

ESTUDIO ACERCA DE LOS MECANISMOS DE PROTECCIÓN CONTRA
LA CORROSION DE RECUBRIMIENTOS ORGANICOS USANDO
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

LUIS FERNEY VESGA LOPEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FISICA
BUCARAMANGA
2004**

**ESTUDIO ACERCA DE LOS MECANISMOS DE PROTECCIÓN CONTRA
LA CORROSION DE RECUBRIMIENTOS ORGANICOS USANDO
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).**

LUIS FERNEY VESGA LOPEZ

**Trabajo realizado como requisito parcial para optar al título
de magíster en Física**

Director

Dr, rer. Nat. Jorge Hernando Panqueva Alvarez.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS
ESCUELA DE FISICA
BUCARAMANGA
2004**

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO.....	IV
INTRODUCCIÓN.....	3
1 OBJETIVOS.....	6
1.1 OBJETIVOS GENERALES.....	6
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.	6
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
2.1 CORROSIÓN	7
2.2 FUNDAMENTOS DE PINTURAS.....	9
2.2.1 Composición de las pinturas.....	10
2.2.2 Los mecanismos de protección de los pigmentos anticorrosivos.....	13
2.2.3 Evaluación del desempeño de recubrimientos.....	17
2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	20
2.3.1 La E.I.S. aplicada a los recubrimientos.....	20
2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES X (XPS).....	24
2.4.1 Fundamentos.....	24
2.4.2 El proceso de XPS.....	25
2.5 MICROSCOPÍA DE BARRIDO ELECTRONICO (SEM).....	26
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	28
3.1 PREPARACIÓN Y APLICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.	28
3.2 EXPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN AMBIENTES CONTROLADOS.....	30
3.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS CON ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.....	31
3.4 EVALUACIÓN CON TÉCNICAS QUÍMICAS.....	33
3.4.1 Evaluación con técnica de espectroscopía de fotoelectrones x (XPS).	33
3.4.2 Evaluación con técnica de SEM (sonda EDAX).....	34
4 RESULTADOS.....	36
4.1 RESULTADOS DEL SISTEMA EPÓXICO CON PIGMENTOS CROMATO DE ZINC.....	36
4.1.1 Resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica.....	36
4.1.2 Resultados de la pruebas de espectroscopía de fotoelectrones x (XPS).....	39
4.1.3 Resultados de la evaluación con microscopía electrónica de barrido (SEM).....	41

4.2	RESULTADOS DEL SISTEMA EPÓXICO CON PIGMENTOS DE ZINC METÁLICO.	42
4.2.1	<i>Resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica.</i>	43
4.3	RESULTADOS DEL SISTEMA EPÓXICO CON PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO.	44
5	ANÁLISIS DE RESULTADOS Y FORMULACIÓN DE MECANISMOS DE PROTECCIÓN.	46
5.1	RECUBRIMIENTOS CON PIGMENTOS DE CROMATO DE ZINC	46
5.1.1	<i>Análisis de los espectros de espectroscopía de impedancia.</i>	46
5.1.2	<i>Análisis de los espectros de XPS.</i>	57
5.1.3	<i>Análisis de los espectros de SEM.</i>	60
5.2	RECUBRIMIENTOS CON PIGMENTOS DE POLVO DE ZINC.	62
5.2.1	<i>Análisis de los espectros de espectroscopía de impedancia electroquímica.</i>	62
5.2.2	<i>Formulación del mecanismo de protección.</i>	68
5.3	RECUBRIMIENTOS CON PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO.	68
5.3.1	<i>Análisis de los espectros de E.I.S.</i>	69
5.3.2	<i>Formulación del mecanismo de protección.</i>	75
6	CONCLUSIONES.	76

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de protección de barrera.....	16
Figura 2. Espectros de impedancia (Niquist) típicos en evaluación de recubrimientos. (a) recubrimiento intacto. (b) recubrimiento al cual han penetrado agentes corrosivos.	21
Figura 3. Espectros típicos de recubrimientos con alto deterioro.	22
Figura 4. diagrama de Bode para recubrimiento epóxico con pigmentos cromato de zinc. (a). Log Z Vs Log f. (b) theta Vs Log f.	37
Figura 5. Evolución de los diagramas de Bode, para un recubrimiento epóxico con pigmentos de cromato de zinc de 80 a 175 días. (a), log Z Vs log f; (b) θ Vs log f.	38
Figura 6. Espectro de XPS para un recubrimientos con pigmentos cromato de zinc.	40
Figura 7. Superposición de espectro de XPS de diferentes áreas y tiempos de exposición.	41
Figura 8. Análisis espectral de elementos contenidos en el recubrimiento epóxico con pigmentos cromato de zinc.	42
Figura 9. Espectros de EIS para el recubrimiento epóxico rico en zinc durante los primeros 100 días.	43
Figura 10. Espectros de EIS para el recubrimiento epóxico con pigmento de óxido de hierro durante los primeros 70 días de exposición.	44
Figura 11. Diagrama de Frecuencia Vs theta (diferencia de fase) para un sistema epóxico con pigmentos oxido de hierro durante los primeros 100 días de exposición.	45
Figura 12. Evolución de los parámetros del recubrimiento con cromatos d zinc. (a) Resistencia de poros. (b) Capacitancia del recubrimiento.	47
Figura 13. Evolución del diagrama de Nyquist para el sistema con pigmentos cromato de zinc después de 50 días de exposición.	49
Figura 14. Evolución de los parámetros calculados para la capa pasiva. (a) Resistencia. (b) Capacitancia.	51
Figura 15. Evolución de los parámetros de la doble capa eléctrica. (a) Resistencia de transferencia de carga "Rct". (b) Capacitancia de doble capa "Cdl".	53
Figura 16. circuito eléctrico equivalente usado para simular los datos experimentales de un recubrimiento con pigmentos de cromato de zinc	54
Figura 17. Superposición de un espectro experimental y uno simulado para recubrimientos epóxicos con pigmentos de cromato de zinc	55
Figura 18. Evolución del factor de pérdidas en el tiempo para los recubrimientos con pigmento cromato de zinc.	56
Figura 19. Evolución de la impedancia a dos niveles de frecuencia en el tiempo para los recubrimientos con pigmento cromato de zinc.	57

Figura 20. Espectros de XPS de los electrones CR2p para los recubrimientos y el acero. (a) recubrimiento nuevo parte externa. (b) recubrimiento expuesto parte externa. (c) recubrimiento expuesto parte interna. (d). Parte del acero después de levantado el recubrimiento.....	58
Figura 21. Espectros de XPS para el acero después de levantado el recubrimiento y después de los 180 días de exposición. (a) espectro en una zona de ampolla. (b) zona libre de ampollas.	59
Figura 22. Imagen de SEM con su respectivo análisis de elementos para 200X.	60
Figura 23. Imagen de SEM con su respectivo análisis de elementos para 1500X.	60
Figura 24. Mapeo realizado sobre una muestra del recubrimiento con pigmentos cromato de zinc.	61
Figura 25. Espectros de Impedancia a través del tiempo para los recubrimientos ricos en zinc. (a) Frecuencia Vs IZI. (b) Frecuencia Vs Tetha.....	62
Figura 26. Circuito equivalente usado para la simulación de los resultados experimentales para recubrimientos con pigmentos que trabajan como ánodos de sacrificio.	63
Figura 27. Superposición en los diagramas de Bode del espectro experimental con el espectro producido por el circuito equivalente.	64
Figura 28. Evolución del “Rcoat” en el tiempo para los recubrimientos ricos en zinc.	64
Figura 29. Comportamiento de la capacitancia a través del tiempo para un recubrimiento con pigmentos de polvo de zinc.	65
Figura 30. Evolución del factor de pérdidas en el tiempo para los recubrimientos con pigmento de polvo de zinc.	66
Figura 31. Evolución de la impedancia a dos niveles de frecuencia en el tiempo para los recubrimientos con pigmento de polvo de zinc.	67
Figura 32. (a) Diagrama de bode (frecuencia Vs IZI) para recubrimientos con pigmentos de óxido de hierro. (b) diagrama de theta Vs frecuencia.	69
Figura 33. Circuito equivalente usado para la simulación de los resultados experimentales para recubrimientos con pigmentos que trabajan como barrera.....	70
Figura 34. Superposición en los diagramas de Bode del espectro experimental con el espectro producido por el circuito equivalente para sistemas tipo barrera.	71
Figura 35. Evolución de la Resistencia óhmica del recubrimiento a través del tiempo, para un sistema epóxico con pigmentos de óxido de hierro.....	72
Figura 36. Comportamiento de la capacitancia del sistema a través del tiempo.....	73
Figura 37. Evolución del factor de pérdidas en el tiempo para los recubrimientos con pigmento de óxido de hierro.....	74

Figura 38. Evolución de la impedancia a dos niveles de frecuencia en el tiempo para los recubrimientos con pigmento de óxido de hierro micaceo.....	75
---	----

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Rata de difusión del NaCl a través de una película de resina ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{año}$).	14
Tabla 2. Permeabilidad de un recubrimiento de 100 micrones al vapor de agua a 25°C	15
Tabla 3. Permeabilidad de un recubrimiento de 100 micrones al oxígeno a 20°C.	15
Tabla 4. Esquemas de los imprimantes evaluados.	29

INDICE DE FOTOGRAFIAS

Fotografía 1. Preparación de superficie de acero al carbono 1020 con sand-blasting.....	28
Fotografía 2. Estado de los cupones antes de la aplicación (preparación de superficie grado SPPC/SP5).	29
Fotografía 3. Aplicación de los recubrimientos a evaluar.	30
Fotografía 4. Estado general del sistema con óxido de hierro después de curado.....	30
Fotografía 5. Cámara de simulación para la exposición de los sistemas.	31
Fotografía 6. Medidor automático de Impedancias SI1280B.	32
Fotografía 7. Celda electroquímica plana en el interior de la jaula de Faraday.	32
Fotografía 8. Esquema general utilizado para las pruebas electroquímicas.	33
Fotografía 9. Microlab 310 usado para las pruebas de análisis químico (XPS).	34
Fotografía 10. (a) Aspecto general del microscopio electrónico de barrido. (b) Interior del microscopio electrónico, el círculo muestra el lugar donde se ubican las muestras a analizar.	35
Fotografía 11.. (a) Muestra montada sobre la resina para análisis de SEM. (b) microscopía electrónica sobre esta muestra a 1000X.	35
Fotografía 12. Sistema epóxico con pigmentos cromato de zinc después de 200 días de exposición en cámara salina.	39
Fotografía 13. Imagen de microscopía electrónica sobre la superficie del recubrimiento a 500X.....	41
Fotografía 14. Estado final del recubrimiento después de la exposición.	73

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO ACERCA DE LOS MECANISMOS DE PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS USANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA*

Autor: LUIS FERNEY VESGA LÓPEZ **.

Palabras Claves: Recubrimientos, Pigmentos, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, Cromato de zinc, óxido de hierro micaceo, pigmentos de zinc metálico, mecanismo de protección de recubrimientos, circuito equivalente.

CONTENIDO:

Los modelos de comportamiento electroquímico de tres diferentes clases de pigmentos (cromato de zinc, óxidos de hierro micaceo y zinc metálico), utilizados en la formulación de recubrimientos, son deducido a partir de los diagramas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), y con la ayuda de técnicas de análisis de superficie como la espectroscopia de fotoelectrones X (XPS) y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Los recubrimientos fueron aplicados sobre acero al carbono con preparación superficial SSPC-SP5 y evaluados en una atmósfera controlada de cámara de niebla salina según la norma American Society for Testing and Materials (ASTM) B117. Los espectros de EIS fueron obtenidos usando un instrumento Schlumberger SOLARTRON SI1280B. Los modelos propuestos esquematizan la funcionalidad de estos pigmentos dentro del recubrimiento y permiten vislumbrar las características que estos le dan al recubrimiento para mejorar las propiedades anticorrosivas del mismo. Se hace posible la implementación de la EIS para la evaluación del desempeño de recubrimientos orgánicos en ambientes simulados una vez se conoce el mecanismo de protección de los pigmentos. Tres circuitos equivalentes diferentes fueron propuestos para cada uno de los recubrimientos evaluados.

Los análisis de espectroscopia de fotoelectrones-X (XPS) confirman la reducción del Cr^{6+} a Cr^{3+} , a través del tiempo de exposición y a medida que se aproxima a la interfase con el acero. Igualmente la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} , por el contacto con iones dicromato es demostrada. Adicionalmente se observa que las capas pasivas formadas son mezclas de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

* Tesis de Maestría

** Facultad de Ciencias, Maestría en Física, Director Dr. rer. Nat Jorge Hernando Panqueva A.

ABSTRACT

TITLE STUDY ABOUT ANTICORROSIVE PROTECTION MECHANISMS OF ORGANIC COATINGS USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY*

AUTOR: LUIS FERNEY VESGA LÓPEZ.**

KEY WORDS: Coatings, Pigments, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Zinc Chromate, Micaceo iron oxide, Pigments of metallic zinc, Mechanism protection coatings, equivalent circuit.

CONTENT

The models of the electrochemical behaviour of three different pigments, Zinc chromate, Micaceo iron oxide and metallic zinc, used in coatings formulation, are deduced from diagrams of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and other techniques of surface analysis as Xray photoelectron spectroscopy (XPS), and the Scanning Electron Microscopy (SEM). The coatings were applied on carbon steel coupons with superficial preparation SSPC-SP5 and evaluated in a controlled atmosphere of saline spray cabinet according to the standard American Society for Testing and Materials (ASTM) B117. The spectrum of EIS were obtained using a Schlumberger instrument, SOLARTRON SI1280B. The described models show the functionality of these pigments in the coating, these models allow to understand the characteristics in order to improve the anticorrosive properties of them. The results allow the implementation of the EIS for the evaluation of the organic coatings performance in simulated environment, once the mechanism protection are known. Three different equivalent circuits were proposed for each evaluated coatings.

The analyses of Xray photoelectron spectroscopy (XPS) confirm the reduction from the Cr^{6+} to Cr^{3+} , through the exposure time and as it arrive to the steel interface. Similarly the oxidation of Fe^{2+} at Fe^{3+} , from the contact with dichromate ions is demonstrated. Additionally, the formed passive layers are mixtures of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

* Tesis of Magister.

** Faculty of Science, Magíster in Physics, Director Dr. rer. Nat Jorge Hernando Panqueva A.

INTRODUCCIÓN

Es bien conocido el impacto generado por los fenómenos de corrosión de los materiales sobre la actividad y riqueza de las personas, empresas y países, siendo los materiales férreos, especialmente los aceros, los mas afectados, tanto por la extensión de su uso, como por su predisposición al ataque.

La corrosión representa un costo económico muy alto, Se ha estimado que los costos anuales de corrosión en los países industrializados representan alrededor del 4% del producto interno bruto (2000-3000 dólares por habitante).

Dicha situación obliga a prestarle mucha atención a los fenómenos de corrosión, a conocerlos con la mayor profundidad posible, para poderlos enfrentar, previniéndolos y controlándolos, con la certeza de que se lograra reducir tan exorbitantes cifras.

Cerca del 80% de las superficies metálicas se encuentran expuestas a la acción de la atmósfera, por esto buena parte de los problemas son debidos a la corrosión atmosférica, y como resultado se afirma que entre el 30 y el 50%, de los costos totales citados anteriormente, son atribuibles a este medio.

Afortunadamente y como medida efectiva, y relativamente sencilla, se tiene como medio de prevención la aplicación de pinturas sobre las superficies metálicas. De todos los recursos disponibles para la decoración y la protección de los objetos, las pinturas son el medio mas común, económico y versátil.

La función protectora de las pinturas se proyecta hacia la conservación del objeto pintado, para evitar el deterioro promovido por las condiciones fisicoquímicas del medio ambiente. Algunas pinturas, como las anticorrosivas son exclusivamente protectoras, y se deben complementar con pinturas decorativas, como esmaltes por ejemplo.

La industria de los recubrimientos anticorrosivos es una industria que esta avanzando con gran dinamismo. Todos los días aparecen en el mercado nuevos productos con diferentes especificaciones y con un sin número de ventajas dadas como resultado de las innovaciones realizadas por las firmas fabricantes en sus laboratorios; donde los recubrimientos son sometidos a una serie de pruebas que determinan el desempeño de un nuevo producto.

Estas pruebas a las cuales son sometidos los recubrimientos para realizar una evaluación de su desempeño son en su gran mayoría pruebas destructivas; es decir que le ocasionan un daño a la integridad del recubrimiento, y por tanto como resultado de ellas se hace necesaria una reparación. Algunas de esas pruebas son la inspección visual de cupones fisurados, la medida de adherencia, la prueba de porosidad. Una prueba no destructiva es la inspección visual sobre sistemas no fisurados, pero igualmente esta prueba no permite predecir el comportamiento del sistema en el tiempo; una vez aparece el daño es porque ya han sucedido una serie reacciones al interior del recubrimiento las cuales es imposible de detectar por este método. Como consecuencia aparece ya el ampollamiento o los productos de corrosión que son signos de ataque al sustrato metálico por deficiencias en su protección.

Las pruebas electroquímicas Resistencia de Polarización, Pendientes Taffel, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, son consideradas como no destructivas, en especial la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (E.I.S.). Esta es una de las razones por los cuales estas técnicas han tenido en la última década un gran desarrollo, como alternativa para la evaluación del desempeño de recubrimientos.

Dentro del mercado de los anticorrosivos existen un grupo de ellos los cuales son considerados como los mejores anticorrosivos, sin embargo por normalizaciones ambientales son considerados como “**nocivos**” para la salud y el medio ambiente, ya que poseen un tipo de pigmentos que genera problemas en la salud de operarios, y demás personas que manipulan este tipo de productos.

Actualmente se realizan grandes esfuerzos para tratar de reemplazar dichos pigmentos (cromatos de zinc, óxidos de plomo), por pigmentos anticorrosivos que den una buena protección sin deteriorar el medio ambiente; sin embargo el problema para lograr esto es que aun después de usarse con éxito a lo largo de mas de 50 años, no se tiene la certeza del mecanismo con que estos pigmentos protegen el acero, lo cual en últimas hace mas difícil la labor de encontrar quien pueda sustituirlos.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es considerada como una herramienta muy valiosa para discernir acerca de los mecanismo de corrosión de pigmentos anticorrosivos, pudiéndose entonces a través de este tipo de pruebas llegar incluso a predecir el daño de estos recubrimientos, y por tanto el tiempo de vida residual de una película de pintura.

Este trabajo pretende abrir una luz para intensificar el trabajo de la utilización de las técnicas electroquímicas en la evaluación de los recubrimientos y en la formulación de los mecanismos de protección de las mismas con base en un análisis más profundo de los espectros trazados sobre este tipo de recubrimientos.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVOS GENERALES.

Implementación de la técnica de espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), para la evaluación del desempeño de recubrimientos orgánicos en ambientes simulados.

Estudiar los diferentes mecanismos de protección de recubrimientos orgánicos.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

Proponer los circuitos equivalentes que mejor describan los mecanismos de protección de los sistemas.

Evaluar el desempeño de recubrimientos orgánicos anticorrosivos por medio de diferentes parámetros obtenidos de espectros de EIS.

- ❖ Factor de pérdidas.
- ❖ Resistencia de Poros "Rpo".
- ❖ Capacitancia del Recubrimiento "Cco".
- ❖ Impedancia a dos niveles de frecuencia.

Comparar los resultados obtenidos con la técnica de EIS con las técnicas de evaluación convencionales (inspección Visual).

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 CORROSIÓN

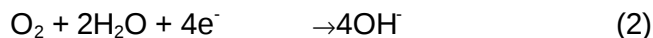
La corrosión puede definirse como la destrucción o el deterioro de un material (o sus propiedades) debido a la reacción con su medio circundante. El material puede ser metal, aleación, cerámico, plástico, caucho, madera, vidrio, etc. Prácticamente todos los ambientes pueden considerarse corrosivos. Estos incluyen atmósferas, aguas, gases, ácidos, suelos, solventes, aceites, alimentos e incluso el cuerpo humano. La corrosión puede ser química, electroquímica o física, dependiendo del grado de implicamiento de los iones, electrones y átomos.

En presencia del agua, los metales y las aleaciones se corroen electroquímicamente. En tal situación, la reacción anódica es:

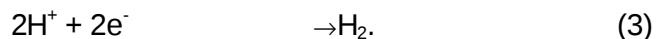


A medida que el ión metálico deja la superficie anódica, la superficie metálica llega a cargarse negativamente mientras en la solución cerca de la superficie metálica una delgada capa de cationes solvatados cargados positivamente es formada. Esta región es la doble capa del electrodo y puede ser visualizada como un simple condensador aun cuando existan modelos mas complicados.

Los electrones producidos por la reacción anódica deben ser consumidos por al menos una reacción catódica y la reacción catódica mas común en soluciones acuosas a un pH neutro es la reducción del oxígeno:

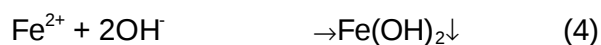


En soluciones ácidas otra reacción catódica (la evolución de Hidrógeno) puede ocurrir:

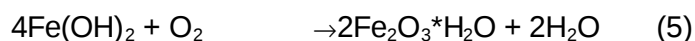


Además de la reacción de reducción del oxígeno y la de evolución del hidrógeno, hay otras reacciones catódicas que también pueden consumir electrones.

Cuando el metal que se corroe es hierro, los productos de la reacción anódica y catódica se combinan como sigue:

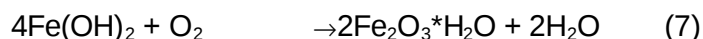
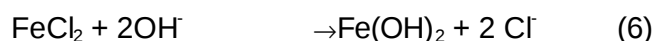


Induciendo a la formación de herrumbre en la presencia de oxígeno:



El hidróxido ferroso, el cual tiene una baja solubilidad en el agua, se precipita en el área del electrodo e inhibe los procesos de difusión que son necesarios para la reacción catódica.

En una atmósfera marina, el ión Cl^- presente reacciona con el acero para formar cloruro ferroso, el cual es soluble y puede difundirse fuera de el electrodo. Subsecuentemente, este es oxidado, hidrolizado y precipitado a una distancia de su origen como herrumbre:



La estimulación de aniones es libre nuevamente y puede iniciar el ciclo nuevamente muchas veces. Por esto la corrosión es más severa en atmósferas marinas.

Los cuatro métodos más comúnmente usados para proteger los materiales de la corrosión son:

- Seleccionar un material más resistente a la corrosión.
- Usar inhibidores de corrosión.
- Usar métodos electroquímicos tales como la Protección catódica
- Usar recubrimientos para separa el material del medio ambiente

La protección por recubrimientos nos permite escoger un sustrato con las propiedades físicas y mecánicas deseadas, y utilizar un recubrimiento que sea resistente al ambiente al cual el material será expuesto, así se combina lo mejor de los dos métodos. Por esto no sorprende que la aplicación de recubrimientos sea el método más ampliamente usado para la protección del acero y otros metales. Los recubrimientos pueden ser Metálicos (como el zinc), poliméricos (como las pinturas), de conversión (como el cromato) y cementosos (como el concreto).

2.2 FUNDAMENTOS DE PINTURAS.

En general las pinturas se pueden definir como un material comúnmente líquido, que al aplicarse a un objeto se adhiere a el, se endurece y forma una capa sólida que embellece, protege y valoriza el objeto pintado

las principales ventajas de las pinturas son:

- Pueden aplicarse sobre todos los objetos sin importar el tipo de material, tamaño, forma y uso.
- Tiene un costo inferior al de otros materiales protectores.
- Tiene muchas posibilidades de renovación y cambio sin mayores dificultades.
- Sus equipos de aplicación son sencillos económicos y fáciles de conseguir en el mercado.

2.2.1 Composición de las pinturas.

En general las pinturas tienen una porción sólida formadora de película o capa y una porción volátil, la cual se evapora para facilitar el curado, o secamiento del producto aplicado.

Una pintura en general consta de cuatro componentes.

2.2.1.1 LAS RESINAS.

Las resinas son materiales sólidos de origen natural (gomas, asfaltos, caseínas), o sintéticos (poliésteres, poliuretanos), los cuales son solubles en determinados disolventes de acuerdo a su respectiva composición química. Al secarse la pintura, la resina forma una película dura, y resistente a determinados agentes físicos y químicos.

En general las resinas sirven para:

- Aglutinar o ligar los pigmentos.
- Promover adherencia de la pintura a la superficie de aplicación.
- Dar flexibilidad, dureza, brillo, durabilidad y resistencia a la acción destructiva del medio ambiente.

Según su composición química las resinas se pueden clasificar en: alquídicas, fenólicas, hidrocarburos, cauchos, sintéticos, celulósicas, acrílicas, nitrogenadas, siliconas, poliésteres, poliuretanos, vinílicas, epóxicas, colofonias, etc.

2.2.1.2 LOS PIGMENTOS.

Los pigmentos son materiales sólidos, en polvo muy fino, de origen natural (óxidos de hierro, carbón, etc), o sintético (azul ftalociano, rojo toluidino, etc), son insolubles en los disolventes, y en los demás componentes de la pintura.

De acuerdo al oficio que desempeñan se pueden igualmente clasificar como activos e inactivos.

2.2.1.2.1 Pigmentos Activos.

Se consideran activos cuando proporcionan color y cubrimiento de la pintura. Además algunos pigmentos activos colaboran con la resina en el cumplimiento de determinadas funciones, por ejemplo: los óxidos de hierro, el zinc, y algunos derivados del cromo refuerzan la acción anticorrosiva, el aluminio colabora en la protección contra el calor.

2.2.1.2.2 Pigmentos inactivos.

Se denominan así porque en cantidades razonables no dan color ni cubrimiento a la pintura. Se usan entonces como material de relleno, aumentando el volumen de pintura, para reducir los costos de materias primas. Paralelamente algunos rellenos proporcionan determinadas características a las pinturas; por ejemplo: tersura, resistencia al frote, matizamiento, etc.

2.2.1.3 LOS SOLVENTES

La parte volátil de las pinturas esta compuesta de los disolventes y ciertos aditivos que se emplean en pequeñas cantidades.

Estos son líquidos transparentes, de olores determinados, volátiles, de origen natural, como el agua, o de origen sintético, como la acetona. Los disolventes se usan para:

- Facilitar la aplicación de la pintura.
- Mejorar la adherencia de la pintura en la superficie.
- Permitir la obtención de buenos acabados.
- Regular el secamiento.

Según el efecto que los disolventes producen sobre las resinas, pueden entonces clasificarse como:

2.2.1.3.1 Disolventes Activos.

Son aquellos que disuelven totalmente la resina de las pintura.

2.2.1.3.2 Disolventes Latentes:

Son los disolventes que por si solos no disuelven la resina o resinas de la pintura, pero mezclados en cantidades apropiadas, con los activos, aumentan el poder de dilución de los activos; por ejemplo los alcoholes en lacas nitrocelulósicas.

2.2.1.3.3 Diluyentes.

Este tipo de solvente no disuelve las resinas, ni aumenta el poder de dilución de los activos, sin embargo hasta determinada cantidad no poseen un efecto negativo sobre las pinturas; por ejemplo los hidrocarburos del petróleo en lacas nitrocelulósicas. Este tipo de disolvente se usa como una especie de relleno y hace mas económico los costos de la pintura y los thinners.

2.2.1.4 LOS ADITIVOS.

Son materiales de naturaleza y composición muy variada, y se agregan a las pinturas para cumplir funciones concretas. Las cantidades de los aditivos son muy pequeñas y se miden con gran exactitud porque en exceso o faltante, originan serios problemas a la pintura.

Algunos aditivos comunes son:

- **Dispersantes.** Mantienen separadas las partículas de los pigmentos para un mejor aprovechamiento del color y poder de cubrimiento.
- **Humectantes.** Facilitan la humectación de los pigmentos por la resina para una ligación mejor.
- **Antidecantantes.** Evitan que los pigmentos se precipiten al fondo del envase conservando así la uniformidad de la pintura.
- **Antiespumantes.** Impiden la formación de espuma para el envasado correcto de la pintura. Además en la aplicación de la pintura evitan las burbujas de aire que dañan el acabado final.
- **Secantes.** Aceleran el secamiento de esmaltes y barnices de secamiento al aire.

- **Antinatas.** Evitan la formación de natas en los esmaltes y barnices sintéticos de secamiento al aire, cuando están envasados.
- **Bactericidas y Fungicidas.** Protegen la pintura contra las bacterias y hongos tanto en el envase como aplicada.
- **Espesantes.** Aumentan la consistencia (viscosidad) de las pinturas para impedir la decantación de los materiales sólidos, facilitar la aplicación, y evitar chorreos y salpiques.
- **Odorizantes.** Este tipo de aditivos sirve para darle a la pintura un olor agradable.

2.2.2 Los mecanismos de protección de los pigmentos anticorrosivos.

Los pigmentos anticorrosivos pueden mejorar el comportamiento de los recubrimientos de muchas maneras:

- Previniendo la corrosión bajo la película.
- Protegiendo al sustrato metálico donde hay discontinuidades de la pintura debido al daño mecánico.
- Mejorando la durabilidad del sistema de pintura por unidad de espesor al generar una protección equivalente al menor costo posible.

Hay esencialmente tres mecanismos por los cuales los pigmentos en los recubrimientos orgánicos protegen los metales de la corrosión.

2.2.2.1 PROTECCIÓN DE PIGMENTOS QUE OPERAN POR BARRERA.

Los pigmentos que operan por barrera, lo que hacen es reforzar las propiedades de barrera del recubrimiento. Ellos reducen la permeabilidad de la pintura a los agentes que favorecen la corrosión. El efecto se obtiene a partir de la forma física de los pigmentos. Ellos son lamelares, es decir anchos y delgados en forma de hojas. Es importante aclarar que el vapor de agua se difunde a través del vehículo pero no a través de los pigmentos inorgánicos. Los pigmentos lamelares, por lo tanto, impiden que el agua y el electrolito puedan tener una ruta directa a través de la película

hasta el sustrato. Ejemplo de estos pigmentos pueden ser el aluminio, los talcos lamelares, y el óxido de hierro micáceo.

Desde hace muchos años se sabe que una película de pintura no puede evitar la migración de agua y oxígeno hasta la superficie del metal, previniendo así la reacción catódica¹.

Cuando las cantidades de agua y oxígeno requeridos para sostener la reacción catódica fueron calculadas, se encontró que eran sustancialmente menores que las cantidades que pasan a través de una película de pintura de 100 micras. Ver las tablas #1,2 y 3⁽¹⁾.

Tabla 1. Rata de difusión del NaCl a través de una película de resina (mg/cm²/año).

Resina Pigmento	Polivinil Butiral	Fenólica	Alquídica	Aceite de Linaza
Oxido de Fe	15000	1200	1300	41000
Sílica	820	140	8000	2800
Aluminio	36	250	19	17000
Minio	4	220	64	280
Ninguno	2	4	40	2000

El agua necesaria para una producir una rata de corrosión de 0.02-0.35 mg Fe/cm²/día es de 0.003-0.06 mg/cm²/día.

Igualmente, el oxígeno necesario para producir la misma rata de corrosión anterior (0.02-0.35 mg Fe/cm²/día), es de 8-150*10⁻³ mg/cm²/día.

En las tablas 2 y 3 se presentan los valores de las ratas de permeabilidad encontradas al vapor de agua y al oxígeno para recubrimientos típicos con espesores del orden de 100 micrones.

A partir de estos valores se puede concluir entonces que las pinturas no pueden eliminar el electrolito de la superficie metálica; sin embargo por muchos años se ha encontrado que muchas pinturas presentan una excelente barrera anticorrosiva.

¹ BEJARANO WILLIAM, Primer nivel Diplomado en pinturas anticorrosivas, Medellín Agosto 1988.

Tabla 2. Permeabilidad de un recubrimiento de 100 micrones al vapor de agua a 25°C

Resina	mg/cm²/dia.
Barniz Caucho Clorado	1.0
Barniz Nitrocelulosa	4.8
Caucho clorado pigmentado	3.5
Barniz poliuretano	1.4
Barniz Poliéster	1.3
Barniz Fenólico	1.1
Epoxi Coaltar	1.0
Epoxi poliamida pigmentado	5.0
Alquídico pigmentado	2.1

Tabla 3. Permeabilidad de un recubrimiento de 100 micrones al oxígeno a 20°C.

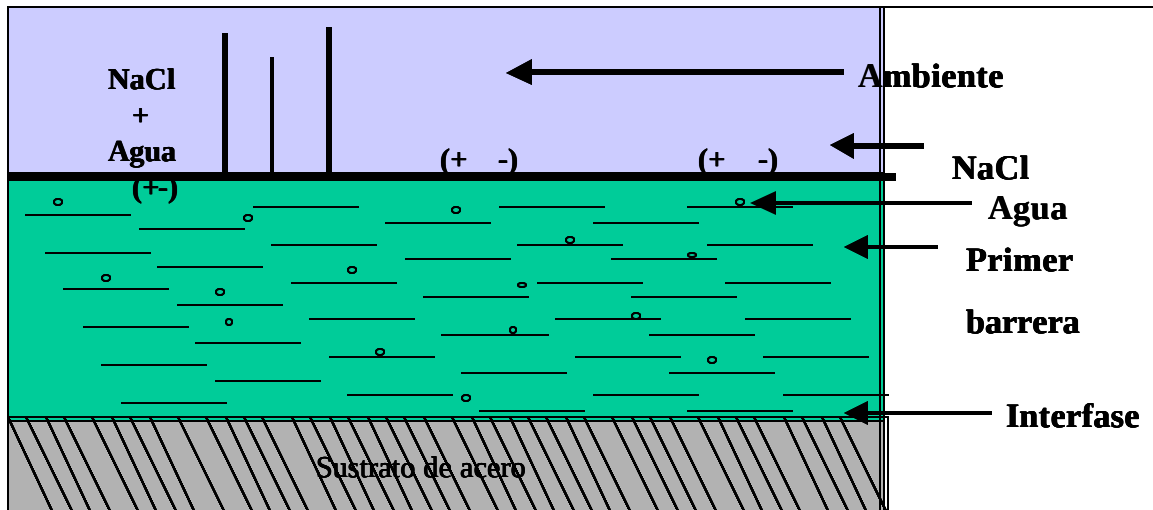
Recubrimiento	10⁻³ mgr/cm²/dia
Nitrocelulósico	105.8
Alquidico melanina	10.3
Resina epóxica	7.3
PVA	7.5
Caucho clorado	2.2

Muchas teorías han sido expuestas para explicar el fenómeno, la más aceptada fue planteada por J.E.O. Mayne² quien derivó figuras experimentales y mostró que la rata de difusión iónica del NaCl a través de una barrera de pintura es mucho menor que la rata de difusión del agua misma. Se podría concluir por tanto que estos recubrimientos protegen el acero por medio de una alta resistencia dieléctrica, la cual esencialmente impide el acceso de materiales iónicos a la pintura entre las áreas anódicas y catódicas, lo cual posibilita tener un film poco conductor de la corriente eléctrica y por lo tanto reduce a un nivel mínimo la posibilidad de corrosión. La figura 1, muestra el mecanismo expuesto anteriormente. Los pigmentos lamelares, simplemente ofrecen un obstáculo adicional a la permeación de los iones a través de la película orgánica, retardando de esta forma la formación de óxidos.

² J.E.O. Mayne and P. Ridgway, Br. Corros. J., 9 (1974) 177-180.

Se ha encontrado que entre más nivel de entrecruzamiento químico tengan las resinas que conforman el vehículo de la pintura, mayor es la resistencia dieléctrica.

Figura 1. Mecanismo de protección de barrera.



2.2.2.2 PROTECCIÓN CON PIGMENTOS INHIBIDORES.

Los pigmentos inhibidores también son usados en la protección de recubrimientos. En este caso existe una selección de materiales usados como pigmentos inhibidores que se disuelven en el agua que pasa a través de la película. De otro modo los iones de sales corrosivas, material iónico derivado de estos pigmentos, reaccionan con el sustrato para formar películas monomoleculares protectoras, o para reforzar las películas de óxido que se forman naturalmente sobre la superficie metálica. De esta manera, estas películas también aumentan la resistencia en la celda incrementando la resistencia a la formación de las películas anódicas, a la formación de las películas catódicas, o a las dos. Simultáneamente estas películas disminuyen la diferencia de potencial entre las superficies anódicas y catódicas. Los pigmentos de este tipo más comúnmente usados son los cromatos de zinc y los óxidos de plomo (minio).

2.2.2.3 PROTECCIÓN POR ÁNODOS DE SACRIFICIO.

Para este tipo de protección los recubrimientos orgánicos utilizan el principio de la protección catódica, es decir mediante el uso de un material más activo el cual protege el acero. Es por esto que las resinas orgánicas usan polvo de zinc como pigmento inhibidor, dado que por su naturaleza electroquímica el zinc es un material más activo que el acero, así al estar en contacto eléctrico este, (el zinc), se consumirá protegiendo de esta forma el hierro. Es por esta razón que se denomina de ánodo de sacrificio. Es importante aclarar que dado el mecanismo de protección, se hace indispensable que haya una completa interconexión entre las partículas de polvo de zinc y el acero; razón por la cual los porcentajes de polvo de zinc en estas pinturas deben ser altos (entre un 75 y un 95% de zinc)

2.2.3 Evaluación del desempeño de recubrimientos.

En la evaluación del desempeño de recubrimientos existe una serie de pruebas las cuales pueden clasificarse como destructivas y no destructivas.

Pruebas destructivas.

Son aquellas pruebas en las cuales luego de realizado el ensayo el recubrimiento no mantiene intactas sus propiedades. Las principales pruebas destructivas usadas en la evaluación de recubrimientos son:

FLEXIBILIDAD.

Puede definirse como la habilidad de una pintura para disipar tensiones externas sin sufrir un cuarteo.

Esta propiedad depende básicamente del polímero, y esta influenciada por el espesor de película, el tiempo de curado, la temperatura y la humedad atmosférica. Es una prueba la cual se encuentra perfectamente normalizada de acuerdo a la ASTM D522-93a

ADHERENCIA.

Es una medida de la resistencia que ofrece la pintura , a ser removida del sustrato por medios mecánicos. La adherencia de un recubrimiento puede ser:

Mecánica: según la rugosidad del sustrato.

Química: dependiendo de los grupos polares y de los enlaces hidrógeno presentes en la interfase Metal-pintura.

El conocimiento de estas fuerzas intermoleculares es tan incompleto, que no es posible predecir cuantitativamente la adherencia de una pintura; siempre es necesaria definirla experimentalmente. Esta prueba también esta perfectamente normalizada por la ASTM según la norma D4541-95.

RESISTENCIA AL IMPACTO.

Algunas pinturas deben tener buena resistencia al impacto, ya sea porque en el proceso de fabricación de un artículo, se hace a partir de una lámina pintada, o por las condiciones de uso del artículo pintado.

Esta prueba también se encuentra normalizada por la ASTM D2794-93.

RESISTENCIA A LA HUMEDAD.

Si una película esta expuesta a la humedad puede presentar algunas fallas; esto es debido a que los recubrimientos no son películas impermeables. Para determinar la resistencia la humedad de un recubrimiento, este se somete al siguiente chequeo.

Se prepara una cámara con una humedad relativa al 100%.

Temperatura del agua de 38°C.

Un PH del agua entre 6.5 y 7.0

Las muestras deben tener un ángulo de inclinación de 10° con la vertical.

Un tiempo total de exposición que depende de las especificaciones del producto.

Esta prueba del 100% de Humedad Relativa esta normalizada según la ASTM 2247-99

Después de la exposición se observa si se presentaron los siguientes defectos:

Ampollamiento: Es el levantamiento de porciones de la película, sin que se de una ruptura. Esta prueba esta normalizada por la ASTM según la D714-87

Productos de corrosión: Es el ataque directo del sustrato el cual se manifiesta por la aparición de productos de color café (si el sustrato es de acero al carbono). Esta prueba se encuentra estandarizada bajo la norma ASTM D610-01

RESISTENCIA A LA INTEMPERIE.

Las pinturas que van a ser sometidas a condiciones atmosféricas, deben tener buena resistencia a la luz ultravioleta y al agua, porque estas son las principales causas de la destrucción o desgaste del acabado. Para conocer la resistencia a la intemperie de una pintura, estas se exponen en un ambiente exterior, donde reciben sol y agua.

Después de un período de exposición se examina la película y se evalúan los siguientes aspectos.

- ❖ Apariencia General.
- ❖ Decoloración.
- ❖ Cambio de brillo.
- ❖ Cuarteamiento superficial.
- ❖ Adherencia.
- ❖ Ampollamiento.
- ❖ Productos de corrosión.
- ❖ Entizamiento.

INTEMPERIE ACELERADA. (WATHER-OMETER.)

Para agilizar los chequeos de intemperie se diseñó el wather-ometer, el cual es un equipo que permite exponer las pinturas a una fuente de luz ultravioleta, y a un rocío de agua, en condiciones más críticas que las ambientales y controlando la humedad relativa y el agua. Esta prueba se encuentra estandarizada según la norma ASTM G62.

RESISTENCIA AL ABRASIÓN

Es una medida del desgaste de una pintura por el roce con otros objetos, lo cual depende de su adherencia y cohesión y de las propiedades elásticas del sustrato. Las pinturas para pisos y para tráfico son las que demandan mayor resistencia a la abrasión. Esta prueba esta estandarizada según la norma ASTM D4060-95.

2.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Los principios de la Espectroscopia de impedancia electroquímica ya han sido descritos en un trabajo anterior³, en el cual también se citan los principales libros donde es posible obtener información básica acerca de dicha técnica.

2.3.1 La E.I.S. aplicada a los recubrimientos.

En cuanto a la aplicación de esta técnica para la evaluación de recubrimientos, podemos decir que esta es una técnica particularmente adecuada para la investigación de la protección contra la corrosión con recubrimientos orgánicos.

Ventajas.

- Se obtiene una visión más completa del proceso del deterioro de un recubrimiento aplicado y además permite distinguir efectos que están ocultos o enmascarados en otras pruebas.
- Obtiene datos cuantitativos precisos que juzgan el comportamiento del recubrimiento, dado que los datos obtenidos con algunas otras pruebas son muy subjetivos.
- Es un método rápido para clasificar y homologar la protección de un recubrimiento pintado

Limitaciones.

- Algunos autores señalan que una limitación de la técnica es que esta no puede distinguir entre los varios recubrimientos aplicados sobre un sustrato, si la respuesta obtenida es del imprimante, el intermedio o el acabado. Sin embargo se considera que al realizar un análisis mas riguroso de los espectros y de los respectivos circuitos equivalentes puede incluso llevarnos a encontrar diferencias del desempeño entre capas.

Requerimientos Especiales.

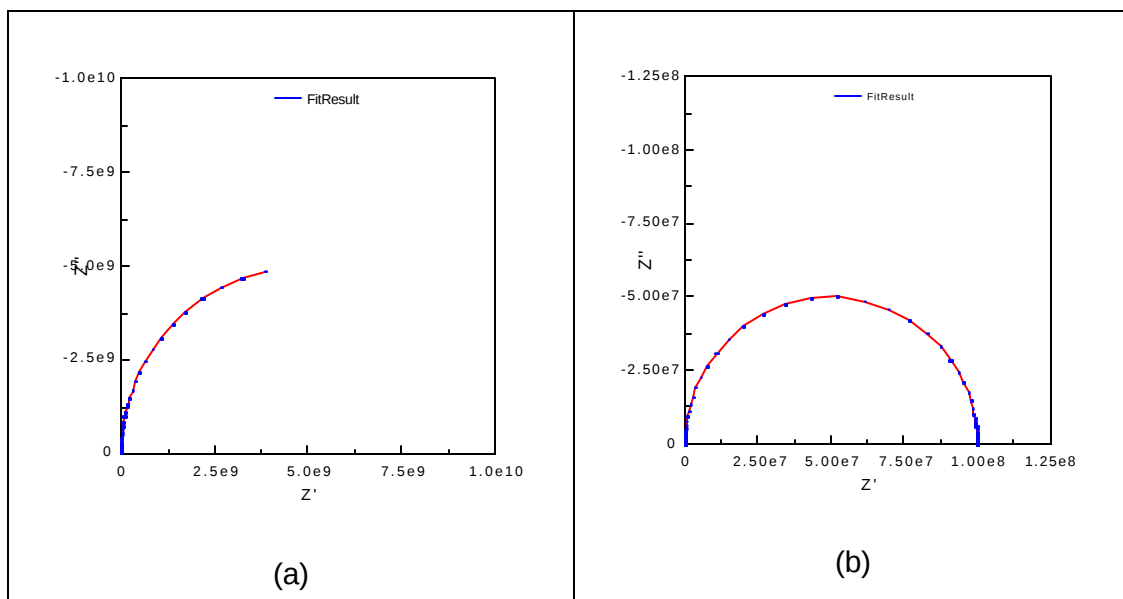
³ L.F. Vesga, Tesis de pregrado UIS 1998.

En el momento en que un metal recubierto con polímeros tenga una alta impedancia, las medidas de estos pueden estar mas allá de la capacidad del instrumento usado, el área expuesta del electrodo necesita entonces ser incrementada. Para recubrimientos típicos, áreas mayores de 0.41 cm^2 , son usadas. La anterior relación no es tan relevante cuando el recubrimiento posee defectos tales como discontinuidades ampollamientos etc.

Espectros típicos.

Los espectros de impedancias de metales pintados se caracterizan por diferentes respuestas, las cuales dependen del estado del recubrimiento. Recubrimientos intactos y protectores muestran un arco capacitivo en el diagrama de nyquist, como lo muestra la figura 2a. Cuando el electrolito penetra el recubrimiento, el arco se convierte en un semicírculo (figura 2b). En las etapas intermedias y últimas el espectro es caracterizado por más de un semicírculo, y algunas veces por la aparición de una línea inclinada aproximadamente 45 grados sobre el eje real (Figuras 3a y 3b).

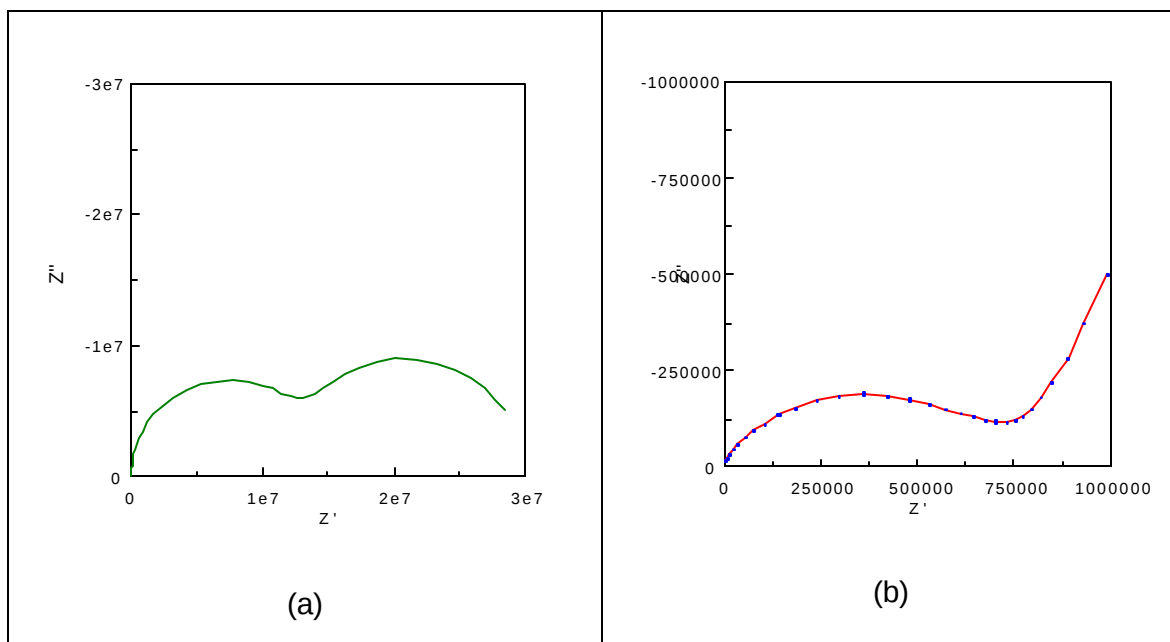
Figura 2. Espectros de impedancia (Niquist) típicos en evaluación de recubrimientos. (a) recubrimiento intacto. (b) recubrimiento al cual han penetrado agentes corrosivos.



Usualmente los semicírculos se encuentran achatados (es decir su centro no esta sobre el eje real de la impedancia), esto probablemente es debido a las

heterogeneidades en la superficie o a productos de corrosión sólidos del sustrato avanzando en los defectos del recubrimiento. Esta explicación es soportada por la observación, de que un recubrimiento intacto casi no posee depresión, pero luego esta depresión aumenta con el deterioro del recubrimiento.

Figura 3. Espectros típicos de recubrimientos con alto deterioro.



Si el recubrimiento muestra más de un semicírculo, usualmente es el de alta frecuencia el que muestra la información de la pintura, mientras que el semicírculo de baja frecuencia contiene la información acerca de los procesos relacionados con las reacciones en la superficie del electrodo.

En los últimos 10 años la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (E.I.S.) ha sido muy utilizada para la evaluación de recubrimientos. Murray⁴ hace un resumen de la gran cantidad de artículos que se han publicado acerca de la E.I.S. aplicada. Muchos artículos muestran las bondades⁵ y deficiencias de la E.I.S. en la evaluación del desempeño, sobre su capacidad de predecir daños antes de que estos sean observables⁶; sin embargo nunca se realiza un análisis profundo del comportamiento de cada espectro, limitándose a cálculos de parámetros para realizar análisis cuantitativos sin tener la certeza de lo que se encuentra dentro de la

⁴ J.N. Murray, Prog. Org. Coat., 30 (1997) 225-233.

⁵ P.O. O'Brien, A. Kurtenkamp, Transition metal Chemistry, 20 (1995) 633

⁶ U. Rammler and G. Reinhard, Prog. Org. Coat., 24 (1994) 309-322.

resina y analizar porque en determinado momento la impedancia de un sistema puede tener un comportamiento no esperado.

La evaluación de recubrimientos orgánicos con esta técnica depende (como es lógico) de la buena interpretación que se le de a los espectros obtenidos; y es aquí donde ha habido grandes deficiencias, ya que la mayoría de los artículos realizan tratamientos de datos iguales para todos los recubrimientos, desconociendo totalmente todas las propiedades que pueden dar los pigmentos anticorrosivos, los cuales son en definitiva quienes marcan grandes diferencias en el comportamiento de una pintura al igual que en la respuesta electroquímica⁷.

La E.I.S. muestra diferentes tipos de comportamientos cuando son llevadas a cabo pruebas con cada uno de los diferentes tipos de pigmentos, demostrando así que puede ser una herramienta muy útil; incluso para la formulación y el desarrollo de nuevos recubrimientos.

La evaluación del desempeño de recubrimientos se puede realizar por medio de los análisis de espectros de EIS, usando los siguientes factores.

2.3.1.1 FACTOR DE PÉRDIDAS

Se define como la tangente del ángulo complementario al ángulo de fase φ obtenido en la corrida de impedancia a una frecuencia de 1000 Hz. El aumento del factor de pérdidas, refleja deterioro en el recubrimiento.

$$\text{Factor de Pérdidas} = \tan \alpha, \quad (8)$$

$$\text{donde, } \alpha = 90 - \theta \quad (9)$$

θ es el ángulo de fase.

⁷ L.F. Vesga, E. Vera, W. Bejarano, II congreso Iberoamericano de corrosión, Cartagena Septiembre 2000.

2.3.1.2 RESISTENCIA DE POROS " R_{PO} ".

R_{po} es la resistencia de poros producto de la formación de caminos iónicamente conductores a través del recubrimiento. R_{po} esta directamente relacionado con el área delaminada A_d (área desprendida o levantada).

2.3.1.3 IMPEDANCIA A DOS NIVELES DE FRECUENCIA

Para estudios de campo en el cual se requiere la evaluación de daño de un recubrimiento en un corto tiempo es útil la medición de impedancias a dos niveles de frecuencia. Para un recubrimiento perfecto para el cual la impedancia es completamente capacitiva en la región de frecuencia medida $R1=R2=2$

$$R1 = \log (Z_{100}/Z_{10000}) \quad (10)$$

$$R2 = \log (Z_1/Z_{100}) \quad (11)$$

$R1/R2$ debe mantenerse en 1; su variación implica una degradación.

2.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES X (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrones X (XPS) es una técnica de análisis de superficie muy poderosa la cual nos permite identificar los elementos presentes en una muestra (ya sea conductora o no), y adicionalmente conocer el estado de oxidación de dichos elementos. Por esta razón es muy útil en la evaluación y caracterización de mecanismos de formación de películas.

2.4.1 Fundamentos.

El proceso de Auger/XPS ocurre en cuatro pasos:

- Ionización de un átomo con una radiación de energía elevada (en general un haz de electrones) que permite una remoción de un electrón de la parte interna del átomo.
- Reordenamiento electrónico de modo que el vacío inicialmente formado es llenado con un segundo electrón de uno de los niveles mas externos.

- Para compensar el balanceo energético de los procesos antes descritos puede liberarse un tercer electron , o electron Auger, o ocurrir una **emisión de fotones**.
- Análisis de los electrones Auger emitidos. La energía cinética de los electrones emitidos permite una identificación de los elementos presentes en la superficie.

2.4.2 El proceso de XPS.

El proceso de XPS es idéntico al proceso de AUGER. Las diferencias están en el hecho de que se utiliza como fuente de excitación un flujo de fotones y en el hecho de analizar el primer electrón emitido en el proceso (fotoelectrón).

Un análisis de Auger se traduce en una obtención de espectros de pérdida de energías donde surgen las diferentes transiciones Auger, superpuestas a un ruido de fondo. Cada elemento de la tabla periódica emite electrones Auger a energías cinéticas bien definidas, tal que permiten su fácil identificación. El área de los diferentes picos es proporcional a la concentración atómica del elemento. La técnica exige que los electrones Auger emitidos por los átomos no sufran pérdidas de energía durante su viaje hasta la superficie. La distancia que los electrones consiguen recorrer sin sufrir pérdidas de energía se define como la distancia media de escape. Esta distancia que varía entre 20 y 50 Å, depende de el átomo y de las características del flujo de electrones y es mínima para energías cinéticas entre 80 y 100 eV. Esta sensibilidad a las primeras capas atómicas permite calificar la espectroscopía AUGER como una técnica de análisis de superficie.

La espectroscopía de fotoelectrones X (XPS), ofrece información idéntica, y además de eso permite estudiar en detalle la composición química de la superficie, ya que los fotoelectrones son sensibles a la proximidad atómica de cada elemento. De este modo se consigue obtener información sobre los tipos de compuestos presentes en la superficie.

El haz es de rayos X con los que se excitan electrones de la superficie. Permite conocer con precisión la naturaleza química de los átomos de la superficie ya que la energía de los fotoelectrones depende directamente de la configuración energética

de los átomos de los que provienen. Prácticamente no causa daños en la superficie y puede usarse en materiales delicados.

2.5 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRONICO (SEM).

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas mas versátiles para la visualización y el análisis de características de las microestructuras de muestras sólidas, debido principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

El microscopio de barrido electrónico (SEM) es un microscopio que usa electrones para formar una imagen. Hay muchas ventajas al usar el SEM en lugar de microscopios de luz.

El SEM tiene una gran profundidad de campo, lo que le permite que gran parte de la muestra este focalizada al mismo tiempo. El SEM también produce imágenes de alta resolución, lo cual significa que pueden ser examinadas características muy puntuales con una alta magnificación o aumentos. La preparación de la muestra es muy fácil ya que la mayoría de los SEM solo requieren que la muestra sea conductora, para lo cual se aplica sobre ellos una finísima capa de recubrimiento de carbono o de oro. La combinación de una alta magnificación, gran profundidad de foco, gran resolución, y una fácil preparación de muestras hace de el SEM uno de los instrumentos más útiles en la mayoría de las áreas de investigación.

El rayo de electrones proviene de un filamento, hecho de varios tipos de materiales. El mas común es el cañón de horquilla de tungsteno. Este filamento es un espiral de tungsteno, el cual funciona como cátodo. Un potencial se aplica al espiral el cual causa su calentamiento. El ánodo, el cual es positivo con respecto al filamento, forma fuerzas atractivamente poderosas para los electrones. Esto genera electrones acelerados hacia el ánodo.

El rayo de electrones es focalizado mediante lentes magnéticas cilíndricas. Este rayo golpea la muestra, produciendo electrones secundarios a partir de la muestra. Estos electrones son recogidos por un detector, convertidos a un voltaje y

amplificados. El voltaje amplificado es aplicado a la rejilla del tubo de rayos catódicos (CRT) y causan que la intensidad del punto de luz cambie. La imagen consiste de miles de puntos de intensidad variada sobre la cara de el CRT, que corresponden a la topografía de la muestra.

Muchos microscopios combinan las características de un microscopio electrónico de transmisión y de barrido, el cual permite microanálisis por sonda de rayos X. Se pueden adosar detectores al microscopio para reunir los rayos X emitidos y mediante analizadores apropiados se construye un mapa que muestra la distribución en los cortes de los elementos que tienen número atómico mayor de 6, en concentración suficiente para producir rayos X en cantidad tal que se pueda analizar.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La metodología usada para el cumplimiento de los objetivos consta de varias fases que van desde la preparación de las probetas, pasando por la aplicación de los sistemas a evaluar, la exposición en ambientes simulados, la evaluación por EIS, y finalmente algunas evaluaciones con técnicas de análisis químico.

3.1 PREPARACIÓN Y APLICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.

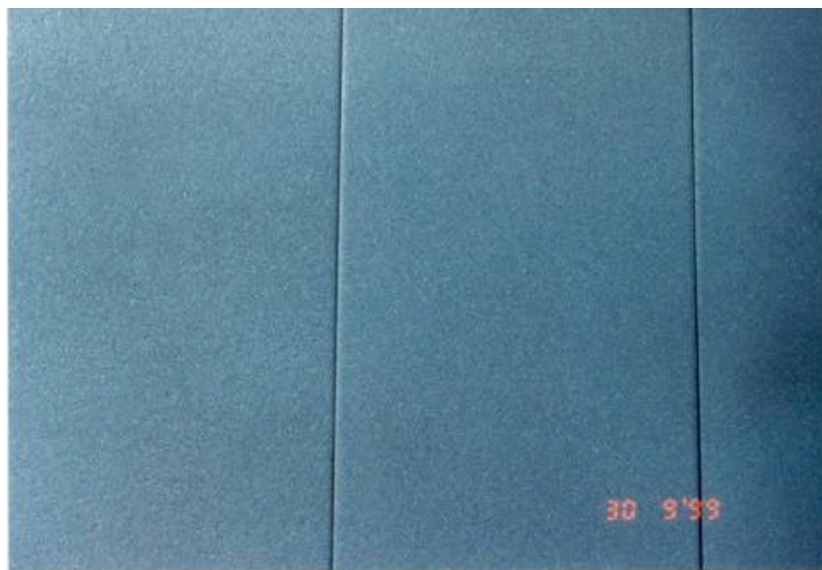
Para preparar los sistemas a evaluar, se cortaron cupones de acero al carbono 1020, de dimensiones 10X20X0.3 cm, fueron preparados según la norma ASTM SSPC/SP5, tal como lo muestra la fotografía 1.

La fotografía 2 muestra el estado del cupón después de ser preparado, es decir el estado de los cupones antes de aplicar los recubrimientos.

Fotografía 1. Preparación de superficie de acero al carbono 1020 con sand-blasting.



Fotografía 2. Estado de los cupones antes de la aplicación (preparación de superficie grado SPPC/SP5).



La tabla 4 muestra el diseño de los sistemas evaluados, cada uno de ellos fue aplicado por triplicado. Las pinturas fueron expuestas al aire libre por un tiempo de ocho días para asegurar que estuviesen totalmente curadas, y dar condiciones reales de aplicación a nivel industrial.

Tabla 4. Esquemas de los imprimantes evaluados.

sistema	Mecanismo	Resina	Pigmento	espesor
S1	Inhibidor	Epóxica	Cromato de zinc	100 μ mt
S2	Anodo de sacrificio	Epóxica	Zinc metálico	75 μ mt
S3	Barrera	Epóxica	Oxidos de hierro	100 μ mt

La aplicación de los recubrimientos es mostrada en la fotografía 3.

Fotografía 3. Aplicación de los recubrimientos a evaluar.



La fotografía 4 muestra el estado de uno de los sistemas a evaluar antes de exponerlos en las cámaras de simulación.

Fotografía 4. Estado general del sistema con óxido de hierro después de curado



3.2 EXPOSICIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN AMBIENTES CONTROLADOS.

La exposición de los sistemas aplicados se llevo a cabo en una cámara de niebla cíclica salina CSF850 de la ATLAS CORPORATION, con una solución al 3% en peso de NaCl como electrolito, tal como lo consignan los lineamientos de la norma ASTM B117. La fotografía 5, muestra la cámara donde fueron expuestos los sistemas para la evaluación.

Fotografía 5. Cámara de simulación para la exposición de los sistemas.



Los recubrimientos fueron expuestos en la cámara salina durante un máximo de 250 días; durante este tiempo se realizaron una serie de monitoreos cuya periodicidad dependió de las condiciones de desempeño de cada uno de los sistemas.

3.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS CON ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA.

Los recubrimientos fueron monitoreados por E.I.S. a intervalos de aproximadamente 10 días durante el tiempo total de exposición. Las pruebas de E.I.S. se realizaron con un analizador automático de impedancias SOLARTRON SI1280B (fotografía 6) y los datos fueron analizados con un software ZPLOT. Los espectros fueron tomados en el un rango de 20 KHz hasta 20 mHz; las medidas fueron hechas en una celda plana con un área total de exposición de 7.06 cm², con un electrodo de platino como contraelectrodo (CE).

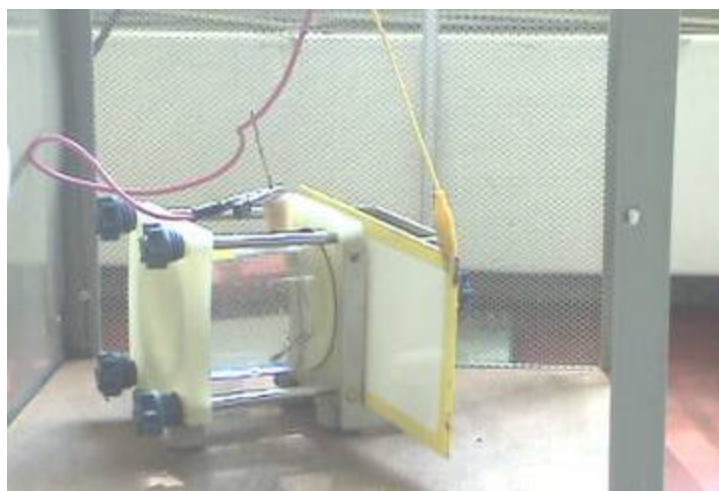
Fotografía 6. Medidor automático de Impedancias SI1280B.



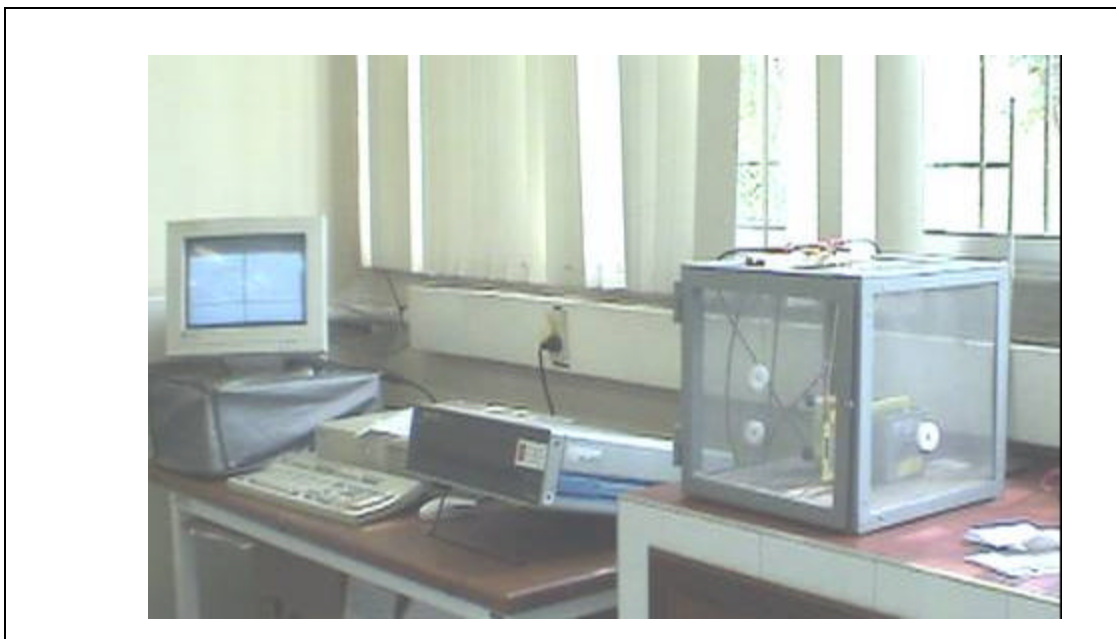
Para atenuar el ruido producido por las corrientes inducidas las pruebas se realizaron en el interior de una jaula de Faraday. En la fotografía 7 se observa la celda electroquímica plana en el interior de la celda de faraday, la cual es conectada a tierra.

La fotografía 8 muestra un esquema general de las pruebas.

Fotografía 7. Celda electroquímica plana en el interior de la jaula de Faraday.



Fotografía 8. Esquema general utilizado para las pruebas electroquímicas.



3.4 EVALUACIÓN CON TÉCNICAS QUÍMICAS.

Los sistemas de recubrimientos fueron evaluados también con técnicas de análisis químico con el fin de obtener información complementaria para reforzar y soportar las hipótesis sobre los mecanismos de protección de los diferentes pigmentos.

3.4.1 Evaluación con técnica de espectroscopía de fotoelectrones x (XPS).

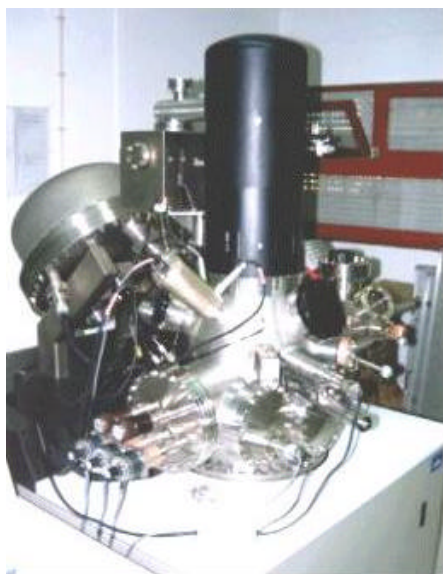
Los análisis de XPS fueron llevados a cabo con un Microlab 310F (VG Scientific) usando una radiación $MgK\alpha$, no monocromada ($E=1253.6$ eV). Los datos de XPS fueron referenciados a la línea C1s (energía de enlace (E_B) $=285 \pm 0.1$ eV).

Los análisis de XPS se realizaron sin bombardeos de iones para limpieza de superficie. Después de la deconvolución de los espectros de XPS por la aplicación de un programa de ajuste, los valores de las energías libres fueron correlacionadas con las principales contribuciones para cada pico de XPS.

La fotografía 9a muestra el esquema general del equipo Microlab 310F, con el cual se realizaron las medidas de espectroscopia de fotoelectrones X.

Fotografía 9. Microlab 310 usado para las pruebas de análisis químico (XPS).

9a



9b

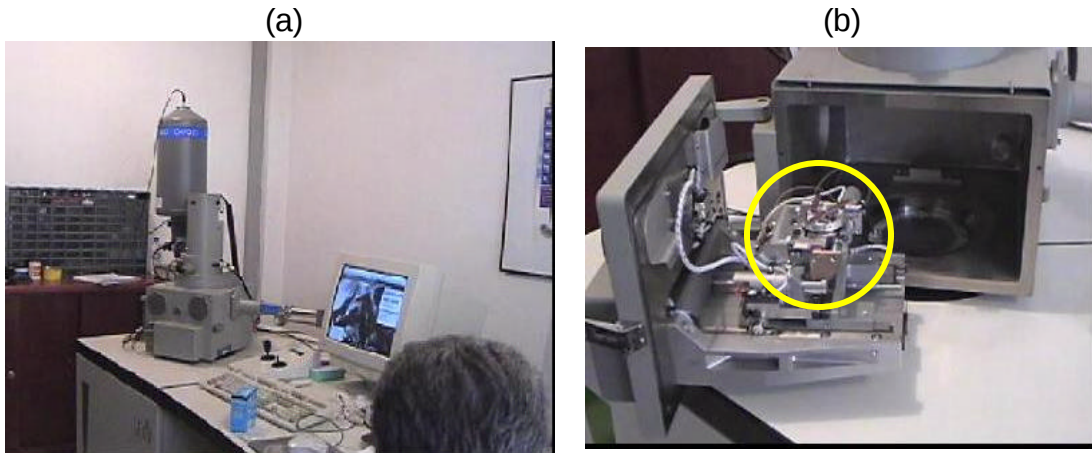


En la preparación de las probetas para el análisis de XPS fue necesario usar un cupón adicional sometido a la cámara de exposición al cual periódicamente se le realizó un corte con el fin de obtener muestras de diferentes días de exposición. Luego se realizó una prueba de adherencia sobre dichos recubrimientos, con el objeto de evaluar el interior de los recubrimientos, es decir la zona de la interfase metal /recubrimiento. En la fotografía 9b se observa un dolly, el cual es usado para arrancar el recubrimiento del sustrato metálico. Las medidas de XPS se realizaron sobre recubrimientos nuevos y sobre recubrimientos envejecidos, adicionalmente se tomaron espectros sobre la muestra de recubrimiento y sobre la superficie metálica una vez se había arrancado el recubrimiento.

3.4.2 Evaluación con técnica de SEM (sonda EDAX)

La evaluación con sonda EDAX se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido LEO 430 con una sonda de cristal de silicio dopado con Litio. En la fotografía 10 se puede observar el equipo usado.

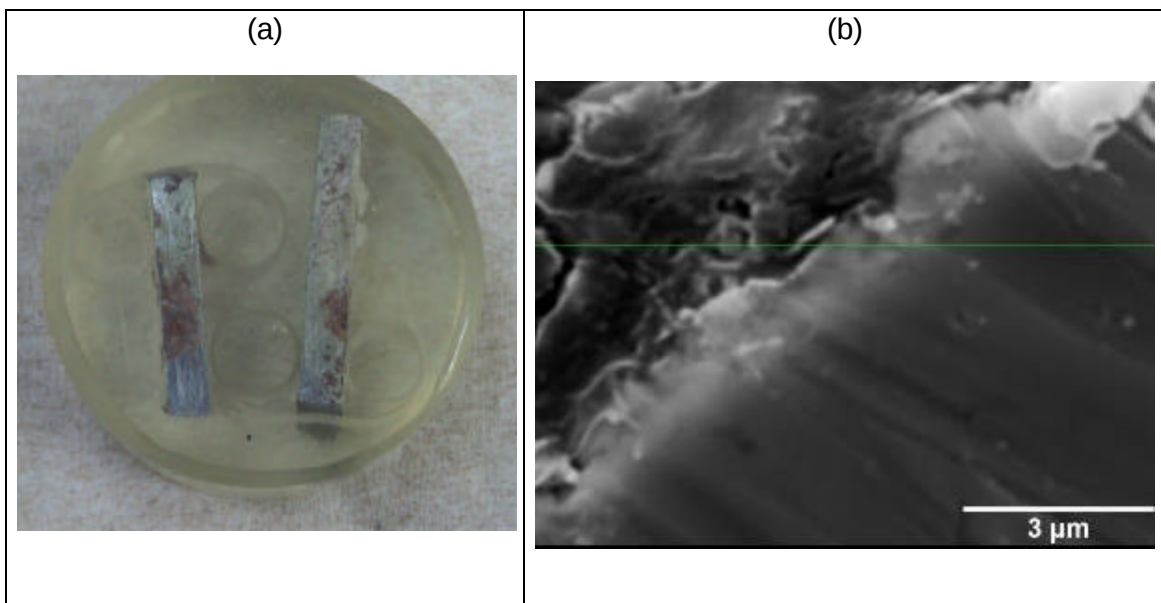
Fotografía 10. (a) Aspecto general del microscopio electrónico de barrido. (b) Interior del microscopio electrónico, el círculo muestra el lugar donde se ubican las muestras a analizar.



Para preparar las muestras para la evaluación con SEM, se realizan cortes sobre la placa metálica y se montan sobre una resina epóxica de dos componentes; o también es posible hacerlo sobre la muestra de recubrimiento horizontal. Es muy importante recubrir la muestra a analizar con una fina capa de oro o carbono.

La fotografía 11a muestra los recubrimientos ya preparados para la evaluación con SEM. En la 11b se puede observar una fotografía de SEM a 1000 aumentos (1000X).

Fotografía 11.. (a) Muestra montada sobre la resina para análisis de SEM. (b) microscopía electrónica sobre esta muestra a 1000X.



4 RESULTADOS.

Los resultados obtenidos en cada una de la evaluaciones realizadas son descritas en este capítulo, iniciando con las pruebas de espectroscopía de impedancia sobre los tres sistemas evaluados, y siguiendo con la evaluaciones con técnicas de análisis químico

4.1 RESULTADOS DEL SISTEMA EPÓXICO CON PIGMENTOS CROMATO DE ZINC.

La evaluación de los recubrimientos con el fin de obtener los objetivos propuestos en este trabajo para los recubrimientos epóxicos con pigmentos cromato de zinc consta de tres tipos de pruebas.

4.1.1 Resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica.

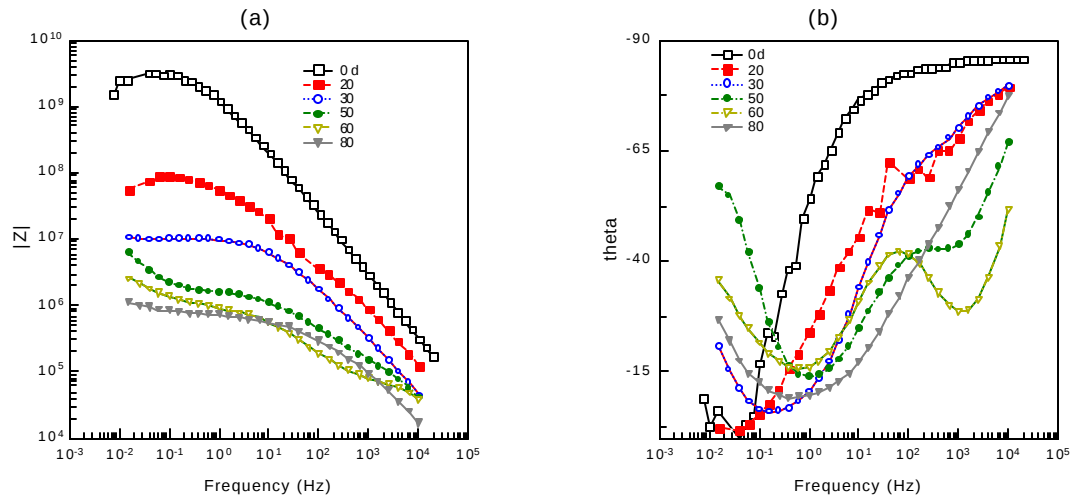
En la figura 4 se encuentran graficados los espectros trazados durante los primeros 80 días. En la figura 5 se muestran los espectros tomados después de los 80 días de exposición y hasta su finalización. Este seccionamiento se hace con el fin de que sea más fácilmente observable los espectros.

En la figura 4a el diagrama de $\log Z$ Vs $\log f$, se observa claramente como todas las curvas inician con una recta de pendiente de aproximadamente -1, esto es típico de un sistema que posee una película no conductora sobre su superficie y por tanto corresponde a un comportamiento capacitivo⁸. Luego de esto el sistema cae en una región de pendiente cero que corresponde a un comportamiento resistivo; como se puede ver el comportamiento capacitivo disminuye con el tiempo de exposición, mientras que el comportamiento resistivo se incrementa con el tiempo de

⁸ L.F. Vesga, E. Vera, J.H. Panqueva, Prog. Org. Coat., 39 (2000) 61-65.

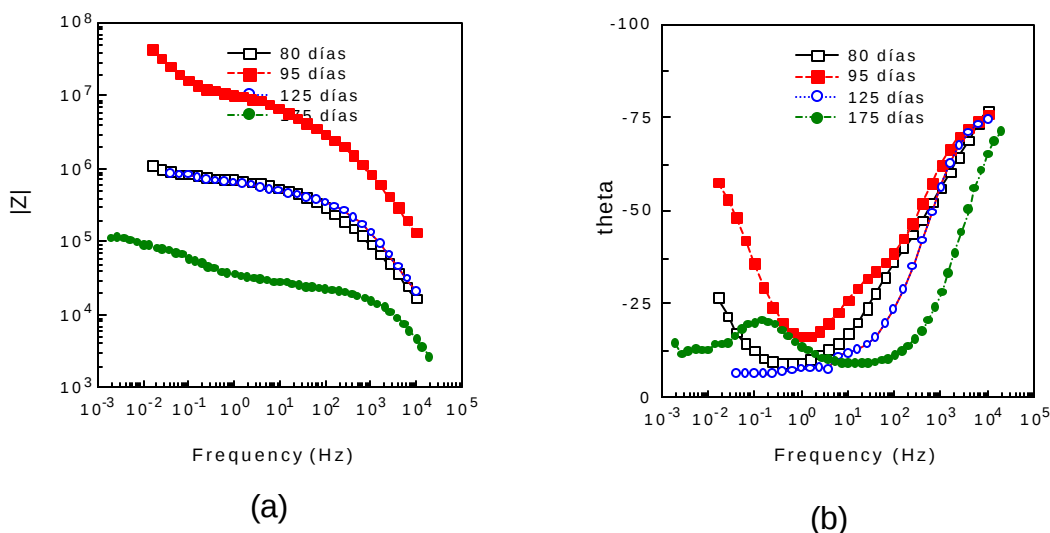
exposición. Esto significa que el recubrimiento esta permitiendo el paso de agentes agresivos (O_2 , Cl^- , H_2O etc) a través de la película.

Figura 4. diagrama de Bode para recubrimiento epóxico con pigmentos cromato de zinc. (a). Log Z Vs Log f. (b) theta Vs Log f.



En el gráfico 4b (theta Vs logf), se observa como para el tiempo cero se tiene una diferencia de fase inicial de 90 grados lo cual confirma el comportamiento capacitivo de este sistema. Se observa nuevamente como a medida que se incrementa el tiempo de exposición la diferencia de fase a altas frecuencias se aleja de los 90 grados. Después de 30 días de exposición se observa como a las bajas frecuencias hay ahora un incremento en la diferencia de fase (para el tiempo 0 horas a bajas frecuencias teníamos 0 grados), esto significa que en este momento hay una serie de reacciones en la doble capa eléctrica (interfase metal/recubrimiento), producida por los agentes agresivos que la han penetrado. Después de 50 días de exposición se observa ahora la formación de un nuevo domo (máximo de fase) a las frecuencias intermedias (100 hertz), lo que implicaría la formación de una nueva película, este nuevo domo comienza a crecer hasta los 60 días, luego de lo cual nuevamente desaparece.

Figura 5. Evolución de los diagramas de Bode, para un recubrimiento epóxico con pigmentos de cromato de zinc de 80 a 175 días. (a), $\log Z$ Vs $\log f$; (b) φ Vs $\log f$.

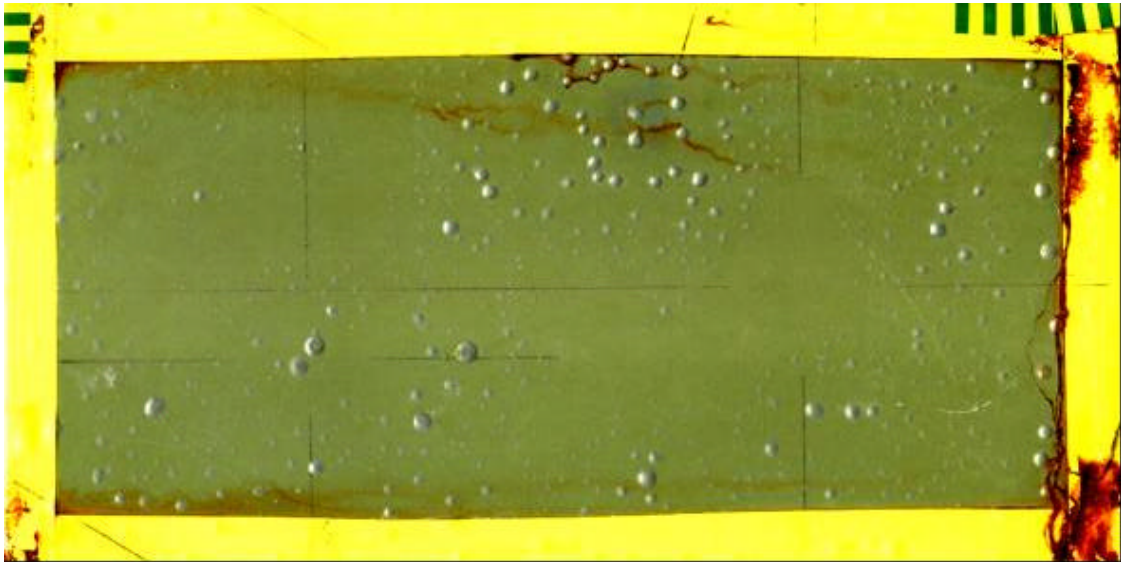


En la figura 5a se muestran los espectros de impedancia para este mismo sistema desde los 80 días hasta los 175 días. Se observa como a los 95 días de exposición la impedancia total del sistema aumenta, lo que significa que hay una capa no conductora (barrera) perfectamente formada que aumenta la impedancia total del sistema. Después de 125 días el sistema vuelve a decaer, y finalmente a los 175 días de exposición, se observa la caída rápida del sistema (10^5). En la figura 5b, a pesar de que posee la impedancia más alta, se observa una diferencia de fase bastante alta a bajas frecuencias (10^{-2}), esto significa que nuevamente hay actividad en la interfase eléctrica. Finalmente después de 175 días, se observa que existe la formación de un domo perfecto a las bajas frecuencias; este comportamiento es típico de la aparición de una capa de óxido, la cual fue efectivamente verificada por la ampollas aparecidas sobre el recubrimiento después de las 200 días de exposición¹⁰.

La fotografía 12 muestra el estado final del recubrimiento después de los 200 días de exposición.

¹⁰ L. F. Vesga, A.M.P. Simoes, J.H. Panqueva, A.C. Bastos. XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Electroquímica. Evora Portugal, Setembro 8-13 de 2002.

Fotografía 12. Sistema epóxico con pigmentos cromato de zinc después de 200 días de exposición en cámara salina.



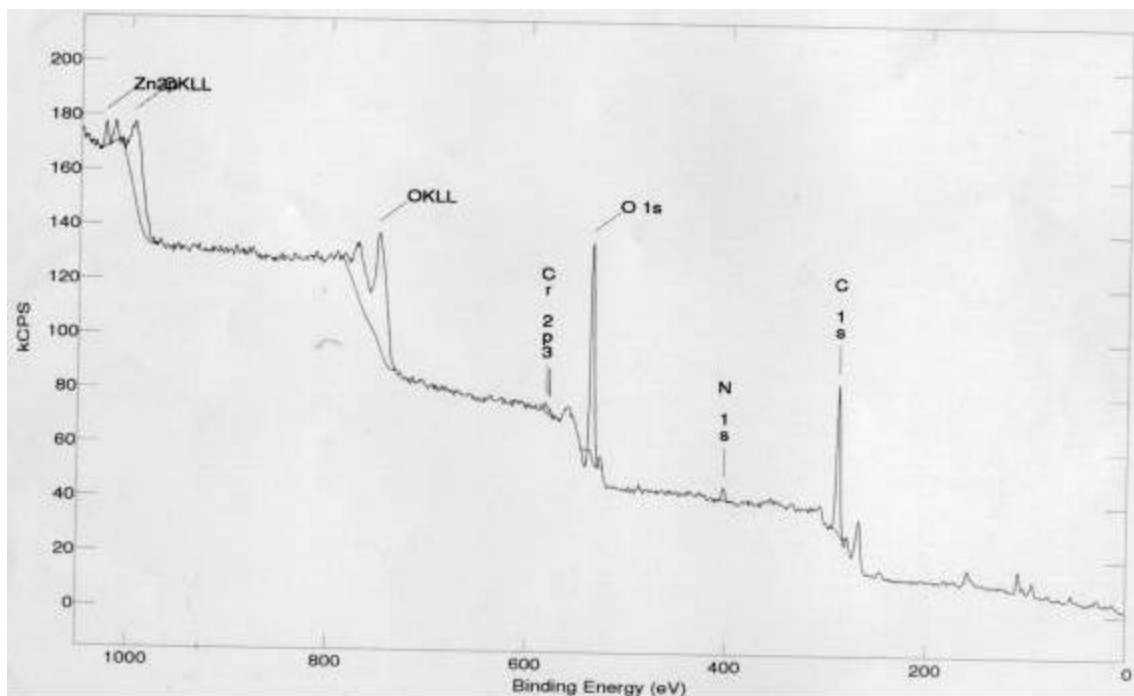
4.1.2 Resultados de la pruebas de espectroscopía de fotoelectrones x (XPS).

La figura 6 muestra el espectro de XPS para el recubrimiento que ha sido sometido a la exposición en la cámara salina.

Este espectro fue realizado en la parte externa del recubrimiento. Se puede observar la presencia de la línea de cromo aproximadamente a 582 keV.

Cada uno de los diferentes picos de emisión corresponde a una línea de algún elemento determinado. En este caso para el recubrimiento epóxico con pigmentos cromato de zinc, se observa la detección de los elementos: Carbono (C1s), Nitrógeno (N1s), Oxígeno (O1s), Cromo (Cr2p3), Oxígeno (OkLL) y Zinc (Zn2p).

Figura 6. Espectro de XPS para un recubrimientos con pigmentos cromato de zinc.



La figura 7 muestra la superposición de los espectros de XPS para la línea correspondiente al cromo para recubrimientos con cromato en diferentes tiempos de exposición y zonas del recubrimiento. El prefijo (NO) indica muestras nuevas, el prefijo (VE), muestras envejecidas; el sufijo (EX), indica la parte externa de la tinta (expuesta al ambiente); el sufijo (IN) parte interna de la tinta; la muestra (ACBE) es un análisis realizado al acero envejecido después de retirar la tinta o película.

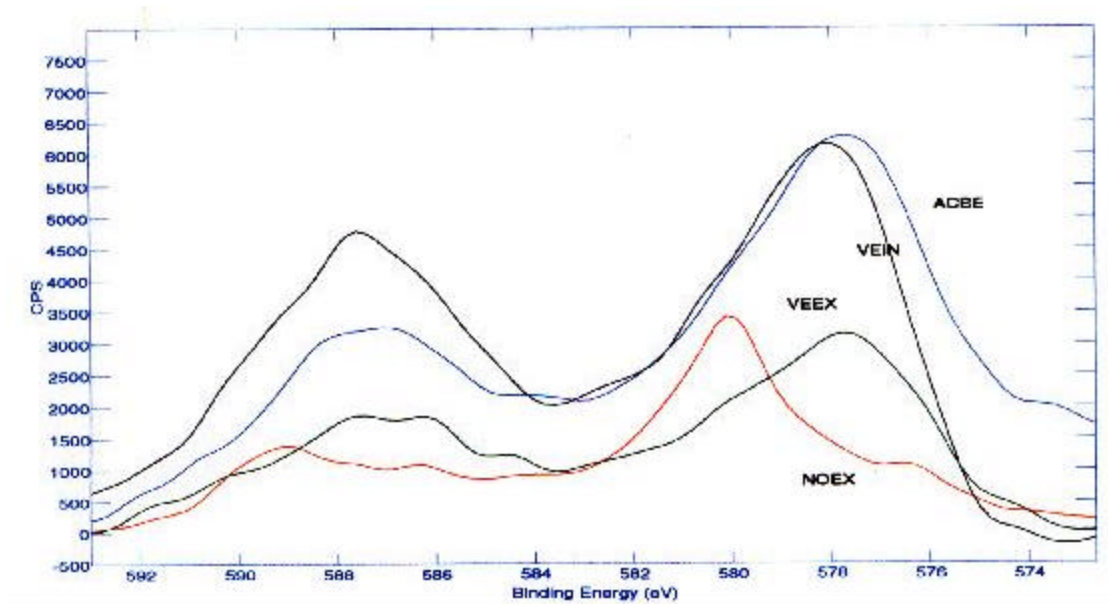
En términos generales se puede observar un aumento del contenido total de cromo a medida que nos internamos en la tinta, lo cual demuestra la lixiviación de los pigmentos desde la parte externa de la tinta hacia el sustrato.¹¹⁻¹³

¹¹ C.J. Attwood, JOCCA, XXXX (1992) 128-137

¹² S.F. Martens, C. Xhoffer, B.C. DeCooman and E. Temmerman, Corrosion, 55 (1999) 278-285

¹³ L. Fedrizzi, F. Deflorian, G. Boni, P.L. Bonora, E. Pasini, Prog. Org. Coat., 29 (1996) 89-96

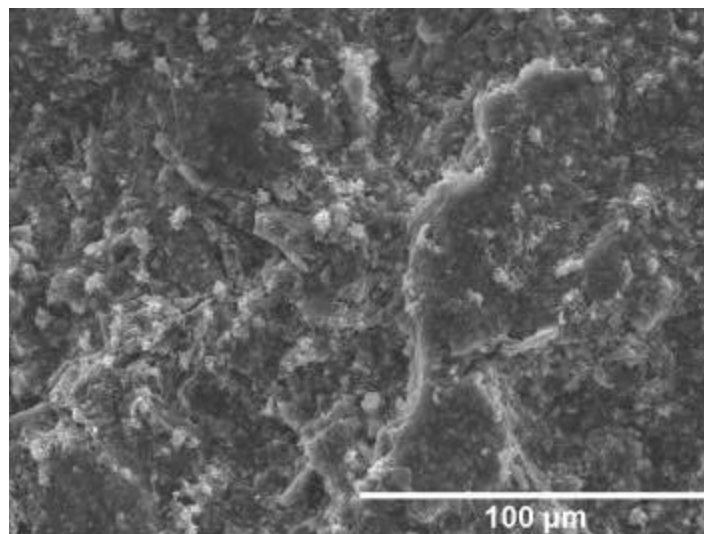
Figura 7. Superposición de espectro de XPS de diferentes áreas y tiempos de exposición.



4.1.3 Resultados de la evaluación con microscopía electrónica de barrido (SEM).

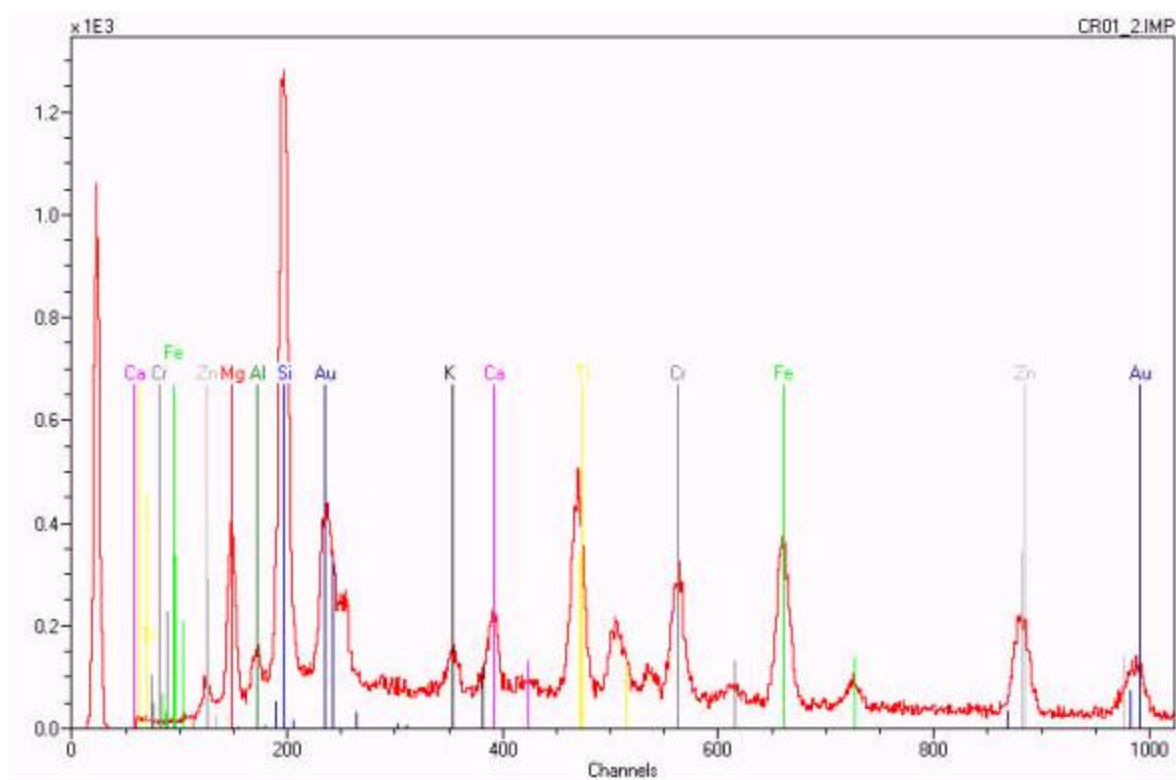
La figura 13, muestra una imagen de microscopía electrónica para este recubrimiento con una magnificación de 500 aumentos.

Fotografía 13. Imagen de microscopía electrónica sobre la superficie del recubrimiento a 500X.



La figura 8 corresponde al análisis de elementos contenidos en la imagen anterior.

Figura 8. Análisis espectral de elementos contenidos en el recubrimiento epóxico con pigmentos cromato de zinc.



En la figura 8 podemos apreciar efectivamente la aparición de los picos de cromo (5.43 keV = canal 564) y zinc (8.63 keV = canal 883) y hierro (6.4keV = canal 661), lo que confirma la presencia de estos dos elementos en forma posiblemente de cromato de zinc. Igualmente se observa un alto contenido de Silicio y de Titanio, debido muy seguramente a la presencia de silicatos y talcos, así como de dióxido de Titanio.

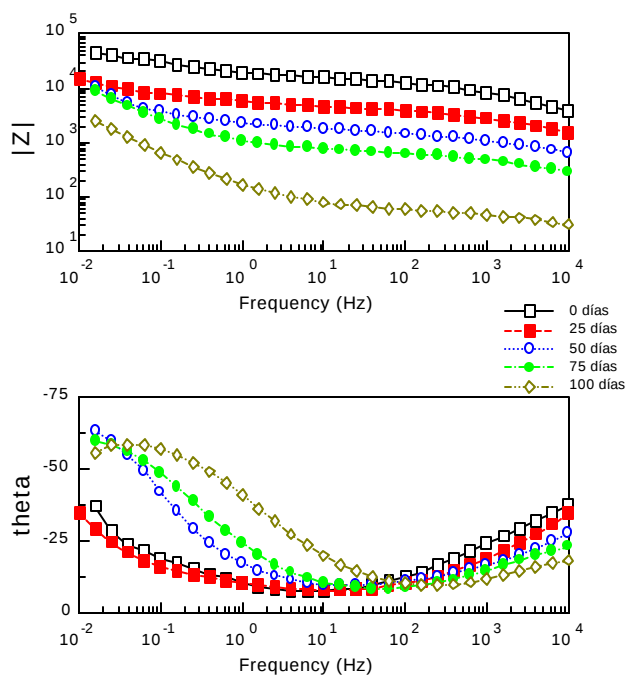
4.2 RESULTADOS DEL SISTEMA EPÓXICO CON PIGMENTOS DE ZINC METÁLICO.

La evaluación de los recubrimientos ricos en zinc solamente se realizó usando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.2.1 Resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Los espectros trazados para el recubrimiento orgánico con pigmentos de zinc metálico para los primeros 100 días de exposición son mostrados en la figura 9.

Figura 9. Espectros de EIS para el recubrimiento epóxico rico en zinc durante los primeros 100 días.



En ellos se observa como la impedancia total del sistema va disminuyendo con el tiempo de exposición (frecuencia Vs $|Z|$). En la gráfica de frecuencia Vs theta se observa como a medida que aumenta el tiempo de exposición la diferencia de fase disminuye a las altas frecuencias (10^3 - 10^4); mientras que a bajas frecuencias (10^{-1} - 10^{-2}), esta diferencia de fase aumenta. Lo anterior se debe a que en principio existe una pequeña capa de protección (no conductora) la cual va desapareciendo con el tiempo, mientras que en la doble capa eléctrica (bajas frecuencias), se inicia la reacción entre el electrolito que ha penetrado y el sustrato metálico.

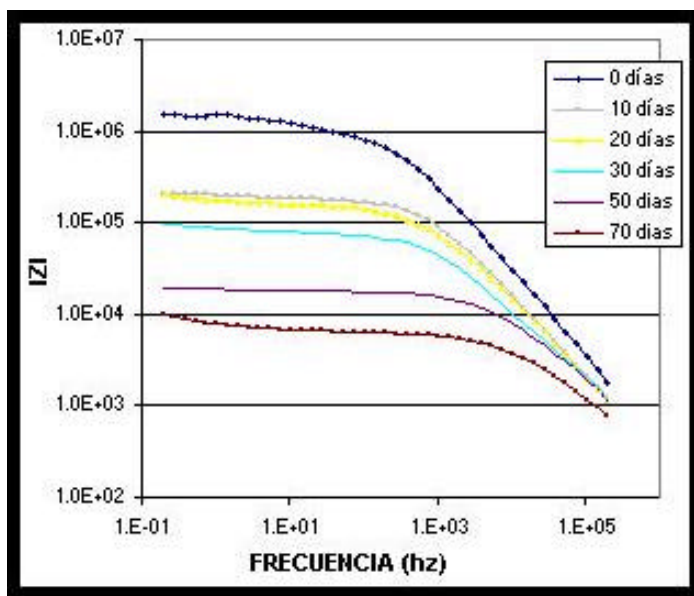
4.3 RESULTADOS DEL SISTEMA EPÓXICO CON PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO.

La evaluación de los recubrimientos con pigmentos de óxido de hierro micaceo se realizó usando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

La figura 10 muestra el diagrama de bode ($\log f$ Vs $\log |Z|$), para este recubrimiento.

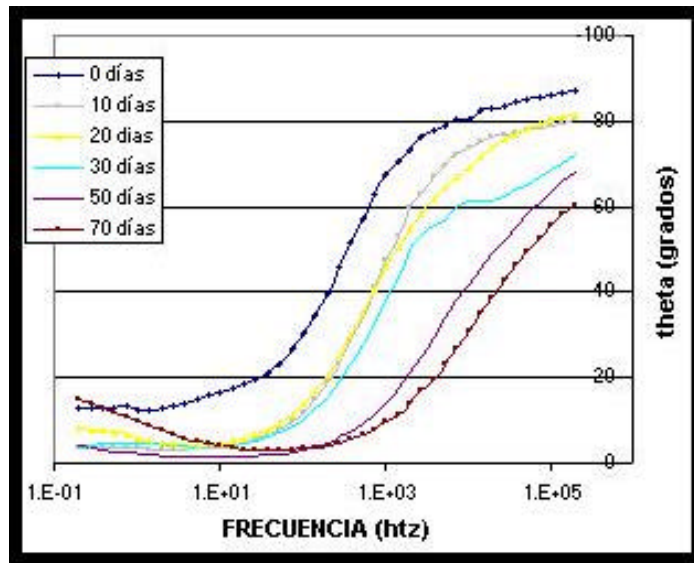
Se observa como la impedancia del sistema disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición. Este es un comportamiento normal en este tipo de producto, el cual protege al sustrato creando una barrera física los agentes agresivos por medio de pigmentos lamelares.

Figura 10. Espectros de EIS para el recubrimiento epóxico con pigmento de óxido de hierro durante los primeros 70 días de exposición.



La figura 11 muestra la superposición en el tiempo de los diagramas de diferencia de fase Vs logaritmo de frecuencia. Se observa un decaimiento inicial del valor de θ a altas frecuencias, lo cual es normal para las resinas epóxicas. Igualmente se nota el aumento en el valor de θ a bajas frecuencias lo que demuestra que ya existen reacciones electroquímicas en la doble capa eléctrica.

Figura 11. Diagrama de Frecuencia Vs theta (diferencia de fase) para un sistema epóxico con pigmentos oxido de hierro durante los primeros 100 días de exposición.



5 ANÁLISIS DE RESULTADOS Y FORMULACIÓN DE MECANISMOS DE PROTECCIÓN.

El análisis de resultados y la formulación de los mecanismo de protección de los pigmentos se trataran dentro de un mismo capítulo, con el fin de hacer mas fácil la comprensión de dichos mecanismos.

5.1 RECUBRIMIENTOS CON PIGMENTOS DE CROMATO DE ZINC

5.1.1 Análisis de los espectros de espectroscopía de impedancia.

El mecanismo de protección de los pigmentos cromato de zinc a través de los espectros de E.I.S., puede seguir la siguiente secuencia.

5.1.1.1 PENETRACIÓN DE IONES AGUA Y OXÍGENO A TRAVÉS DEL RECUBRIMIENTO.

En la primera etapa el agua, iones y oxígeno penetran en el recubrimiento ya que los recubrimientos no son impermeables y por tanto permiten el paso de estos agentes agresivos a través de él^{14,15}. En la figura 4a, se observa que en tiempo cero la impedancia del sistema tiene un comportamiento capacitivo. Después de 30 días el sistema tiene un comportamiento capacitivo-resistivo⁸; la impedancia total del recubrimiento a decaído durante estos días de exposición, evidenciando por tanto un aumento en la porosidad del recubrimiento. La pérdida del comportamiento

¹⁴. Mertens, C. Xhoffer, B.C. DeCooman, and E. Temmerman, Corrosion, 55 (1999) 151-156.

¹⁵ H. Leidheiser, Jr, and M.W. Kending, Corrosion, 32 (1976) 69-76.

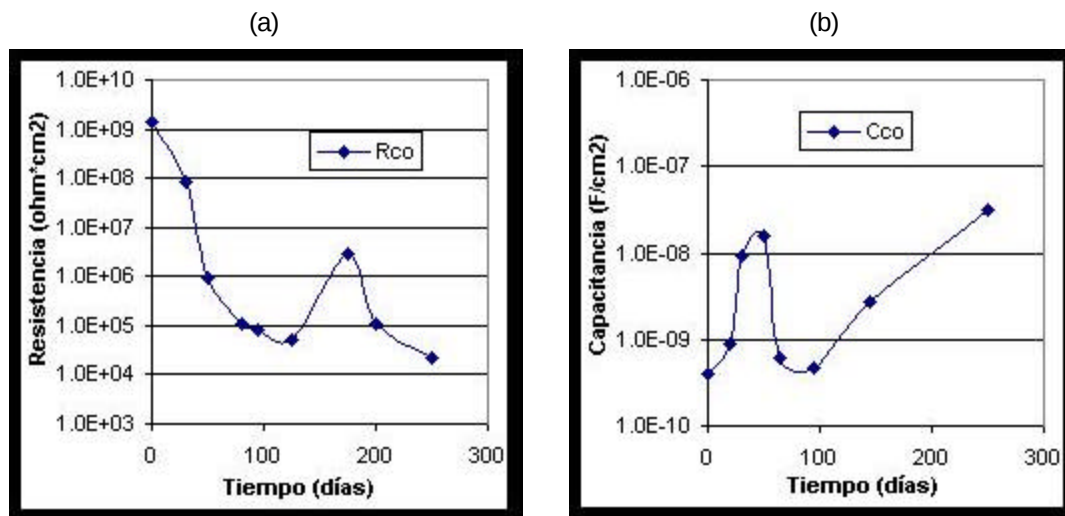
⁸ **L.F. Vesga**, E. Vera, J.H. Panqueva, Prog. Org. Coat., 39 (2000) 61-65.

capacitivo es mostrado en la figura 4b, debido a que el ángulo de fase decae rápidamente.

5.1.1.2 RESISTENCIA DE POROS Y CAPACITANCIA DEL RECUBRIMIENTO

La figura 12a muestra el comportamiento de la resistencia de poros en el tiempo; se observa como esta decae durante los primeros 80 días, como consecuencia de la abertura de los poros¹⁵. Igualmente la figura 12b muestra como la capacitancia del recubrimiento se incrementa durante los primeros 20 días como consecuencia de la absorción por parte de la película de agua y contaminantes.^{16,17}

Figura 12. Evolución de los parámetros del recubrimiento con cromatos d zinc. (a) Resistencia de poros. (b) Capacitancia del recubrimiento.



5.1.1.3 FORMACIÓN DE IONES Fe^{2+} Y Fe^{3+} EN LA ÁREAS ANÓDICAS Y DIFUSIÓN A TRAVÉS DEL RECUBRIMIENTO.

El oxígeno y agua que han penetrado la película reaccionan con el hierro para formar óxidos, esto es detectado en el diagrama de Bode (theta Vs log f). En la figura 4b, se observa la aparición de una constante de tiempo (máximo de theta)

¹⁵ H. Leidheiser, Jr, and M.W. Kending, Corrosion, 32 (1976) 69-76.

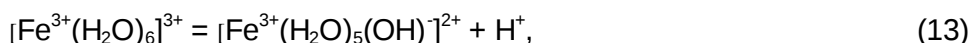
¹⁶ M. Kendig and J. Scully, Corrosion, 46 (1990) 22-29.

¹⁷ F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, P.L. Bonora, Electrochemical Acta 44 (1999) 4243-4249.

adicional a bajas frecuencias ($10^{-1} - 10^{-2}$), después de 30 días, la cual es el indicio de grandes reacciones en la doble capa eléctrica.

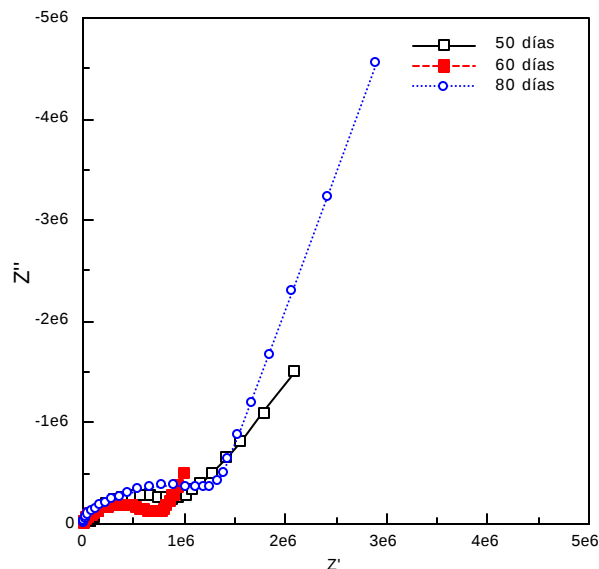
Los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} , disueltos en agua forman soluciones muy ácidas¹¹ (pH 1-3), la razón para esto es el efecto hidrólisis de la sal; el cual es explicado muy bien por C.J. Attwood¹¹, este efecto manifiesta que cuando iones metálicos están en solución, ellos comienzan a hidratarse y forman complejos cargados positivamente; con el hierro, estos complejos tienen una carga positiva muy grande con relación a su tamaño iónico, esto es inestable y por tanto para reducir esta relación, algunas de las moléculas de agua en el complejo tienden a separarse en iones hidroxilos (con carga negativa) y iones hidrógeno (con carga positiva); los iones hidróxido son retenidos en el complejo, reduciendo la carga total, y el ión hidrogeno pasa a la solución, esta es la razón de los altos pH. Esta acidez local produce que la resina epóxica se disuelva, lo que permite que el agua entre en contacto con el pigmento y lo solubilice parcialmente; la disolución de la resina aumentaría el volumen del recubrimiento, aumentando la distancia d y esta podría ser una de las causas de la disminución de la capacitancia después de 30 días de exposición, que muestra la gráfica 12b.

Como ejemplo consideremos el ión férrico en solución:



¹¹ C.J. Attwood, JOCCA, XXXX (1992) 128-137.

Figura 13. Evolución del diagrama de Nyquist para el sistema con pigmentos cromato de zinc después de 50 días de exposición.



En la figura 13 se observa en el diagrama de Nyquist (Z'' Vs Z'), una línea recta que forma entre 45 y 70 grados con el eje X. Este comportamiento originado por la difusión de especies a través de la interfase, es simulado en el circuito equivalente por una impedancia de Warburg¹⁸.

5.1.1.4 FORMACIÓN DE DICROMATOS ALTAMENTE SOLUBLES AL REACCIONAR CON LOS IONES H^+ Y LIXIVIACION DE ESTOS A LA SUPERFICIE DEL ACERO.

Los iones H^+ reaccionan con los cromatos para formar iones dicromatos altamente solubles que van a la superficie metálica^{11,14}:

¹⁸ R. TAYLOR and E. GILEADI, Physical Interpretation of the warburg impedance. Corrosion Science Vol 51 #9.

¹¹ C.J. Attwood, JOCCA, XXXX (1992) 128-137.

¹⁴ S.F. Mertens, C. Xhoffer, B.C. DeCooman, and E. Temmerman, Corrosion, 55 (1999) 151-156.



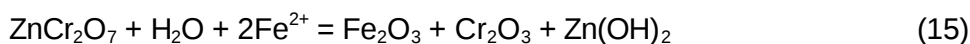
Esto se percibe en los diagramas de impedancia después de 60 días (figura 3b), donde se observa que la constante de tiempo a frecuencias medias ($10^1 - 10^2$ hertz), es mas notoria ahora, mostrando que los pigmentos inhibidores están formando películas que pasivan el sustrato metálico.¹⁹ Igualmente la difusión a bajas frecuencias continua (figura 13), lo que muestra la lixiviación a través de la resina de iones dicromato²⁰, los cuales llegan al sustrato donde comienzan a formar una película pasiva.

Mertens,¹² al trabajar ligas de aluminio, encontró que la formación de esta constante de tiempo a frecuencias medias, es debida a los pigmentos de cromatos; Fedrizzi,¹³ también afirmó que las constantes de tiempo a frecuencias intermedias eran debidas a películas pasivas de los pigmentos activos.

5.1.1.5 FORMACIÓN DE LA PELÍCULA PASIVA

La solución en contacto ahora con el metal expuesto contiene iones dicromato los cuales promueven la formación de capas pasivas de óxido sobre la superficie, los iones ferrosos en solución son oxidados por los iones dicromato disueltos, para formar óxidos férricos, así son los dos insolubles y precipitados sobre la superficie. Aun no hay certeza de la composición de la película pasiva, sin embargo los diagramas de impedancia muestran claramente la formación de una película adicional después de 60 días de exposición.

Una de las posibles reacciones que pueden darse al interior de la resina es la siguiente:



Lo anterior es confirmado por la pruebas de XPS que analizaremos mas adelante.

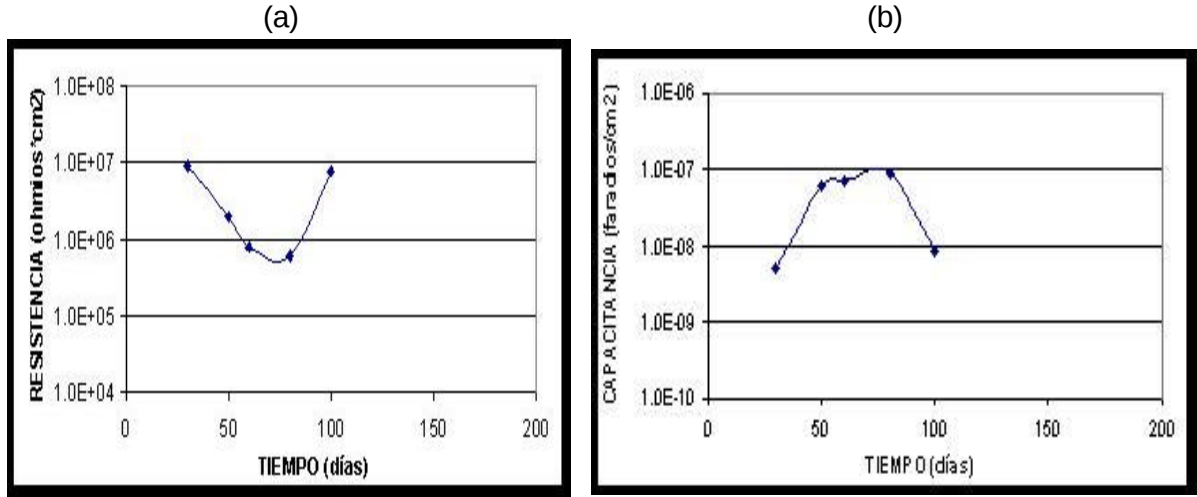
¹⁹ A. Amirudin and D. Thierry, Br. Corros. J., 26 (1991) 195-201

²⁰ L. Fedrizzi, F. Deflorian, G. Boni, P.L. Bonora, E. Pasini, Prog. Org. Coat., 29 (1996) 89-96

¹² S.F. Martens, C. Xhoffer. B.C. DeCooman and E. Temmerman, Corrosion, 55 (1999) 278-285.

¹³] L. Fedrizzi, F. Deflorian, G. Boni, P.L. Bonora, E. Pasini, Prog. Org. Coat., 29 (1996) 89-96.

Figura 14. Evolución de los parámetros calculados para la capa pasiva. (a) Resistencia. (b) Capacitancia.



El crecimiento de la película pasiva es confirmado en la figura 14, donde se observa como la resistencia de la capa debida al pigmento cromato "R_{pig}", va disminuyendo mientras la Capacitancia "C_{pig}" va aumentando. El anterior concepto es dado claramente por Mertens.¹² Si admitimos que la siguiente relación es válida para la doble capa eléctrica, siendo A_c el área de superficie activa, A es el área total expuesta, C_{dl}⁰ y R_{ct}⁰, son la capacitancia de doble capa y resistencia a la transferencia de carga cuando no hay película pasiva, según la cual

$$\frac{A_c}{A} = \frac{C_{dl}}{C_{dl}^0} = \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}}, \quad (16)$$

por tanto, para una capa pasiva que crece se cumple que:

$$R_{pig} = \frac{R^0}{A} \quad \text{y} \quad \text{de la misma forma} \quad C_{pig} = C^0 A \quad (17)$$

La anterior relación muestra que a medida que el área de la capa pasiva aumenta la resistencia de la capa disminuye, figura 14a; y la capacitancia aumenta, figura 14b; lo cual ocurre de los 30 hasta los 80 días de exposición. Después de los 80 días, esta comienza a disminuir por la posible despasivación producido por los iones cloruros.

¹² S.F. Martens, C. Xhoffer, B.C. DeCooman and E. Temmerman, Corrosion, 55 (1999) 278-285.

La terminación de esta fase esta marcada en los diagramas de impedancia porque prácticamente desaparece la constante de tiempo intermedia (entre $10^1 - 10^2$ hertz en la figura 3b), mostrando así la posible formación de una capa totalmente adherida al sustrato.

El mecanismo de despasivación puede resumirse en dos etapas.

5.1.1.6 DESPASIVACIÓN PRODUCIDA POR LOS IONES CLORURO.

Como puede verse en la figura 5a, después de 95 días de exposición hay un aumento de la resistencia de Poros y se incrementa el valor del ángulo de fase de bajas frecuencias ($10^{-1} - 10^{-2}$), figura 5b. El aumento de esta constante es debida a la disolución electroquímica del sustrato metálico,⁶ y a la difusión adicional de iones hierro a través del recubrimiento; Mertens²¹, Amirudin²², Hepburn²³ y Skoulikidis²⁴, han mostrado como la difusión de los iones hierro a través del recubrimiento conducen adicionalmente al aumento de la impedancia del recubrimiento.

Como ha sido expresado por Kouloumbi et al²⁵, y Amirudin²² los productos de corrosión bloquean los poros y aumenta la resistencia eléctrica del recubrimiento. Es este el punto, mas claro en el cual se puede anticipar con la E.I.S. la aparición de las ampollas y los productos de corrosión en el recubrimiento, ya que los pigmentos inhibidores se han agotado y solo queda la penetración libre de agentes corrosivos.

5.1.1.7 APARICIÓN DE AMPOLLAS Y PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

En la figura 5b en el espectro de 125 días, se observa como ha desaparecido por completo la constante de tiempo (máximo de fase) de frecuencias intermedias ($10^1 - 10^2$ hertz), y da surgimiento ahora a una constante a bajas frecuencias la cual demuestra la actividad en la doble capa eléctrica nuevamente.

⁶ U. Rammler and G. Reinhard, Prog. Org. Coat., 24 (1994) 309-322.

²¹ S.F. Martens, C. Xhoffer, B.C. DeCooman and E. Temmerman, Corrosion, 53 (1997) 381-387.

²² Amirudin and D. Thierry, Br. Corros. J., 26 (1991) 195-201

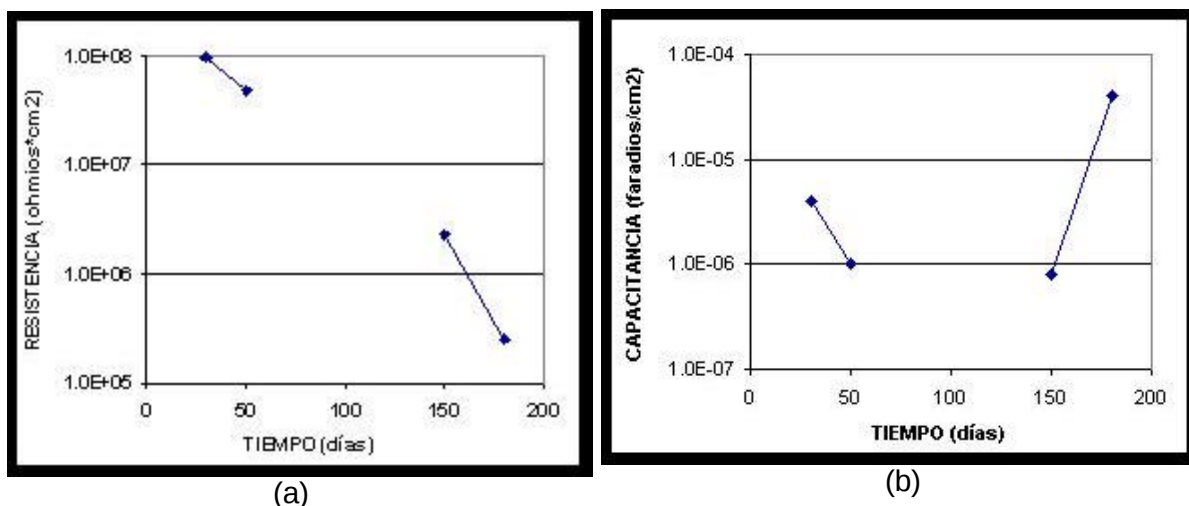
²³ B.J. Hepburn, K.R. Gowers and J.D. Scantlebury, Br. Corros. J., 21 (1986) 105-108.

²⁴ T. Skoulikidis and A. Ragoussis, Corrosion, 48 (1992) 666-670.

²⁵ N. Kouloumbi, G.M. Tsangaris, A. Skordos and S. Kyvelidis, Prog. Org. Coat., 28 (1996) 117-124.

Adicionalmente en la figura 12a, se nota como la resistencia de poros decae nuevamente, la capacitancia del recubrimiento también se incrementa, mostrando así un comportamiento muy similar a recubrimientos que solo protegen como una barrera física. Lo anterior demuestra que ya los pigmentos activos se han agotado y el recubrimiento ahora trabaja solo como una barrera.

Figura 15. Evolución de los parámetros de la doble capa eléctrica. (a) Resistencia de transferencia de carga “Rct”. (b) Capacitancia de doble capa “Cdl”.



Los parámetros de la doble capa, aparecen ahora nuevamente (después de haber sido reemplazados por la difusión de Warburg). En la figura 15a, se observa una disminución de la R_{ct} mostrando mas actividad y un aumento de la doble capa eléctrica (figura 15b), la cual también ocurre debido a que no hay ningún impedimento para la llegada de iones a la doble capa eléctrica, es decir hay un aumento del área activa.¹²

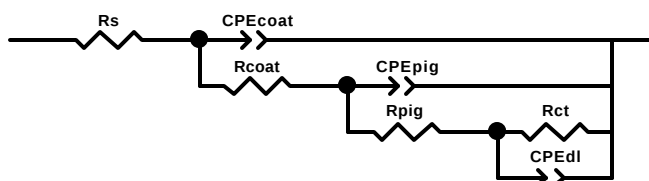
5.1.1.8 CIRCUITO EQUIVALENTE USADO PARA OBTENER LOS PARÁMETROS.

En la figura 16a, R_{sol} corresponde a la resistencia óhmica de la solución; CPE_{Co} y R_{Co} , corresponden a la resistencia y la capacitancia del recubrimiento; CPE_{pig} y R_{pig} , corresponden a la Capacitancia y resistencia de la capa pasiva producida por los pigmentos; y CPE_{dl} y R_{ct} corresponden a la capacitancia de doble capa y la Resistencia a la transferencia de carga. Este gráfico muestra el circuito equivalente

¹² S.F. Martens, C. Xhoffer, B.C. DeCooman and E. Temmerman, Corrosion, 55 (1999) 278-285.

que mejor describe y simula los circuitos experimentales; este ya ha sido descrito por varios autores.²⁶ Deflorian,²⁷ lo uso precisamente para mostrar el comportamiento de pigmentos con cromatos; igualmente Martens,¹² mostró lo adecuado de este circuito para simular dichos procesos.

Figura 16. circuito eléctrico equivalente usado para simular los datos experimentales de un recubrimiento con pigmentos de cromato de zinc



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(±)	-2816	2563.3	91.026
CPEcoat-T	Free(+)	1.2631E-9	4.2588E-10	33.717
CPEcoat-P	Free(+)	0.86755	0.040388	4.6554
Rcoat	Free(+)	76256	4716.5	6.1851
CPEpig-T	Free(+)	5.86E-8	2.9775E-9	5.0811
CPEpig-P	Free(+)	0.72559	0.0080498	1.1094
Rpig	Free(±)	8.2897E5	20010	2.4138
Rct	Free(±)	5.4493E7	6.298E7	115.57
CPEdl-T	Free(+)	1.8932E-6	4.7775E-8	2.5235
CPEdl-P	Free(+)	0.55708	0.020285	3.6413

Chi-Squared: 0.00036217

Weighted Sum of Squares: 0.018109

Data File: C:\tesis posgrado\proyecto \proyecto\recubri \046-1

Circuit Model File:

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.01 - 10000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 6

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

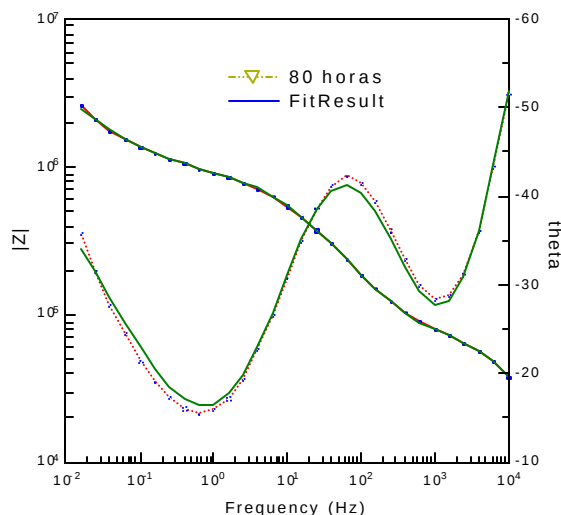
Una superposición que muestra la excelente concordancia mostrada entre los puntos experimentales y el ajuste teórico con este circuito es mostrada en la figura 17. Obviamente para las gráficas que exhiben fenómenos de difusión se hace necesario incluir una impedancia de Warburg en el circuito equivalente, en reemplazo de CPEdl y Rct.

²⁶ F. Deflorian, V.B. Miskovic, P.L. Bonora, and L. Fedrizzi, Corrosion, 50

²⁷] F. Deflorian, L. Fedrizzi, and S. Rossi, Corrosion, 55 (1999) 1003-1011

¹²] S.F. Martens, C. Xhoffer. B.C. DeCooman and E. Temmerman, Corrosion, 55 (1999) 278-285.

Figura 17. Superposición de un espectro experimental y uno simulado para recubrimientos epóxicos con pigmentos de cromato de zinc

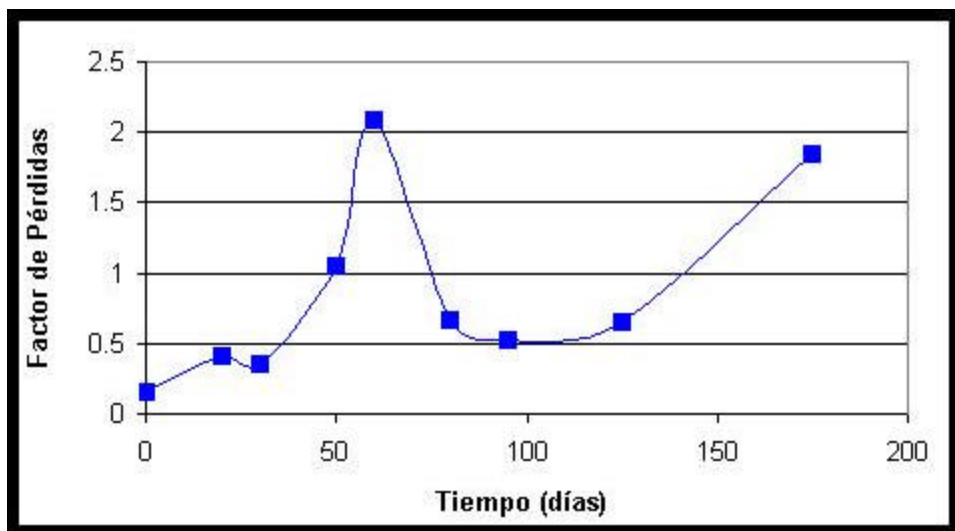


5.1.1.9 EVALUACIÓN DEL FACTOR DE PÉRDIDAS

La figura 18 muestra la tendencia del factor de pérdidas definido en la ecuación 8, para el recubrimiento a través del tiempo. Según Mansfeld²⁸, el aumento en el factor de pérdidas refleja un deterioro del recubrimiento. Por tanto un recubrimiento ideal tendría un factor de pérdidas igual a cero. Para este sistema el factor aumenta durante los primeros 60 días de exposición, lo que implicaría una pérdida efectiva de protección del sustrato, sin embargo la inspección visual del sistema para este tiempo mostró un desempeño muy bueno.

²⁸ F. Mansfeld. "Use of the electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polimer coatings Journal Of Appied Electrochemistry 25 (1995). 187-202

Figura 18. Evolución del factor de pérdidas en el tiempo para los recubrimientos con pigmento cromato de zinc.



Después de 80 días de exposición el factor de pérdidas nuevamente decae lo que implicaría que nuevamente hay protección del sistema de recubrimiento, para finalizar después de 175 días en un valor mas alto. Este análisis implica que para este tipo de recubrimientos se debe ser cuidadoso en la evaluación de sus características de protección por esta metodología (factor de pérdidas).

5.1.1.10 EVALUACIÓN CON IMPEDANCIA A DOS NIVELES DE FRECUENCIA

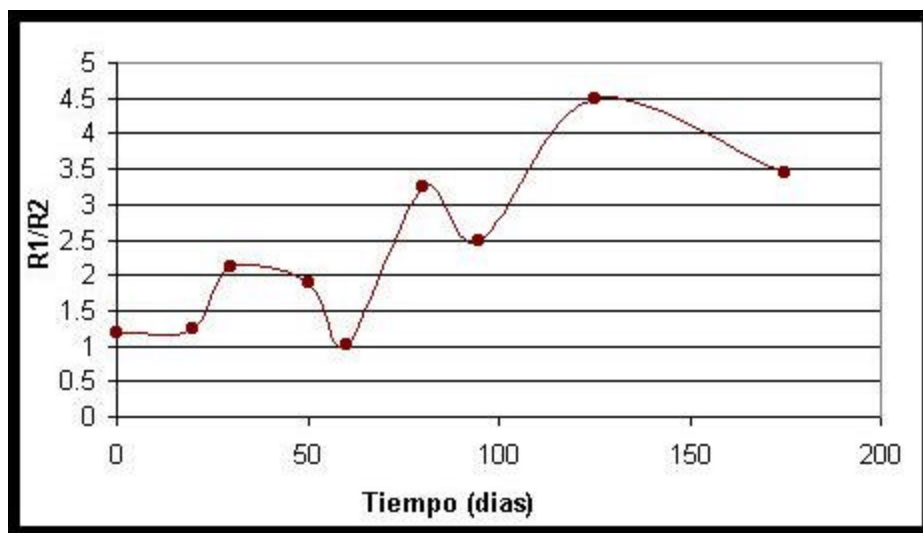
La evaluación de los sistemas con este método se basa en las ecuaciones 10 y 11. Según Mansfeld²⁸, para un recubrimiento perfecto este factor $R1/R2$, debe mantenerse en 1, y su variación implica una degradación del recubrimiento.

La figura 19 muestra la tendencia de este parámetro a través del tiempo. Se observa como en los primeros días de exposición se tiene un valor cercano a 1, sin embargo después de 30 días este valor se incrementa, para volver a 1 aproximadamente a los 60 días de exposición. Lo anterior muestra nuevamente una excelente protección del sustrato después de 60 días lo que concuerda con algunos análisis de las anteriores variables (R_{po} , factor de pérdidas). Adicionalmente es el

²⁸ F. Mansfeld. "Use of the electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings Journal Of Applied Electrochemistry 25 (1995). 187-202

momento en el cual se observa en los espectros de impedancia la formación de una nueva capa debida a los pigmentos de cromo que forman una capa pasiva.

Figura 19. Evolución de la impedancia a dos niveles de frecuencia en el tiempo para los recubrimientos con pigmento cromato de zinc.



5.1.2 Análisis de los espectros de XPS.

Las pruebas de XPS demuestran claramente la conversión de Cr^{6+} a Cr^{3+} a lo largo del tiempo.

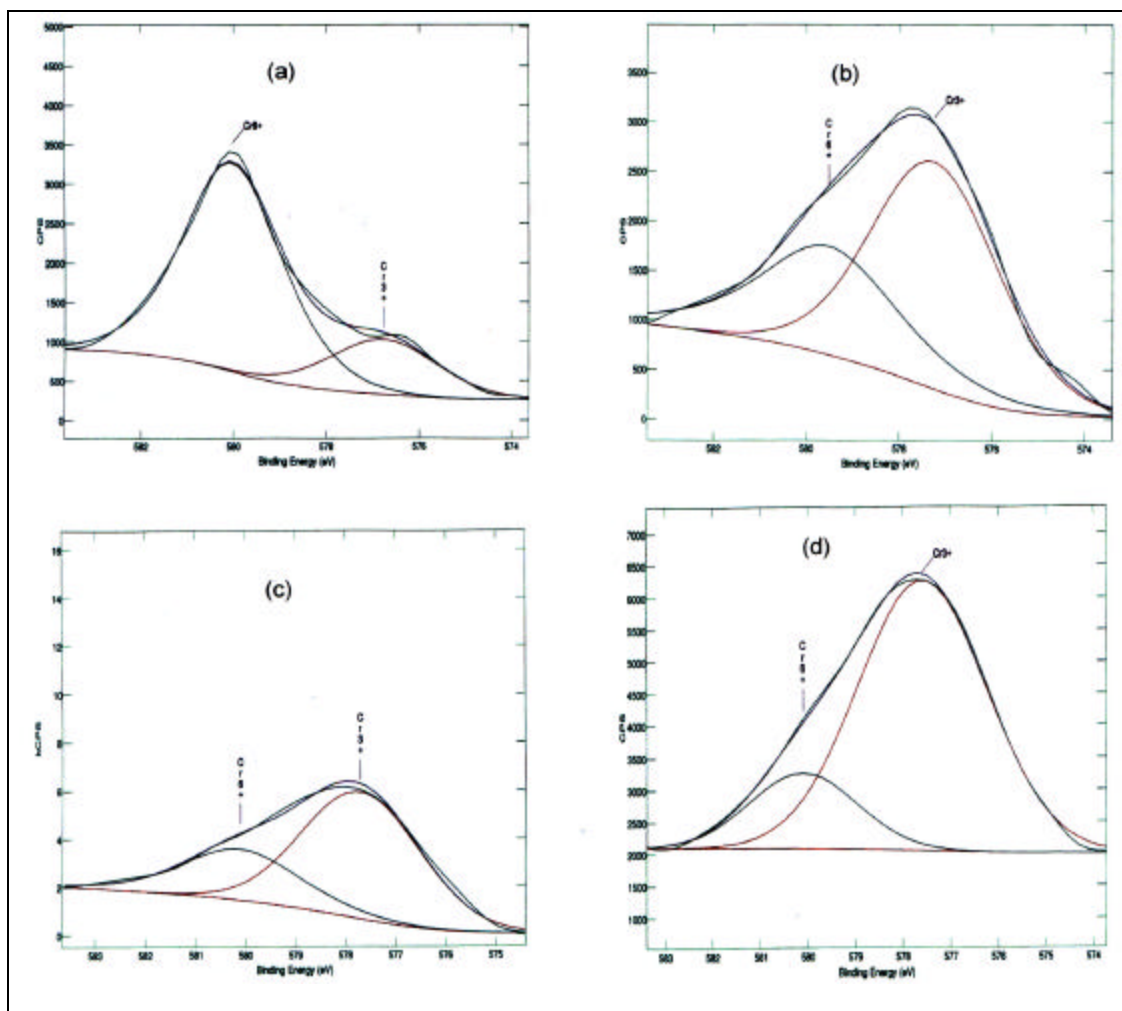
La figura 6 muestra un espectro de XPS para recubrimientos con cromato en diferentes tiempos y zonas; recordemos que el prefijo (NO) indica muestras nuevas, el prefijo (VE), muestras envejecidas; el sufijo (EX), indica la parte externa de la tinta (expuesta al ambiente); el sufijo (IN) parte interna de la tinta; la muestra (ACBE) es un análisis realizado al acero envejecido después de retirar la tinta.

En términos generales se puede observar un aumento del contenido total de cromo a medida que nos internamos en la tinta, lo cual demuestra la lixiviación de los pigmentos desde la parte externa de la tinta hacia el sustrato

En la figura 20 se muestra secuencialmente la relación entre la cantidad de Cr^{6+} y Cr^{3+} , en la figura (20a) la relación $\text{Cr}^{6+}:\text{Cr}^{3+}$ es de 80:20, para la figura (20b) dicha relación es 33:67; para la figura (20c) es 30:70 y para la figura (20d) la relación es 19:81; lo anterior demuestra la validez de las reacciones (14) y (15), y comprueba la

reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} a medida que agentes agresivos penetran el recubrimiento.²⁹

Figura 20. Espectros de XPS de los electrones CR2p para los recubrimientos y el acero. (a) recubrimiento nuevo parte externa. (b) recubrimiento expuesto parte externa. (c) recubrimiento expuesto parte interna. (d). Parte del acero después de levantado el recubrimiento.



Szklarska³⁰ y Mayne², encontraron por medidas elipsométricas y de XPS respectivamente, capas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

²⁹ L. F. Vesga, E. Vera, J. H. Panqueva 6to Congreso Colombiano de Protección y Corrosión. Santa Fe de Bogotá. Octubre 31- Noviembre 2 (2001)

³⁰ Z. Szklarska-Smialowska and R.W. Staehle, J. Electrochemical Soc., 121 (1974) 1146-1152

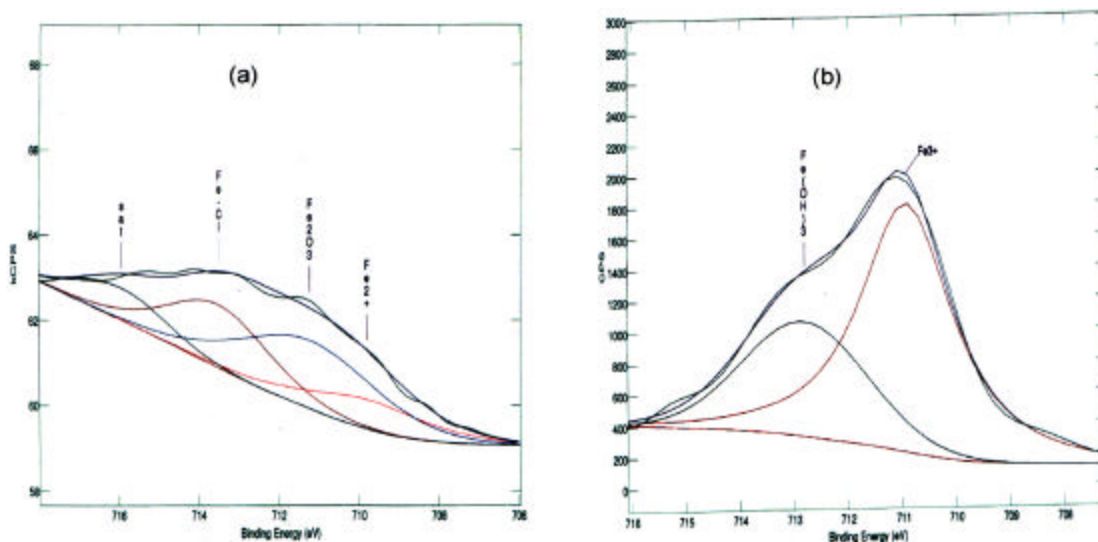
² J.E.O. Mayne and P. Ridgway, Br. Corros. J., 9 (1974) 177-180

Mansfeld,³¹ reportó espesores de película de Cr_2O_3 del orden de 15-20Å, por esta razón no fue posible observar este tipo de capas tan delgadas con el microscopio electrónico.

La cantidad de Cr^{6+} encontrada es debida a dicromatos de zinc absorbidos aun en la superficie como lo reportó Mayne². También Bucinskienė, había encontrado capas superficiales de Cr^{6+} y capas internas de Cr^{3+} en caracterización de recubrimientos CCC.

La figura 21 muestra espectros de XPS para el Fe realizados en diferentes zonas del cupón que ha sido expuesto. En la figura 21a, se observa claramente que la despasivación fue provocada por los iones cloruro y ya existe la nueva formación de Fe^{2+} ; por el contrario en los espectros de XPS para 21b, donde no había observación visual de ampolla, se encuentra el hierro con Fe^{3+} , ya sea como óxido o en forma de hidróxido, por tanto la mayoría del hierro en capas aun pasivadas se encuentra como Fe^{3+} , lo cual corrobora una vez mas las ecuaciones encontradas.

Figura 21. Espectros de XPS para el acero después de levantado el recubrimiento y después de los 180 días de exposición. (a) espectro en una zona de ampolla. (b) zona libre de ampollas.

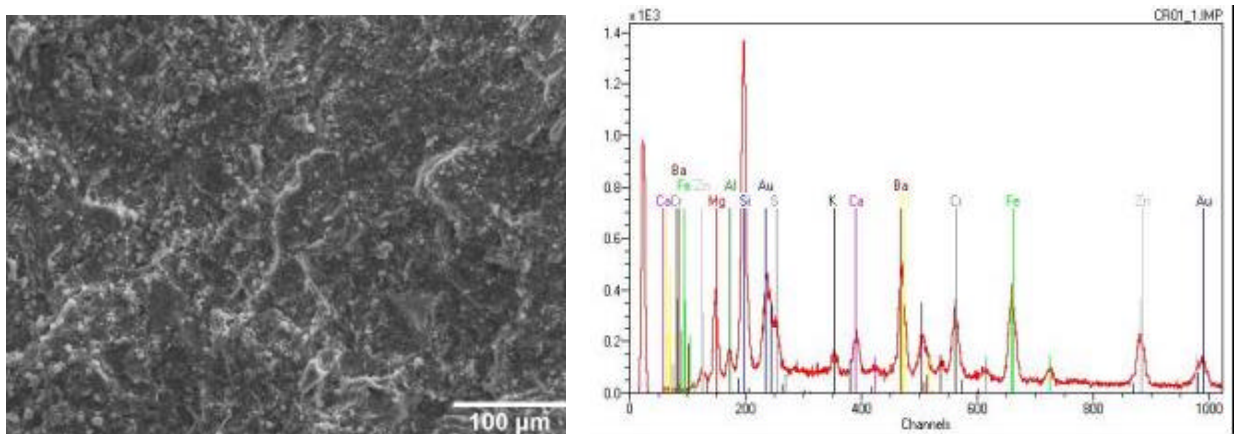


³¹ F. Mansfeld and M. W. Kending, J. Electrochemical Soc., 135 (1998) 828-833

5.1.3 Análisis de los espectros de SEM.

La figura 22a, muestra una fotografía de SEM para un área determinada realizada sobre el recubrimiento para 200 aumentos.

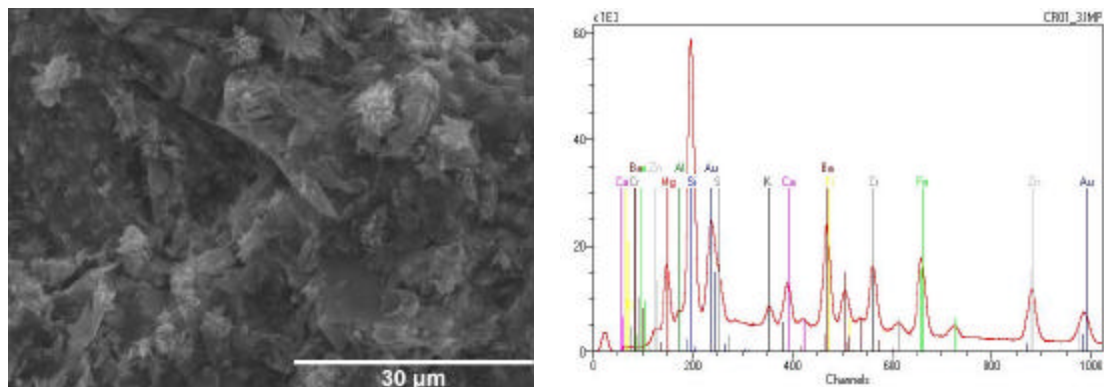
Figura 22. Imagen de SEM con su respectivo análisis de elementos para 200X.



A la frecuencia de 5.42 keV (canal 563), se encuentra marcado el pico correspondiente al cromo. Igualmente el pico correspondiente al zinc ($E = 8.65$ keV, canal = 865); también podemos apreciar la presencia de elementos como el hierro, Calcio, Silicio, Azufre. Vemos también muy bien marcado el pico correspondiente al oro, el cual es debido a la deposición que se hace con este material como parte de la preparación de la muestra.

La figura 23 muestra una nueva fotografía de SEM sobre esta misma zona pero con una mayor magnificación.

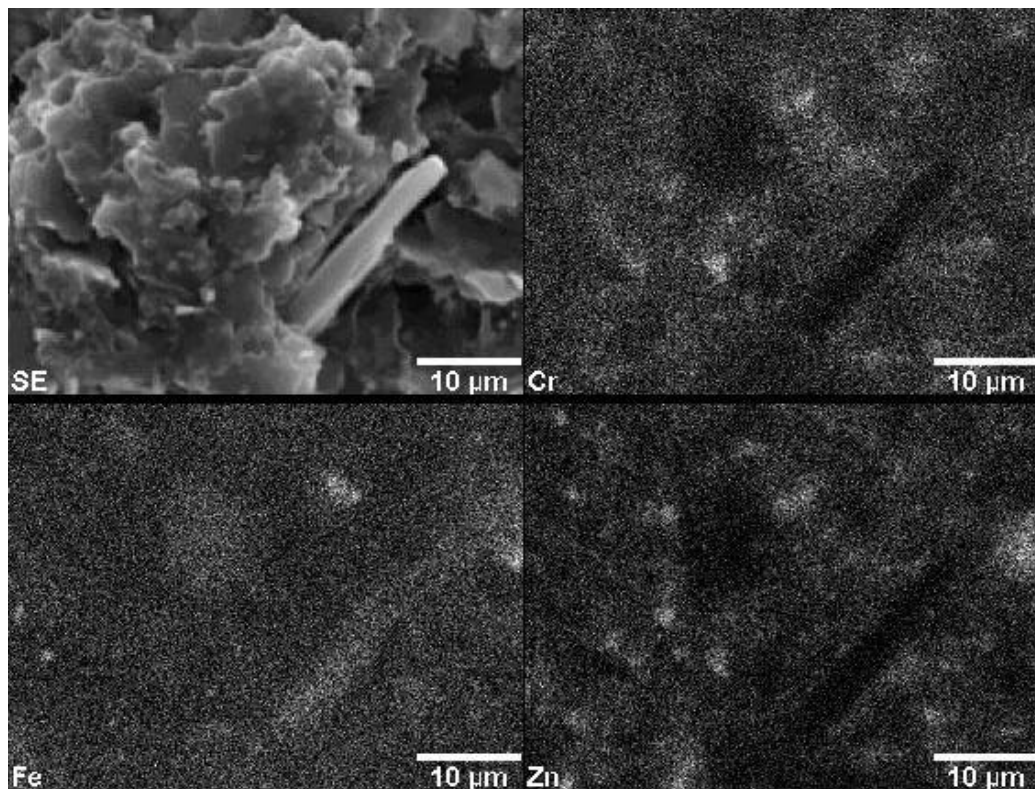
Figura 23. Imagen de SEM con su respectivo análisis de elementos para 1500X.



Se observa como la gran mayoría de los elementos presentes en la muestra a 200X se encuentran en la misma proporción en la muestra a 1500X. Este resultado y la presencia de un gran contenido de Fe demuestran una vez mas que hay gran formación de dicromato de hierro y zinc como la película que pasiva el acero.

En la figura 24 se observa un mapeo realizado sobre una zona del recubrimiento. En el se tomaron independientemente las zonas para el cromo, el hierro y el zinc. Se observa claramente como en las zonas donde existe el cromo también hay una cantidad bien definida de zinc, e igualmente de hierro. Esto refuerza la teoría de la formación del dicromato de hierro y zinc como una película pasivante. Solamente se observa una zona donde existe el hierro solo que es aquella parte brillante con apariencia de rectángulo.

Figura 24. Mapeo realizado sobre una muestra del recubrimiento con pigmentos cromato de zinc.

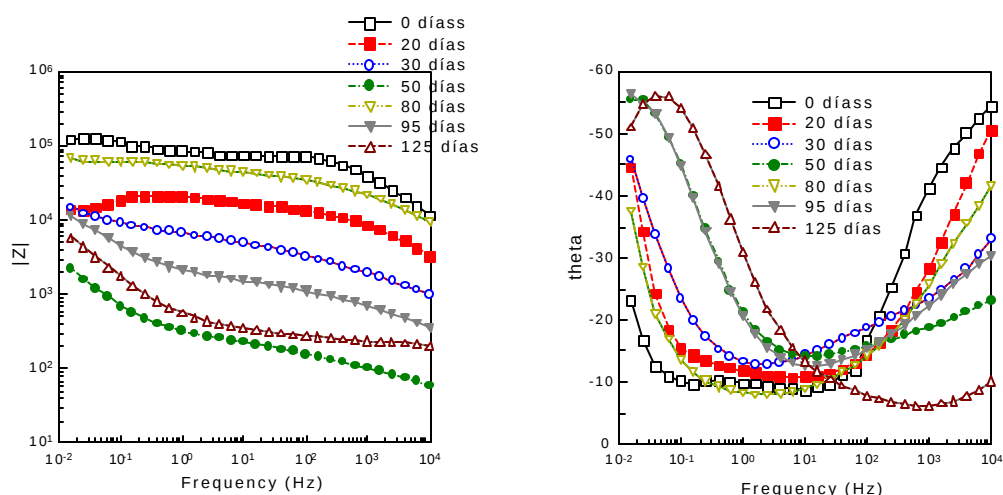


5.2 RECUBRIMIENTOS CON PIGMENTOS DE POLVO DE ZINC.

5.2.1 Análisis de los espectros de espectroscopía de impedancia electroquímica.

La figura 25, muestra la evolución de los espectros de EIS durante los primeros 125 días.

Figura 25. Espectros de Impedancia a través del tiempo para los recubrimientos ricos en zinc. (a) Frecuencia Vs IZI. (b) Frecuencia Vs Tetha.



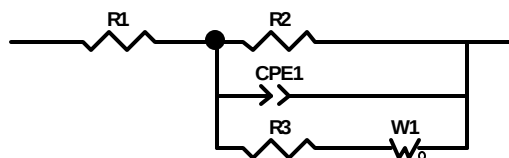
Para realizar el análisis y formulación de los mecanismos de protección de los recubrimientos epóxicos con pigmentos de polvo de zinc, primero se debe analizar en detalle la tendencia de los parámetros electroquímicos que son obtenidos a partir de las gráficas experimentales usando el circuito equivalente que mejor pueda simularlos.

5.2.1.1 CIRCUITO EQUIVALENTE.

La figura 26, muestra el circuito equivalente utilizado para el ajuste de la mayoría de los espectros correspondientes a este tipo de pigmentos. En este se observan además los parámetros de ajuste como el “chi cuadrado” y la suma de los

cuadrados no lineales que usa el software de ajuste; igualmente los datos correspondientes a la curva (ubicación de los datos, ubicación del circuito equivalente, número de iteraciones usado para el ajuste etc).

Figura 26. Circuito equivalente usado para la simulación de los resultados experimentales para recubrimientos con pigmentos que trabajan como ánodos de sacrificio.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(±)	-705.8	285.35	40.429
R2	Free(±)	1565	2.9904E5	19108
CPE1-T	Free(+)	9.4382E-7	1.3754E-7	14.573
CPE1-P	Free(+)	0.47544	0.017792	3.7422
R3	Free(+)	17586	1315.9	7.4827
W1-R	Free(+)	54915	6606.8	12.031
W1-T	Free(+)	20.96	3.2428	15.471
W1-P	Free(+)	0.49139	0.026228	5.3375

Chi-Squared: 0.00092018

Weighted Sum of Squares: 0.04785

Data File: C:\tesis posgrado\proyecto I\proyecto\recubri I\035-1

Circuit Model File: C:\tesis posgrado\proyecto I\proyecto\recubri I\zinc.I

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.015 - 10000)

Maximum Iterations: 100

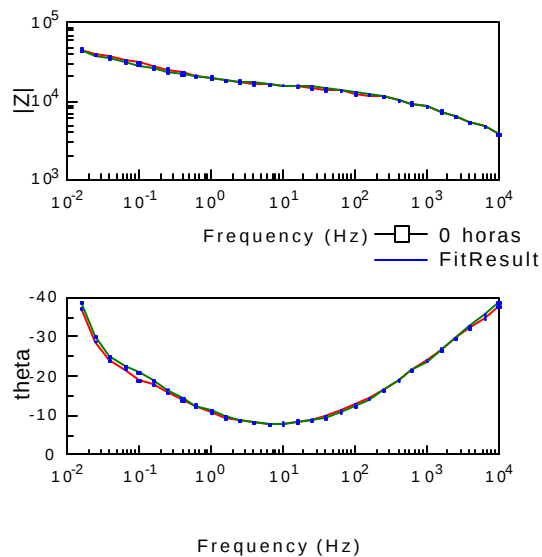
Optimization Iterations: 6

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

En la columna marcada como “value”, se encuentran los valores de las resistencias en ohmios y las capacitancias en Faradios. En la figura 27 se puede observar una superposición del espectro real y el espectro simulado realizado con el circuito equivalente mostrado y los respectivos parámetros allí reportados en la columna. Se puede deducir que hay una muy buena concordancia entre estas dos curvas.

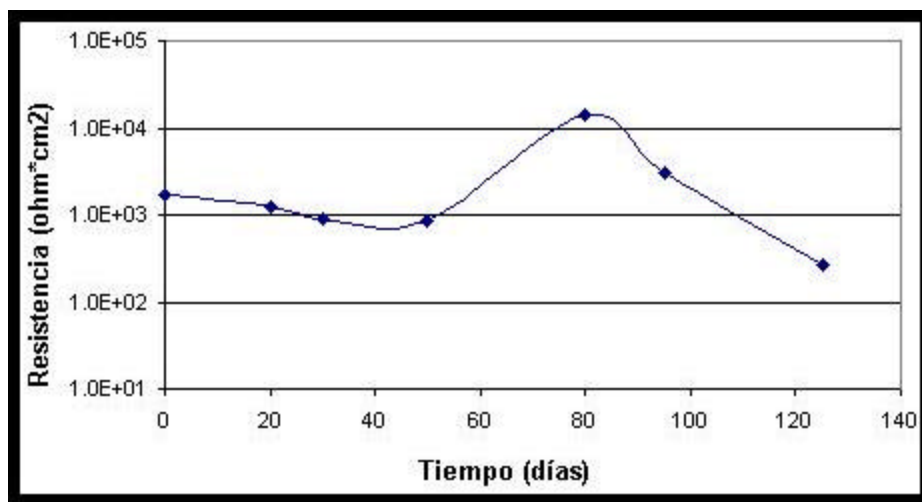
Figura 27. Superposición en los diagramas de Bode del espectro experimental con el espectro producido por el circuito equivalente.



5.2.1.2 RESISTENCIA DEL RECUBRIMIENTO.

En la figura 28 se encuentra graficado la tendencia del parámetro R2 a través del tiempo, el cual representa la resistencia del recubrimiento (Rcoat).

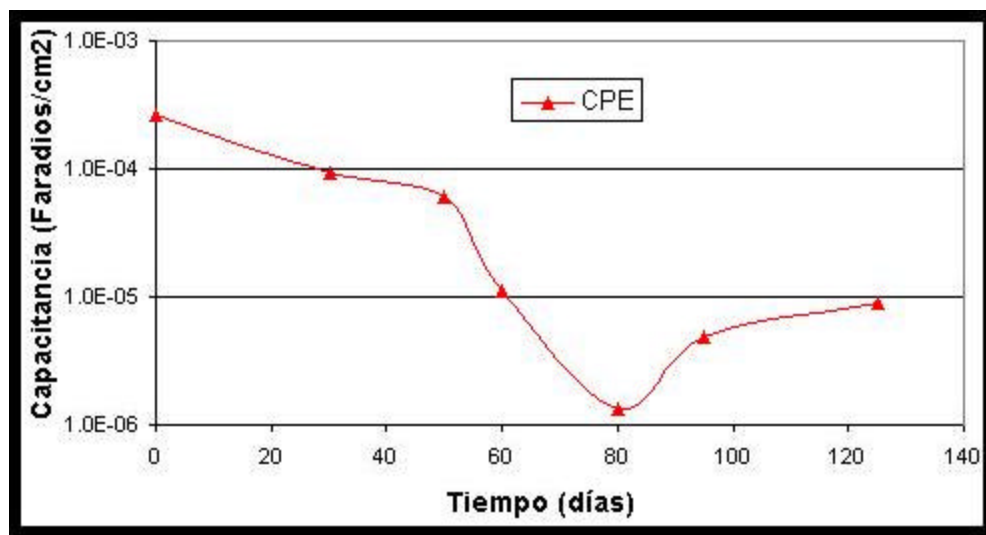
Figura 28. Evolución del “Rcoat” en el tiempo para los recubrimientos ricos en zinc.



Como se puede apreciar los valores de impedancia de este sistema son relativamente pequeños, comparados con los de pigmentos cromato de zinc, la razón para esto es simplemente que el polvo de zinc es un sistema activo desde el comienzo, ya que el zinc al entrar en contacto con la solución comienza a reaccionar inmediatamente para proteger el acero. En este tipo de recubrimientos el zinc actúa como ánodo de sacrificio, y por tanto debe oxidarse para que proteja el acero. La impedancia medida inicialmente es en realidad la resistencia de polarización del zinc, por tanto este valor es bajo, lo que indica una velocidad de corrosión del zinc alta, que se traduce en una señal de protección hacia el acero²⁹.

Los valores de capacitancia en función del tiempo de exposición son mostrados en la siguiente gráfica.

Figura 29. Comportamiento de la capacitancia a través del tiempo para un recubrimiento con pigmentos de polvo de zinc.



De la figura 29 podemos observar que la capacitancia del sistema decae con el tiempo de exposición; lo anterior nos muestra que en un principio hay una gran actividad ya que se tiene una capa de zinc metálico disponible; a medida que se incrementa la exposición existe la formación de óxido de zinc, la cual al ser una

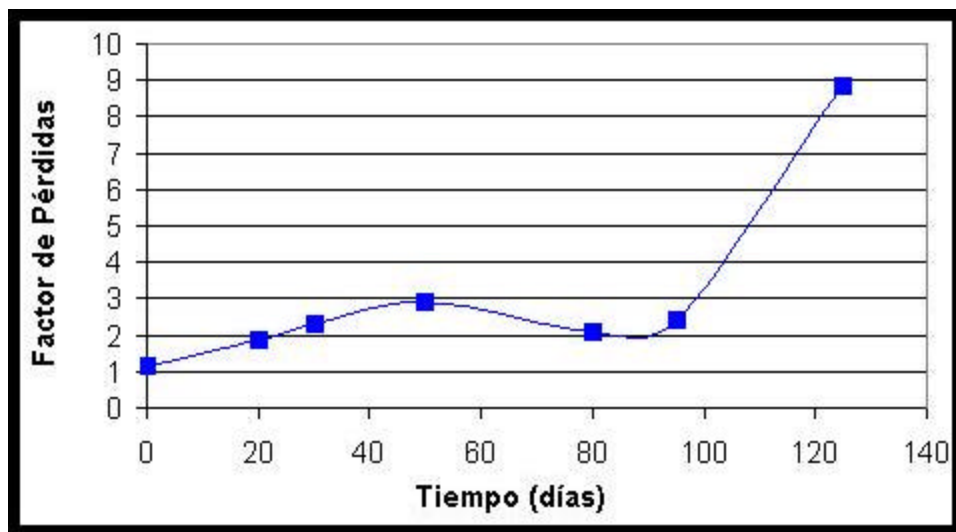
²⁹ L. F. Vesga, E. Vera, J. H. Panqueva. 6to Congreso Colombiano de Protección y Corrosión. Santa Fe de Bogotá. Octubre 31- Noviembre 2 (2001).

capa menos conductora disminuye la capacitancia medida. El nuevo aumento de capacitancia después de los 95 días de exposición marca el final del consumo de zinc, es decir ahora la capas de óxido de zinc se comportan como una barrera física. La cual se rompe relativamente rápido ya que esta barrera es bastante porosa. De ahí que luego sobreviene un aumento en la impedancia, la cual coincide con la disminución de la Resistencia.

5.2.1.3 EVALUACIÓN POR FACTOR DE PÉRDIDAS

La figura 30 muestra la tendencia del factor de pérdidas para el recubrimiento a través del tiempo. Para este sistema el factor aumenta durante los primeros 50 días de exposición, lo que implicaría una pérdida efectiva de protección del sustrato., sin embargo la inspección visual del sistema rico en zinc después de 50 días es óptimo.

Figura 30. Evolución del factor de pérdidas en el tiempo para los recubrimientos con pigmento de polvo de zinc.



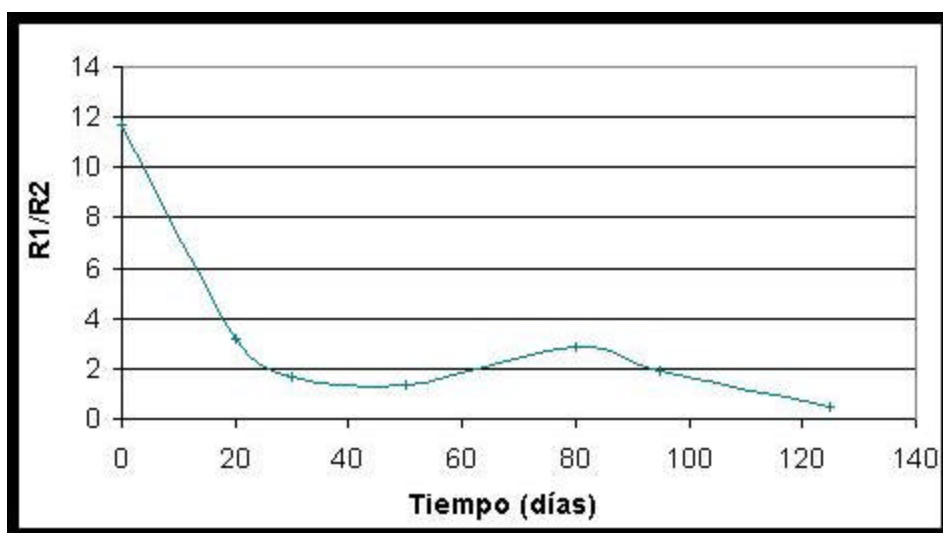
Después de 80 días de exposición el factor de pérdidas nuevamente decae lo que implicaría que nuevamente hay una excelente protección del sistema de recubrimiento, para finalizar después de 125 días el valor se dispara indicando una desprotección total del sistema. Este análisis implica que para este tipo de

recubrimientos no son tan válidas las relaciones usadas para la evaluación de recubrimientos (factor de pérdidas).

5.2.1.4 EVALUACIÓN CON IMPEDANCIA A DOS NIVELES DE FRECUENCIA

La figura 31 muestra la tendencia de este parámetro a través del tiempo. Se observa como en los primeros días de exposición se tiene un valor muy alto (bastante alejado de 1), sin embargo después de 30 días este valor disminuye y se mantiene entre 1 y 2 hasta los 125 días aproximadamente. Lo anterior puede interpretarse como una mínima barrera durante los primeros días, lo cual es lógico en este tipo de sistemas, y una buena protección durante el resto de la evaluación, sin embargo al final de la evaluación este sistema ya mostro deficiencias de protección, lo que estaría en contradicción con este método. Por consiguiente la utilización de estas ecuaciones para evaluar el desempeño de este tipo de recubrimientos (con pigmentos que funcionan como ánodo de sacrificio), no sería una buena alternativa.

Figura 31. Evolución de la impedancia a dos niveles de frecuencia en el tiempo para los recubrimientos con pigmento de polvo de zinc.



5.2.2 Formulación del mecanismo de protección.

Los pigmentos de polvo de zinc metálico en el interior de las resinas epóxicas actúan como un ánodo de sacrificio, los agentes agresivos como el oxígeno y el vapor de agua penetran el recubrimiento; el zinc metálico por estar en contacto eléctrico con el acero reaccionan más fácilmente ya que es un elemento mas activo, por esta razón los valores de impedancia medidos durante los primeros días de exposición son bajos, ya que ellos realmente están midiendo la resistencia de polarización del zinc (la velocidad de corrosión del zinc), lo que implica que hay una protección del acero por el sacrificio (consumo) del polvo zinc. Este comportamiento se mantiene siempre y cuando existe una interconexión eléctrica de todos los pigmentos de zinc entre si y además con el acero.

Una vez todo el zinc se ha consumido (sacrificado protegiendo el acero), queda una capa de óxidos de zinc que actúan solo como una barrera, la cual por supuesto no ofrecen una protección muy efectiva, ya que estas capas de óxido son bastante porosas. Lo anterior se refleja en los espectros cuando comienza nuevamente a aumentar la resistencia del sistema.

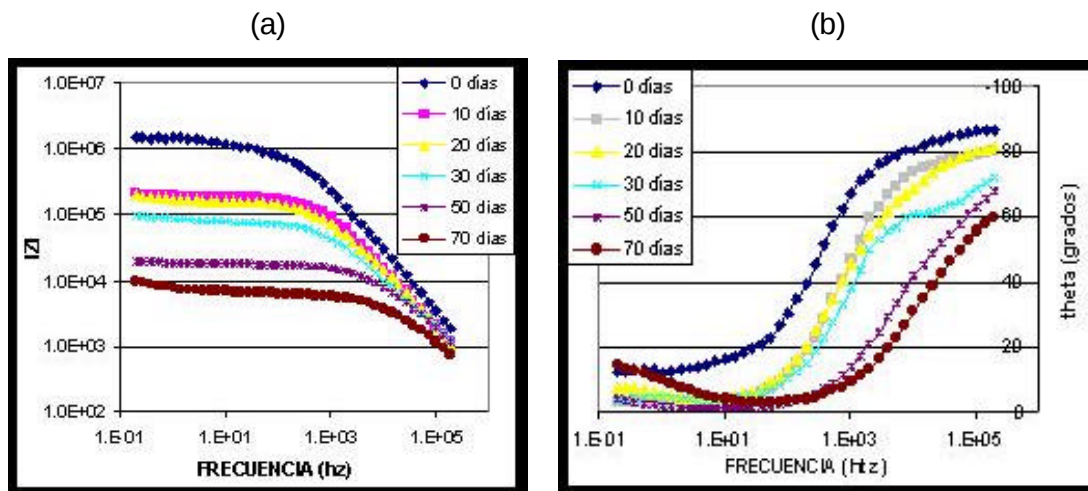
5.3 RECUBRIMIENTOS CON PIGMENTOS DE ÓXIDO DE HIERRO.

Los óxidos de hierro micaceo se encuentran en la naturaleza y derivan su nombre a partir de su similitud en la forma cristalina a la mica; químicamente están constituidos principalmente de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La característica que lo distingue es su inusual estructura cristalina tabular, la cual puede ser fracturada para dar laminillas muy delgadas o fragmentos lamelares, los cuales son usados como pigmentos en recubrimientos que se orientan paralelamente a la superficie de la pintura. Esta orientación produce un incremento en la resistencia a la permeación de agua y oxígeno a través de la pintura, reduce la degradación de la resina por causa de los rayos ultravioleta y previene la pérdida de flexibilidad.

5.3.1 Análisis de los espectros de E.I.S.

La figura 32 muestra en su diagrama de bode la evolución de los espectros de EIS con el tiempo de exposición.

Figura 32. (a) Diagrama de bode (frecuencia Vs IZI) para recubrimientos con pigmentos de óxido de hierro. (b) diagrama de theta Vs frecuencia.



Se observa claramente como la impedancia total del sistema disminuye con el tiempo de exposición, igualmente la diferencia de fase a altas frecuencias (10^5 hertz), también disminuye, mientras que a las bajas frecuencias (10^{-1}), la diferencia de fase se incrementa evidenciando la existencia de reacciones electroquímicas en la superficie metálica²⁹.

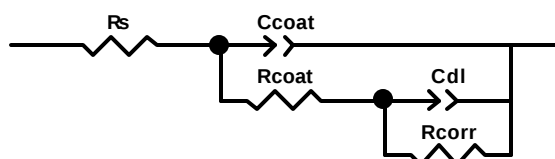
5.3.1.1 CIRCUITO EQUIVALENTE Y ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA DE POROS

La figura 33, muestra el circuito equivalente encontrado para los recubrimientos que contienen pigmentos que trabajan como elementos de barrera como el óxido de hierro.

²⁹ L. F. Vesga, E. Vera, J. H. Panqueva "El Uso de los Análisis de E.I.S. para el Reconocimiento de los Diferentes Mecanismos de Protección de Pigmentos Anticorrosivos en Recubrimientos Orgánicos". 6to Congreso Colombiano de Protección y Corrosión. Santa Fe de Bogotá. Octubre 31- Noviembre 2 (2001).

Este circuito es quien mejor modela estos espectros cuando el recubrimiento esta deteriorado. Ya que en general para recubrimientos nuevos que protegen por pigmentos inhibidores o por sacrificio pueden modelarse con un circuito idéntico al mostrado en la figura 33, solo que no aparecen el R_{corr} ni la C_{dl} , que corresponden a la Resistencia de corrosión y la capacitancia de doble capa respectivamente. Esto es válido para la mayoría de recubrimientos excepto para los ricos en zinc, u otros pigmentos que trabajen como ánodos de sacrificio.

Figura 33. Circuito equivalente usado para la simulación de los resultados experimentales para recubrimientos con pigmentos que trabajan como barrera.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
Rs	Free(±)	850	514.9	60.576
Ccoat-T	Free(+)	8.859E-9	1.3405E-9	15.132
Ccoat-P	Free(+)	0.85274	0.02361	2.7687
Rcoat	Free(±)	4763	1419.4	29.801
Cdl-T	Free(+)	3.5201E-5	1.2776E-6	3.6294
Cdl-P	Free(+)	0.23946	0.013689	5.7166
Rcorr	Free(±)	3542	2.572E18	7.2614E16

Chi-Squared: 0.0023476

Weighted Sum of Squares: 0.11973

Data File: C:\tesis posgrado\proyecto I\proyecto\recubri I\243-2

Circuit Model File: C:\SAI\ZModels\AppendixC Coated Metal.mdl

Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.02 - 20000)

Maximum Iterations: 100

Optimization Iterations: 6

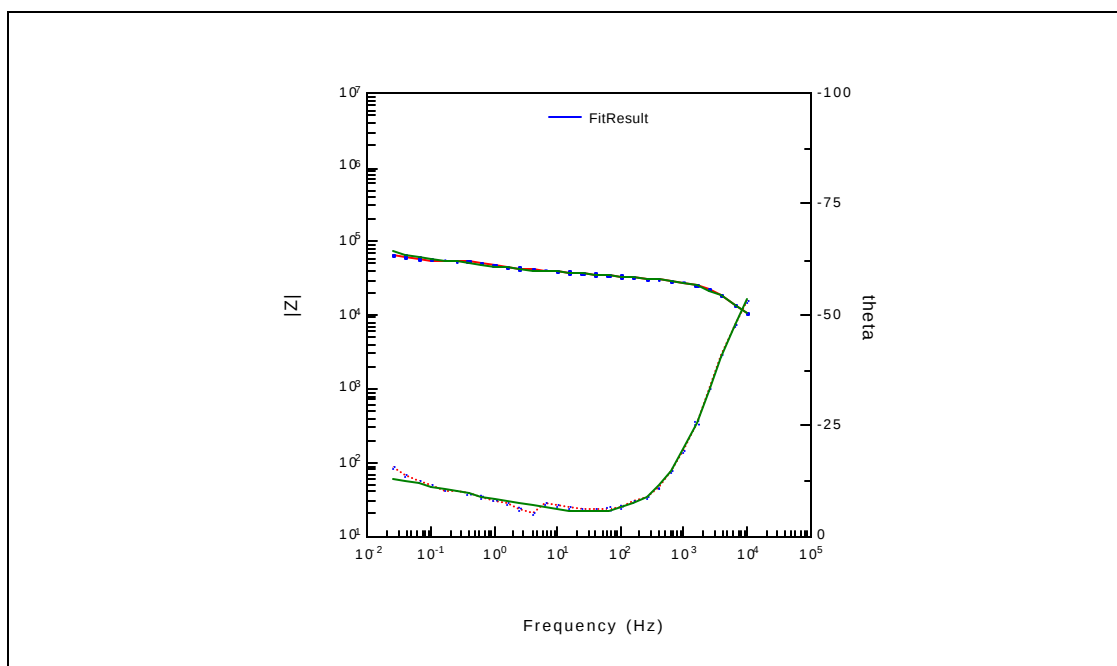
Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

La figura 34 muestra una superposición del espectro real y el espectro que resulta a partir del circuito equivalente. En general se observa una muy buena concordancia

entre estos dos espectros, lo que nos confirma que los sistemas cuyo mecanismo de protección es por barrera pueden simularse con el circuito equivalente descrito²⁹.

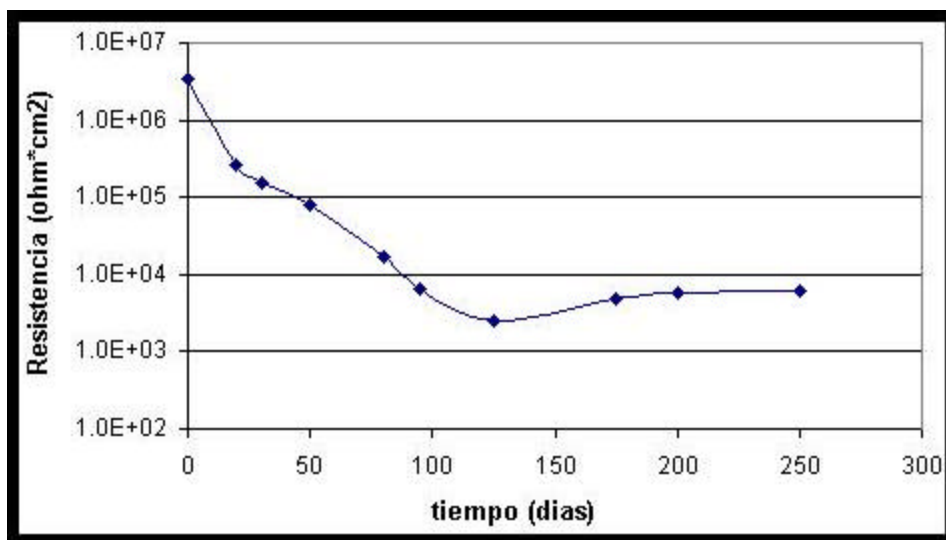
Figura 34. Superposición en los diagramas de Bode del espectro experimental con el espectro producido por el circuito equivalente para sistemas tipo barrera.



La figura 35 muestra la evolución de la Resistencia de poros (R_{po}) para el recubrimiento evaluado.

²⁹ L. F. Vesga, E. Vera, J. H. Panqueva.. 6to Congreso Colombiano de Protección y Corrosión. Santa Fe de Bogotá. Octubre 31- Noviembre 2 (2001).

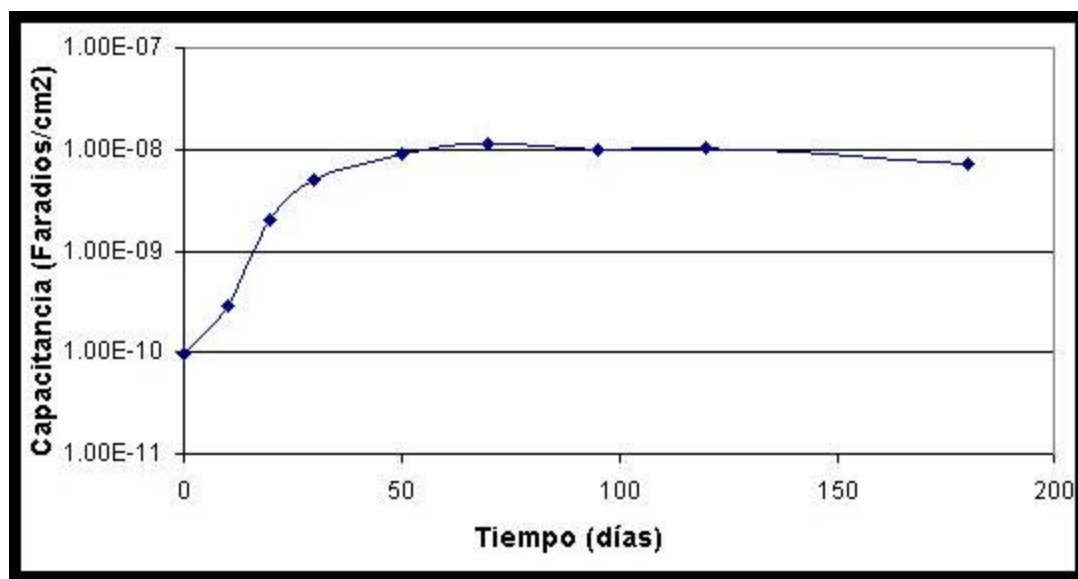
Figura 35. Evolución de la Resistencia óhmica del recubrimiento a través del tiempo, para un sistema epóxico con pigmentos de óxido de hierro.



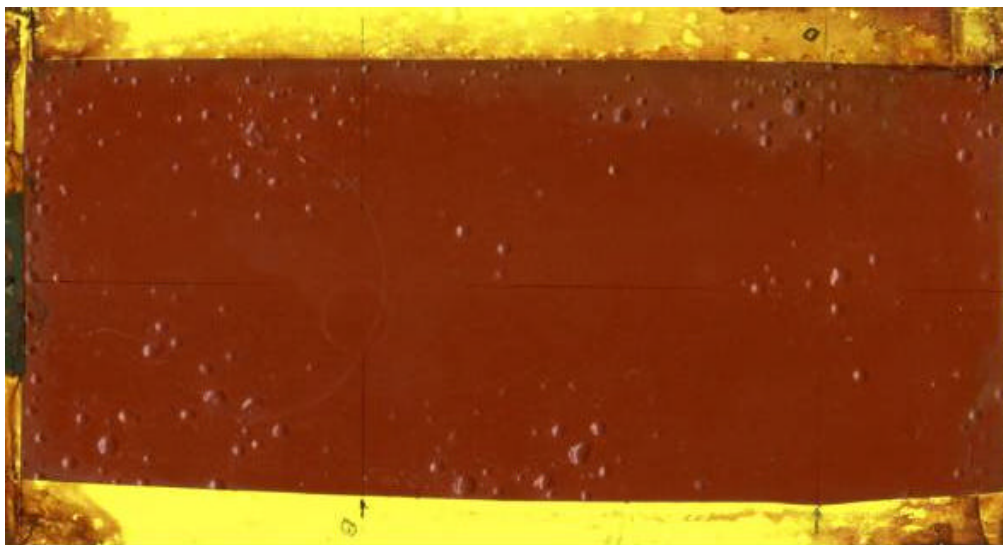
La pérdida progresiva de resistencia es indicio de la degradación de la película. El aumento de la resistencia después de los 125 días de exposición marca el inicio de la formación de ampollas en el sistema, tal como efectivamente sucedió después de 150 días de exposición, como lo muestra la fotografía 14.

En la figura 36 se observa el comportamiento de la capacitancia del sistema. Durante los primeros 50 días la capacitancia del sistema disminuye; esta disminución sucede debido a la penetración del vapor de agua y el oxígeno a través del recubrimiento.

Figura 36. Comportamiento de la capacitancia del sistema a través del tiempo.



Fotografía 14. Estado final del recubrimiento después de la exposición.

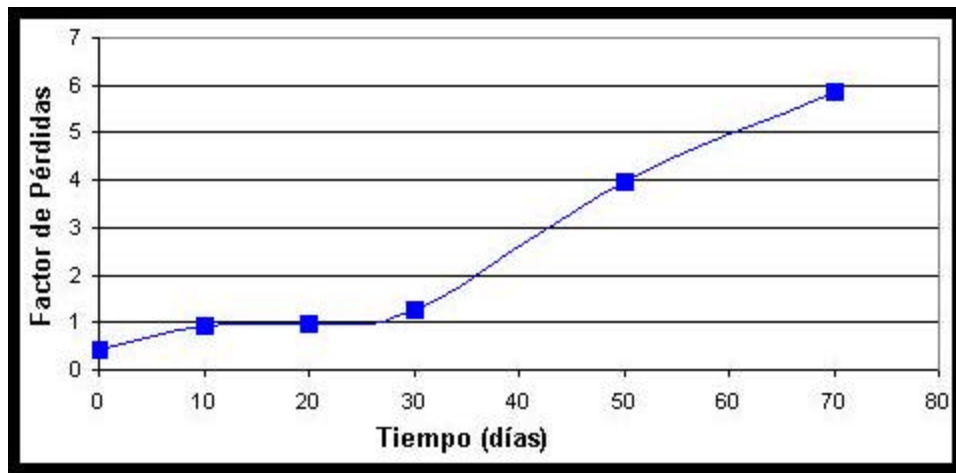


5.3.1.2 EVALUACIÓN DEL FACTOR DE PÉRDIDAS.

La figura 37 muestra la tendencia del factor de pérdidas para el recubrimiento con pigmentos de óxido de hierro a través del tiempo. Para este sistema el factor

aumenta durante toda la evaluación, lo que implicaría una pérdida efectiva de protección del sustrato incluso después de 70 días de exposición. La fotografía 14 corrobora dicha apreciación.

Figura 37. Evolución del factor de pérdidas en el tiempo para los recubrimientos con pigmento de óxido de hierro.

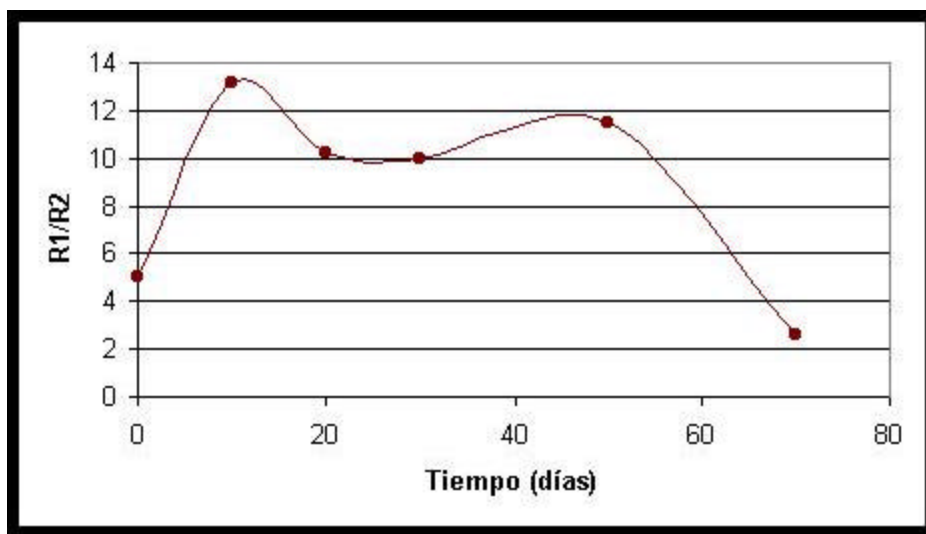


Lo anterior significa que para este tipo de recubrimientos si es valida realizar una evaluación del desempeño del sistema con base en este tipo de análisis, contrario a lo encontrado en los dos sistemas evaluados anteriormente.

5.3.1.3 EVALUACIÓN CON IMPEDANCIA A DOS NIVELES DE FRECUENCIA.

La figura 38 muestra la tendencia de este parámetro a través del tiempo. Se observa como incluso antes de exponer el sistema en cámara la relación $R1/R2$ se aleja de 1. Este puede considerarse un buen indicio predictivo para la falla prematura del sistema. Efectivamente después de 10 días de exposición la relación a aumentado hasta 13, corroborando una vez mas las deficiencias de dicho sistema. La disminución final después de 70 días probablemente es un indicio de la abertura absoluta a través del recubrimiento de todos los poros. En general podemos decir que esta relación de impedancia a dos niveles de frecuencia es útil en la evaluación del desempeño de este tipo de recubrimientos.

Figura 38. Evolución de la impedancia a dos niveles de frecuencia en el tiempo para los recubrimientos con pigmento de óxido de hierro micaceo.



5.3.2 Formulación del mecanismo de protección.

El análisis de los resultados de EIS para este tipo de sistemas cuyo mecanismo de protección es el denominado de barrera, es el mas sencillo; dado que este tipo de recubrimientos solo ofrecen una barrera física al paso de agentes contaminantes, por tanto los parámetros como la Resistencia de poros se convierten en una excelente alternativa para la evaluación de su desempeño. En el interior de los recubrimientos no ocurren reacciones entre sus pigmentos y los contaminantes que puedan originar cambios drásticos en los parámetros de evaluación, por lo cual no es muy factible formular un mecanismo de protección como se había previsto; solo podemos decir que su evaluación por EIS resulta ser muy sencilla y confiable, diferente a las dos anteriores.

6 CONCLUSIONES.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica demuestra ser una herramienta muy valiosa y útil para el reconocimiento de mecanismos de protección de recubrimientos con ayuda de otras técnicas de análisis químico.

La conversión de Cr^{6+} a Cr^{3+} , al reaccionar con el oxígeno y el hierro es el mecanismo más válido para la formación de la capa pasiva en los recubrimientos con pigmentos cromato de zinc

Se obtuvieron circuitos equivalentes para simular los espectros experimentales con una muy buena concordancia, lo que facilita el diseño de mecanismos de protección.

Se demuestra a través de pruebas de XPS, como los iones cloruro son efectivamente los despasivadores de la mayoría de capas pasivas

Existen diferencias cualitativas muy claras en los espectros de E.I.S. trazados sobre recubrimientos que poseen diferentes pigmentos inhibidores.

Con la E.I.S. es posible conocer la etapa en la cual se encuentra un recubrimiento en su fase de protección, con esto podría ser más confiable la predicción del desempeño de recubrimientos orgánicos.

La resistencia de poros para cada tipo de pigmento sigue un modelo de comportamiento diferente, y con este es posible clasificar el mecanismo de protección de los pigmentos anticorrosivos.

No es posible usar una determinada fórmula para la evaluación del desempeño de recubrimientos orgánicos ignorando el tipo de pigmentos que estos contienen.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se perfila como una técnica muy útil en la predicción del tiempo de vida residual de recubrimientos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] BEJARANO WILLIAM, Primer nivel Diplomado en pinturas anticorrosivas, Medellín Agosto 1988.
- [2] J.E.O. Mayne and P. Ridgway, Br. Corros. J., 9 (1974) 177-180.
- [3] **L.F. Vesga**, Contribución a la determinación experimental de variables electroquímicas en procesos de corrosión con Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Tesis de pos-grado, UIS 1998.
- [4] J.N. Murray, Prog. Org. Coat., 30 (1997) 225-233.
- [5] P.O. O'Brien, A. Kurtenkamp, Transition metal Chemistry, 20 (1995) 633
- [6] U. Rammlet and G. Reinhard, Prog. Org. Coat., 24 (1994) 309-322.
- [7] **F. Vesga**, E. Vera, J. Panqueva, W. Bejarano. "Description of the mechanisms of zinc chromate anticorrosive pigment by electrochemical impedance spectroscopy (E.I.S.)". 7th Iberoamerican congress of corrosion and protection. 4to Nace Latin-American region corrosion congress. Cartagena, Septiembre 17-22 (2000).
- [8] **L.F. Vesga**, E. Vera, J.H. Panqueva, Prog. Org. Coat., 39 (2000) 61-65.
- [10] L. F. Vesga, A.M.P. Simoes, J.H. Panqueva, A.C: Bastos. "Mecanismo de protecção anti-corrosiva dos pigmentos de cromato em revestimentos orgânicos". XV Congresso da Sociedade Ibero-Americana de Electroquímica. Evora Portugal, Setembro 8-13 de 2002.
- [11] C.J. Attwood, JOCCA, XXXX (1992) 128-137.
- [12] S.F. Martens, C. Xhoffer. B.C. DeCooman and E. Temmerman, Corrosion, 55 (1999) 278-285.
- [13] L. Fedrizzi, F. Deflorian, G. Boni, P.L. Bonora, E. Pasini, Prog. Org. Coat., 29 (1996) 89-96.
- [14] S.F. Mertens, C. Xhoffer, B.C. DeCooman, and E. Temmerman, Corrosion, 55 (1999) 151-156.
- [15] H. Leidheiser, Jr, and M.W. Kending, Corrosion, 32 (1976) 69-76
- [16] M. Kendig and J. Scully, Corrosion, 46 (1990) 22-29
- [17] M. Kendig and J. Scully, Corrosion, 46 (1990) 22-29.
- [18] R. TAYLOR and E. GILEADI, Physical Interpretation of the warburg impedance. Corrosion Science Vol 51 #9.

- [19]] A. Amirudin and D. Thierry, Br. Corros. J., 26 (1991) 195-201
- [20] L. Fedrizzi, F. Deflorian, G. Boni, P.L. Bonora, E. Pasini, Prog. Org. Coat., 29 (1996) 89-96
- [21] S.F. Martens, C. Xhoffer. B.C. DeCooman and E. Temmerman, Corrosion, 53 (1997) 381-387
- [22]] A. Amirudin and D. Thierry, Br. Corros. J., 26 (1991) 195-201.
- [23]] B.J. Hepburn, K.R. Gowers and J.D. Scantlebury, Br. Corros. J., 21 (1986) 105-108
- [24] T. Skoulikidis and A. Ragoussis, Corrosion, 48 (1992) 666-670
- [25] N. Kouloumbi, G.M. Tsangaris, A. Skordos and S. Kyvelidis, Prog. Org. Coat., 28 (1996) 117-124
- [26] Deflorian, V.B. Miskovic, P.L. Bonora, and L. Fedrizzi, Corrosion, 50
- [27]] F. Deflorian, L. Fedrizzi, and S. Rossi, Corrosion, 55 (1999) 1003-1011
- [28] F. Mansfeld, "use of the electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polimer coatings . Journal of Applied Electrochemistry, 25 (1995). 187-202
- [29] **L. F. Vesga**, E. Vera, J. H. Panqueva "El Uso de los Análisis de E.I.S. para el Reconocimiento de los Diferentes Mecanismos de Protección de Pigmentos Anticorrosivos en Recubrimientos Orgánicos". 6to Congreso Colombiano de Protección y Corrosión. Santa Fe de Bogotá. Octubre 31- Noviembre 2 (2001).
- [30] Z. Szklarska-Smialowska and R.W. Staehle, J. Electrochemical Soc., 121 (1974) 1146-1152
- [31] F. Mansfeld and M. W. Kending, J. Electrochemical Soc., 135 (1998) 828-833