capa eléctrica: la doble capa eléctrica existe en la interfase electrodo-electrolito y es formada como una aproximación de los iones en solución a la superficie del electrodo. Las cargas en los electrodos son separadas (del orden de angstroms) de las cargas del electrolito. Los valores de las capacitancias dependen de muchas variables incluyendo el potencial del electrodo, la temperatura, las concentraciones iónicas, los tipos de iones, las capas de óxido, la rugosidad de los electrodos, adsorción de impurezas, etc.
- Capacitancia del recubrimiento: el comportamiento de la película polimérica puede ser descrito mediante la capacitancia del recubrimiento; su valor se usa para determinar la cantidad de electrolito absorbida por el recubrimiento. Si el recubrimiento es tratado como un capacitor de láminas paralelas, la capacitancia es relacionada con la constante dieléctrica por la ecuación 7.

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \tag{7}$$

donde: C: Capacitancia del recubrimiento

- ϵ_0 : Constante dieléctrica del vacío (8,854*10⁻¹⁴ F/cm)
- ϵ_0 : Constante dieléctrica de recubrimiento. Para polímeros su valor se
 - encuentra en el rango de 3-8 [52].
- A: Área del recubrimiento (cm^2)
- d: Espesor del recubrimiento (cm).

Para sistemas acuosos la cantidad de agua absorbida por la película de recubrimiento es calculada a partir de los valores de las capacitancias del recubrimiento como se indica en la ecuación 8. Esta expresión fue obtenida de forma empírica por los autores Brasher-Kingsbury [53], asumiendo que el incremento de la capacitancia del recubrimiento es solo debido al ingreso de agua, que no hay hinchamiento de la película y que la distribución de agua es uniforme y

con una baja fracción volumétrica. La validez de la ecuación se limita para tiempos cortos de inmersión.

$$\phi = \frac{\log(C_{t} / C_{0})}{\log(\varepsilon_{w})}$$
(8)

donde: ϕ : Fracción volumétrica de agua en el recubrimiento

 C_i : Capacitancia del recubrimiento después de un tiempo *t* de inmersión. C_0 : Capacitancia del recubrimiento al tiempo 0 (capacitancia de película seca, usualmente obtenida por extrapolación del estado inicial de inmersión [54]).

 \mathcal{E}_{w} : Constante dieléctrica del agua (\mathcal{E}_{w} =80).

Mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica han sido evaluadas una gran cantidad de recubrimientos aplicados sobre diferentes metales y expuestos a una gran variedad de medios. Mansfeld y Kendig [3] determinaron el comportamiento de muestras de acero y aluminio con pretratamientos de fosfatado y convertidores de óxido, respectivamente, en las cuales fue aplicado un polibutadieno como recubrimiento, expuestas a una solución de NaCl al 0,5 N. Wang y Wei [55] evaluaron muestras de epóxicos base óxido de hierro micáceo y de cloruro de polivinil (PVC) en atmósferas industriales, proponiendo diferentes modelos para explicar la degradación de los recubrimientos.

2.8.2. Análisis de mecanismos de degradación mediante espectroscopía de impedancia electroquímica: existen numerosos autores que han trabajo para determinar los fenómenos de deterioro de los recubrimientos utilizando métodos cualitativos y cuantitativos a partir de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

 Métodos cualitativos: inicialmente se estableció el análisis cualitativo observando el comportamiento de los espectros de impedancia para diferentes tiempos de exposición del recubrimiento a ambiente particulares, llegando a los siguientes criterios:

-Ocurre un proceso de difusión de iones hacia el interior del recubrimiento
-En la interfase metal-recubrimiento ocurre un fenómeno de corrosión y,
-Se puede realizar un estimativo de la permeabilidad del recubrimiento.

Los procesos controlados por difusión son representados en los circuitos equivalentes como una impedancia adicional denominada de Warburg. En los planos complejos o de Nyquist en la zona de bajas frecuencias se observa como una desviación de la linealidad donde hay una influencia mutua de las corrientes alterna y continua en las capas de difusión. Los procesos de difusión o de transporte de masa están directamente relacionados con la cantidad de agua absorbida por los recubrimientos la cual puede ser calculada a partir de las medidas de las capacitancias como se indicó en la ecuación 8. Senkevich [8] al trabajar con recubrimientos alquídicos de altos sólidos inmersos en soluciones salinas al 3% en peso, observó que cuando el recubrimiento se encuentra seco (después de dos días de inmersión) no hay involucrados procesos de difusión; sin embargo, después de un período de cuatro días ocurre la difusión.

Después de haber ocurrido la difusión de iones a través del recubrimiento, en la interfase meta-recubrimiento, ocurre un proceso de corrosión o de transferencia de carga, el cual puede ser descrito por la capacitancia de la doble capa eléctrica en paralelo con la resistencia a la polarización como se indica en la Figura 7.

Greenen y Wit [7] propusieron un mecanismo de degradación mediante espectroscopía de impedancia electroquímica para un acero recubierto con un sistema epóxico. En la Figura 8 se observa la ilustración esquemática de un circuito equivalente para una muestra recubierta con un defecto en la película sufriendo ampollamiento, corrosión y delaminación. Donde: R_{Ω} representa la resistencia no compensada del electrolito entre el electrodo de referencia y el de trabajo, posteriormente la corriente pasa a través de la película de pintura y ésta puede ser descrita por la resistencia de la ampolla (R_{poros}) en paralelo con la capacitancia del recubrimiento (C_c). En la interfase metal-electrolito se lleva a cabo la reacción de corrosión. En paralelo con la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}), las reacciones anódicas y catódicas inducen las resistencias anódicas (R_a) y catódicas (R_c), además de las impedancias del transporte de masa Z_a y Z_c , respectivamente.

Figura 8. Ilustración esquemática de un circuito equivalente para una muestra recubierta con defectos presentando ampollamiento, corrosión y delaminación.



- Métodos cuantitativos: con el propósito de determinar la relación existente entre el área delaminada y el área total del sistema recubierto, generalmente se asumen los daños que ocurren en el recubrimiento como un área delaminada. Los principales investigadores de estos métodos son:
 - Mansfeld [5], estableció que el área delaminada es inversamente proporcional a la transferencia de carga y directamente proporcional a la capacitancia de la doble capa eléctrica en la interfase metal-electrolito donde se lleva a acabo la corrosión.

Hirayama y Haruyama [56], establecieron el método de la frecuencia de rompimiento, donde se relaciona el área delaminada con el área de los defectos y porosidades los cuales facilitan el contacto eléctrico del medio externo con el metal recubierto y no con el área total reactiva. Esta relación de áreas presenta su valor máximo en el punto de la frecuencia de rompimiento, la cual es definida como la frecuencia en la cual el ángulo de fase alcanza los 45°, dato obtenido de la gráfica de log (1/frecuencia) vs. Tiempo.

2.8.3. Predicción de la vida de un recubrimiento mediante impedancia: las fallas de un sistema de recubrimiento normalmente son atribuidas, como se indicó en la sección 2.6., a un número de factores que se encuentran asociados con:

- La técnica de aplicación del recubrimiento
- □ El diseño de la estructura a ser recubierta
- □ La fabricación y procesamiento de los componentes del sistema de recubrimiento
- □ Las propiedades de los materiales que componen el sistema de recubrimiento
- □ El ambiente de exposición.

Para que cada una de estos elementos puedan ser específicamente descritos se requiere del conocimiento del mecanismo de degradación y la cinética que gobierna el deterioro físico o químico del sistema de recubrimiento.

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una herramienta útil para predecir la vida en servicio de los recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos. El desempeño de un recubrimiento se establece correlacionando ciertos parámetros obtenidos mediante esta técnica, entre los cuales se destacan la magnitud de la impedancia a baja frecuencia (<10 mHz), la resistencia del recubrimiento y la frecuencia de rompimiento [12].

El parámetro de resistencia es el que suministra mayor relación con los procesos de degradación y ampollamiento de los recubrimientos, determinados visualmente.

Autores como Kendig, Mansfeld y Tsai [9] trabajaron correlacionando la R_{poros} con el área delaminada obtenida visualmente por comparación con la norma ASTM D610 [44], para predecir el comportamiento a la corrosión de muestras. La observación visual de muestras de acero recubiertas con polibutadieno inmersas en una solución salina 0,5 N durante un período de tres semanas, indicó que la resistencia de poros mantenía buena correlación con el desarrollo de la corrosión, mejor que la extensión de la delaminación catódica. En el momento de fallas corrosivas rápidas, la influencia de la resistencia del sustrato a delaminación catódica tiene un efecto positivo sobre la vida de los recubrimientos. En este caso específico, resistencias de poros mayores a $2x10^5$ ohm-cm² corresponde a una corrosión menor que el 10% (RG 4 según la norma ASTM D610 [44]).

Scully y Hensley [12] realizaron pruebas de inmersión en soluciones salinas de aceros recubiertos con poliamidas, relacionando los parámetros obtenidos de la técnica de espectroscopía de impedancia con la observación visual del deterioro de los recubrimientos siguiendo la norma ASTM D610 [44]. El término electroquímico de mayor relación con la efectividad del desempeño de las muestras recubiertas contra la corrosión fue la suma combinada de las medidas de R_{Ω} , R_{poros} y R_p .

El predecir la vida de un recubrimiento ha sido tema de varias investigaciones, son importantes de resaltar los trabajos realizados por Kendig [24] y Deflorian [47]; sin embargo, no se han logrado establecer protocolos que permitan predecir el comportamiento del recubrimiento con el tiempo de exposición en un ambiente corrosivo. Se han conseguido establecer algunos mecanismos de deterioro, pero no cuantificar la susceptibilidad del recubrimiento a la pérdida de adhesión del substrato metálico.

2.9. TRANSFORMADAS DE KRAMERS-KRONIG

Un problema crítico en el análisis de los datos de impedancia electroquímica, involucra la validación de los datos de forma que sean interpretados en términos de modelos lineales (incluyendo analogías eléctricas). Los doctores Urquidi y Macdonald [13, 14, 15, 16] desarrollaron un método matemático para resolver el problema haciendo uso de las transformadas de Kramers-Kronig, que son relaciones que establecen conexión entre la parte real e imaginaria de una función compleja, esas relaciones, las cuales también son conocidas como de dispersión, son una herramienta útil en situaciones experimentales, un ejemplo de su aplicación es en óptica, para la determinación de los índices complejos de refracción, en astronomía, microscopía, en el estudio de superconductores y han resultado ser muy útiles en espectroscopía de impedancia electroquímica. Esas transformadas son de naturaleza netamente matemática y no reflejan una condición física particular.

Matemáticamente las transformadas provienen del teorema de Cauchy, el cual define los sistemas causales. Las transformadas fueron derivadas asumiendo cuatro condiciones básicas [13, 15, 16, 17]:

• Causalidad: es necesario que la respuesta temporal de un sistema a una excitación arbitraria sea real y no compleja. Si el sistema se encuentra en reposo y aplicamos una perturbación a tiempo t = 0, la respuesta debe ser cero para t <0. Un sistema es causal si la función Z(s), no tiene singularidades en el dominio de interés o si la suma de los residuos de las singularidades es cero. Físicamente, indica que el sistema no genera ruido independiente de la señal aplicada para t \ge 0. Es importante en sistemas electroquímicos, debido a que las interfases de transferencia de carga son activas y de hecho no generan ruido (en corriente y potencial) en ausencia de un estímulo externo. Típicamente, los ruidos de voltaje y corriente son pequeños del orden de microvoltios y nanoamperios, comparados con las perturbaciones aplicadas y las respuestas. Sin embargo, la falta de causalidad es la principal razón de falla de las transformadas de Kramers-Kronig en electroquímica.

- Linealidad: se dice que un sistema es lineal si la relación entre la perturbación y la respuesta se puede describir por una ecuación diferencial lineal; de manera que la respuesta de la suma de las entradas individuales sea igual a la suma de las respuestas individuales. Prácticamente esto implica que la impedancia no es una función de la magnitud de la perturbación, es importante anotar que un sistema lineal no es retroactivo y no exhiben histéresis en su respuesta a $\omega = 0$. La linealidad de un sistema implica el uso de excitaciones pequeñas de voltaje, por ejemplo, menores de 10mV [18].
- Estabilidad: un sistema es estable cuando este retorna a su estado inicial después que la perturbación ha sido removida. Si la función compleja Z(s) es analítica, y si aseguramos que la función no tiene singularidades, este sistema debe ser pasivo y estable, pero si existen polos, la función no es analítica en ese punto y el sistema será inestable y activo. Para sistemas pasivos con pérdida, la respuesta del trasiente será aproximadamente cero a un tiempo suficientemente largo. Esta condición asegura que no hay resistencias negativas en el sistema, esta restricción es también de gran interés en electroquímica, debido a que frecuentemente son observadas y predicen teóricamente los mecanismos que describen la transición activo-pasivo.
- Finita: los componentes reales e imaginarios de la impedancia compleja deben ser finitos en todo el rango de frecuencias muestreado. Esta condición, también es de gran interés en electroquímica, porque los componentes real e imaginario de ciertas "constantes de fase" de elementos (por ejemplo impedancia difusional) varía con ω^{-α} donde α es un número real positivo (α=1/2 para difusión semi-infinita).

Como se había mencionado anteriormente, las transformadas de Kramers-Kronig son de naturaleza netamente matemática, si un sistema cumple con las condiciones de linealidad, estabilidad y causalidad, las transformadas pueden ser probadas sin hacer caso de los mecanismos fisico-químicos involucrados. Como un corolario: un sistema que satisface las condiciones de linealidad, estabilidad y causalidad cumple con las transformadas de Kramers-Kronig siempre y cuando el rango de frecuencia sobre el cual los datos de impedancia medidos sean lo suficientemente amplio para que las integrales sean evaluadas [16]. Por consiguiente, un circuito eléctrico pasivo proporciona una medida absoluta contra el cual un algoritmo numérico para calcular las integrales puede ser evaluado.

Inicialmente las transformadas de Kramers-Kronig son expresadas como lo indica las ecuaciones 9 y 10. Estas son utilizadas cuando es necesario obtener la parte real de la impedancia a partir de la parte imaginaria.

$$Z'(w) = Z'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{xZ''(x) - wZ''(w)}{x^{2} - w^{2}} dx$$
(9)

$$Z'(w) = Z'(0) + \frac{2w}{\pi} \int_{0}^{\infty} \left[\left(\frac{w}{x} \right) Z''(x) - Z''(w) \right] \frac{1}{x^2 - w^2} dx$$
(10)

Mientras que la parte imaginaria puede ser obtenida a partir de la parte real mediante la ecuación 11:

$$Z''(w) = -\frac{2w}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(w)}{x^2 - w^2} dx$$
(11)

El ángulo de fase y la resistencia a la polarización pueden ser obtenidos mediante las ecuaciones 12 y 13:

$$\phi(w) = \frac{2w}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\ln|Z(x)|}{x^2 - w^2} dx$$
(12)

$$R_p = \left(\frac{2}{\pi}\right)_0^{\infty} \frac{Z''(x)}{x} dx$$
(13)

donde:	<i>x</i> :	Frecuencia de integración	
	<i>w</i> :	Frecuencia angular	
	Z'(w):	Componente real de la impedancia	
	Z''(w):	Componente imaginario de la impedancia	
	R_p :	Resistencia a la polarización	
	φ:	Angulo de fase	

La idea de la prueba de las transformadas de Kramers-Kronig en espectroscopía de impedancia electroquímica se basa en el ajuste de todos los datos medidos a un modelo de circuito especial (una serie de circuitos RC); si los datos son representados con este circuito, entonces también satisfacen las transformadas de Kramers-Kronig. La cantidad de circuitos RC o arreglo de la serie es igual al número de puntos tomados. La comparación entre los datos y las transformadas está dada por la suma de los errores relativos, descrita por la ecuación 14. Como regla general se tiene que si la suma de los errores es menor a 10⁻⁶, el ajuste es excelente, por lo tanto los residuales deben ser pequeños y aleatoriamente distribuidos alrededor de cero [18].

$$S = \sum_{i=1}^{N} \frac{\left[Z_{re,i} - Z_{re,kk}(w_i) \right]^2 + \left[Z_{im,i} - Z_{im,kk}(w_i) \right]^2}{\left| Z(w_i)^2 \right|}$$
(14)

Donde: $Z_{re,i} y Z_{im,i}$: Son los datos reales e imaginarios experimentales. $Z_{re,kk} y Z_{im,kk}$: Son los datos reales e imaginarios de las transformadas.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los recubrimientos epóxicos catalizados con poliaminas o poliamidas son ampliamente utilizados para la protección contra la corrosión de estructuras de acero. Para aumentar su vida útil o nivel de desempeño las películas son aplicadas sobre superficies previamente preparadas, generalmente con chorros abrasivos, aumentando el nivel de rugosidad y por lo tanto su grado de adherencia. Para la evaluación de los recubrimientos se utilizan una gran variedad de técnicas como las de ambiente simulado y las electroquímicas de espectroscopía de impedancia y desprendimiento catódico.

La preparación de muestras para el desarrollo experimental de la investigación comprendió la aplicación de seis sistemas epóxicos sobre sustratos de acero al carbono AISI SAE 1010 preparado superficialmente con chorro de arena. Para cada sistema de recubrimiento ocho muestras fueron expuestas a un ambiente salino siguiendo los parámetros de la norma ASTM B117 [2] durante un período de exposición de 1500 horas, realizando inspecciones a las 120, 216, 504, 984 y 1500 horas y determinando el nivel de ampollamiento, presencia de productos de corrosión y la longitud del deterioro.

Los resultados obtenidos de la inspección visual fueron comparados y correlacionados estadísticamente con los parámetros obtenidos a partir de las medidas de espectroscopía de impedancia realizadas a tres muestras inmersas en una solución de NaCl al 3% en peso evaluadas durante 96 horas, utilizando un potenciostato-galvanostato marca Autolab; y los datos de velocidad de delaminación, calculados a partir de pruebas de desprendimiento catódico realizadas a tres muestras fisuradas expuestas a una solución salina de NaCl al 3% en peso durante 96 horas.

3.1. FUENTES DE INFORMACIÓN

Para el desarrollo de este trabajo de investigación se realizó una búsqueda bibliográfica en revistas especializadas, memorias de seminarios, conferencias e internet, para establecer el estado del arte en los siguientes aspectos:

- Recubrimientos orgánicos tipo epóxicos.
- Mecanismo de falla de los recubrimientos.
- Criterios de falla en recubrimientos orgánicos.
- Aplicación de las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica, para determinar la vida de los recubrimientos orgánicos.
- Pruebas de desprendimiento catódico.
- Correlaciones experimentales y análisis estadístico de datos.
- Metodologías para la predicción de la vida en servicio de recubrimientos orgánicos.

3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Como muestras metálicas se utilizaron secciones de lámina de acero al carbono AISI SAE 1010 de 10 cm x 20 cm calibre 12, las cuales fueron preparadas superficialmente con chorro de arena hasta limpieza grado SSPC-SP10 o metal blanco y un perfil de anclaje de 1 a 2 mils (milésimas de pulgada). En la Figura 9 a), se observa el proceso de preparación superficial. Posteriormente se aplicaron seis sistemas de recubrimientos epóxicos catalizados con poliaminas (tres) y con poliamidas (tres). Las características más relevantes de los sistemas de recubrimientos se encuentran detalladas en la Tabla 6. El método de aplicación utilizado fue el de pistola sin aire o "airless", teniendo en cuenta las condiciones de humedad relativa y temperatura recomendadas por los proveedores. En la Figura 9 b), se observa uno de los sistemas de recubrimiento aplicado mediante este procedimiento.

Figura 9. a) Preparación superficial de las muestras mediante chorreado de arena. b) Muestras recubiertas mediante pistola sin aire.



Tabla 6. Características generales de los recubrimientos aplicados.

Código	Genérico	Contenido de Sólidos (%)	Relación de Mezcla	VOC (g/L)	Secado al tacto (h)
A100	Epoxi-polimina	90	4:1	120	8-10
B100	Epoxi-poliamina	91	4:1	108	24
C100	Epoxi-poliamina	100	4:1	132	2
D100	Epoxi-poliamida	81	1:1	274	4
E100	Epoxi-polimida	83	1:1	168	9
F100	Epoxi-polimida	57	4:1	372	0,5

Después de transcurrido el tiempo de curado recomendado por los fabricantes para cada sistema de recubrimiento, éstos fueron identificados con una nomenclatura conformada por una letra, seguida de tres números. Las letras utilizadas fueron desde la "A" a la "F" donde éstas representan cada uno de los sistemas de recubrimiento evaluados, y los tres números, a partir del 100, indican los diferentes cupones que conforman cada uno de los sistemas. Por ejemplo, la codificación "A110" indica el cupón No. 10 del sistema "A".

Antes de someter las muestras a los ensayos de exposición al ambiente simulado salino y los de electroquímica (espectroscopía de impedancia y desprendimiento catódico), se les determinó el espesor de película seca siguiendo el método B del procedimiento establecido por la norma ASTM D1186 [57], la presencia de porosidades, a partir del ensayo de discontinuidad eléctrica de acuerdo con la norma ASTM D5162 [58] para sistemas de bajo espesor. Para el cálculo del voltaje a utilizar durante el ensayo se utilizó el valor promedio del espesor de cada uno de los cupones. Este valor de espesor fue obtenido como la media de por lo menos 18 registros para cada cupón evaluado.

3.3. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS EN AMBIENTE SIMULADO SALINO

Antes de exposición al ambiente simulado salino los cupones fueron protegidos en los borde con una cinta para evitar la concentración de los daños en estas regiones; posteriormente se les realizó, mediante una herramienta manual, una fisura de 1 mm de ancho en forma de "X" para acelerar el proceso de degradación de los recubrimientos al ambiente.

Ocho cupones de cada uno de los sistemas de recubrimiento fueron expuestos al ambiente salino ubicándolos en soportes con una inclinación a un ángulo entre 15 y 30 grado de la vertical. El control de las variables de exposición se realizó siguiendo el procedimiento establecido por la norma ASTM B117 [2], la cual establece la formación de una niebla salina haciendo pasar un flujo de aire por una solución salina al 5% en peso, preparada a partir de la mezcla de agua destilada tipo IV con NaCl de no más del 0,3 % de impurezas. La temperatura en la zona de exposición de la cámara fue de 36 °C, el pH de 7,1 y la velocidad de condensación de 1,5 mL/h. En la Figura 10 se observa la ubicación de las muestras y los colectores de condensación dentro de la cámara salina.

Figura 10. Ubicación de las muestras y colectores de condensación en la cámara salina.



La evaluación de las muestras se realizó durante 1500 horas de exposición, tiempo durante el cual se les realizó seguimiento a las 120, 216, 504, 984 y 1500 horas, determinando por inspección visual los daños presentes en los recubrimientos. Las variables calificadas fueron el ampollamiento según la norma ASTM D714 [43], presencia de productos de corrosión por la norma ASTM D610 [44] y registro de la longitud de daño por ampollamiento y por delaminación, mediante la norma ASTM D1654 [45], utilizando para ello una plantilla graduada como se observa en la Figura 11.

Figura 11. Plantilla graduada para la medida de daños por ampollamiento y delaminación.



Para determinar el comportamiento integral de los sistemas de recubrimiento, se definió un Índice de Desempeño en función de las variables ampollamiento, productos de corrosión y longitud deteriorada, calculado para cada uno de los tiempos de exposición.

3.4. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Para la realización de los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica a condiciones estáticas, se construyó una celda plana conformada por una sección cilíndrica de PVC transparente, un contraelectrodo de grafito, un electrodo de trabajo o cupón de ensayo y un pseudo-electrodo de referencia constituido por un alambre de platino, y el electrodo de calomel saturado. La celda fue adherida a la muestra de trabajo mediante silicona, permitiendo un área expuesta de 20,8 cm² y una capacidad volumétrica de 200 mL de solución salina al 3% en peso de NaCl grado reactivo disuelta en agua destilada tipo IV. En la Figura 12 se observa la celda utilizada para la corrida de las pruebas de impedancia.

Las corridas de impedancia fueron realizadas por triplicado para cada sistema a las 0, 24, 48, 72 y 96 horas de exposición al electrolito de prueba utilizando un potenciostato galvanostato marca Autolab PGSTAT 30 y una celda faradaica para evitar los efectos de corrientes parásitas. Las condiciones de prueba utilizadas fueron:

- Rango de frecuencias: Para tiempo 0 horas: 100.000-0,1 Hz
 Para tiempo 24, 48, 72 y 96 horas: 100.000-0,05 Hz
- Potencial: 10 mV
- Puntos por década: 10
- Tiempo de estabilización: 15 min
- Temperatura: ambiente (22±2°C).

Figura 12. Montaje de la celda para la corrida de pruebas de impedancia



Los parámetros obtenidos de la técnica de espectroscopía de impedancia, usando el software Frequency Response Analysis versión 4.8, para cada uno de los diferentes tiempos de ensayo y para cada cupón de prueba fueron:

- Medidas de potencial de circuito abierto después del tiempo de estabilización.
- Capacitancia del recubrimiento.
- Fracción de agua absorbida por el recubrimiento.
- Resistencia de poros.
- Capacitancia de la doble capa eléctrica.
- Resistencia a la polarización.
- Análisis de la suma de errores relativos mediante las transformadas de Kramers-Kronig.

3.5. EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE DESPRENDIMIENTO CATÓDICO

Al igual que para la realización de los ensayos de impedancia, en la prueba de desprendimiento catódico se utilizó la celda plana adherida a la muestra de trabajo con un área expuesta de 20,8 cm² y un volumen de 200 mL de solución salina al 3% en peso de NaCl grado reactivo disuelta en agua destilada tipo IV. En la zona expuesta de la muestra se realizaron dos fisuras perpendiculares de 2 cm de longitud. En la Figura 13 se observa el montaje de las celdas usado en esta prueba.

Figura 13. Montaje de las celdas para la prueba de desprendimiento catódico.



Las pruebas de desprendimiento catódico fueron realizadas por triplicado para cada sistema a las 96 horas de exposición al electrolito de prueba utilizando una fuente de corriente alterna regulada y un multímetro de alta impedancia. Las condiciones de prueba utilizadas fueron:

- Potencial: -1.050 mV medido con el electrodo de referencia de calomel saturado.
- Temperatura: ambiente ($(22\pm 2^{\circ}C)$)

Una vez finalizada la prueba, las muestras fueron removidas de la celda y limpiadas con agua destilada. Posteriormente se retiró el recubrimiento desprendido y se midieron las zonas delaminadas.

El parámetro obtenido de la técnica de desprendimiento catódico para cada uno de los cupones de prueba fue la velocidad de delaminación en mm/h.

Mediante un análisis de regresión lineal múltiple, utilizando el software Statgraphics plus versión 4.0, para cada uno de los diferentes parámetros obtenidos de los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica y desprendimiento catódico, se determinaron aquellos que fueron estadísticamente significantes para establecer un modelo experimental que permitiera una correlación con los tiempos de falla obtenidos del ambiente salino simulado.

4. **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

Los resultados de la investigación fueron agrupados de acuerdo con el desarrollo de las pruebas: primero se indican los registros de espesores de película seca como una caracterización de los recubrimientos; posteriormente, aquellos datos obtenidos de la inspección visual de los daños de los recubrimientos como el ampollamiento, productos de corrosión y las medidas de la longitud deteriorada de las muestras expuestas al ambiente simulado salino. La otra clasificación la representa los datos derivados de las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica junto con los datos de las pruebas de desprendimiento catódico.

Los diferentes resultados de la inspección visual fueron interrelacionados entre sí, mediante un Índice de Desempeño, para clasificar cuantitativamente el comportamiento integral de los diferentes sistemas expuestos al ambiente simulado salino como un medio para determinar el tiempo relativo de falla de los recubrimientos. Estos tiempos de falla fueron estadísticamente correlacionados con los diferentes parámetros obtenidos de las pruebas electroquímicas para determinar el modelo experimental.

4.1. REGISTRO DE ESPESORES DE PELÍCULA SECA

La función de prevención o mitigación de la corrosión de estructuras metálicas mediante recubrimientos orgánicos fue garantizada aplicando un adecuado espesor de película seca. En la Tabla 7 se encuentra el registro de los espesores promedios de todos los cupones y su desviación estándar para cada uno de los sistemas de recubrimientos evaluados.

Igualmente, a todos los cupones se les realizó el ensayo de discontinuidad eléctrica a un voltaje calculado con base en el espesor de película seca, aquellos que presentaron porosidades fueron descartados.

Tabla 7. Registro de espesores de película seca.

Sistema de recubrimiento	Registro de espesor promedio de película seca (mils)	Desviación estándar
A100	7,2	0,6
B100	7,6	0,7
C100	7,8	0,6
D100	6,2	0,8
E100	6,6	0,5
F100	7,6	0,5

4.2. INSPECCIÓN VISUAL DE LOS SISTEMAS EXPUESTOS AL AMBIENTE SIMULADO SALINO.

Los resultados obtenidos de la inspección visual de las muestras sometidas al ambiente simulado salino, para los diferentes tiempos de exposición, fueron reportados individualmente para cada daño de acuerdo con los criterios de las normas ASTM.

4.2.1. Ampollamiento: en las Figuras 14 y 15, se muestra la variación de los daños por ampollamiento con el tiempo de exposición para cada uno de los sistemas evaluados, respecto a su tamaño (# ASTM), frecuencia (calificación cualitativa) y longitud del daño medido desde el borde de la fisura (#ASTM según norma ASTM D1654 [45]). Cada una de las variables del ampollamiento fueron obtenidas y analizadas estadísticamente de ocho diferentes cupones mediante la determinación de la moda de acuerdo con la norma ASTM G169 [59].

Figura 14. Variación del tamaño y la frecuencia del ampollamiento, según la norma ASTM D 714 [43], con el tiempo de exposición.



4.2.2. Presencia de productos de corrosión: en la Figura 16, se indica la variación de la presencia de productos de corrosión con el tiempo de exposición para cada uno de los sistemas evaluados, respecto al grado de oxidación (#ASTM), como una medida del porcentaje de área corroída y la distribución de estos productos de corrosión. El grado de oxidación y la distribución de los productos de corrosión fueron obtenidos y analizados estadísticamente de ocho diferentes cupones mediante la determinación de la moda de acuerdo con la norma ASTM G169 [59].

En las Figuras 17 y 18 se observa el registro fotográfico de los sistemas de recubrimiento después de 1500 horas de exposición al ambiente simulado salino según la norma ASTM B117 [2], donde se muestran los daños por ampollamiento y la presencia de productos de corrosión.

Figura 15. Variación de la longitud del daño por ampollamiento, según la norma ASTM D1654 [45], con el tiempo de exposición.



Figura 16. Variación del grado de oxidación y la distribución de los productos de corrosión, según la norma ASTM D610 [44], con el tiempo de exposición.



Figura 17. Registro fotográfico de las muestras expuestas al ambiente salino simulado durante 1500 horas. a) Sistema A100, b) Sistema B100 y c) Sistema C100.










Figura 18. Registro fotográfico de las muestras expuestas al ambiente salino simulado durante 1500 horas. a) Sistema D100, b) Sistema E100 y c) Sistema F100.



a)

b)







4.2.3. Longitud de daños por delaminación: en la Figura 19 se indica la variación con el tiempo de exposición, a partir de las 514 horas, del # de rango (norma ASTM D1654 [45]) como una medida del promedio de la longitud delaminada tomando lecturas cada 5 mm a lo largo de las diferentes fisuras. En la Figura 20, al igual que en la gráfica anterior, se observa el valor promedio pero de los máximos valores de la longitud delaminada de las diferentes fisuras.

Figura 19. Variación del # de rango, según la norma ASTM D1654 [45], con el tiempo de exposición tomando el promedio de los registros de la longitud delaminada cada 5 mm.



Figura 20. Variación del # de rango, según la norma ASTM D1654 [45], con el tiempo de exposición tomando el promedio de los registros de diferentes fisuras del valor máximo de la longitud delaminada.



En las Figuras 21 y 22 se muestra el registro fotográfico de uno de los cupones de los diferentes sistemas de recubrimiento evaluados al ambiente salino simulado durante 1500 horas de exposición según la norma ASTM B117 [2]. En estos cupones se observan las zonas delaminadas después de realizada la remoción del recubrimiento desprendido para cada una de las fisuras.

Figura 21. Registro fotográfico después de remoción del recubrimiento delaminado de las muestras expuestas al ambiente salino simulado durante 1500 horas. a) Sistema A100, b) Sistema B100 y c) Sistema C100.



b)







Figura 22. Registro fotográfico después de remoción del recubrimiento delaminado de las muestras expuestas al ambiente salino simulado durante 1500 horas. a) Sistema D100, b) Sistema E100 y c) Sistema F100.



b)







4.2.4. Índice de desempeño: es un valor numérico dado a partir de la suma de los valores proporcionados por las normas ASTM para las variables de cada una de las formas de daño de los recubrimientos. Para el ampollamiento (tamaño, cuantificación de la frecuencia y longitud del ataque), para la presencia productos de corrosión (porcentaje de superficie oxidada) y para las medidas del desprendimiento (el # de rango ASTM de la longitud máxima delaminada). El índice de desempeño es calculado a partir de la ecuación 15.

$$i_{desempeño} = 0.333(i_{amp}) + i_{pc} + i_{und}$$
 (15)

Donde:

 $i_{desempeño}$ = Índice de Desempeño

 i_{pc} = Índice de productos de corrosión. Corresponde al grado de oxidación según la norma ASTM D610 [44]

 i_{und} = Índice de "undercutting". Corresponde al número de rango para la máxima longitud delaminada según la norma ASTM D1654 [45].

i_{amp}= Índice de ampollamiento. Dado por la suma de las variables tamaño del ampollamiento, obtenida por comparación con la norma ASTM D714 [43]; longitud del ampollamiento, según la norma ASTM D1654 [45]; y frecuencia del ampollamiento, establecida como un valor numérico así:

0	MD, ampollamiento muy denso, más del 75% del área ampollada
2	D, ampollamiento denso, entre el 50 y 75% del área ampollada.
4	MD, ampollamiento medio denso, entre el 30 y 50% del área ampollada
6	M, ampollamiento medio, entre el 10 y 30% de la superficie ampollada.
8	F, ampollamiento poco denso, entre 0 y 10% del área ampollada.
10	S, sin ampollamiento.

En la Figura 23 se muestra el comportamiento del índice de desempeño para los diferentes sistemas de recubrimiento con el tiempo de exposición y el criterio de falla establecido como un valor numérico de 19 puntos. En la Tabla 8 se indica el índice de desempeño para un intervalo de confianza del 95% como una medida del tiempo de falla de los sistemas de recubrimientos determinado a partir de comportamiento integral a la exposición al ambiente salino simulado durante las 1500 horas

Figura 23. Variación del índice de desempeño promedio con el tiempo de exposición, donde se indica el valor numérico establecido como criterio de falla.



Tabla 8. Tiempo relativo de falla para cada uno de los recubrimientos sometidos al ambiente simulado salino, obtenido a partir de los datos del índice de desempeño.

Sistema de recubrimiento	Índice de desempeño promedio	Desviación estándar	Rango del Índice de desempeño al 95%	Tiempo de Falla (h)
A100	18,8	2,25	18,8±2,55	1500
B100	19,6	2,32	19,6±2,63	1500
C100	18,0	1,15	18,0±1,15	1200
D100	10,9	0,75	10,9±0,85	310
E100	21,8	1,08	21,8±1,22	1500
F100	16,9	1,69	16,9±1,91	880

4.3. MECANISMO DE DAÑO EN RECUBRIMIENTOS SOMETIDOS A AMBIENTES SALINOS

La revisión bibliográfica plantea un mecanismo de daño para muestras con defectos o fisuradas que se encuentren expuestas a un ambiente salino neutro. Mediante cupones de los diferentes sistemas de recubrimiento sometidos al ambiente simulado salino y por medio del microscopio electrónico de barrido se corroboró el modelo planteado por Nguyen y sus colaboradores [40]. En cada una de las diferentes muestras se observaron las características determinantes de cada una de las etapas como lo son: el transporte de iones a la superficie metálica y la formación de una región anódica con presencia de óxidos de hierro como se indica en la Figura 24; la migración de iones cloruro a través de las capas de óxido hasta la base del sustrato metálico, esto es observado en la Figura 25 y la migraciones de iones sodio a la región del frente de delaminación como se indica en la Figura 26.

Figura 24. Formación de una región anódica con presencia de óxido de hierro. a) Micrografía de la zona de fisura obtenida del microscopio electrónico a 58X, b) Espectro de la película de óxido presente en esta zona.



Figura 25. Migración de iones cloruro. a) Micrografía a 58X, b) Micrografía a 1270X, c) Espectro de la película de óxido donde se indica la elevada presencia de iones cloruros.



Figura 26. Migración de los iones sodio al frente de delaminación. a) Micrografía a 58X, b) Micrografía a 100X, c) Espectro de la película de óxido con presencia de iones sodio.



4.4. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

4.4.1. Potencial de circuito abierto: como una tendencia a la degradación de los recubrimientos con el tiempo de inmersión, fueron registrados los cambios de potencial de circuito abierto a las 0, 24, 48, 72 y 96 horas. En la Figura 27 se encuentra el registro de potencial para los sistemas de recubrimiento evaluados a los diferentes tiempos de inmersión. Los valores fueron obtenidos como un promedio de tres muestras evaluadas por cada sistema de recubrimiento.





4.4.2. Espectroscopía de impedancia: las corridas de impedancia fueron realizadas para tres cupones por cada uno de los sistemas de recubrimiento, durante 0, 24, 48, 72 y 96 horas de inmersión. Los valores fueron calculados a partir de los diagramas de Nyquist y Bode mediante la simulación del circuito eléctrico de la Figura 7, usando el software FRA (Frequency Response Analysis) del potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30, que se basa en el algoritmo "Equivalent Circuit" de Boukamp [18] de ajuste por mínimos cuadrados no lineales. Los parámetros obtenidos fueron la resistencia de poros, la resistencia a la polarización, la capacitancia del recubrimiento y la capacitancia de la doble capa eléctrica. En las Figuras 28, 29, 30 y 31 se indica la variación de los diferentes parámetros calculados con el tiempo de inmersión.

Figura 28. Variación de la resistencia de poros con el tiempo de exposición de los diferentes sistemas de recubrimientos evaluados.





Figura 29. Variación de la capacitancia de los recubrimientos con el tiempo de exposición.

Figura 30. Variación de la resistencia a la polarización con el tiempo de exposición.



Figura 31. Variación de la capacitancia de la doble capa eléctrica con el tiempo de exposición de los diferentes sistemas de recubrimientos evaluados.



4.4.3. Fracción volumétrica de agua absorbida por el recubrimiento (ϕ): la cantidad de agua absorbida por el recubrimiento es determinada a partir de las medidas de capacitancias a un tiempo cero y después de 24, 48, 72 y 96 horas de inmersión de acuerdo con la ecuación 8 o de Brasher-Kingsbury [53]. En la Figura 32, se observa la variación promedio de la absorción de agua con el tiempo de inmersión para tres cupones de cada uno de los diferentes sistemas de recubrimiento.

Para la validación de los resultados de impedancia se usaron las transformadas de Kramers-Kronig, obteniendo como medida, la suma de los cuadrados de los residuales relativos. En la Figura 33 se observa la variación promedio de la suma de los residuales relativos con el tiempo de exposición. Figura 32. Variación de la fracción volumétrica promedio de agua absorbida por los recubrimientos con el tiempo de inmersión.



Figura 33. Variación de la suma de los residuales relativos con el tiempo de exposición.



4.5. DESPRENDIMIENTO CATÓDICO

Los resultados de las medidas del desprendimiento catódico se encuentran registrados en la Tabla 9, la variación promedio de la velocidad de desprendimiento de tres cupones para cada uno de los diferentes sistemas de recubrimiento se muestran en la Figura 34. En las Figuras 35 y 36 se encuentra el registro fotográfico de las muestras durante 96 horas.

Tabla 9. Resultados de la velocidad de desprendimiento catódico

Sistema de recubrimiento	Longitud promedio de delaminación (mm)	Desviación estándar	Velocidad de desprendimiento (mm/h)
A100	1,16	0,51	0,012
B100	1,52	0,52	0,016
C100	1,74	0,53	0,018
D100	3,23	1,37	0,034
E100	0,75	0,42	0,008
F100	1,73	0,99	0,018

Figura 34. Variación promedio de la velocidad de desprendimiento catódico para tres cupones por cada sistema de recubrimiento.



Figura 35. Registro fotográfico de la prueba de desprendimiento catódico para los sistemas: a) A100, b) B100 y c) C100.



b)



c)



Figura 36. Registro fotográfico de la prueba de desprendimiento catódico para los sistemas: a) D100, b) E100 y c) F100.



b)



c)



4.6. MODELO EXPERIMENTAL

En la determinación del modelo experimental, inicialmente, se plantearon todos los parámetros obtenidos de las pruebas electroquímicas, para determinar aquellos que describieran las etapas básicas del proceso de degradación de un recubrimiento orgánico como son la integralidad o capacidad de protección de la película al paso de iones y además, permitiera cuantificar la susceptibilidad a la pérdida de adhesión bajo condiciones corrosivas.

La fracción volumétrica de agua absorbida por el recubrimiento es obtenida a partir de la capacitancia del recubrimiento. Los parámetros resistencia de poros (R_{poros}), resistencia a la polarización (R_p), capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}), junto con la fracción de agua absorbida por el recubrimiento (ϕ) y la velocidad de delaminación (dx/dt) fueron analizados estadísticamente usando el software "Statgraphic Plus versión 4.0", mediante el análisis de regresión lineal múltiple, con el tiempo de falla (TF) obtenido por inspección visual de las muestras expuestas al ambiente simulado salino. Los parámetros estadísticamente más significantes fueron utilizados en la conformación del modelo experimental.

Los resultados de la regresión lineal múltiple fueron analizados teniendo en cuenta las pruebas estadísticas de Durbin-Watson (DW) y el valor de probabilidad (P) del análisis de varianza (ANOVA) para un nivel de confianza del 90%. Un valor de DW menor que 1.4 sugiere que los parámetros presentan una correlación estadística y un valor de P mayor que 0.1 indica que los términos no son estadísticamente significantes a un nivel de confidencialidad del 90%.

En la Figura 37 se muestran los gráficos de ajuste mediante regresión lineal múltiple y en la Tabla 10, se indican los resultados del análisis estadístico de los parámetros involucrados en el modelo experimental Figura 37. Ajuste de los parámetros obtenidos por pruebas electroquímicas mediante regresión lineal múltiple. a) Para todos los parámetros, b) Eliminando la Resistencia de poros y c) Eliminando la Resistencia de poros y la capacitancia de la doble capa eléctrica.



Tabla 10. Resultados del análisis estadísticos de los parámetros involucrados en el modelo experimental.

Análisis Estadístico	Р	DW	\mathbf{R}^2
Con todos los parámetros	0.0032	1.2588	73.799
Eliminando el parámetro R _{poros}	0.0010	1.2593	73.766
Eliminando los parámetros R _{poros} y C _{dl}	0.0003	1.1451	73.189

4.6.1. Planteamiento del modelo experimental: los parámetros estadísticamente significantes, según los criterios de análisis de varianza y la prueba de Durbin-Watson, fueron seleccionados para la conformación del modelo experimental, el cual es descrito por la ecuación 16, e indica una relación estadística entre las variables involucradas a un nivel de confianza del 99%.

$$TF(h) = -477.831 - 69.2365 \left[Log(R_p) \right] - 3431,26(\phi) - 1452.05 \left[Log\left(\frac{dx}{dt}\right) \right]$$
(16)

Donde: TF: Tiempo de falla (h) a partir de los parámetros electroquímicos.

 R_p : Resistencia a la polarización.

dx/dt: Velocidad de desprendimiento

4.6.2. Comprobación del modelo experimental: esta comprobación se realizó comparando el tiempo de falla de los recubrimientos, obtenido mediante inspección visual de las muestras expuestas al ambiente simulado salino, con el calculado a partir de los parámetros de las pruebas electroquímicas. En las Tabla 11 y 12 se muestran los datos experimentales obtenidos por las pruebas electroquímicas y el porcentaje de error calculado para cada uno de los sistemas de recubrimiento. En la Figura 38 se indica la representación gráfica del ajuste de los datos obtenidos del tiempo de falla de las muestras expuestas al ambiente salino simulado y el calculado por los parámetros electroquímicos.

Sistema de recubrimiento	R _p (ohms)	φ:	dx/dt (mm/h)
A100	1.46E9	0.0918	0.00991
B100	9.80E8	0.0422	0.01476
C100	2.28E7	0.0789	0.01899
D100	6.17E8	0.1890	0.03763
E100	1.12E8	0.1870	0.00697
F100	1.99E9	0.1200	0.01825

Tabla 11. Datos experimentales obtenidos de las pruebas electroquímicas

Figura 38. Representación gráfica de los datos de tiempo de falla obtenidos de la cámara de ambiente salino simulado y los obtenidos de los parámetros electroquímicos.



Tabla 12. Porcentaje de error obtenido del modelo experimental

Sistema de recubrimiento	Tiempo de falla observado en C.S. (h)	Tiempo de falla calculado por electroquímica(h)	% error
A100	1500	1482	1.2
B100	1500	1414	5.8
C100	1200	1242	3.5
D100	310	335	8.1
E100	1500	1455	3.0
F100	880	992	12.7

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Mediante el análisis de los resultados de los ensayos experimentales se buscó interpretar los datos obtenidos de aspectos relacionados con la evaluación de recubrimientos orgánicos por técnicas de ambientes simulados salinos, pruebas electroquímicas de espectroscopía de impedancia y desprendimiento catódico.

Otro de los tópicos analizados consistió en confrontar el conocimiento obtenido con esta investigación con el planteado por diferentes autores respecto al establecimiento de criterios de falla de recubrimientos orgánicos, la predicción de la vida útil en servicio mediante pruebas electroquímicas y el planteamiento de una metodología para predecir el desempeño de recubrimientos sometidos a un ambiente simulado salino mediante el análisis de los parámetros obtenidos de las técnicas electroquímicas de espectroscopía de impedancia y delaminación catódica.

5.1. REGISTRO DE ESPESORES DE PELÍCULA SECA

De acuerdo con la Tabla 7 se observó alta reproducibilidad de los datos de espesor de película seca para los diferentes recubrimientos con desviaciones menores al 13%, las cuales se encuentran dentro de los criterios establecidos por la norma SSPC PA2 [60] de $\pm 20\%$ del espesor promedio. Desde el punto de vista de prevención de la corrosión, es necesario aplicar un espesor adecuado para lograr un desempeño óptimo del recubrimiento, es importante indicar que el comportamiento no siempre es lineal si no existe una tendencia asintótica [61]. Los recubrimientos expuestos al ambiente simulado salino no mostraron

dependencia del espesor de película seca, aunque el sistema de menor espesor o D100, fue el que presentó mayor cantidad de daños por ampollamiento, presencia de productos de corrosión o longitud delaminada, el sistema de mayor espesor o C100 no fue el de mejor comportamiento.

Desde el punto de vista electroquímico, el espesor de la película seco del recubrimiento es inversamente proporcional a la medida de la capacitancia, este criterio es evidente en la Figura 29 donde los sistemas D100 y E100 con menor espesor presentaron mayores capacitancias y el sistema C100 de mayor espesor, mostró menor capacitancia. En los resultados de la prueba de desprendimiento catódico, no se observó una dependencia entre el espesor de película seca y la longitud delaminada, corroborando lo planteado por Hirayama y Haruyama [56].

5.2. INSPECCIÓN VISUAL DE LOS RECUBRIMIENTOS EXPUESTOS AL AMBIENTE SIMULADO SALINO

5.2.1. Ampollamiento: Al evaluar el ampollamiento como única variable, como se indicó en las Figuras 14 y 15, se observó que no hay presencia de ampollas en los sistemas B100 y F100 antes de las 216 horas de exposición; sin embargo, para estos recubrimientos a las 120 horas mostraron productos de corrosión. Al utilizar la metodología de Deflorian y sus colaboradores [47] para determinar el índice de ampollamiento definido por la ecuación 5, se observó una tendencia lineal de su crecimiento y un decrecimiento de su coeficiente de variación como se indicó en publicaciones recientes [62]. La evaluación del ampollamiento por comparación con las referencias de la normas ASTM D714 [43], permitió cuantificar su tamaño pero no su frecuencia, la cual fue expresada cualitativamente. En general se observó una tendencia a incrementar el tamaño, la frecuencia y la longitud ampollada (según normas ASTM D1654 [45]) con el tiempo de exposición para los diferentes sistemas

de recubrimiento. El ampollamiento que se presentó en las muestras expuestas al ambiente simulado salino fue del tipo catódico con presencia de residuos de corrosión en su interior, como se observa en la Figura 39.

Figura 39. Recubrimiento expuesto a un ambiente simulado salino durante 1500 horas. Se observa crecimiento y coalescencia de las ampollas catódicas hasta la delaminación completa de la zona adyacente a la fisura.



5.2.2. Presencia de productos de corrosión: al igual que para el ampollamiento, se evaluó la presencia de productos de corrosión como única variable, como se indicó en la Figura 16, que durante todo el tiempo de exposición los sistemas A100, C100, D100 y E100 no presentaron este tipo de daño; sin embargo, estos recubrimientos mostraron ampollamiento. La evaluación de la presencia de productos de corrosión por comparación con las referencias de la normas ASTM D610 [44], permitió cuantificar el porcentaje de área corroída para cada una de las muestras.

En las Figuras 17 y 18 se reportó el registro fotográfico de las muestras expuestas al ambiente simulado salino durante 1500 horas. La presencia de ampollamiento y productos de corrosión fue una clara evidencia del desempeño de los diferentes recubrimientos a este ambiente.

El método estadístico utilizado para el análisis de los datos obtenidos de exposición de muestras de recubrimiento al ambiente simulado salino, fue la moda o la variación de la frecuencia de ocurrencia de los datos de acuerdo con la norma ASTM G169 [59]. Este método demostró ser el apropiado en la clasificación de los recubrimientos a partir de los datos de inspección visual.

5.2.3. Longitud de daño: los datos de la longitud delaminada para cada uno de los sistemas de recubrimiento fueron obtenidos a partir de las 504 horas de exposición al ambiente simulado salino por dos métodos de medida. Para el primero se tomaron lecturas cada 5 mm a la izquierda y derecha de las fisuras, para las cuales se realizó un tratamiento estadístico de valor promedio, como una medida del área delaminada; en el segundo se reportó el promedio de los máximos valores de la longitud delaminada de las diferentes fisuras. En las Figuras 19 y 20 se mostró el comportamiento y distribución de los datos de longitud delaminada con el tiempo de exposición para cada uno de los dos métodos. Los resultados derivados de esta investigación, concuerdan con los obtenidos por Weaver [49], donde los valores del segundo método fueron mayores que los del primero debido a que el segundo método consideraba el máximo absoluto más que una posición aleatoria; además, resultaron ser más fáciles de medir, reproducibles y objetivos.

El registro fotográfico de la longitud delaminada (Figuras 21 y 22) mostró ser evidencia concluyente para clasificar los recubrimientos en función del desempeño al ambiente simulado salino durante 1500 horas de exposición.

5.2.4. Indice de desempeño: como se indicó en la revisión bibliográfica, es poco frecuente encontrar criterios para establecer el tiempo de falla de los recubrimientos expuestos a ambientes simulados o reales. Algunos autores como Deflorian y sus colaboradores [47], Adamson [48] y Weaver [49], plantearon el análisis de los daños en los recubrimientos pero de manera individual, estableciendo criterios particulares; sin embargo, Kendig y sus colaboradores [24] al igual que Gardner [46] relacionaron cada uno de los daños para determinar el comportamiento y por lo tanto un criterio de falla de manera integral. Gardner en su publicación indicó el uso de las diferentes normas para evaluar los cambios o apariencia de las muestras y las relacionó entre sí para determinar una clasificación relativa del desempeño de los recubrimientos, pero no indicó como integró los rangos individuales de los daños para establecer el valor cuantitativo que expresara el comportamiento integral de las muestras. Como uno de los alcances de esta investigación era el de dar respuesta a este tipo de inquietudes; para ello se estableció una metodología, donde se definió el valor numérico o índice de desempeño y los criterios de falla de muestras expuestas al ambiente simulado salino.

El índice de desempeño fue calculado a partir de la ecuación 15, como la suma de los diferentes daños, suponiendo que cada uno, suministraba un efecto similar o de igual peso, sobre el comportamiento de los recubrimientos. La Figura 23 mostró la variación y distribución del índice de desempeño promedio de los diferentes sistemas con el tiempo de exposición al ambiente simulado salino.

Kendig [24] definió la falla de un recubrimiento cuando el daño por ampollamiento era superior a 3 mm medido desde la fisura (equivalente a un rango No. 6 de la norma ASTM D1654 [45]), o el tiempo requerido para que la muestra exhibiera un rango de corrosión menor a 9 (o un porcentaje de superficie oxidada <0.03%), o una interacción entre los dos tiempos de falla.

Según el índice de desempeño se consideró falla de los recubrimientos cuando las muestras presentaban las siguientes características:

- Tamaño de ampollamiento No. 6 (ampollas de aproximadamente 3 mm de diámetro), una frecuencia No. 4 (o medio densa que equivale a una área ampollada entre el 30 y 50% de la superficie) y una longitud ampollada No. 5 (o zonas con ampollas mayores a 3 mm desde la fisura).
- Presencia de productos de corrosión a un grado de oxidación No. 8 (que equivale a un porcentaje de superficie oxidada entre 0.1 y 0.03%). Este porcentaje en la gráfica semilogarítmica de grado de óxido vs. superficie oxidada (norma ASTM D610 [44]) representa cerca del 50% del área bajo la curva de desempeño.
- "Undercutting" No. 5 o fallas a más de 3 mm de la fisura. La gráfica de rango vs. longitud del daño (norma ASTM D1654 [45]) representa cerca del 50% del área bajo la curva.

Analizando el criterio de falla en función del índice de desempeño, se estableció un valor cuantitativo de treinta puntos para el comportamiento ideal y un valor de falla del recubrimiento cuando éste llegaba a diecinueve puntos, equivalente a un 63% del comportamiento ideal. En la Tabla 8 se reportaron los índices de desempeño promedio de los recubrimientos evaluados y los rangos establecidos para un intervalo de confianza del 95%, es decir, se logró establecer con un 95% de certeza que los valores del índice de desempeño y por lo tanto, el tiempo de falla, de las muestras expuestas al ambiente salino simulado eran del orden indicado en esta tabla para cada sistema de recubrimiento.

Para los sistemas de recubrimiento que no presentaron falla, según el criterio establecido con el índice de desempeño, a las 1500 horas de exposición al ambiente simulado salino, se tomó como falla ese tiempo.

5.3. MECANISMO DE DAÑO EN RECUBRIMIENTOS SOMETIDOS A AMBIENTES SALINOS

La revisión teórica de las diferentes formas de daño y los mecanismos de falla de recubrimientos expuestos al ambiente simulado salino para muestras con presencia de defectos o fisuras determinó que este ocurrió como un proceso interacción entre el ampollamiento y delaminación; planteamiento propuesto por Greenfield [29, 39], Nguyen [40], entre otros y que fue corroborado, mediante el uso del microscopio electrónico de barrido, analizando la presencia de los productos de las reacciones sobre la superficie de la fisura. Con base en las etapas básicas propuestas para la degradación de los recubrimientos fueron:

Transporte de iones desde el ambiente a la superficie metálica iniciándose los procesos de corrosión. La región central de las fisuras actuó como una región anódica mientras que los bordes recubiertos actuaron como zonas catódicas. Las reacciones básicas fueron las de oxidación del hierro en presencia de agua con la formación de mezclas complejas de óxidos de hierro hidratado e hidróxidos de hierro, como se observó en la Figura 24.

Paralelamente en las regiones recubiertas o zonas sin fisuras ocurrió la formación de caminos conductores en el recubrimiento y el transporte de iones a través de éste; efecto que fueron comprobados mediante la técnica electroquímica de espectroscopia de impedancia observando el comportamiento decreciente del parámetro resistencia de poros a través del tiempo de inmersión en una solución salina.

 Migración de iones cloruro a la superficie metálica. Una vez formadas las capas de óxido superficial en la fisura, ocurre la migración de los iones cloruro a la superficie metálica reaccionando con el hierro y formando cloruro ferroso hidratado como se observó en la Figura 25. Migración de iones sodio. En las regiones catódicas o en el borde de la fisura, bajo el recubrimiento, ocurre la reacción catódica de reducción del oxígeno generando un exceso de cargas negativas con alta concentración de iones hidroxilo. Para neutralizar estas cargas ocurre una migración de los cationes sodio formando los hidróxidos de sodio [32]. La presencia de estos cationes en el frente de delaminación fue corroborada con el microscopio electrónico, como se observó en la Figura 26. La presencia de este hidróxido de tendencia higroscópica produce diferencias en la actividad del agua entre el ambiente y la interfase recubrimientometal, dando origen a un gradiente de presión osmótica resultando en la formación del ampollamiento. La coalescencia de estas ampollas pequeñas forma ampollas de mayor tamaño y la total delaminación del recubrimiento desde la fisura, como se indicó en la Figura 40.

5.4. EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS POR LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA

5.4.1. Potencial de circuito abierto: en la Figura 27 se observó la variación que sufrió el potencial de circuito abierto con el tiempo de inmersión, desde un valor positivo o de protección a un valor negativo o de presencia de fenómenos de corrosión, para la mayoría de sistemas de recubrimiento evaluados. Este comportamiento del potencial con el tiempo inmersión para recubrimientos orgánicos también fue analizado por Nguyen [40] y por Wang [55] para el caso de películas epóxicas con pigmentos de sacrificio actuando como una protección catódica.

Observando la Figura 27, se lograron identificar tres etapas básicas del proceso de protección de las películas de recubrimiento. La primera se observó a potenciales positivos antes de las 24 horas de exposición, donde la protección del recubrimiento es efectiva o la permeación del agua a través de éste es baja. En la segunda etapa ocurrió antes de las 48 horas donde se presentó una variación acentuada del potencial hasta valores negativos

indicando la permeación fuerte al agua y oxígeno de la película e iniciándose los procesos de corrosión. En la literatura [63], mediante el desarrollo de la técnica de emisión acústica para detectar fallas en los recubrimientos antes que se observen visualmente, se han reportado inicio de los daños en sistemas epóxicos a partir de este tiempo de inmersión. La última etapa indicó la formación de películas de óxido en la interfase y obtención de una condición estacionaria.

5.4.2. Espectroscopía de impedancias: la celda utilizada en la evaluación de los recubrimientos mediante las técnicas electroquímicas presentó las siguientes características generales, un pseudoelectrodo de referencia conformado por un alambre de platino que se extendía hasta el tip del capilar y acoplado a un electrodo de calomel saturado, esta configuración eliminó gran cantidad de interferencias en las medidas; y un área expuesta de 20.8 cm^2 , obtenida a partir de los valores de las capacitancias esperadas para los sistemas epóxicos como se indicó en la ecuación 7. El tiempo de evaluación de 96 horas fue seleccionado con base en los resultados de los diferentes parámetros obtenidos que indicaron tendencia a la estabilización o formación de una situación estacionaria, tiempo que también fue reportado por Geenen [7] para recubrimientos epóxicos. Para el análisis de los resultados de las corridas de impedancia se utilizó el circuito $R_{\Omega}(R_{poros}C_c(C_{dl}R_p))$ como el modelo más empleado por la mayoría de investigadores [3, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 51, 55] para evaluar recubrimientos orgánicos tipo epóxico, estableciendo cada uno de los parámetros que describen su comportamiento con el tiempo de inmersión.

En la Figura 28 se observó el decrecimiento de la resistencia de poros hasta las 72 horas de inmersión, por la formación de caminos conductores o penetración de especies corrosivas; a partir de este momento en la interfase recubrimiento-metal, ocurrió formación de capas de óxido, observándose como una zona de estabilización en la gráfica de variación de la resistencia de poros con el tiempo de inmersión. Los recubrimientos fueron clasificados, según los criterios de Mansfeld [51] y Murray and Hack [11], como excelente durante todo el tiempo de inmersión con valores del rango de 1x10⁸ ohms a excepción del sistema C100 que presentó valores del orden de 1x10⁷ ohms.

En la Figura 29 se mostró el incremento de las capacitancias de los recubrimientos con el tiempo de inmersión. Este aumento ocurrió debido a la absorción de agua durante las primeras 72 horas, posteriormente ocurrió una estabilización por formación de capas de óxido. Además, también se evidenció la dependencia de la capacitancia con el espesor de película seca, como se indicó anteriormente en la sección 5.1. La comparación de los valores de las capacitancias con los obtenidos por Chen [64] para epóxicos-poliamidas indica buenos niveles de protección a la corrosión por los sistemas evaluados.

La Figura 30 indicó un decrecimiento de la resistencia a la polarización con el tiempo de exposición. Para las 72 horas se observó una estabilización de las medidas por formación de capas de óxido; en el sistema D100 la disminución fue acentuada indicando altas transferencias de carga en la interfase recubrimiento-metal o mayor velocidad de corrosión.

Otro de los parámetros involucrados en los procesos de corrosión en la interfase recubrimiento-metal es la capacitancia de la doble capa eléctrica, como se indica en la Figura 31, ocurre un incremento de la medida durante el primer estado de corrosión, alrededor de las 72, ocurriendo el rompimiento del recubrimiento y la formación de capas de óxido.

5.4.3. Fracción volumétrica de agua absorbida por el recubrimiento: el cálculo de la cantidad de agua absorbida por el recubrimiento se basó en la medida de las capacitancias para un tiempo cero y después de 24, 48, 72 y 96 horas. Según la literatura [54], durante el estado inicial de inmersión (cerca de 20 minutos) la capacitancia para diferentes recubrimientos orgánicos, crece linealmente con el tiempo de inmersión, sin sufrir cambios que involucren un orden de magnitud. Las medidas realizadas durante esta investigación fueron tomadas después de 15 minutos de inmersión, las cuales fueron asumidas como tiempo cero, para el cálculo del agua absorbida por los recubrimientos. En general se observó, de acuerdo con la Figura 32, que hay un incremento de la cantidad de agua

absorbida por los recubrimientos con el tiempo de inmersión. Los rangos de los valores de la fracción volumétrica de agua absorbida por los recubrimientos orgánicos tipo epóxico y la tendencia a incrementar con el tiempo de inmersión, corresponden a los obtenidos por Oliveira [54]. Comparativamente, se puede señalar que el sistema D100 fue el de mayor absorción de agua y el sistema B100, el de menor cantidad.

La validez de los datos obtenidos de la técnica de espectroscopía de impedancia fue determinada a partir de las transformadas de Kramers-Kronig. El uso de estas transformadas se basó en el cumplimiento de los cuatro principios fundamenteales: 1) causalidad, evitando la influencia de señales externa mediante el uso de una celda faradaica, 2) linealidad, mediante el uso de pequeñas señales de voltaje (10 mV), 3) estabilidad, durante las corridas los sistemas permanecieron estables y 4) finita, en todo el rango de frecuencias empleado (0.05 a 100.000 Hz).

El parámetro cuantitativo para determinar la calidad de los datos de espectroscopía de impedancia electroquímica es la suma de los cuadrados residuales relativos obtenido del análisis de las transformadas de Kramers-Kronig; en la Figura se 33, se observó la variación de esto residuales para los diferentes tiempo de exposición de cada uno de los sistemas de recubrimiento, con valores del orden de 10⁻⁵. En la literatura [18] valores de esta magnitud son considerados buenos como validación de los datos de espectroscopía de impedancia.

5.5. DESPRENDIMIENTO CATÓDICO

En la Figura 34 se observó la velocidad de desprendimiento promedio de los diferentes sistemas de recubrimientos para el tiempo de inmersión de 96 horas. La mayor velocidad la presentó el sistema D100, mientras la menor, el sistema E100. A pesar que el sistema E100 presentó menor R_{poros} (mayor transporte de especies corrosivas), éste mostró excelente resistencia al desprendimiento catódico al igual que a la delaminación en cámara salina.

La prueba de desprendimiento catódico fue realizada a un potencial de -1.050 mV vs SCE para favorecer termodinámicamente la reducción del oxígeno disuelto en el agua, más que la formación de hidrógeno, como ocurre en los recubrimientos fisurados expuestos al ambiente salino.

La efectividad de los recubrimientos, que es obtenida a partir de la prueba de desprendimiento catódico, depende altamente de la habilidad de éstos para resistir la delaminación alrededor de las fisuras o daños; o como una medida directa de la adherencia de los recubrimientos. Los datos obtenidos de las pruebas de adherencia mediante el método "pull-off" según la norma ASTM D 4541 [65] indican excelente correlación. El sistema E100 de menor velocidad de delaminación presentó fallas por cohesión a 4.8 MPa (700 psi), mientras que el sistema D100 de mayor delaminación, presentó fallas por adhesión a 3.5 MPa (500 psi); para los otros sistemas ocurrió falla por adhesión en el rango de 6.9 MPa (1000 psi) a 5.5 MPa (800 psi).

También se observó, al igual que lo indicado por Oliveira [66], una relación directa para todos los sistemas de recubrimiento evaluados entre la velocidad de desprendimiento catódico y la máxima longitud delaminada obtenida de la exposición al ambiente simulado salino durante las 1500 horas. Los valores obtenidos de la velocidad de desprendimiento catódico para los sistemas se encuentran en los rangos reportados por la literatura [29] de 0.0166 mm/h para sistemas epóxicos.

5.6. MODELO EXPERIMENTAL

Aunque la simulación en ambiente salino no ha sido ampliamente validada para predecir el desempeño en servicio de un recubrimiento, su criticidad, permite clasificar las pinturas en función de su calidad y la consistencia de los procesos de aplicación; por lo tanto, esta prueba requiere ser combinada con otras técnicas lograr predecir la vida en servicio de los recubrimiento. Sin embargo, combinando las pruebas electroquímicas de espectroscopía de

impedancia y desprendimiento catódico, se logró predecir el comportamiento de los recubrimientos sometidos al ambiente salino en cortos tiempos de evaluación (96 horas), con porcentajes de error relativamente bajos, menores al 12.7%.

El modelo experimental inicialmente planteado relacionó todos los parámetros obtenidos de las pruebas electroquímicas de espectroscopía de impedancia y desprendimiento catódico; mediante el análisis de regresión lineal múltiple, se determinaron los parámetros que estadísticamente eran significantes, los cuales fueron correlacionados por la ecuación 16.

Fisicamente cada uno de estos parámetros representa una función específica; la fracción volumétrica de agua absorbida por el recubrimiento, está ligada con la habilidad de éste a dejar pasar fluidos, por lo tanto, a mayor fracción volumétrica, menor el tiempo de falla del recubrimiento. La velocidad de desprendimiento catódico representa el avance del deterioro del recubrimiento, un mayor grado de delaminación indica menor tiempo de falla. La resistencia a la polarización representa el grado de oxidación de la interfase metal-recubrimiento, por analogía con las muestras expuestas al ambiente simulado salino, indica la formación de película de óxido bajo el recubrimiento después que los iones han difundido. Este parámetro está directamente relacionado con la velocidad de desprendimiento catódico o nivel de adherencia del sistema de manera que un sistema que exhiba una rápida penetración de los iones, pero que presente buenos niveles de adherencia, no permitirá una expansión acelerada del proceso corrosivo.

Los porcentajes de error obtenidos por comparación del tiempo de falla observado en la cámara de ambiente simulado salino y el calculado a partir de los parámetros electroquímicos fueron aceptables a excepción del sistema F100. Este sistema presenta grandes diferencias en el contenido de sólidos respecto al resto de sistemas, por lo tanto el modelo experimental solo aplicó a recubrimiento epóxicos catalizados con poliaminas o poliamidas con porcentaje de sólidos mayores al 80%.

6. CONCLUSIONES

- Las normas internacionales solo suministran criterios para calificar individualmente los daños que ocurren en los recubrimientos expuestos en ambientes real o simulado, dejando al usuario su interpretación integral.
- Al integrar los resultados de la inspección visual de los daños del recubrimiento como ampollamiento, presencia de productos de corrosión y longitud de delaminación, mediante el índice de desempeño, se obtuvo una calificación cuantitativa y objetiva de su comportamiento, con un grado de confianza del 95%.
- El principal mecanismo de falla de los recubrimientos orgánicos tipo epóxico aplicados sobre acero al carbono expuestos en ambiente salino es el resultado de la combinación de los modos de daño por ampollamiento y delaminación catódica.
- Los parámetros obtenidos de las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y desprendimiento catódico permitieron determinar el comportamiento de los recubrimientos con el tiempo de exposición.
- Los parámetros estadísticamente significantes mediante el análisis de regresión lineal múltiple que mejor se ajustan al tiempo de falla (TF) obtenido en el ambiente salino simulado son la resistencia a la polarización (R_p), la fracción volumétrica de agua absorbida por el recubrimiento (φ) y su velocidad de delaminación (dx/dt)

- El modelo experimental propuesto permitió predecir el tiempo de falla de los recubrimientos orgánicos epóxicos a partir de los parámetros obtenidos de técnicas electroquímica realizadas en cortos tiempos de evaluación (96 horas), como una medida del tiempo de falla en un ambiente salino simulado, con porcentajes de errores menores al 12.7% y un intervalo de confianza del 99%.
- El modelo experimental propuesto solo aplicó para sistemas de recubrimiento con altos sólidos, con contenido superior al 80%, aplicados sobre acero al carbono.
7. TRABAJOS COMPLEMENTARIOS

- Verificar la aplicabilidad del modelo experimental obtenido a otros sistemas de recubrimiento, tal es el caso de pinturas base agua, poliuretanos, etc.
- El modelo experimental fue obtenido para sistemas de recubrimientos conformados por una sola capa, determinar la variación de este modelo para sistemas de dos o tres capas de recubrimiento.
- Correlacionar el modelo experimental propuesto con el tiempo de falla obtenido en condiciones reales para determinar a partir de los parámetros obtenidos de técnicas electroquímica aceleradas de espectroscopía de impedancia y desprendimiento catódico, medidas del desempeño de los recubrimientos que permitan clasificar su comportamiento en ambientes reales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Capp J.A. Proceeding of ASTM, vol. 14, 1914, p474
- American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus (ASTM B117). 2002.
- Kendig M. W., Mansfeld, F., and Tsai S. Evaluation of Corrosion Behavior of Coated metals with AC Impedance Measurements. Corrosion. Vol. 38, No. 9, 1982, p. 478-485.
- Mansfeld, F. and Kendig M. W. Evaluation of Protective Coating with Impedance Measurements. 1985, p. 513-536.
- Tsai C. H. and Mansfeld, F. Determination of Coating Deterioration with EIS. Basic Relationships. Corrosion. Vol. 47, No. 12, 1991, p. 958-963.
- Sato, Y. Mechanism and Evaluation of Protective Properties of Paints. Progress in Organic Coatings. Vol. 9, 1981, p. 85-104.
- Geenen, F. M. and Wit, J. H. An Impedance Spectroscopy Study of the Degradation Mechanism for a Model Epoxy Coating on Mild Steel. Progress in Organic Coating. Vol. 18, 1990, p 299-312.
- Senkevich, Jay J. Degradation of an Akid Primer Coating Characterized by AC Impedance. Journal of Materials Science. Vol. 35, 2000, p 1359 – 1364.

- Kendig M. W., Mansfeld, F., and Tsai S. Determination of the Long Term Corrosion Behavior of Coated Steel with AC Impedance Measurements. Corrosion Science. Vol. 23, No. 4, 1983, p. 317-329.
- Kendig, M. and Scully, J. Basic Aspects of the Application of Electrochemical Impedance for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals. Paper No. 32. CORROSION/89. New Orleans, Louisiana. 1989.
- Murray, J. N. and Hack, H. P. Long-Term testing of Epoxy-coated Steel in ASTM Seawater Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. Corrosion. Vol.47, No. 6. 1991, p. 480-489.
- Scully, J. R. and Hensley, S. T. Lifetime Prediction of Organic Coating on Steel and Magnesium Alloy Using Electrochemical Impedance Methods. Corrosion. Vol.50, No. 9. 1994, p. 705-716.
- Macdonald, D. D. and Urquidi, M., Applications of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of the Electrochemical Systems. I. Polarization Resistance. Journals Electrochemical Society. Vol. 132 No. 10. 1985, p. 2316-2319.
- Macdonald, D. D. and Urquidi, M., Kramers-Kronig Transformation of Constant Phase Impedance. Journals Electrochemical Society. Vol., 37 No. 2. 1985, p. 2316-2319.
- Urquidi, M., and Macdonald, D. D., Applications of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of the Electrochemical Impedance Data-II. Transformations in the Complex Plane. Journals Electrochemical Society. Vol. 133 No. 10. 1986, p. 2018-2023.

- Urquidi, Mirna, Real, S. and Macdonald, D. D., Applications of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of the Electrochemical Impedance Data-III. Stability and Linearity. Electrochimica Acta. Vol. 35 No. 10. 1990, p. 1559-1566.
- Diard, J. P. and Landaud, P. Kramers-Kronig Transforms vs. Coherence Function. Electrochimica Acta. Vol. 39 No. 17. 1994, p.2585-2590.
- Boukamp, B. A. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immitance Data Validation. Journals Electrochemical Society. Vol. 142 No. 6. 1995, p. 1885-1894.
- American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Cathodic Disbondment Test of Pipeline Coatings (Attached Cell Method) ASTM G 95. 1998.
- 20. Canadian Standards Association. External Fusion Bond Epoxy Coating for Steel Pipe. (CAN/CSA-Z245.20-M92). 1992.
- Beavers, J.A. Corrosion Beneath Disdonded Coating: A Review. Paper No. 208. CORROSION/96. 1996.
- Leng, A., Streckel, H. and Stratmann M. The Delamination of Polimeric Coating from Steel. Part 1: Calibration of the Kelvinprobe and Basic Delamination Mechanism. Corrosion Science. Vol. 41. 1999, p. 547-578.
- Steinsmo, U. and Skar, J.I. Factors Influencing the Rate of Cathodic Disbonding of Coatings. Corrosion. Vol.50, No. 12. 1994, p. 934-939.
- Kendig, M., Brown, R. and Thomas, F. Rapid Electrochemical Assessment of Paint. Journal of Coating Technology. Vol. 68, No. 863. December, 1996. p. 39-47.

- Buchheit, R. G., Kendig, M. and Martínez M. A. Rapid Electrochemical Corrosion Testing of Chemically Passivated Aluminum Alloys. Paper No. 740. CORROSION/98. 1998.
- 26. Munger, CH. G. Corrosion Prevention by Protective Coating. National Association of Corrosion Enginners. 1986.
- 27. http://www.corrosioncost.com/methods/protective/index.htm
- US Army Corps of Engineer. Engineer Manual, Painting: New Construction and Maintenance. April 1995.
- 29. Greenfield D. and Scantlebury D. The Protective Action of Organic Coating on Steel: A Review. The Journal of Corrosion Science and Engineering. August 2000.
- 30. O'Donoghue M., Garrett R., Datta V. J., Meli P. and Meilus L. Optimizing Performance of fast – cure Epoxies for Pipe and Tank Linings: Chemistry, Selection and Application. JPCL-PMC, March 1998, p 36 – 51.
- 31. Ambrosi V. M. and Di Sarli A. R. Cálculo de Permeabilidad al Agua de Películas de Pintura Aplicadas a un Metal Usando EIS. Inpra Latina Coating & Corrosion Control for Latin American. Vol 7, No. 1 Enero – febrero 2002, p 20 – 23.
- Pommersheim J., Nguyen T., Zhang Z. and Lin Ch. Cation Diffusion at the Polimer Coating/metal Interface. J Adhesion SC. Technol. Vol 9, No. 7, 1995, p 935 – 951.
- West I, Ashworth J. and Kendall P. Paint Problems and How-to Avoid Them PCE. May, 1998.

- 34. Pommersheim J. and Nguyen T. Prediction of Blistering in Coating Systems Organic for Corrosion Control. ACS symposium series No. 689. Proceedings American Chemical Society, Washington D.C. April, 1998, p 137 – 150.
- 35. Dively R. W. Osmotic Blistering of Coatings and Linings Applied to Concrete Surfaces. MP, may, 1994, Vol. 33.
- 36. Hare C. H. Blistering of Paint Film on Metal, Pt. 1: Osmotic Blistering. Journal of Protective Coating and Lining. Feb. 1998, p. 45-63.
- Chuang T. J and Nguyen T. A non-osmotic Blister Growth Model in Coating Systems. Damage and Failure of Interfaces, Ed. Rossmanith. 1997, p 203 – 209.
- Non Osmotically Induced Blistering Phenomena on Metal JPCL PMC, march 1998, p 17 – 34.
- Greenfield D. and Scantlebury D. Blistering and Delamination Processes on Coated Steel. The Journal of Corrosion Science and Engineering. August 2000.
- 40. Nguyen T, Hubbard J. B. and Pommersheim J. M. Unified Model for the Degradation of Organic Coatings on Steel in a Neutral Electrolyte. Journal of Coatings Technology. Vol. 68, No. 855, 1996, p 45 – 56.
- 41. Martin, J. W., Saunders, S.C. Methodologies for Predicting the Service Lives of Coating Systems. Nist Building Science Series 172. October 1994.
- 42. Martin, J. W. A Systems Approach to the Service Life Prediction Problem for Coating. Systems American Chemical Society. 1999.

- 43. American Society for Testing and Materials. Test Method for Evaluation Degree of Blistering os Paint (ASTM D714). 2002.
- 44. American Society for Testing and Materials. Test Method for Evaluation Degree of Rusting of Painted Steel Surfaces (ASTM D610). 2001.
- American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Enviroments (ASTM D1654). 2000.
- 46. Gardner G. ASTM'S New Coating Test Method Addresses Interactive Effects of Weathering and Corrosion. JPCL – PMC, September, 1998, p 50 – 62.
- 47. Deflorian F, Rossi S., Fedrizzi, L and Bonora P. L. Statistical Analysis of Salt Spray and EIS Testing Data Concerning Organic Coated Metals. JCSE. Vol 2, paper 11. 1999. <u>http://mulder.umist.ac.uk/corrosion/jcse/volume2/paper11/v2p11.html</u>
- Adamson, Neil P. Performance of Coating Systems Using Numerical Life Prediction JPCL – PMC. July 1998, p 50 – 62.
- 49. Weaver Raymond E.F. Interpreting Scribe Undercutting Data in Cyclic Tests. JPCL– PMC, September 1999, p 17 – 25.
- Orazem, M.E. A Tutorial on Impedance Spectroscopy. Paper No. 302. Corrosion/98. 1998.
- 51. Lee C. C. Mansfeld F. Automatic Classification of Polimer Coating Quality Using Artificial Neural Networks. Corrosion Science. Vol.41, 1999, p 439 – 461.

- 52. Castella A. S. and Simoes A. M. Assessment of Water Uptake in Coil Coatings by Capacitance Measurements. Progress in Organic Coatings, Vo. 46, 2003, p 55 61.
- 53. Brasher D. M., Kingsbury A. H. J. Appl. Chem. Vol. 4, 1954, p 62.
- 54. Oliveira C. G., Ferreira M. G. S. Ranking High quality Paint Systems Using EIS part I: Intact Coatings. Corrosion Science, Vol. 45, 2003, p 123 138.
- 55. Wang J. H., Wei, F. I. and Shih H. C. Assessing Performance of Painted Carbon and Weathering Steels in an Industrial Atmosphere. Corrosion, March 1997, p 206 215.
- Hirayama R. and Haruyama S. Electrochemical Impedance for Degraded Coated Steel Having Pores. Corrosion. Vol 47, No. 12, December 1991, p 952 – 958.
- 57. American Society for Testing and Materials. Standard Test Methods for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to a ferrous Base (ASTM D 1186). 2001
- 58. American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Discontinuity (Holiday) Testing of Nonconductive Protective Coatings on Metallic Substrates (ASTM D5162). 1991.
- Standard Guide for Application of Basic Statistical Methods to Weathering Test (ASTM G169). 2001.
- 60. Steel Structure Painting Council. Measurement of Dry Coating Thickness with Magnetic Gages. SSPC-PA2. 2002.
- 61. http://www2.coatings.de/articles/ecspapers/bierwagen/bierwagen.htm

- 62. Mateus M., Vásquez C. y Quiroga H. Criterios de Falla en Inspección de Recubrimientos Sometidos a Ambientes Agresivos. VII Congreso Colombiano de Corrosión y Protección. Bucaramanga, 2003.
- 63. <u>http://</u>www.efirdcor.com/AE_Coat_Test.htm
- 64. Chen C. T. and Skerry B. S. Assessing the Corrosion Resistance of Painted Steel by AC Impedance and Electrochemical Noise Techniques. Corrosion. Vo. 47, No. 8. 1991, p. 598-611.
- 65. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Pull-Off Strenght of Coating Using Portable Adhesion Testers. (ASTM D4541). 2002.
- 66. Oliveira C. G., Ferreira M. G. S. Ranking High quality Paint Systems Using EIS part II: Defective Coatings. Corrosion Science, Vol. 45, 2003, p 139 147.