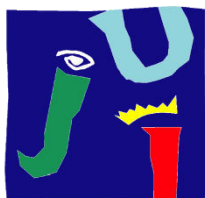


UNIVERSITAT JAUME I

Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales



UNIVERSITAT
JAUME·I

Evaluación electroquímica de recubrimientos orgánicos en polvo
sobre acero con distintos pre-tratamientos

Memoria de Tesis Doctoral presentada por:

Javier Molina Castellanos

Para optar al grado de Doctor en Tecnologías Industriales y Materiales

Dirigida por:

Dr. Julio José Suay

Dr. José Javier Gracenea

Castellón de la plana / Julio 2015

Agradecimientos

La Universitat Jaume I y el grupo de investigación PIMA han sido mi segundo hogar y culmino una etapa más de mi formación muy satisfecho de lo alcanzado, pero sobretodo, de las experiencias que he tenido en este tiempo, ya que me han hecho crecer no solo en lo académico o en lo profesional sino también en lo personal. Muchas gracias a todos los que han formado parte de este camino por su disposición de siempre acompañarme, guiarme y ayudarme en los momentos que lo necesitaba, les aseguro que significa mucho para mí y lo guardo en mi corazón.

Resumen

La corrosión es uno de los problemas de mayor importancia en la actualidad debido a su gran impacto tanto en la economía, seguridad y medio ambiente. Por esta razón es que ha sido objeto de estudio durante varios años en donde se han desarrollado distintos mecanismos para ralentizar dicho proceso.

Dentro de estos mecanismos se pueden destacar: (a) el uso de recubrimientos orgánicos y la incorporación de pigmentos anticorrosivos y (b) la modificación de la superficie metálica mediante un tratamiento previo.

El objetivo fundamental de la presente tesis doctoral es determinar la influencia de estos dos mecanismos sobre la resistencia a la corrosión estudiando las propiedades de los sistemas tanto mediante técnicas convencionales como electroquímicas.

El estudio inicia con un análisis y desarrollo de la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET) mediante la evaluación de sistemas diferenciados en términos de calidad a distintos tiempos de relajación y distintos ciclos de polarización catódica estableciendo variables optimizadas y un modelo para el análisis cualitativo y cuantitativo de la etapa de relajación.

Posteriormente se realizó una caracterización fisicoquímica y electroquímica (en forma de extracto saturado) del pigmento anticorrosivo basado en fosfato de zinc y molibdeno. Esto se complementó realizando un análisis del sustrato en contacto con el extracto para determinar el mecanismo de acción del pigmento que permite la inhibición del proceso de corrosión.

Se procedió a formular cuatro recubrimientos distintos. De estos, tres de ellos no contienen pigmento anticorrosivo y solamente varían en la cantidad de resina presente para establecer una diferenciación en términos de calidad entre los mismos. El cuarto recubrimiento se presenta análogo al de peor calidad con la incorporación del pigmento anticorrosivo y así observar la influencia del mismo.

Estos recubrimientos fueron evaluados en cuatro tipos de sustrato distintos. Tres de ellos con pretratamiento superficial: fosfatado amorfo, fosfatado microcristalino, nanotecnológico vía solgel y un cuarto de referencia sin pre-tratamiento alguno (acero al carbono).

Mediante esta matriz de diseño experimental se permitió analizar y categorizar la influencia de ambos mecanismos de protección en la resistencia a la corrosión generando resultados concluyentes al respecto. Las técnicas de caracterización mecánica y electroquímica coinciden en la mejora de las propiedades de los sistemas tanto con la incorporación del pigmento anticorrosivo como con el tratamiento previo de la superficie (especialmente con fosfatado micro-cristalino).

Índice

Capítulo 1: Introducción

1.1. Corrosión	1
1.2. Recubrimientos orgánicos	3
1.2.1. Fenómenos de degradación en los recubrimientos	4
1.3. Pintura en polvo	7
1.3.1. Composición	7
1.3.2. Resina	8
1.3.3. Agente de curado	8
1.3.4. Cargas	9
1.3.5. Aditivos	9
1.4. Pigmentos	10
1.4.1. Definición	10
1.4.2. Usos	11
1.4.3. Pigmentos en recubrimientos anti-corrosivos	11
1.4.4. Pigmentos barrera	12
1.4.5. Pigmentos de sacrificio	13
1.4.6. Pigmentos inhibidores	15
1.4.7. Evaluación electroquímica de pigmentos	20
1.5. Acero	24
1.5.1. Pre-tratamiento	26
1.5.2. Fosfatado	27
1.5.3. Propiedades anti-corrosivas	36
1.5.4. Tipos de fosfatado	37
1.6. Proceso sol-gel o nanotecnológico	39
1.6.1. Química del proceso	41
1.6.2. Recubrimientos sol-gel en metales	42
1.6.3. Aplicaciones	42

Capítulo 2: Objetivos y plan de trabajo

2.1. Justificación de la investigación	52
2.2. Objetivos	54
2.3. Plan de trabajo	54

Capítulo 3: Materiales y métodos

3.1. Materiales	58
3.1.1. Sustrato metálico	58
3.1.2. Pre-tratamiento del sustrato	58
3.1.3. Resina poliéster	58
3.1.4. Agente de curado	59
3.1.5. Aditivos	60
3.1.6. Pigmento inhibidor de la corrosión	61
3.2. Composición y obtención de recubrimientos	62
3.2.1. Formulaciones	63
3.2.2. Procesado de las formulaciones	63
3.3. Técnicas experimentales	66
3.3.1. Propiedades químicas y morfológicas	66
3.3.2. Propiedades térmicas	68
3.3.3. Propiedades mecánicas	69
3.3.4. Propiedades anti-corrosivas y electroquímicas	72

Capítulo 4: Estudio de la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET)

4.1. Variación en número de ciclos	92
4.2. Variación en el tiempo de relajación	98
4.2.1. Tiempos cortos (500 segundos)	98
4.2.2. Tiempo estándar (10.800 segundo)	102
4.2.3. Tiempos largos (30.000 segundos)	107
4.3. Modelo de relajación	111
4.3.1. Análisis cualitativo	111
4.3.2. Análisis cuantitativo	112
4.4. Comparativa con EIS y Niebla Salina	118

Capítulo 5: Estudio del pigmento inhibidor de la corrosión

5.1. Caracterización morfológica	129
5.2. Difracción de rayos X	131
5.3. Espectroscopía de infrarrojo FTIR	131
5.4. Análisis termogravimétrico	132
5.5. Caracterización electroquímica	133
5.5.1. Polarización potenciodinámica	133

5.5.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	134
5.6. Mecanismo de acción	136

Capítulo 6: Estudio del pre-tratamiento superficial al sustrato y la incorporación del pigmento inhibidor de la corrosión.

6.1. Adherencia por corte enrejado	140
6.2. Adherencia por pull-off test	141
6.3. Resistencia al impacto	143
6.4. Niebla salina	145
6.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	146
6.5.1. Acero al carbono	146
6.5.2. Acero con fosfatado amorfo	150
6.5.3. Acero con pretratamiento nanotecnológico	152
6.5.4. Acero con fosfatado microcristalino	157
6.6. Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET)	161
6.6.1. Acero al carbono	161
6.6.2. Acero con fosfatado amorfo	166
6.6.3. Acero con pretratamiento nanotecnológico	171
6.6.4. Acero con fosfatado microcristalino	176
6.7. Comparativa ACET vs EIS	181
6.8. Comparativa ACET vs Niebla salina	184

Capítulo 7: Conclusiones	188
--------------------------	-----

Capítulo 8: Anexos

8.1. Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance by electrochemical means	192
8.2. Decoding the Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET)	193
8.3. Influence of surface pretreatment on anti-corrosive properties. Correlation between conventional and electrochemical tests.	194
8.4. Índice de tablas	195
8.5. Índice de figuras	196

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

1.1 Corrosión

Se define corrosión como una reacción irreversible de un material (metal, cerámico o polímero) con su entorno, dando como resultado el consumo de material o la disolución de alguna especie del entorno en el seno del material [1].

Los fenómenos de corrosión pueden clasificarse de acuerdo a distintos criterios: morfología del ataque, medio agresivo o mecanismo de reacción. Según este último, se distinguen dos tipos de fundamentales de corrosión: oxidación directa o corrosión electroquímica [1,2].

En la oxidación directa, los átomos metálicos reaccionan químicamente con la sustancia agresiva, afectando el proceso a toda la superficie metálica y de forma homogénea. El término oxidación debe tomarse en el sentido más amplio de pérdida de electrones, de modo que abarca no sólo la reacción metal-oxígeno, sino cualquier combinación del metal con paso a iones cargados positivamente. Este mecanismo tiene una enorme repercusión práctica en las aplicaciones de los metales a altas temperaturas, cuando no existe la posibilidad de que se forme una capa acuosa o película de humedad sobre la superficie metálica. Esta corrosión seca es un fenómeno normal en los metales expuestos a gases y vapores calientes.

La corrosión electroquímica se debe a la actuación de pilas electroquímicas en las que la disolución metálica ocurre en las regiones anódicas, no afectando por igual a toda la superficie, ya que en las regiones catódicas no hay ataque. Se produce cuando los metales se encuentran en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas o la humedad de la atmósfera y suelos [3].

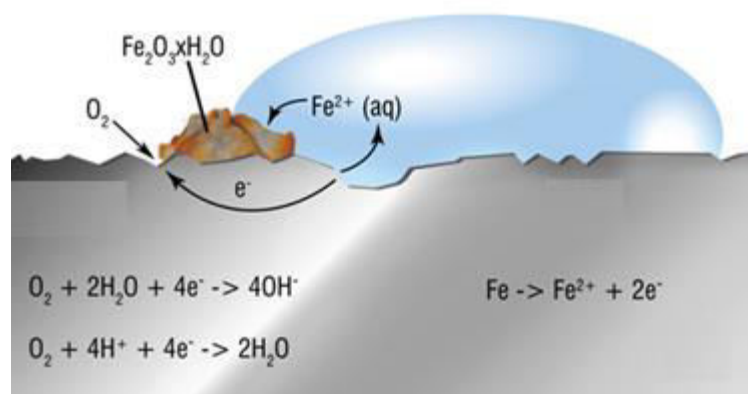
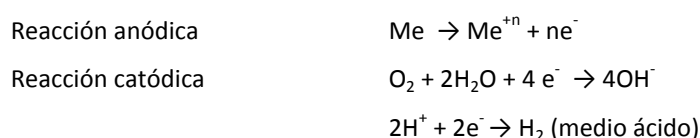


Figura 1.1. Corrosión electroquímica [2]

En la corrosión electroquímica (también llamada acuosa o húmeda), los electrones viajan por el metal desde regiones anódicas a las catódicas completándose el circuito eléctrico a través del electrolito (solución de conductividad iónica), mientras que en la oxidación directa la capa de óxido sobre el metal puede actuar como conductor de electrones y de iones (Figura 1.1).

En la corrosión electroquímica intervienen reacciones de tipo oxidación y reducción, de igual intensidad pero sentidos de reacción opuestos. En este tipo de reacciones se produce un intercambio de electrones, debido a una diferencia de potencial, entre una zona anódica (donde se produce la oxidación) y una zona catódica donde tiene lugar la reducción. En este proceso, los electrones desprendidos de la zona anódica se desplazan a través del metal conductor hacia el cátodo



La reacción anódica de cesión de electrones se produce en medios ácidos y básicos. Sin embargo, la reacción catódica de reducción de oxígeno predomina en medios básicos y neutros mientras que la producción de hidrógeno sucede en medios ácidos. Cabe decir, que el tipo de reacciones que tienen lugar en una celda electroquímica depende de numerosos factores como el pH del medio, el tipo de electrolito, el metal, etc.

Por tanto, en todo proceso electroquímico será necesaria la existencia de 4 componentes: ánodo, cátodo, electrolito (conductor del movimiento iónico) y conexión eléctrica entre cátodo y ánodo para el paso de corriente de electrones. Así pues, para poder luchar eficazmente contra la corrosión electroquímica bastaría con impedir la existencia de uno de los cuatro elementos.

Es por ello que la lucha contra la corrosión puede darse desde cuatro perspectivas diferentes: sustituir el material que se corroe por otro más resistente, polarizar el material con una corriente externa y situarlo en zona noble, modificación del ambiente haciéndolo menos agresivo, y emplear recubrimientos protectores. La presente tesis se enfoca en los recubrimientos orgánicos tradicionales y los recubrimientos de conversión química sobre el sustrato como método para evitar la corrosión.

Por último, es importante destacar que la alteración de los materiales metálicos por corrosión supone importantes pérdidas económicas como los altos costos de reponer estructuras y maquinaria corroídas en las que se incluye la mano de obra necesaria, interrupciones en la producción como consecuencia de las averías producidas, las pérdidas de producto por roturas, pérdidas de rendimiento, sobredimensionado de equipos, etc [4].

1.2 Recubrimientos orgánicos

Las técnicas de protección metálica han alcanzado un notable desarrollo en los últimos tiempos, de modo que hoy en día se dispone de una amplia gama de recubrimientos protectores cuyo fin es evitar o ralentizar el proceso de corrosión.

Los recubrimientos protectores pueden ser metálicos o no metálicos. En el primer grupo se trata de proteger un metal con una capa de otro metal lo más compacta y adherente posible, así cabe destacar la técnica de galvanización o procedimiento de obtención de recubrimientos de zinc bien a través de inmersión (al ser el zinc un reductor más fuerte que el hierro, ante una superficie de acero, sería el zinc el metal que se oxidaría, preservando al sustrato del ataque corrosivo), la obtención de recubrimientos por electrodeposición o bien la proyección térmica de metales y cerámicas [5].

Los recubrimientos orgánicos y en particular la aplicación de pinturas constituyen el método más ampliamente utilizado en la protección contra la corrosión metálica. Puede decirse que aproximadamente el 90% de las superficies metálicas están protegidas con recubrimientos orgánicos. La gran variedad de pinturas con diferentes características y resistencias, modos de aplicación, costes relativamente bajos (a la larga) y posibilidad de combinación con recubrimientos metálicos son, entre otras, las principales ventajas que inducen al empleo de este tipo de protección.

La protección que ofrece un recubrimiento orgánico contra la corrosión de un metal es un proceso complejo y de difícil interpretación que depende de numerosos factores como son: la calidad del recubrimiento (propiedades eléctricas, químicas y mecánicas de los polímeros, su adherencia al sustrato, sus características de absorción, y la permeabilidad al agua, oxígeno e iones que presente), el tipo de sustrato y pre-tratamiento superficial aplicado, y la interfase metal/recubrimiento así como las propiedades inhibitoras de corrosión de los pigmentos en su seno.

Los recubrimientos orgánicos proporcionan protección contra la corrosión por alguno o varios de los siguientes mecanismos [6–11]:

- Efecto barrera para los iones, dando lugar a una doble capa de difusión extendida
- Adhesión al sustrato
- Bloqueo de caminos iónicos entre ánodos locales y cátodos a lo largo de la interfase metal/polímero
- Vehículo de pigmentos activos e inhibidores que son liberados en caso de daño del recubrimiento

1.2.1 Fenómenos de degradación en los recubrimientos

En combinación con los fenómenos de corrosión de un sustrato metálico recubierto, se dan los fenómenos de ampollamiento y delaminación que acaban por disminuir en gran medida la protección que el recubrimiento consigue ofrecer.

Distintos estudios han descrito los diferentes fenómenos de corrosión en sistemas metálicos recubiertos con polímeros haciendo especial hincapié en la adherencia del recubrimiento al sustrato. En un ambiente agresivo como puede ser el ambiente marino se producen principalmente el ampollamiento y/o la delaminación del recubrimiento. Por lo general, se producen los dos procesos juntos, sin embargo, se pueden tratar sus principios por separado [12,13].

1.2.1.1 Ampollamiento

En general, para que se produzca la formación de ampollamiento, en el sistema se dan las siguientes etapas:

- El film embebe agua de la solución, conteniendo ésta sales disueltas
- En un momento dado, una cantidad suficiente de agua con iones Cl^- pasa a través del recubrimiento hasta alcanzar la interfase y activa los emplazamientos de corrosión primaria
- Conforme la corrosión sucede en las zonas anódicas bajo el film, se crean iones hidroxilo en zonas catódicas del sustrato
- El ambiente alcalino en las zonas catódicas debilita o destruye la adherencia del film al producir sustancias osmóticamente activas en la interfase con el metal
- La presencia de estas sustancias en la interfase favorece al paso endosmótico de agua a través del film

Aunque en bibliografía por lo general se trata el ampollamiento producido por procesos catódicos, se han descrito tres tipos de ampollamiento: osmótico, catódico y anódico. El ampollamiento catódico es debido a un entorno alcalino debajo de un recubrimiento provocado por la reacción catódica asociada a zonas dañadas del recubrimiento donde se produce la corrosión anódica.

1.2.1.2 Delaminación

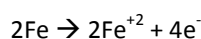
La delaminación catódica es un proceso que se origina debido a la alcalinidad en la interfase (como el ampollamiento catódico) producida por la actividad catódica bajo el recubrimiento. El mecanismo por el cual se produce la delaminación es objeto de debate junto con el proceso que posibilita a las diferentes

especies involucradas en el fenómeno corrosivo alcanzar la interfase. Para explicar el proceso de delaminación se han propuesto numerosas teorías. Teorías que van desde la disolución del óxido de la interfase, hasta el ataque químico del medio básico al recubrimiento provocando el fallo cohesivo.

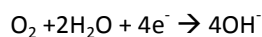
Según Koehler, la delaminación tiene lugar entre la capa de óxido superficial (formada por exposición al aire previo recubrimiento) y el recubrimiento, y es un fenómeno que afecta a todo el sistema. Koehler postuló, que sólo se puede producir la delaminación cuando se encuentran cationes metálicos alcalinos (como el Na^+) en el medio capaces de actuar como contraiones de los recién formados OH^- en las zonas catódicas, y una película de agua bajo el recubrimiento.

1.2.1.3 Proceso global

Con todo esto, el proceso global de corrosión de sistemas metálicos, como el acero, recubiertos con pinturas se inicia en un defecto del film (poros o grietas) que posibilita una reacción anódica:



A fin de mantener la electroneutralidad del sistema se produce la reacción catódica en zonas cercanas a la anódica, siendo esta reacción normalmente la de reducción del oxígeno (medios no ácidos):



Inicialmente las dos reacciones tienen lugar de forma adyacente, pero conforme avanza la corrosión la zona catódica se desplaza por debajo del recubrimiento orgánico a zonas más alejadas, de forma que los procesos de corrosión se complican. En esta situación, se producen productos de corrosión en la zona dañada del recubrimiento (zona anódica), y delaminación catódica alrededor de la zona anódica y, a su vez, por conducción de electrones, se produce ampollamiento catódico en otros lugares más alejados del metal recubierto.

Los iones de hierro formados en la zona anódica reaccionan con iones hidroxilo y oxígeno que alcanzan la interfase formando así los productos de corrosión. En las zonas catódicas se siguen produciendo iones hidroxilo que reaccionarán con los iones hierro formando así más productos de corrosión y delaminación catódica.

Por otro lado, en zonas del recubrimiento alejadas al defecto se dan más reacciones catódicas que producen iones hidroxilo, que al reaccionar con iones sodio (procedentes del electrolito) provocarán un aumento de la presión osmótica y pH bajo el film, lo cual favorecerá la entrada de más especies de la disolución (agua y sales) a través del recubrimiento, formando así el ampollamiento catódico.

En la figura se muestran los dos procesos principales de delaminación y ampollamiento propuestos por Schwenk:

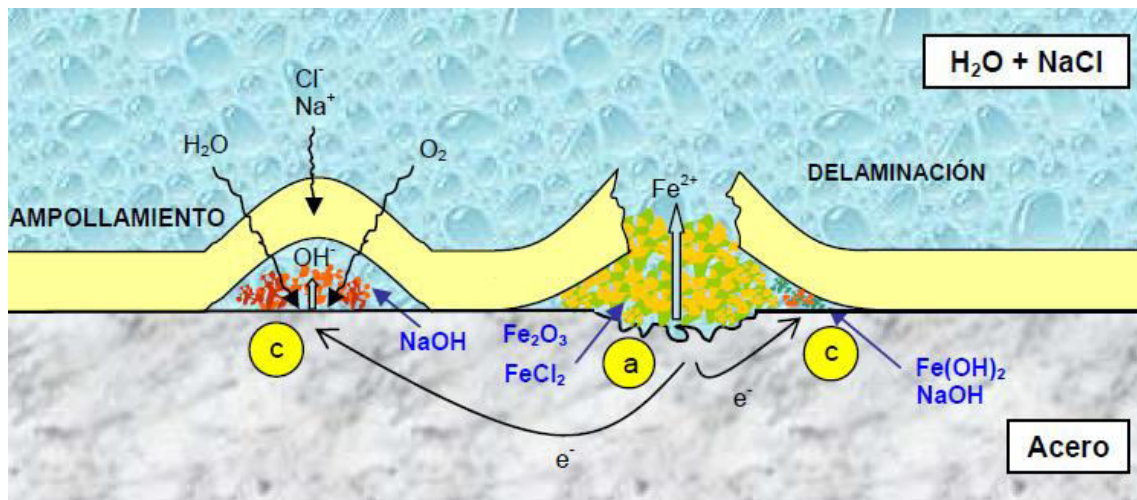
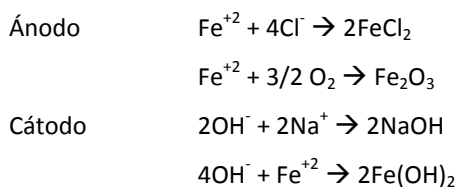


Figura 1.2. Procesos de delaminación y ampollamiento de un recubrimiento [12]

En esta figura se puede observar como los hidroxilos producidos de forma catódica se presentan tanto en el ampollamiento como en los puntos de delaminación. La naturaleza alcalina de la solución resultante en estos sitios se considera el factor principal en el fallo del recubrimiento debido a la alcalinización del recubrimiento, disolución de la capa de óxido en la interfase y alteración de la resistencia iónica del film. Ante la presencia de electrolito y cloruro sódico en el cátodo y el ánodo se producen reacciones de formación de productos de corrosión



En general se observa que hay un periodo de tiempo previo al inicio de la corrosión debajo del recubrimiento e inicio del ampollamiento y delaminación (tiempo onset), tras la exposición a un ambiente corrosivo. Estos fenómenos han sido interpretados por dos teorías igualmente válidas. La primera, propuesta por Leidheiser, justifica este retraso debido a un tiempo de estabilización de los procesos de difusión a través del recubrimiento, ya sea de oxígeno, agua o iones. Por otro lado, la segunda, descrita por Nguyen, justifica este retraso indicando que la ruta realmente limitante de la difusión es aquella de los cationes a lo largo de la interfase metal/recubrimiento.

1.3 Pintura en polvo

Los recubrimientos orgánicos en polvo constituyen hoy en día una de las alternativas más limpias y eficientes utilizadas para cubrir y proteger todo tipo de materiales metálicos. Comparado con el proceso estándar que emplea la pintura líquida convencional, el uso de pintura en polvo puede reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) hasta un 100%, a la vez que genera un ahorro global en pintura de más del 49%.

El primer desarrollo de un recubrimiento de estas características tuvo lugar en la década de 1950 al aplicarse polietileno en polvo mediante lecho fluidizado sobre una superficie metálica a la que previamente se le había realizado un tratamiento térmico. Pocos años después, el primer recubrimiento en polvo termoestable aparecía en el mercado como resultado del trabajo de investigación llevado a cabo por la empresa Shell Chemicals, uno de los mayores proveedores de productos petroquímicos.

Desde entonces, la creciente conciencia ambiental por parte de la industria acerca de los efectos nocivos de disolventes y otros materiales peligrosos repercutió en gran medida en el perfeccionamiento de los recubrimientos de pintura en polvo, mejorando no solo su composición, sino también la productividad del proceso reformando las técnicas de aplicación de los mismos. Por otro lado, pero simultáneamente, el crecimiento del mercado contribuyó a reducir considerablemente los costes de producción, constituyéndose así como una alternativa real a los sistemas en base agua o disolvente [14,15].

1.3.1 Composición de las pinturas en polvo

Las pinturas en polvo hacen referencia a unos acabados basados en resinas termoestables sólidas de bajo peso molecular en forma de polvo que, expuestas a tratamientos térmicos, funden y reaccionan consigo mismas o con otros componentes reactivos, formando una película termoestable de elevadísimo peso molecular.

Debido a las características de este sistema resina-endurecedor, se pueden obtener recubrimientos de poco espesor, similares a las pinturas convencionales, con propiedades equivalentes y en muchas ocasiones superiores a las obtenidas con pintura líquida.

El elemento que caracteriza el tipo de recubrimiento y sus características finales es el sistema resina-agente de curado. La resina sólida debe tener un punto de reblandecimiento superior a los 70°C, poseer terminales reactivos capaces de reaccionar con el agente de curado al elevar la temperatura del sistema. Por otro lado, el agente de curado debe reblandecer a una temperatura similar a la de la resina. Las resinas tienen un elevado peso molecular y baja funcionalidad con respecto al agente de curado que, generalmente, es de bajo peso molecular y alta funcionalidad [14,16].

Los componentes principales de una formulación de pintura en polvo se describen a continuación y su proporción se muestra en la siguiente tabla:

Componente	% en peso
Ligante (Resina + Agente de curado)	50-65
Pigmentos y cargas	35-50
Agentes de flujo y aditivos	2-4

Tabla 1.1. Componentes de una pintura en polvo

1.3.2 Resina

Material base de la pintura que confiere junto al agente de curado las propiedades básicas del recubrimiento tales como: resistencia química, durabilidad al exterior, resistencia al calor y a la luz, dureza y flexibilidad, entre otras. Entre las resinas más utilizadas en los diferentes sistemas se encuentran [14,16,17]:

- Resina Epoxi: Son resinas sólidas basadas en bisfenol A y aducto de epícloridina. Dependiendo de la relación entre ambos (“-n-”), tienen diferente punto de reblandecimiento y epoxi equivalente (funcionalidad).
- Resinas de poliéster: Resinas sólidas obtenidas por reacción de alcoholes multifuncionales con ácidos y anhídridos multifuncionales. La relación glicol a ácido o ácido anhídrido determina el grupo reactivo final, un exceso de glicol de terminales hidroxílicos da poliéster hidroxílico, un exceso de ácido determina un poliéster carboxílico. Según sean los grupos terminales, los sistemas de poliéster pueden ser de sistemas epoxi/poliéster.
- Resina acrílica: Se obtiene por reacción de polimerización por adición de monómeros acrílicos, como el metil-metacrilato, butil acrilato, ácido acrílico, etc., según sea el tipo de monómero influirá considerablemente en las propiedades de la resina final. Las resinas acrílicas más comunes son las hidroxílicas, curadas con isocianatos bloqueados, y las acrílicas con función epoxi curadas con ácidos dibásicos.

1.3.3 Agente de curado

Compuestos que reaccionan con las resinas y permiten que la misma reticule durante el proceso de curado. En esta etapa se forma y compacta la película del recubrimiento sobre la pieza mediante la reticulación de los polímeros de la resina con el agente de curado, siendo este proceso activado por la acción de la temperatura [16].

1.3.4 Cargas

Las cargas son sustancias químicas inertes, normalmente inorgánicas, que le otorgan características y propiedades especiales al producto para mejorar su aplicación y calidad. Sus objetivos son mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento, aumentar la resistencia al impacto, mejorar la dureza, reducir el efecto de degradación por efecto de los rayos ultravioleta sobre la película, aumentarla resistencia a la abrasión así como abaratar el coste de la formulación. Las cargas principalmente utilizadas son la barita (sulfato de bario) micronizada o precipitada, el carbonato de calcio, también micronizado o precipitado y en algunos casos la dolomita (carbonato de calcio y magnesio).

1.3.5 Aditivos

Sustancias químicas orgánicas o inorgánicas que, añadidas en baja proporción, son capaces de modificar sustancialmente las propiedades del recubrimiento y/o mejorar el proceso de fabricación. Confieren a la pintura ciertas propiedades en cuanto a su aspecto, acabado, etc. Algunos ejemplos son: catalizadores modificadores del proceso de curado, agentes de flujo, desgasificantes y agentes anti cráter, ceras para acabados superficiales así como promotores de adherencia.

1.3.6 Pigmentos

Debido a la importancia del tema y la necesidad de profundidad del mismo para el desarrollo de la presente tesis doctoral, se procede a describir en detalle en el siguiente apartado.

1.4 Pigmentos

1.4.1 Definición

La palabra pigmento proviene del latín *pigmentum* y originalmente denotaba color en el sentido de una materia colorante, pero más adelante se extendió su uso para indicar la decoración con color. A finales de la Edad Media, la palabra también fue utilizada por todo tipo de extractos de plantas y vegetales, especialmente las usadas para la coloración. La palabra pigmento es todavía usada de esta forma en terminología biológica indicando colorantes de plantas u organismos animales en forma de pequeños granos dentro de células o membranas de células, como depósitos en tejidos o suspendidos en fluidos corporales.

El significado moderno asociado con la palabra pigmento se originó en el siglo pasado. De acuerdo a estándares aceptados, pigmento significa una sustancia consistente de partículas pequeñas que son prácticamente insolubles en el medio aplicado y es usado a causa de su coloración, protección o propiedades magnéticas. Tanto pigmentos como colorantes son incluidos en la categoría de materiales colorantes, que denota a todos los materiales usados debido a sus propiedades colorantes. Las características que distinguen a los pigmentos de otros colorantes orgánicos es la baja solubilidad en solventes y ligantes. Los pigmentos pueden ser caracterizados por su composición química y sus propiedades técnicas.

Las cargas son sustancias en forma de polvo que son prácticamente insolubles en el medio que son aplicados. Usualmente son blancos o ligeramente colorados y son usados debido a sus propiedades físicas o químicas. La distinción entre una carga y un pigmento radica en el propósito para el cuál es utilizado. Una carga no es un colorante, y es empleada para modificar las propiedades o incrementar el volumen de un determinado material. [18]



Figura 1.3. Pigmentos [18]

1.4.2 Usos

Las aplicaciones más importantes del uso de pigmentos son pinturas, barnices, plásticos, tintas de impresión para papel y plástico, decoración de cuero, materiales de construcción, revestimientos de suelos, cosméticos y esmaltes cerámicos. La industria de pinturas utiliza pigmentos de alta calidad casi exclusivamente. [18]

Cuando se selecciona un pigmento para una aplicación particular varios puntos deben de ser considerados:

- Propiedades colorantes: Color, fuerza de teñido, poder cubriente.
- Propiedades químicas y físicas: Composición química, humedad, contenido de materia soluble, tamaño de partícula, densidad y dureza
- Propiedades de estabilidad: Resistencia a luz, condiciones climáticas, calor, agentes químicos, propiedades anticorrosivas y retención de brillo
- Comportamiento en ligantes: Interacción con las propiedades ligantes, dispersabilidad, compatibilidad, efecto solidificante.

1.4.3 Pigmentos en recubrimientos anti-corrosivos

La relación de pigmento a ligante es una medida fundamental por el que varias propiedades de los revestimientos se determinan. Una cuestión importante a este respecto es la concentración en volumen de pigmento (PVC), que indica la proporción de pigmento y extensores en el recubrimiento seco

$$PVC = \frac{V_P}{V_P + V_B}$$

Donde V_P es el volumen de pigmentos y extensores, y V_B es el volumen del sistema ligante (compuestos poliméricos tales como resina, co-ligante, y plastificante).

La concentración en volumen de pigmento crítica (CPVC) fue claramente estudiada y caracterizada en 1949. CPVC se define como el nivel de pigmentación donde hay matriz de polímero suficiente para mojar y llenar los vacíos entre las partículas de pigmento y extensor individuales. CPVC es a menudo determinada por la cantidad de aceite de linaza que un tipo específico de pigmento puede absorber (método es rápido). Sigue la siguiente ecuación:

$$CPVC = \frac{1}{1 + \frac{OA \times \rho_P}{100 \times \rho_{Oil}}}$$

Donde OA es el valor de absorción de aceite que se expresa en términos de masa de aceite por 100 g de pigmento, ρ_p la densidad del pigmento, y ρ_{oil} la densidad del aceite de linaza.

El aceite de linaza, sin embargo, tiene poco parecido con los polímeros y oligómeros utilizados en los recubrimientos modernos. Por lo tanto, un valor de CPVC determinado por absorción de aceite de linaza tiene un significado cuestionable, ya que la ecuación se basa en la suposición de que la absorción de aceite y de CPVC son aproximadamente independiente del ligante. Varios métodos experimentales tales como mediciones de la densidad, propiedades ópticas, y medición de las propiedades de transporte pueden proporcionar resultados más precisos. Sin embargo, estas técnicas pueden llevar mucho tiempo, ya que requieren considerar los cambios en las propiedades de recubrimiento en un intervalo de concentraciones en volumen de pigmento.

En la formulación de recubrimientos, es conveniente introducir el término, k , que se define como la relación entre el PVC y CPVC. Por lo tanto, para valores k menores que la unidad, el recubrimiento seco puede ser descrito como un compuesto que consiste en pigmentos incorporados al azar en una matriz polimérica conectada de forma continua. En valores k encima de la unidad, no hay matriz polimérica suficiente para cubrir las superficies de los pigmentos por lo que se forman pequeños huecos. La presencia de aire en los vacíos causados por la cantidad insuficiente de ligante afecta a las propiedades de un recubrimiento drásticamente, especialmente las propiedades mecánicas, transporte térmico y propiedades ópticas. [19]

1.4.4 Pigmentos barrera

La protección de barrera es, en cierta medida, ofrecida por cualquier partícula que es impermeable a especies agresivas e incorporada en un recubrimiento. Sin embargo, algunos pigmentos están especialmente diseñados para impartir propiedades barrera a un recubrimiento orgánico al impedir el transporte de especies agresivas a la superficie del sustrato. Tales pigmentos son típicamente pigmentos laminares, que se orientan paralelos a la superficie del sustrato y lo protegen al establecer una ruta tortuosa de difusión de estas especies. Además, los pigmentos laminares pueden tener un efecto de refuerzo sobre las propiedades mecánicas del recubrimiento.

El efecto de los pigmentos barrera en la permeabilidad del recubrimiento se ilustra en la figura 1.4. En recubrimientos insuficientemente pigmentados con pigmentos esféricos, las especies agresivas pueden migrar directamente a través del recubrimiento, mientras que recubrimientos formulados con pigmentos laminares, como se comentó anteriormente, impiden el transporte de especies agresivas al proporcionar una trayectoria tortuosa de difusión.

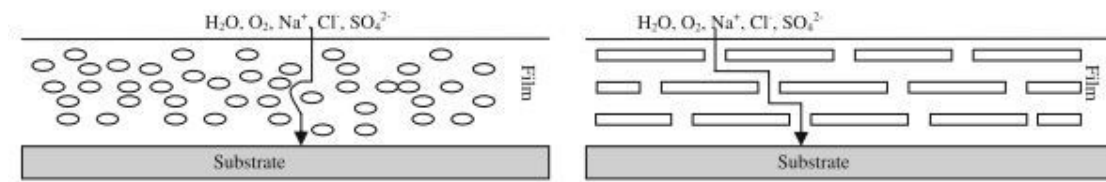


Figura 1.4. Efecto barrera de los pigmentos [19]

El pigmento laminar más ampliamente utilizado para recubrimientos anticorrosivos es el óxido de hierro micáceo (MIO), que esencialmente es un tipo de hematita (Fe_2O_3).

Pigmentos de aluminio laminares están comercialmente disponibles en categoría flotantes o no flotantes. Los pigmentos flotantes de aluminio son, típicamente tratados superficialmente con ácido esteárico, por lo que tienen una tensión superficial baja. Cuando se aplica el recubrimiento, se orientan en la parte superior del recubrimiento debido a la diferencia en la tensión superficial entre el recubrimiento y la superficie de aluminio tratado. En el caso de pigmentos no flotantes de aluminio, que se estabilizan por el ácido oleico, estos permanecen distribuidos de manera uniforme en toda la película. [19]

1.4.5 Pigmentos de sacrificio

En principio, todos los metales que son electroquímicamente más activos que el sustrato pueden aplicarse como pigmentos de sacrificio en recubrimientos anticorrosivos. En la actualidad, las partículas metálicas de zinc son los más ampliamente utilizados entre los pigmentos de sacrificio. El rendimiento anticorrosivo de los recubrimientos de sacrificio se determina en gran medida por la cantidad de pigmentos metálicos.

Tanto el tamaño y la forma de los pigmentos, sin embargo, también afectan significativamente la capacidad de proteger el sustrato contra la corrosión. Partículas esféricas grandes tienden a ofrecer una protección anticorrosiva más baja que las pequeñas partículas esféricas. El mejor rendimiento anticorrosivo de partículas de zinc esféricas fue obtenido con un diámetro medio de $2\ \mu\text{m}$. Este fenómeno puede explicarse por el relleno de los espacios libres entre las partículas de zinc de tamaño más pequeño. Para las partículas de tamaño más grande, el llenado de los poros por medio de productos de corrosión del zinc es incompleto, y la presencia de fugas aumenta la permeabilidad del recubrimiento.

La capacidad de empaquetamiento de partículas esféricas se puede mejorar mediante la aplicación de una distribución de factor de forma más amplia como una función del tamaño de partícula esférica equivalente. La mejora en la capacidad de empaquetamiento reducirá la porosidad, y muy a menudo la permeabilidad, al tiempo que aumenta el número de puntos eléctricos de contacto para un

recubrimiento rico en zinc. Por lo tanto, una corriente galvánica más grande puede ser transferida lejos de la superficie metálica.

La influencia de la forma de las partículas del pigmento es causada por la mayor relación de superficie/volumen de las partículas no esféricas en comparación con partículas esféricas. Recubrimientos pigmentados con zinc laminar requieren menos zinc para obtener un grado similar de protección contra la corrosión al de recubrimientos pigmentados con zinc esférico. Esto es debido a la gran superficie del zinc laminar que produce una mejor conductividad eléctrica. Además, recubrimientos pigmentados con zinc laminar exhiben una permeabilidad inferior a recubrimientos pigmentados con partículas de zinc isométricas. Usando una combinación laminar y esférica de zinc, se ha logrado reducir significativamente el contenido de zinc sin comprometer las propiedades anticorrosivas. El efecto se atribuye al aumento del número de contactos eléctricos entre las partículas.

El mecanismo de protección de zinc metálico implica la precipitación de productos de corrosión insolubles. Se ha encontrado $ZnFe_2O_4$ cerca de los sitios con defectos en recubrimientos epoxi ricos en zinc expuestos a ensayos de corrosión cíclica. Además, se ha estudiado que recubrimientos de alta resistencia a la corrosión se pueden obtener mediante la incorporación de pigmentos de zinc-ferrita en recubrimientos orgánicos. En la figura número 1.5 se evidencia la presencia de $ZnFe_2O_4$ en el sistema Fe-Zn-H₂O-Cl a 25 °C

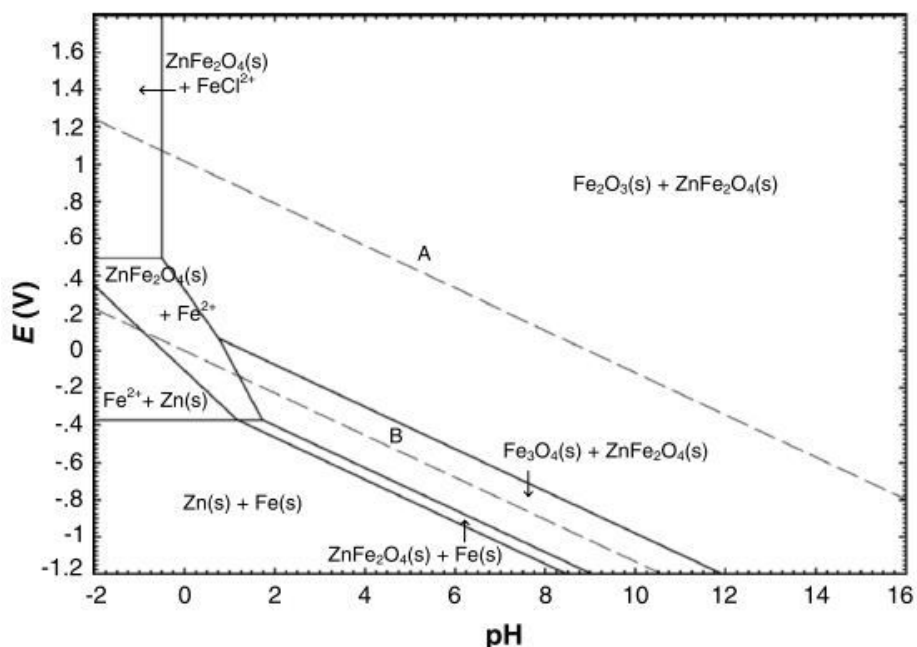


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn-H₂O-Cl a 25 °C [19]

Los altos costos de las materias primas promovieron a los fabricantes de recubrimientos para reducir la cantidad de zinc en recubrimientos. El reemplazo parcial de las partículas metálicas de zinc con

pigmentos conductores se puede utilizar para reducir la corrosión por debajo de un recubrimiento. Para este propósito, el carbón negro ha sido ampliamente estudiado, con resultados contradictorios.

Entre los recubrimientos metálicos utilizados para proteger el acero contra la corrosión, las basadas en zinc metálico aplicado en diferentes condiciones de depósito han sido importantes, pero los requisitos para una mayor vida útil han dado lugar a la renovación parcial de zinc por aleaciones de zinc sobretodo en la industria automotriz. El aumento de la resistencia a la corrosión del zinc aleado en condiciones atmosféricas está documentado y la metalurgia de acero galvanizado ha sido analizada extensamente. Las aleaciones más utilizadas con fines anticorrosivos son Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Mn, y Zn-Mo.

Los mecanismos de protección de estos compuestos de zinc aleados no están completamente estudiados. Para níquel aleado de zinc, se cree que la mejora en la resistencia a la corrosión es un resultado de la formación de una capa rica en níquel, que actúa como una barrera protectora. En un sistema de Zn-Mn, se ha sugerido que la formación de hidroxisales de zinc y de manganeso es responsable de la mayor resistencia contra la corrosión. [19]

1.4.6 Pigmentos inhibidores

Los pigmentos inhibidores pueden ser clasificados de acuerdo a su efecto sobre las reacciones anódica y catódica. Los inhibidores catódicos, tales como sales inorgánicas de magnesio y manganeso, suprimen la corrosión en el cátodo mediante la formación de depósitos insolubles de iones hidroxilo en entornos neutros. Estos pigmentos aumentan la resistencia catódica contra la polarización, formando películas visibles sobre las superficies metálicas. En entornos ácidos, estos inhibidores se cree que aumentan la concentración de iones de hidrógeno cargados positivamente en el cátodo, lo que mejora el proceso de polarización.

Los inhibidores anódicos, tales como sales inorgánicas de fosfato, borato, y compuestos de silicato, forman una película protectora de óxido en la superficie de metal. Estos son absorbidos sobre la superficie del sustrato y reducen la velocidad de corrosión mediante el aumento de la polarización anódica.

En el caso de una insuficiente adición de inhibidores anódicos, se formará una indeseable área ánodo a cátodo, lo que aumenta la velocidad de corrosión. Por otro lado, cantidades insuficientes de inhibidor catódico, hace que la velocidad de corrosión de igual forma se disminuya debido a que el área catódica activa se reduce.

En la tabla 1 se presenta el carácter inhibidor y la dependencia de oxígeno de distintos iones de este tipo de pigmentos [19]

Ión	Dependencia de O₂	Carácter inhibitor
CrO ₄ ⁺²	No	Anódico
PO ₄ ⁻³	Si	Anódico
MO ₄ ⁻²	Si	Anódico
BO ₂ ⁻	Si	Buffer
SiO ₃ ⁻²	Si	Anódico
OH ⁻	-	Buffer
NO ₂ ⁻	No	Anódico

Tabla 1.2. Carácter inhibitor y dependencia de oxígeno

A lo largo del tiempo los pigmentos inhibidores más utilizados han sido los basados en fosfatos, cromatos y tipo espinela (óxidos de metales mixtos). Sin embargo, los cromatos a pesar que han demostrado ser muy eficientes, su uso en la actualidad está restringido debido a fuertes regulaciones enfocadas a la protección ambiental y en el potencial peligro en salud derivado de estos compuestos. [20]

Con respecto a los pigmentos tipo espinela se ha estudiado que el mecanismo de protección contra la corrosión de estos se basa en la formación de jabones de zinc o de calcio obtenido a través de una reacción con un ligante adecuado. Simultáneamente mejora la resistencia mecánica del ligante y reduce la permeabilidad de las especies agresivas. [19]

1.4.6.1 Fosfatos

En la actualidad, los pigmentos que contienen fosfatos son el tipo de pigmentos inhibidores más ampliamente usados en la industria de recubrimientos en Europa. Entre los pigmentos que contienen fosfato, el fosfato de zinc tiene la variedad de aplicaciones más amplia. Sin embargo, varios tipos de pigmentos con fosfato, como el fosfato de magnesio, están disponibles comercialmente.

El mecanismo del fosfato de zinc como pigmento en un recubrimiento para inhibir la corrosión del acero ha sido extensamente estudiado pero todavía no se ha establecido. Se han propuesto muchos mecanismos de acción, que comprenden desde una inhibición catódica, como anódica o de barrera, y muchos de ellos han sido objeto de debate. A continuación se detallan diversos argumentos en la literatura acerca del papel que juega el fosfato de zinc en la mejora de la protección de los metales frente a la corrosión [21]

- Redisposición del fosfato de zinc

Es una simple explicación del mecanismo de protección. Una vez el pigmento se disuelve cuando el agua ha logrado permear el recubrimiento y queda en forma de iones. Cuando esta solución alcanza el sustrato metálico los iones Zn^{+2} y el PO_4^{-3} van reformándose poco a poco como fosfato de zinc en la superficie. Se propone así que tiene lugar una pasivación adicional sobre la superficie

- Donación del ión fosfato

Esta teoría solo puede aplicarse a metales féreos. Al penetrar el agua, el fosfato de zinc se disuelve al mismo tiempo que tiene lugar la hidrólisis: se forman iones secundarios de fosfato que reaccionan con el hierro formando una capa pasiva que previene la corrosión anódica cuando alcanza cierto espesor.

- Formación de extractos acuosos

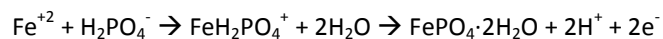
Los extractos acuosos resultantes de la reacción del fosfato de zinc con algunas resinas ácidas pueden actuar como inhibidores anódicos. Algunos componentes como los grupos carboxílicos o hidroxilo de la resina pueden formar complejos tanto con el fosfato de zinc como con los compuestos intermedios formados cuando éste se hidrata y se disocia. Estos compuestos pueden a su vez reaccionar con los productos de corrosión y formar una capa fuertemente adherida al sustrato.

- Formación de film protector sobre el ánodo

Según este modelo, el oxígeno disuelto en el electrolito se adsorbe en el metal teniendo lugar una reacción para formar un film protector de Fe (γ -Fe₂O₃). Como este film previene la difusión del Fe hacia el exterior se inhibe así la corrosión. Los iones fosfato, por otro lado, no parecen contribuir a la formación del film de óxido pero actúan complementándola o manteniéndola al conectar las discontinuidades con la precipitación de los iones Fe (III). Sin embargo, Romagnoli señala que en este modelo se utilizó fosfatos solubles en las formulaciones, por lo que se debe tener cuidado al extrapolar estos resultados [22]

- Polarización del sustrato

Esta teoría basa la protección ofrecida por el fosfato de zinc sobre el acero en la pasivación de la superficie metálica, y considera que el mecanismo de protección del fosfato de zinc está relacionado con la polarización de las zonas catódicas debido a la precipitación de sales básicas insolubles en la superficie. La formación y posterior precipitación del fosfato de hierro insoluble, presumiblemente, se produce de acuerdo con la reacción:



- Efecto barrera

Algunos estudios han indicado que la adición de fosfato de zinc a los recubrimientos mejoran las propiedades barrera y que los hidróxidos de zinc y fosfatos adsorbidos en la superficie del acero conducen a una inhibición de la adhesión catódica en la interfase.

Dentro de todas las publicaciones, los autores concuerdan que el rendimiento anticorrosivo más alto de recubrimientos con pigmentos fosfatados para aplicaciones industriales se obtuvo con valores de PVC alrededor de 0,7.

1.4.6.2 Clasificación de pigmentos fosfatados

Debido a la gran variedad de fosfatos de zinc disponibles, es conveniente dividirlos en grupos o generaciones, según su desarrollo cronológico [23]:

- Primera generación

La primera generación de fosfatos de zinc se obtiene por una mezcla de fosfato disódico y sulfato de zinc en disolución a temperatura de ebullición o saturando al 68% una disolución de ácido fosfórico con óxido de zinc. Ambos métodos dan como resultado un precipitado con una gruesa estructura cristalina. Un tratamiento de hidratación adicional produce $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, primera generación del fosfato de zinc.

La utilización de fosfatos de zinc de primera generación está limitada por su baja solubilidad, solo una cantidad pequeña de iones fosfatos están disponibles para proteger al metal. Este es un problema dado que la inhibición a la corrosión por fosfatos tiene lugar solo cuando la concentración del anión es mayor que 0.001M en una solución salina a pH entre 5.5 y 7.

- Segunda generación

Los fosfatos de zinc pueden modificarse para incrementar su solubilidad en agua (hasta en 250 veces) o para añadir otros grupos funcionales que también puedan actuar como inhibidores. Esto es normalmente llevado a cabo mediante tratamientos orgánicos de la superficie del pigmento o mediante mezcla de otros inhibidores inorgánicos con el fosfato de zinc.

La segunda generación puede ser dividida en tres grupos: fosfatos de zinc básicos, sales de ácido fosfórico y cationes metálicos, y ortofosfatos. A diferencia del fosfato de zinc de primera generación (sal neutra), los fosfatos de zinc básicos, $Zn_2(OH)PO_4 \cdot 2H_2O$, producen diferente ratio de iones Zn^{+2} y PO_4^{-3} en disolución y tienen mayor actividad que las sales neutras. Dentro de las sales formadas por ácido fosfórico y diferentes cationes metálicos podemos destacar el hidroxifosfato de aluminio y zinc hidratado o el hidroximolibdato de fosfato de zinc hidratado. Por último los ortofosfatos más comercializados son el fosfato de zinc y aluminio (este último se añade para obtener mayor concentración de fosfatos), el fosfato de zinc orgánicamente modificado (aumenta la compatibilidad con distintas resinas) y el fosfomolibdato de zinc.

- Tercera generación

La tercera generación de fosfatos de zinc consiste en polifosfatos y polifosfosilicato de zinc. Los polifosfatos, moléculas de más de un átomo fósforo junto con oxígeno, resultan de la condensación de fosfatos ácidos a alta temperatura que se usan para producir ortofosfatos. Este grupo incluye: polifosfato de zinc y aluminio, polifosfato de estroncio y aluminio, polifosfosilicato de calcio y aluminio y polifosfosilicato de zinc, calcio y estroncio

1.4.6.3 Fosfomolibdato de zinc

Las modificaciones de fosfato de zinc con molibdeno son inhibidores de corrosión orgánicos de segunda generación ampliamente estudiados. En estos sistemas, los iones molibdato se comportan como pigmentos inhibidores debido a su absorción preferente en la superficie del acero. La especie activa inhibidora en este tipo de pigmento es el anión de molibdato, que se cree que repasa las picaduras de corrosión en el acero. Mediciones de polarización han mostrado que la película de protección anódica formada sobre el acero suprime la reducción de oxígeno mediante el bloqueo de los sitios catódicos activos.

Las características principales del mecanismo de la inhibición, es la formación de películas protectoras de óxido hidratado de composiciones modificadas, de la siguiente manera: en la presencia de oxígeno disuelto, se forma el $FeMOO_4$ el cual se incorpora en las capas externas de las películas hidratadas de Fe_2O_3 desarrolladas a lo largo de sitios anódicos activos, mejorando la estabilidad de dicha película. En la actualidad, se considera que los fosfatos condensados que contienen diversos cationes ofrecen el más alto grado de protección. [22]

1.4.7 Evaluación electroquímica de pigmentos

Distintas herramientas electroquímicas, en particular EIS y métodos de polarización potenciodinámicos, se han empleado ampliamente para proporcionar información sobre la eficiencia de la inhibición de varios pigmentos anticorrosivos. [24]

En la literatura se encuentran diferentes estudios del comportamiento frente a la corrosión de sustratos no recubiertos inmersos en extractos de compuestos inhibidores (de primera, segunda y tercera generación) determinando el mecanismo por el cual estos pigmentos anticorrosivos son capaces de mejorar el rendimiento de protección de los recubrimientos [20,24–35]. Algunos de estos también presentan cómo se comportan estos compuestos dentro de recubrimientos para observar la evolución que esperan tener en su vida útil [26,35]. A continuación se detallan cronológicamente los más importantes.

Uno de los primeros estudios sobre evaluación electroquímica de pigmentos fue realizado por Thierry et al. [35] en donde fueron analizados los pigmentos de primera generación más utilizados en ese entonces. Dentro de una gama de pigmentos que incluía fosfatos, cromatos, boratos, silicatos y carboxilatos se determinó que tanto el fosfato como el cromato de zinc eran los más eficientes para inhibir el proceso de corrosión. Esta eficiencia se calculó de la siguiente forma:

$$\%IE = \left(\frac{i_0 - i_i}{i_0} \right) \times 100$$

donde i_0 e i_i son la velocidad de corrosión en la presencia y ausencia del inhibidor respectivamente.

El estudio profundiza en la influencia de iones cloruro y el pH del medio sobre la solubilidad y capacidad de inhibición de estos dos pigmentos mostrando resultados concluyentes. La solubilidad de ambos pigmentos disminuye al disminuir la cantidad de iones cloruro en el medio, y estos actúan de la misma forma inhibiendo tanto las reacciones catódicas y anódicas sin embargo el cromato de zinc es mejor inhibiendo las reacciones anódicas y el fosfato de zinc las reacciones catódicas. Por último se determinó que el cromato de zinc tiene mejor eficiencia que el fosfato en medios menos corrosivos.

Con respecto al pH se determinó que tanto en un medio ácido como básico se aumenta la solubilidad de ambos pigmentos pero esto no repercute en una mejora en la eficiencia. El estudio destaca que en medio ácido, el cromato de zinc al tener un rango óptimo de protección en pH de 5-9, incluso estimula la corrosión debido a que actúa como un despolarizador.

Ambos pigmentos fueron incorporados a recubrimientos y aplicados en acero al carbono y acero galvanizado. Posteriormente fueron expuestos en una estación de ambiente marino y su degradación fue monitoreada por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). El estudio determinó que existía una correlación entre los datos obtenidos en la experimentación de los extractos y aquellos obtenidos en las pruebas de exposición ambiental.

Un estudio realizado por Attar et al. sobre estos mismos pigmentos [26] profundiza sobre la correlación entre la experimentación de extractos y su efecto a través de su incorporación en los recubrimientos. Para esto utiliza la técnica EIS y una monitorización del potencial de circuito abierto (OCP) durante 28 días de contacto con el medio corrosivo. En los sistemas no pigmentados se presenta una resistencia a la transferencia de carga prácticamente uniforme y se asume que el desarrollo de las zonas catódicas o de pasivación se puede atribuir a la acumulación de iones hidroxilo debajo del recubrimiento y es por esto que el aumento inicial del OCP ocurre.

Los autores concluyen que los sistemas pigmentados con fosfato de zinc presentan una mejor resistencia al poro y que el mecanismo de acción de este mejora las propiedades barrera del recubrimiento. Por otro lado, los sistemas pigmentados con cromato de zinc presentan un comportamiento distinto. Debido a la mayor solubilidad de este, la resistencia al poro disminuye pero el OCP y la resistencia a la transferencia de carga aumentan. Esto se corresponde con el efecto pasivante que se observó en el anterior estudio.

En otra publicación realizada por los mismos autores se estudia a través de técnicas electroquímicas el efecto de la concentración de volumen del pigmento (PVC) en la eficiencia de inhibición del fosfato de zinc [24]. En este se indicó que los mejores resultados se obtienen con un PVC = 36,5%

El uso del cromato de zinc, uno de los pigmentos anticorrosivos más comunes, se fue descontinuando debido a su alta toxicidad y peligrosidad al medio ambiente. Por esta razón se presentó un estudio comparativo sobre las alternativas que ofrecía la segunda generación de pigmentos, en especial los fosfatados [25].

En él se formularon extractos a distintos pH de cromato de zinc, fosfato de zinc y tres pigmentos fosfatados de segunda generación (con Aluminio, Hierro y Molibdato). Utilizados sobre acero al carbono fueron evaluados mediante polarización potenciodinámica y se obtuvieron resultados indicando que esta gama de pigmentos de segunda generación es eficiente en la inhibición de la corrosión, sobretodo en medios ácidos.

Esta segunda generación de pigmentos también es estudiada por Attar et al [31] introduciendo una nueva técnica electroquímica para su evaluación. La Medición de Ruido Electroquímico (ENM) ha sido

definida como la fluctuación espontánea de la corriente que pasa a través de una interfaz (o del potencial) bajo control potencioestático (o galvanostático). El análisis del ruido electroquímico puede dar útil información acerca de la velocidad y la naturaleza de los procesos químicos que tienen lugar en los electrodos. La técnica se ha utilizado para estudiar las propiedades de equilibrio de las reacciones redox y procesos homogéneos en solución.

En este estudio se analizaron las soluciones de pigmentos de fosfato de zinc (primera generación) y fosfato de zinc y aluminio (segunda generación). Las mediciones de ruido electroquímico indicaron que el fosfato de zinc generaba fluctuaciones de corriente con mayores amplitudes comparadas al fosfato de zinc y aluminio. De éste último, una disminución en el nivel de ruido reflejó una mejora en la eficiencia a la corrosión. También se determinó una correlación entre la resistencia obtenida por medición de EIS y la obtenida por medición ENM validando la técnica para la evaluación de pigmentos.

Con el paso del tiempo se fueron desarrollando modificaciones a estos pigmentos obteniendo una tercera generación, la cual fue estudiada por varios autores [20,29,33]. El polifosfato de zinc y aluminio fue uno de los pigmentos más analizados. Attar et al. no solamente se dedicó a estudiar la electroquímica de dichos pigmentos sino que también realizó análisis fisicoquímicos (difracción de rayos x) y morfológicos (SEM) al sustrato después de estar en contacto 24 horas con el extracto del pigmento. En el caso del polifosfato de zinc y aluminio se determinó la formación de una capa que protege al sustrato frente a la corrosión. Por el contrario, el análisis del sustrato con el extracto de fosfato de zinc (primera generación) reflejó únicamente la formación de productos de corrosión.

Posteriormente los mismos autores estudiaron comparativamente estos pigmentos dentro de una formulación de un recubrimiento epoxi [30]. Además, se determinó la relación efectiva ($\lambda = 0,6$) de la concentración de pigmento en volumen (PVC) y la concentración crítica de pigmento en volumen (CPVC). Para comparar la función del polifosfato de aluminio de zinc y fosfato de zinc incorporado en los recubrimientos, los métodos de Ruido Electroquímico (ENM) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) fueron llevados a cabo. La tendencia y la magnitud de la transferencia de carga, la resistencias (recubrimiento y ruido) más la amplitud de la fluctuación de ruido de la corriente indicaron superioridad del pigmento modificado.

Romagnoli et al. también estudiaron el efecto de distintos pigmentos de segunda y tercera generación incorporados en recubrimientos e indicaron que el rendimiento anticorrosivo de las pinturas ensayadas mostró que no hay una clara relación entre las pruebas de laboratorio y la exposición al aire libre y que ninguno de ellos, por sí mismos puede predecir el comportamiento de la pintura bajo condiciones de servicio [33].

Sin embargo, los ensayos electroquímicos con pigmentos dan una orientación sobre el rendimiento del pigmento en pinturas anticorrosivas y que como regla general, se concluye que si el pigmento reduce notablemente la velocidad de corrosión de acero y genera una bastante alta resistencia a la polarización aparente se puede esperar un buen rendimiento anticorrosivo. El fosfato de zinc y molibdeno, el polifosfato de zinc y el polifosfato de aluminio fueron los pigmentos que identificaron con mejores resultados.

En el estudio más reciente, Fouladvad et al. investigaron el papel del ortofosfato hidratado de zinc, aluminio y molibdeno y del ortofosfosilicato hidratado de zinc, calcio, estroncio y aluminio como nuevas generaciones de pigmentos utilizados para protección contra la corrosión [34]. En comparación con fosfato de zinc convencional, la superioridad de los pigmentos modificados se demostró a través de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), curvas de polarización y las Mediciones de Ruido Electroquímico (ENM) con una excelente correlación entre técnicas.

Para la evaluación del sustrato fue utilizado SEM/EDX después de 24 horas de contacto con el extracto (combinación de ambos pigmentos) y se introdujo la técnica XPS para determinar la naturaleza de la capa formada. Esta técnica determinó que la composición de esta capa era principalmente hidróxido y fosfato de zinc aunque también se atribuye este efecto sinérgico de protección a la contribución de fosfatos y óxidos de distintos metales.

1.5 Acero

Los metales y las aleaciones empleados en la industria y en la construcción pueden dividirse en dos grupos principales: materiales ferrosos y no ferrosos. Ferroso viene de la palabra Ferrum que los romanos empleaban para el fierro o hierro. Por lo tanto, los materiales ferrosos son aquellos que contienen hierro como su ingrediente principal; es decir, las numerosas calidades del hierro y el acero.

Los materiales no ferrosos no contienen hierro. Estos incluyen el aluminio, magnesio, zinc, cobre, plomo y otros elementos metálicos. Las aleaciones, como el latón y el bronce, son una combinación de algunos de estos metales no ferrosos y se les denomina aleaciones no ferrosas.

Uno de los materiales de fabricación y construcción más versátil, más adaptable y más ampliamente usado es el acero. A un precio relativamente bajo, el acero combina la resistencia y la posibilidad de ser trabajado, lo que se presta para fabricaciones mediante muchos métodos. Además, sus propiedades pueden ser manejadas de acuerdo a las necesidades específicas mediante tratamientos con calor, trabajo mecánico, o mediante aleaciones.

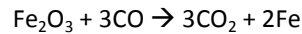
El acero es básicamente una aleación o combinación de hierro y carbono (alrededor de 0,05% hasta menos de un 2%). Algunas veces otros elementos de aleación específicos tales como el Cr (Cromo) o Ni (Níquel) se agregan con propósitos determinados [36].



Figura 1.6. Acero [36]

El hierro puro es uno de los elementos del acero, por lo tanto consiste solamente de un tipo de átomos. No se encuentra libre en la naturaleza ya que químicamente reacciona con facilidad con el oxígeno del aire para formar óxido de hierro. El óxido se encuentra en cantidades significativas en el mineral de hierro, el cual es una concentración de óxido de hierro con impurezas y materiales térreos.

Ya que el acero es básicamente hierro altamente refinado (más de un 98%), su fabricación comienza con la reducción de hierro o producción de arrabio. En este primer proceso los materiales básicos empleados son mineral de hierro, coque y caliza. El coque se quema como combustible para calentar el horno, y al arder libera monóxido de carbono, que se combina con los óxidos de hierro del mineral y los reduce a hierro metálico. La ecuación de la reacción química fundamental de un alto horno es:

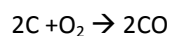


La caliza de la carga del horno se emplea como fuente adicional de monóxido de carbono y como sustancia fundente. Este material se combina con la sílice presente en el mineral (que no se funde a las temperaturas del horno) para formar silicato de calcio, de menor punto de fusión. Sin la caliza se formaría silicato de hierro, con lo que se perdería hierro metálico. El silicato de calcio y otras impurezas forman una escoria que flota sobre el metal fundido en la parte inferior del horno. El arrabio producido en los altos hornos tiene la siguiente composición: un 92% de hierro, un 3 o 4% de carbono, entre 0,5 y 3% de silicio, del 0,25% al 2,5% de manganeso, del 0,04 al 2% de fósforo y algunas partículas de azufre.

Las materias primas se cargan en la parte superior del horno. El aire, que ha sido precalentado hasta los 1.030 °C aproximadamente, es forzado dentro de la base del horno para quemar el coque. El coque en combustión genera el intenso calor requerido para fundir el mineral y produce los gases necesarios para separar el hierro del mineral.

Esencialmente, el CO gaseoso a altas temperaturas tiene una mayor atracción por el oxígeno presente en el mineral de hierro (Fe_2O_3) que el hierro mismo, de modo que reaccionará con él para liberarlo. Químicamente entonces, el hierro se ha reducido en el mineral. Mientras tanto, a alta temperatura, la piedra caliza fundida se convierte en cal, la cual se combina con el azufre y otras impurezas. Esto forma una escoria que flota encima del hierro derretido.

Se pueden emplear varios procesos de fabricación de acero para purificar o refinar el arrabio. Cada uno de ellos incluye el proceso básico de oxidación. En el alto horno, el oxígeno fue removido del mineral por la acción del CO (monóxido de carbono) gaseoso, el cual se combinó con los átomos de oxígeno en el mineral para terminar como CO_2 gaseoso (dióxido de carbono). Ahora, el oxígeno se empleará para remover el exceso de carbono del arrabio. A alta temperatura, los átomos de carbono (C) disueltos en el hierro fundido se combinan con el oxígeno para producir monóxido de carbono gaseoso y de este modo remover el carbono mediante el proceso de oxidación.



Más del 90% de todos los aceros son aceros al carbono. Estos aceros contienen diversas cantidades de carbono y menos del 1,65% de manganeso, el 0,60% de silicio y el 0,60% de cobre. Entre los productos fabricados con aceros al carbono figuran máquinas, carrocerías de automóvil, la mayor parte de las estructuras de construcción de acero, cascos de buques, somieres y horquillas [37].

1.5.1 Pre-tratamiento

Muchos esfuerzos se han realizado para encontrar alternativas y reemplazos para metales pero éstos siguen desempeñando un papel importante en la fabricación y la construcción y es probable que lo sigan siendo por muchos años más. Esto es debido a la combinación de varias propiedades útiles, como la fuerza, la facilidad de trabajo, de bajo coste y capacidad de ser reciclado, que los metales poseen. Sin embargo, los metales que se extraen de sus minerales por medios químicos o electroquímicos muestran una fuerte tendencia a volver a su forma de óxido en la primera oportunidad disponible, es decir, tienden a corroerse y como resultado generan una gran pérdida económica además de que representa una grave amenaza para los recursos nacionales de un país. [38–41]

Los métodos de prevención de la corrosión son muchos y variados. Estos métodos pueden ser generalmente clasificados como:

- Modificación del metal mediante la aleación y / o superficie de la modificación;
- Modificación del ambiente por el uso de inhibidores
- Cambio de potencial de metal / medio ambiente mediante la protección catódico o anódico

El método más común de protección contra la corrosión implica aleación o pre-tratamiento de la superficie. La modificación de la superficie es, sin embargo, mucho más económica que la aleación y es más ampliamente practicada. Los métodos que se utilizan generalmente para el pre-tratamiento de la superficie implican la formación de una barrera física para proteger el metal contra su medio corrosivo. [42]. Esto se puede lograr por métodos relativamente modernos tales como:

- Vapor de deposición física (PVD)
- Deposición de vapor químico (CVD)
- Implantación de iones
- Tratamiento con láser
- Deposición de por proyección térmica / pulverización de plasma
- Nitruración
- Carburación

Esto también se puede lograr o a través de técnicas más convencionales, tales como:

- Pintura
- Anodización
- Revestimientos de conversión química.

Mientras que los métodos anteriores son generalmente menos económicos, ya que implican el uso de sofisticadas técnicas de aplicación y están destinados para aplicaciones especializadas, estos métodos son más rentables y tienen un espectro más amplio de aplicaciones finales.

Los recubrimientos de conversión química son películas cristalinas o amorfas, adherentes, insolubles, e inorgánicas, formadas como una parte integral de la superficie del metal por medio de una reacción química no electrolítica entre la superficie metálica y los compuestos en solución [43]. En tales recubrimientos, una porción del metal base se convierte en uno de los componentes de la película protectora resultante, que es mucho menos reactivo a la corrosión que la superficie de metal original.

Esta película confiere un potencial igual a la superficie metálica, neutralizando el potencial anódico y catódico local en los sitios de corrosión galvánica [44]. También sirven como bases de absorción para mejorar la adhesión a las pinturas y otros recubrimientos orgánicos. Estos recubrimientos de conversión química se prefieren debido a su naturaleza adherente y de alta velocidad de formación del revestimiento, además de ser económicos. Además, estos se pueden formar usando un equipo simple y sin la aplicación de cualquier potencial externo.

Los procesos de recubrimiento de conversión química se clasifican como fosfatado, cromado y con ácido oxálico en función de sus constituyentes esenciales. La presente tesis se centra en los recubrimientos de conversión de fosfato [45].

1.5.2 Fosfatado

El procedimiento de fosfatado se puede definir como el tratamiento de una superficie de metal a fin de dar un revestimiento superficial de fosfato insoluble que es contigua y muy adherente al metal subyacente y es considerablemente más absorbente que el metal [46]. El revestimiento se forma como resultado de una reacción de topoquímica, que hace que la superficie del metal base se integre como una parte de la película resistente a la corrosión.

El uso de recubrimientos de fosfato para la protección de superficies de acero se ha conocido desde el comienzo del siglo XX y durante este período la mayor parte de la producción mundial de automóviles, refrigeradores y muebles fueron tratados de esta manera.

El primer registro fiable de los revestimientos de fosfato aplicado para evitar la oxidación del hierro y el acero es una patente británica de 1869 concedida a Ross [47]. En el método utilizado por él, artículos de hierro al rojo vivo se sumergieron en el ácido fosfórico para evitar que se oxiden. Desde entonces numerosos acontecimientos han tenido lugar, de las cuales las principales novedades se listan en la siguiente tabla.

Aditivo	Propósito	Impacto	Referencia
Ácido α -hidroxicarboxílico	Reducción del peso del recubrimiento	Mejora la vida del baño mediante un menor consumo de productos químicos	[48–52]
Quelantes (EDTA, NTA, etc)	Aumento del peso del recubrimiento	Mejora de la protección ante la corrosión. Menores tiempos de procesamiento	[51,53–55]
Compuestos de amonio cuaternario	Refinamiento	Mejora en la adhesión	[56–60]
Níquel (II)	Mejorar la superficie	Mejora en la adhesión	
Compuestos de plomo	Acelerar el tratamiento de fosfatado	Menores tiempos de procesamiento	[61–64]
Ácido persulfonato	Prevenir la concentración del complejo ferro-nitroso	Reducción de vapores tóxicos	[65]
Trimetafosfato cíclico	Reducción de la temperatura de operación	Mejora en la resistencia a la corrosión	[66]
Ácido graso saturado con aminas	Mejorar las propiedades lubricante	Mejora de la facilidad de trabajo del metal	[67]
Carbohidratos	Reducción de la escala	Calentamiento uniforme en el baño	[57,68,69]
Nitrato de zinc o magnesio	Evitar acumulación de lodos	Mejora en la resistencia a la corrosión	[70,71]
Compuestos de arsénico	Inhibidores	Mejora en la resistencia a la corrosión	[72,73]
Carbonato de zinc	Mantener el equilibrio en el baño	Mejora en el rendimiento del baño	[74]
Tiourea	Estabilizar en fosfatado no acuoso	Mejora la estabilidad del baño	[75]

Lignosulfonato de sodio	Modificar la forma del sedimento	Mejora la eficiencia del proceso	[76,77]
Metilaminoetoxisilano	Evitar la rehidratación del dihidrato de fosfato	Provee de propiedades hidrofóbicas	[78]
Hexametafosfato	Reducir la rugosidad del sustrato	Reducción del espesor	[79]

Tabla 1.3. Evolución del proceso de fosfatado

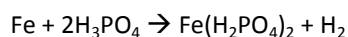
Durante los últimos 30 años, el trabajo se ha concentrado principalmente en la mejora de la calidad, particularmente para satisfacer las necesidades cambiantes de los sistemas de acabado orgánicos. Entre ellos destacan: el uso de baños de fosfatado a baja temperatura por razones energéticas, el uso de tecnología baja de zinc, el uso de aditivos especiales en el baño de fosfatado y el uso de más de un ion de metales pesados en la composición particular tri-cación de fosfatado.

Se han introducido nuevos tipos de revestimientos de fosfato como el estaño, el níquel y revestimientos de fosfato de plomo además del desarrollo de composiciones de fosfatado simultáneo de múltiples sustratos metálicos.

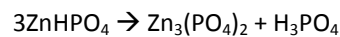
1.5.2.1 Química del proceso

Todas las soluciones utilizadas en el fosfatado convencional son soluciones a base de ácido fosfórico diluido de uno o más iones de metales alcalinos, que esencialmente contienen ácido fosfórico libre y fosfatos primarios de los iones metálicos contenidos en el baño [80–84].

Cuando un panel de acero se introduce en la solución de fosfatado, una reacción topoquímica tiene lugar en la cual se inicia la disolución de hierro a los micro-ánodos presentes en el sustrato por el ácido fosfórico libre presente en el baño. El desprendimiento de hidrógeno se produce en los sitios micro-catódicos



La formación de fosfato ferroso soluble conduce a una reducción local simultánea de la concentración de ácido libre en la solución generando un aumento en el pH en la interfase metal-solución. Este cambio en el pH altera el equilibrio hidrolítico que existe entre los fosfatos primarios solubles y los fosfatos terciarios insolubles de los iones de metales pesados presentes en la solución de fosfatado, lo que resulta en la conversión rápida y la deposición de metales pesados de fosfatos terciarios insolubles [80–84]. En un baño de fosfatado de zinc estos equilibrios pueden ser representados como:



Una cierta cantidad de ácido fosfórico libre debe estar presente para inhibir la hidrólisis y así mantener el baño estable para la deposición eficaz de fosfato a los sitios micro-catódicos. Otro factor que afecta el cambio en el equilibrio del fosfato terciario es la temperatura del baño. Las temperaturas más altas favorecen la fácil precipitación de los fosfatos terciarios en un tiempo más corto. Por lo tanto, se necesita más cantidad de ácido fosfórico para los baños que operan a temperaturas más altas. En contraste, en el caso de baños de fosfatado operados a temperatura ambiente, es más probable la posibilidad de que el aumento de la acidez durante el funcionamiento continuo y normalmente se neutraliza por la adición del carbonato del metal que constituye el revestimiento ($\text{Zn}(\text{CO}_3)_2$ en baño de fosfatado de zinc) [85,86]. Por lo tanto, dependiendo de las temperaturas de trabajo y las concentraciones de los constituyentes en el baño, el contenido libre de ácido fosfórico debe ser elegido para mantener la condición de equilibrio. El exceso de ácido fosfórico no sólo retrasa la formación del recubrimiento, sino que también conduce a la pérdida de metal excesiva.

Es importante resaltar que la reacción de fosfatado tiende a ser lenta debido a la polarización causada por el hidrógeno desprendido en la reacción catódica por lo que habitualmente algunos métodos de aceleración son empleados. La importancia de la aceleración cobró un impulso importante después del conocido proceso Bonderite en 1929 generando importantes avances como el desarrollo de Sankara Narayanan [87]. Estos procesos se pueden clasificar de la siguiente forma: aceleración química (utilizando sustancias oxidantes o metales como Cu o Ni), mecánica (utilizando spray, cepillo o rodillos) y electroquímica (utilizando tratamientos anódicos y catódicos).

1.5.2.2 Cinética del proceso de fosfatado

La cinética del proceso de fosfatado revela las etapas involucradas en el proceso y sus velocidades. Tres métodos diferentes se han utilizado hasta ahora para investigar la cinética de la formación de estos recubrimientos: el método gravimétrico (determinación cuantitativa de la cantidad de fosfato depositado por unidad de tiempo), el método electro-químico (basado en la determinación de las áreas no recubiertas libres, reactivos a través de pasivación electroquímica), y el método radiográfico (basado en la determinación de la intensidad de la característica de rayos X del compuesto resultante).

Los tres métodos nos dan una perspectiva similar del proceso el cual consiste en un período inicial muy rápido y cuya velocidad disminuye lentamente en el tiempo. Distintos estudios distinguen cuatro etapas diferenciadas en dicho proceso: inducción, inicio del crecimiento, crecimiento exponencial, crecimiento lineal.

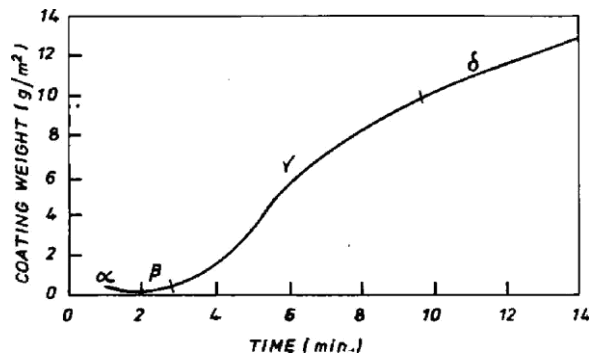


Figura 1.7. Etapas de formación de film en el proceso de fosfatado [89]

Durante el período de inducción, la capa remanente de óxido que queda en la superficie después de la limpieza es removida. El film comienza a formarse con el primer núcleo cuya velocidad aumenta rápidamente con el tiempo. Sin embargo, cabe resaltar que esta se ve condicionada por las características de la superficie, el procedimiento adoptado y los agentes oxidantes en el baño de fosfatado. Posteriormente se da el crecimiento exponencial y lineal que finalizan el proceso. Distintos estudios sugieren que existentes agentes aceleradores que reducen el período de inducción y alargan la etapa de crecimiento lineal.

Gebhardt, menciona que la velocidad de fosfatado depende exclusivamente de la velocidad de difusión de los iones Fe^{+2} de la retícula estructural a la interfaz recubrimiento/solución a través de la capa formada [88]. Machu indica que la velocidad de la reacción de fosfatado es una función de micro-ánodos en la superficie:

$$\frac{-dF_A}{dt} = KF_A dt$$

Donde dt es el diferencial de tiempo; F_A es el área superficial de ánodos en micro-celdas y K la constante de velocidad de reacción [89].

El proceso global de crecimiento del recubrimiento de fosfato puede ser seguido por curvas de potencial-tiempo (ver figura). Además se puede observar el momento en el que el fosfatado eficaz ha cesado. Esta gráfica conduce a la conclusión de que la formación del recubrimiento avanza a través de las siguientes etapas:

- Ataque electroquímico del acero
- Precipitación amorfa
- Disolución del metal base
- Cristalización y crecimiento
- Reorganización del cristal

En esta curva, descrita por primera vez por Machu, es difícil identificar la segunda y tercera etapa del proceso.

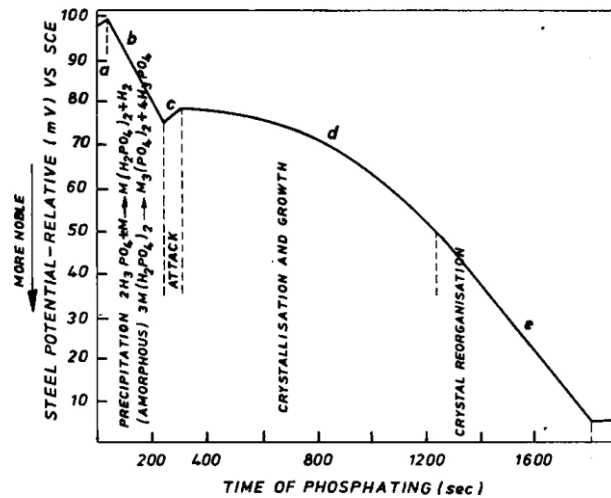


Figura 1.8. Potencial-tiempo del proceso de fosfatado [90]

Dicho estudio ha sido utilizado para revelar la naturaleza del proceso que tiene lugar durante la fosfatación y las propiedades del recubrimiento fosfatado. Sanakara, Narayanan y colaboradores han discutido de la utilidad de las curvas de potencial-tiempo en la predicción de la cinética del proceso de fosfatado sobretodo en la monitorización eficaz en línea estableciendo una correlación para el cálculo de la velocidad de cristalización [90–92].

1.5.2.3 Proceso de fosfatado

El proceso de fosfatado se compone de seis operaciones, como se indica en el diagrama de flujo. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de la superficie del metal base, algunas de estas operaciones pueden ser omitidas u operaciones adicionales se pueden incorporar en el sistema.

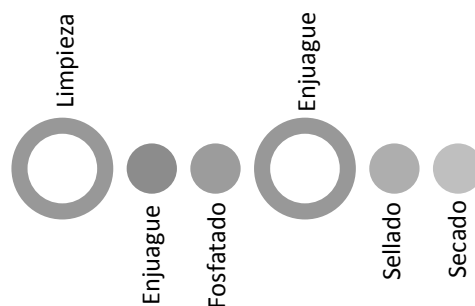


Figura 1.9. Proceso de fosfatado

1.5.2.4 Limpieza

Uno de los requisitos más importantes para la formación de recubrimiento adecuado es un sustrato limpio, libre de contaminantes, tales como aceites, grasas, ceras, productos de corrosión y otros. Muchas fallas de recubrimiento se pueden atribuir a la mala preparación de la superficie del metal [93]. Un agente de limpieza ideal es el que es capaz de eliminar todos los contaminantes de la superficie metálica, e impide su re-disposición o la formación de otros productos perjudiciales [94,95]. Una variedad de métodos como el 'blasting' de arena, desengrasado con disolvente, desengrasado al vapor, limpieza alcalina y limpieza ácida se han utilizado para lograr este fin.

Método	+	-
Blasting de arena	Muy efectivo (restos de pintura)	Muy costoso
Desengrasado con disolvente	Efectivo	Tóxico, inflamable y costoso
Desengrasado al vapor	Limpieza continua	Operativamente complicado
Limpieza alcalina	Económica y efectiva	Corrosiva
Limpieza ácida	Reacciona creando una superficie mecánica y químicamente receptiva al pretratamiento	Tóxico y corrosivo

Tabla 1.4. Métodos de limpieza de superficie metálica

1.5.2.5 Enjuague

La etapa de enjuague o aclarado seguido de la limpieza juega un papel importante en la secuencia de fosfatado ya que impide el arrastre de productos químicos utilizados que puedan contaminar las subsiguientes etapas [95].

1.5.2.6 Fosfatado

La superficie limpia se encuentra lista para la formación de una capa insoluble de fosfato resistente a la corrosión. Existen diferentes variedades de fosfatado, sin embargo, la elección adecuada depende de las condiciones de operación, la naturaleza del material a tratar y su uso final.

Todas las composiciones de fosfatado son esencialmente ácido fosfórico diluido conteniendo iones de metales alcalinos además de los posibles aceleradores. Basándose en la naturaleza química de estos iones se pueden clasificar en baños fosfatados de zinc, manganeso y hierro; cada uno con diferentes características con respecto a la capa formada.

El fosfatado puede ser llevado a cabo de forma efectiva tanto en metales férreos como no férreos. Dentro de los metales férreos el más comúnmente utilizado es el acero suave aunque aceros martensíticos, galvanizados o inoxidable también pueden recubrirse [96–99]. Dentro de los metales no férreos que pueden fosfatarse se incluye el zinc, aluminio, magnesio y cadmio [100–102]. Es importante resaltar que las propiedades físicas originales del metal como dureza, tensión o manejabilidad se mantienen después del proceso. El cambio dimensional causado por la capa de fosfato en la superficie es del orden de 10^{-3} mm.

La deposición de la capa puede lograrse mediante un proceso de spray o inmersión y la elección apropiada depende del tamaño y forma del sustrato a tratar. El método de spray es preferido cuando se requieren cortos tiempos de proceso. Sin embargo se necesita más espacio y un equipo especializado para la aplicación. Por otro lado, el proceso de inmersión es más lento pero produce una capa uniforme con una necesidad de menor espacio. Los beneficios de este tipo de proceso fueron estudiados por Wyvill aunque concluye que una de las desventajas es la susceptibilidad a la contaminación durante una operación en continuo [103]. Se considera también que cuando el tamaño de las piezas a tratar es pequeño es aconsejable hacerlo vía inmersión, al contrario de las piezas grandes que son más adecuadas vía spray. Por último, en la actualidad se han estudiado métodos combinados en la industria automóvil con resultados satisfactorios [104].

El proceso de fosfatado puede llevarse a cabo en un rango amplio de temperaturas (30-99 °C) y el tiempo puede variar desde unos segundos hasta varios minutos. La elección de estos parámetros nuevamente es determinado por distintos factores como la naturaleza del metal, el grosor y el peso de la capa requerida de recubrimiento. El proceso de fosfatado implica una disminución de los componentes del baño que con el fin de obtener un recubrimiento satisfactorio, los siguientes parámetros tienen que estar estrictamente dentro de los límites óptimos:

- El valor de ácido libre (FA): cantidad de iones H^+ presentes
- El valor de ácido total (TA): contenido total de fosfato en solución
- Relación FA/TA
- Contenido del acelerador
- Contenido de hierro
- Componentes metálicos y no metálicos presentes

1.5.2.7 Enjuague post-fosfatado

La superficie que ha sido tratada debe de ser posteriormente enjuagada con agua desionizada para remover cualquier residuo ácido, sales solubles y partículas no adherentes presentes ya que podrían

promover ampollamiento en las capas de pintura. El enjuague por inmersión y por spray son preferidos. [105]

1.5.2.8 Sellado con ácido crómico

La capa de fosfato generada es usualmente porosa. Esta naturaleza porosa tendría una influencia negativa en la resistencia a la corrosión a menos que sea sellada. Para esto una solución diluida de ácido crómico a 70-80 °C es utilizada. Este tratamiento reduce la porosidad en un 50% y mejora la resistencia a la corrosión mediante la deposición de cromatos insolubles en las áreas descubiertas del recubrimiento. Además de estos beneficios pasivantes, el tratamiento con ácido crómico es ventajoso porque ayuda a disolver los cristales que sobresalen del recubrimiento de fosfato [106].

Usualmente una concentración entre 0,0125-0,050% es utilizada. Un exceso de ácido genera ampollamiento, mala adhesión y coloración irregular del film [107]. También se han estudiado mezclas de ácido crómico y fosfórico con resultados satisfactorios. El rango de pH óptimo de la solución es entre 2-5. La función de los cromatos ha sido extensamente publicada y es consiste mejorar la pasivación del acero fosfatado y mejorar la adhesión de la pintura. Cheever [108] indicó que los átomos de cromo son distribuidos por toda la superficie y no solo entre los cristales de fosfato. Wenz y Claus [109] demostraron que con esta etapa se remueve cualquier ion de calcio proveniente del enjuague y altera la proporción Zn/Fe de la superficie. Maeda y Yamamoto [106] han estudiado la naturaleza del cromato en superficie utilizando XPS. El espectro Cr 2P_{3/2} sugiere que el recubrimiento consiste en un óxido de cromo trivalente con una pequeña cantidad de cromo hexavalente.

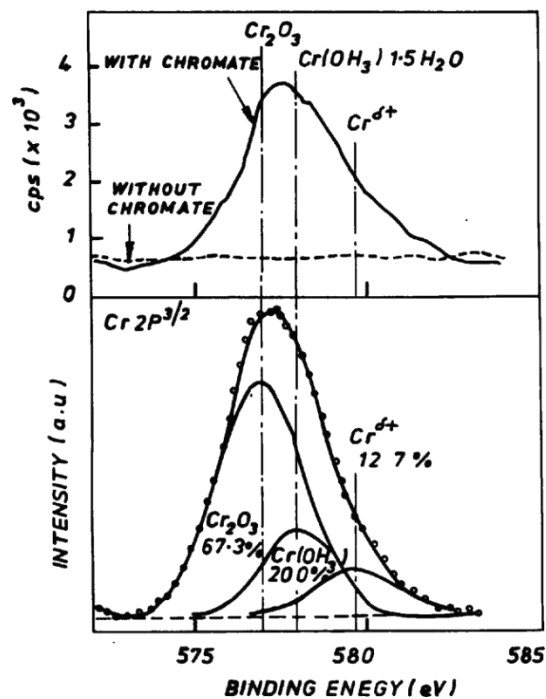


Figura 1.10. Energía de unión para el proceso de fosfatado [106]

1.5.2.9 Secado

Después del tratamiento con ácido crómico se debe pasar por un proceso de secado que pueden ser de distintas características: evaporación simple, secado forzado o calentamiento. Cuando las condiciones de evaporación son adecuadas, ventiladores con aire caliente o compresores de aire son los métodos más económicos. Después de secar los paneles fosfatados, estos ya están listos para la aplicación de pinturas.

1.5.3 Propiedades anticorrosivas

La polarización anódica en una solución de nitrato de amonio al 0,6M es uno de los métodos más recomendados para evaluar la resistencia a la corrosión del pretratamiento de fosfatado sobre acero. Durante esta evaluación, a potenciales menores a -0,33 V el acero fosfatado experimenta disolución activa mientras que a potenciales mayores a -0,33 V, se muestra la primera región de pasivación debido a la adsorción de los iones OH^- en la superficie del electrodo [110].

La activación de la segunda región se debe a la sustitución de los iones OH^- por iones PO_4^{3-} disponibles en la interface electrodo/solución. La sustitución consiguiente de los iones fosfato por nitrato causa la segunda pasivación. Por lo tanto, es claro que estas regiones activas y pasivas son el resultado de la adsorción (y potencial-dependiente) de los aniones en la superficie del electrodo. La aparición del segundo pico de intensidad es específico del acero fosfatado y no se observa en acero al carbono analizado bajo las mismas condiciones. Por esta razón, éste es utilizado en la bibliografía para evaluar la resistencia a la corrosión de distintos sustratos fosfatados.

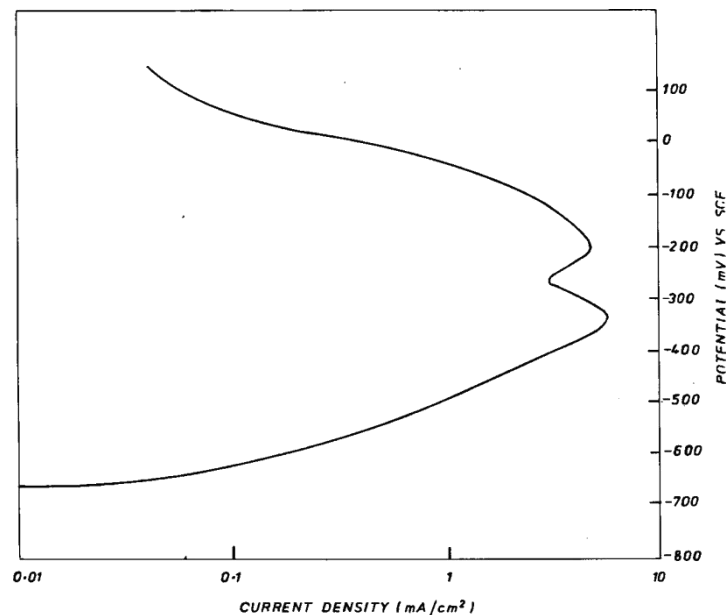


Figura 1.11. Curva de polarización anódica para acero pre-tratado en nitrato de amonio (0,6 M) [110]

El otro método importante para evaluar las propiedades anticorrosivas de los sustratos fosfatados es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) [111–114]. Este rápido y no destructivo ensayo permite conocer la velocidad de corrosión y el mecanismo del sistema. Distintos estudios indican que el comportamiento de recubrimientos fosfatados en contacto con un medio corrosivo (3,5% NaCl) puede ser explicado en base al siguiente modelo: Los sustratos fosfatados se consideran electrodos parcialmente bloqueados cuando entran en contacto con el electrolito, esto implica que el metal se corroe de la misma forma que cuando no está protegido pero solamente en un área más pequeña. Debido a que las características capacitivas y resistivas varían directa e indirectamente, con respecto al área, se puede predecir la velocidad de corrosión de los distintos sistemas.

La siguiente figura muestra el diagrama de Nyquist obtenido de un ensayo de acero pre-tratado con fosfato de zinc en contacto con una solución de 3,5% de NaCl. Un circuito equivalente con resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), capacitancia de doble capa (C_{dl}) e impedancia de Warburg (Z_w) se propone para simular el comportamiento del sistema. La variación de dichos parámetros en el tiempo establece el mecanismo de acción de la capa anticorrosiva y su evolución (degradación). Caben destacar altas transferencias de carga y valores bajos de capacitancia indicando un buen rendimiento. La aparición de la impedancia de Warburg indica que el proceso está controlado por difusión [115–120].

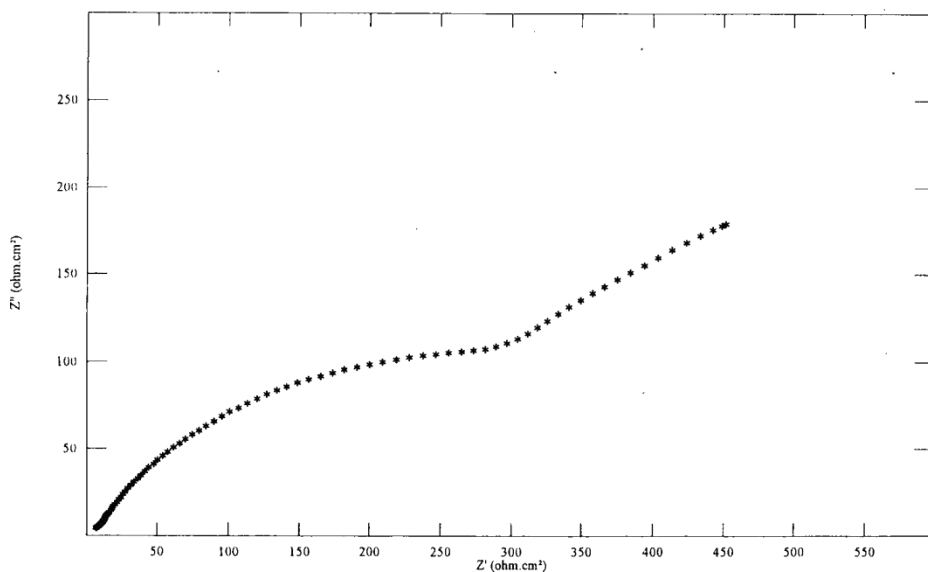


Figura 1.11. Diagrama de Nyquist de acero fosfatado en contacto con NaCl al 3,5% [116]

1.5.4 Tipos de fosfatado

Como se ha comentado en el capítulo, los revestimientos de conversión química son utilizados como pre-tratamientos de la superficie para prevenir la corrosión. Sin embargo, con el fin de garantizar su efecto suelen ser la etapa previa de la aplicación de recubrimientos orgánicos o pinturas. Dada la necesaria compatibilidad entre los pre-tratamientos y los recubrimientos se ha estudiado extensamente

la adhesión de estos últimos en distintos sustratos fosfatados. En 1976, Ross concluyó que el método convencional de fosfatado no provee la protección adecuada en ciclos de curado de altas temperaturas y no favorece el desarrollo del máximo potencial del recubrimiento.

En otro estudio, Trwainski demostró que el fosfatado convencional tiene deficiencia en la adhesión sobre acero cuando es sometido a esfuerzos elevados. Por ese motivo, en el mismo estudio el autor introduce el llamado fosfatado microcristalino como pretratamiento sobre acero. Trawinsky y Miles estudiaron este nuevo proceso con distintos agentes agresivos concluyendo una mejora sustancial en la adhesión de los recubrimientos y su durabilidad [121].

Para obtener este rendimiento los cristales del pre-tratamiento en contacto con el sustrato deben de ser pequeños ya que de lo contrario esto puede generar una capa muy gruesa y permitir la propagación de grietas en el film creando una interface inestable. En la siguiente gráfica se puede observar cómo el proceso de fosfatado microcristalino favorece dicho comportamiento

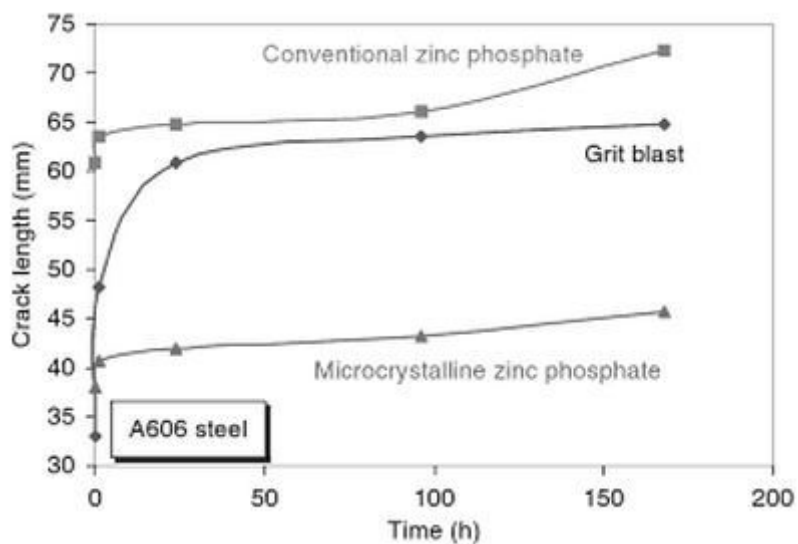


Figura 1.12. Resultados de 'Wedge test' para fosfatado convencional y microcristalino. [121]

Esto también se puede evidenciar mediante Microscopía de Barrido Electrónico (SEM). A través de esta técnica, distintos estudios explican que cuando la formación de esta capa no es controlada, los cristales precipitan sobre otros agrandando su tamaño y generando problemas para el aislamiento del sustrato ante el medio corrosivo. Cuando los parámetros de esta cristalización cambian y se generan cristales más pequeños se forma una red ordenada que evidencia una mayor homogeneidad en la capa superficial.

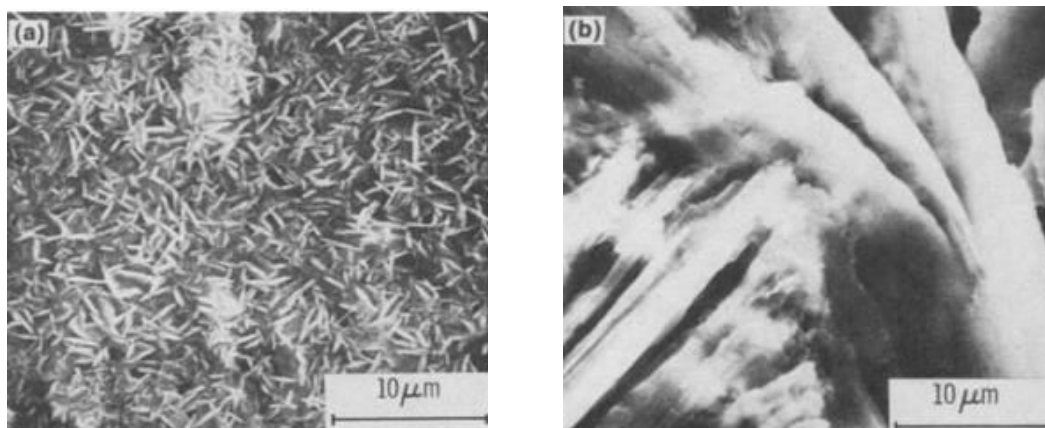


Figura 1.14. Micrografías de fosfatado microcristalino (A) y fosfatado amorfo convencional (B) [121]

1.6 Proceso nanotecnológico vía sol-gel

Los materiales sol-gel engloban un gran número de materiales inorgánicos u orgánico/inorgánicos que comparten las bases de la reacción de síntesis, reacciones tipo sol-gel. El proceso sol-gel se define como aquel en el cual una solución monofásica de varios componentes miscibles, llamada sol, evoluciona a un sistema, denominado gel, donde el sólido tiene poros embebidos de líquido, dando lugar a una transición irreversible. El sol está formado por una dispersión de partículas coloidales, con un tamaño entre 1nm y 1μm, en un fluido. Un gel es una red rígida, interconectada mediante poros de dimensiones sub-micrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud media es mayor de 1μm. Esta red se expande a través del medio líquido y se limitará por el tamaño del contenedor [122].

Básicamente el proceso sol-gel se fundamenta en la hidrólisis y condensación de precursores metálicos. El más común es el precursor de silicio, capaz de formar una red inorgánica tipo Si-O-Si, con ramificaciones orgánicas dependiendo del resto de la cadena del precursor. Este tipo de síntesis tiene una serie de ventajas que la hacen atractiva desde el punto de vista industrial [123]:

- Versatilidad del proceso
- Bajas temperaturas de síntesis
- Condiciones de química suaves
- Obtención de materiales con elevada pureza y homogeneidad
- Posibilidad de preparación de materiales porosos, con control en el tamaño de poro
- Posibilidad de usar precursores funcionalizados y anclar covalentemente otras especies orgánicas
- Posibilidad de polimerización de redes orgánicas interpenetradas con la red inorgánica
- Posibilidad de atrapar especies orgánicas que creen poros con forma y tamaño controlado

También existen algunas limitaciones, como el precio elevado de algunos precursores, que el proceso sea sensible a condiciones ambientales de humedad y calor o la existencia de problemas de agrietamiento durante el secado.

La técnica sol-gel permite obtener una gran variedad de materiales con propiedades a medida variando parámetros relacionados con la síntesis del material. La primera publicación sobre procesos sol-gel se atribuye a J.Ebelmen, científico francés que en 1846 describió la síntesis de monolitos de silicato a partir de un precursor de tetraetoxisilano, preparado a partir de tetraclorosilano y etanol. Pero esta técnica se desarrolló extensamente alrededor de 1990 por C.J. Brinker y G.W. Scherer. Se ha utilizado en numerosos campos dada su versatilidad (desarrollo de baterías recargables de litio y de ion litio, materiales ópticos, ferroeléctricos y magnéticos, sensores, recubrimientos anticorrosivos).

Se han propuesto muchas clasificaciones de este tipo de materiales, en función de su morfología final, en función de la red formada, etc. A efectos prácticos diferenciaremos de la siguiente forma: inorgánicos (sinterizados o no) e híbridos orgánico-inorgánicos [124].

Los materiales inorgánicos están basados en una red Si-O-Si y no está incluida en su composición componentes orgánicos. Se pueden obtener con esta formulación gracias a la selección del precursor de partida o a la realización de un tratamiento térmico de sinterización ($T \geq 500^\circ\text{C}$), que elimina todo componente orgánico de la red [125].

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos están compuestos por la red inorgánica Si-O-Si y por una red orgánica. Estos híbridos se clasificaron, en 1994, por Sánchez y colaboradores en dos grandes grupos. Los primeros, clase I, son aquellos cuyas interacciones entre las partes orgánicas e inorgánicas se producen a través de puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. El segundo grupo, clase II, las partes orgánicas e inorgánicas están fuertemente ligadas a través de enlaces covalentes. Los híbridos del tipo II (desarrollados en la presente tesis) se preparan a partir de alcóxidos orgánicamente modificados que contienen uno o más enlaces covalentes que no intervienen durante las reacciones sol-gel (el enlace Si-C es hidrolíticamente estable). Tienen una estructura tipo $X_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$, donde R es un radical alquil y X una cadena orgánica. Este grupo X introduce nuevas propiedades a la red inorgánica de los materiales sintetizados, tales como hidrofilia, flexibilidad, respuesta óptica, etc. El grupo orgánico X se puede introducir de dos formas distintas: como un modificador de la red o como un formador de red. Si X es una cadena orgánica no hidrolizable ni reaccionante, la cadena orgánica permanece sin reaccionar ocupando espacio dentro de la red inorgánica, y el grupo orgánico X actuará como un modificador de la red inorgánica. Si X puede reaccionar por sí mismo (contiene grupos vinil, epoxi, metacrilatos) o con otros monómeros polimerizables, se formará una red de polímero orgánico en combinación con la red inorgánica, y actuará como formador de red [123,126].

1.6.1 Química del proceso

El proceso sol-gel se basa en dos reacciones básicas de hidrólisis y condensación. Los alcóxidos de silicio hidrolizan su cadena alcoxi en presencia de agua para formar un silanol con al menos un grupo OH, éste grupo OH será capaz de condensar de dos formas distintas, o bien reaccionará con otro silanol o reaccionará con un grupo no hidrolizado -OR para producir un alcohol ROH. Es importante resaltar que las reacciones de hidrólisis y condensación se dan de forma simultánea [125,127,128].

Cuando las reacciones se dan entre alcóxidos orgánicamente modificados, de fórmula tipo $X_nSi(OR)_{4-n}$ (siendo X una cadena orgánica cualquiera), las reacciones son las mismas pero al existir un enlace Si-C que no es hidrolizable la cadena X permanece en la red final.

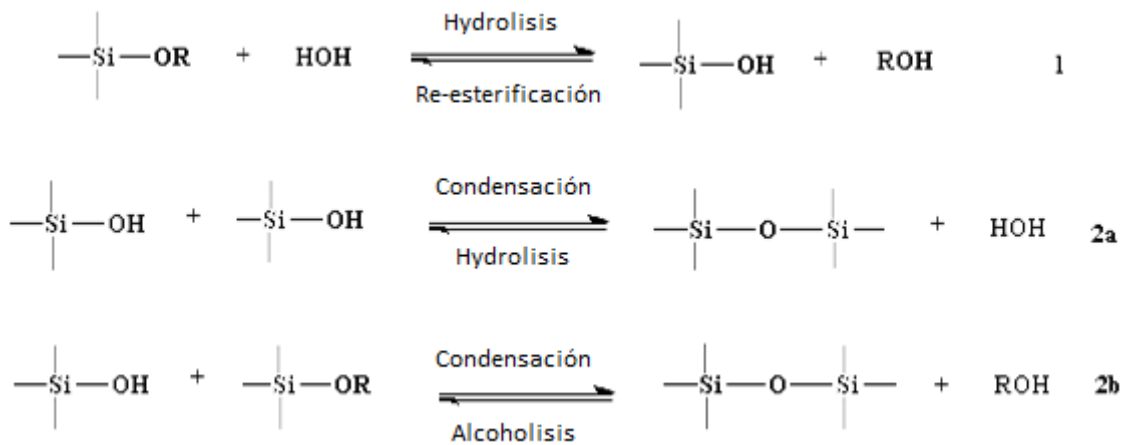


Figura 1.15. Representación esquemática del proceso sol-gel

Las condiciones químicas de hidrólisis y condensación son suaves, y pueden estar catalizadas por ácidos o por bases.

Con el tiempo los intermedios de reacción van condensando hasta que forman una red tridimensional, produciéndose un fuerte aumento de la viscosidad y peso molecular, creándose un gel. La etapa de envejecimiento ocurre si el gel se deja reposar. El tiempo de envejecimiento que puede variar de horas a días, aumentando la conectividad de la red y produciéndose una contracción de la misma debido a la salida de líquido de sus poros. Por último se produce la eliminación del líquido de los poros interconectados en la red mediante el secado. Este proceso puede crear tensiones dentro del entramado por diferencia entre la velocidad de secado de las caras exteriores y del interior, produciéndose grietas superficiales [129,130].

1.6.2 Recubrimientos sol-gel en metales

Son muchos los tipos de materiales que se pueden obtener mediante la técnica sol-gel. Uno de los más interesantes y que ha tenido y tiene un gran desarrollo en las últimas décadas son los recubrimientos sobre metales.

La principal aplicación que se ha dado, y por la que se han desarrollado extensamente, es para la protección frente a la corrosión, como capas de conversión para sustratos, fundamentalmente aleaciones de aluminio, ya que se pueden obtener capas protectoras de pocas micras de espesor mediante un método no contaminante (sustitución de cromatos) [131–137].

En este sentido los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico han sido estudiados profundamente. Las propiedades protectoras de estos recubrimientos sol-gel se basan en el establecimiento de una barrera física entre el medio agresivo y el metal base. Por lo tanto, la eficacia protectora está directamente relacionada con el grado de densificación alcanzado durante el curado. Sin embargo, se ha demostrado que la principal ventaja de este tipo de recubrimientos se debe a que actúan como promotores de la adhesión mediante la formación de los enlaces covalentes entre el recubrimiento y el metal (descritos anteriormente). Además estos recubrimientos permiten la incorporación de diversos agentes [133,135,136].

Son muchas las publicaciones sobre las propiedades protectoras de este tipo de recubrimientos sobre distintos tipos de sustratos metálicos, tales como, aceros, aluminio, zinc, aleaciones de titanio. La presencia de componentes inorgánicos potencia la resistencia al rayado así como su durabilidad, y aumenta la adhesión con el metal. La incorporación de los componentes orgánicos

1.6.3 Aplicación de recubrimientos sol-gel sobre metales

El método sol-gel de obtención de recubrimientos se esquematiza en la figura 1.15. El primer paso en la síntesis consiste en la obtención del sol a partir de la hidrólisis de precursores de silicio mediante la adición de agua y opcionalmente de un catalizador, produciéndose a su vez las reacciones de condensación tal y como se describió en el punto anterior. Posteriormente, la fase sol se deposita sobre la superficie metálica mediante métodos de inmersión (dip-coating), centrifugado (spin coating) o pulverización formándose una capa inicial que se denomina gel unida a la base metálica por puentes de hidrógeno.

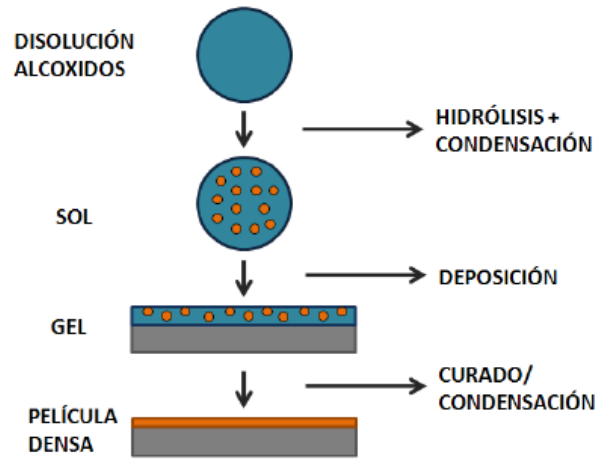


Figura 1.16. Aplicación de recubrimientos sol-gel [133]

La formación de la película densa se produce por la continuación de las reacciones de condensación en la superficie del metal. Este proceso puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura superior. El resultado es la obtención de una película densa o xerogel unida al metal químicamente por medio de enlaces covalentes y, por tanto, con una muy buena adherencia].

Cuando se sumerge el metal en la disolución de silanos, los grupos silanol (Si-OH) se absorben en la superficie metálica a través de enlaces tipo puente de hidrógeno. Durante la etapa de curado/densificación en la que se suceden las reacciones de condensación los grupos Si-OH y Me-OH condensan para formar un enlace fuerte de tipo covalente.

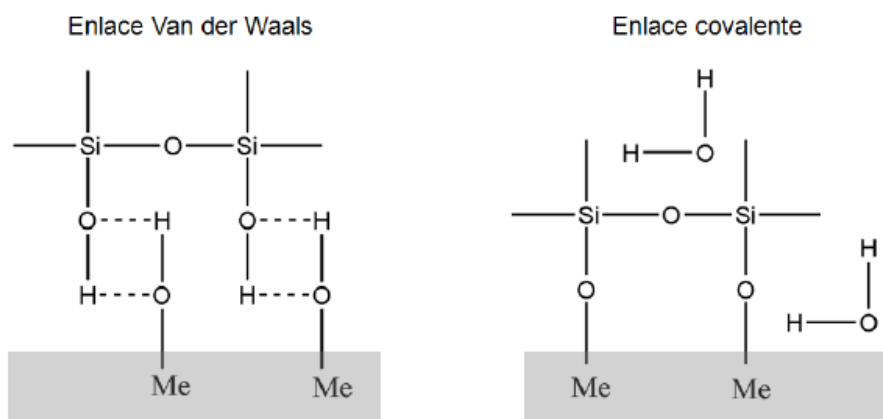


Figura 1.17. Enlaces formados en la aplicación sol-gel [135]

La red de silicio se forma tal y como se describió en apartados anteriores. Cuando los recubrimientos son híbridos orgánico-inorgánicos, las partes orgánicas permanecen en el recubrimiento final, tal y como se muestra en la siguiente figura.

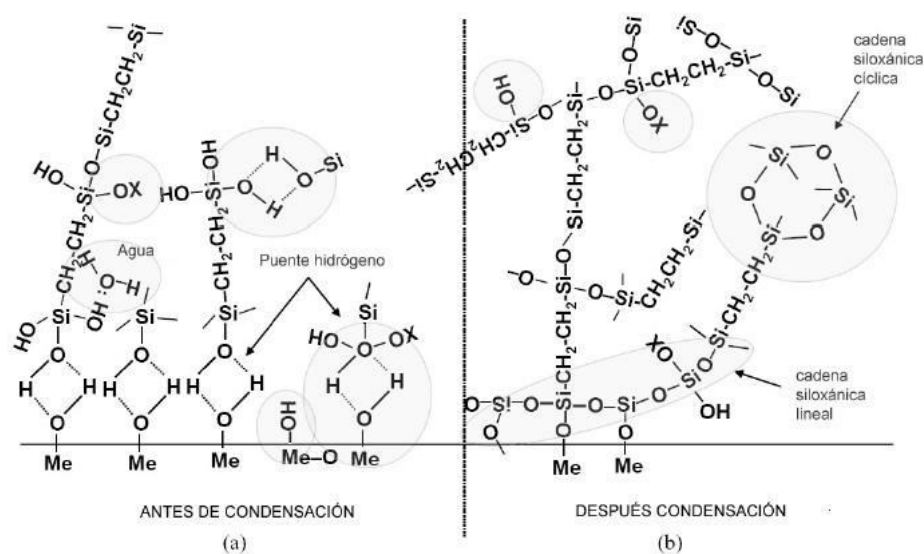


Figura 1.18. Formación de red sol-gel sobre metal antes y después de condensación [137]

El precursor 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) ha sido utilizado para estudiar la aplicación de este tipo de recubrimientos en sustratos metálicos [138–141]. Derivado de esto se ha concluido que los grupo amino del compuesto interactúan con el sustrato favoreciendo la adherencia de los recubrimientos. En la presente tesis se ha utilizado un precursor basado en APTES para el pre-tratamiento nanotecnológico superficial en la protección frente a la corrosión.

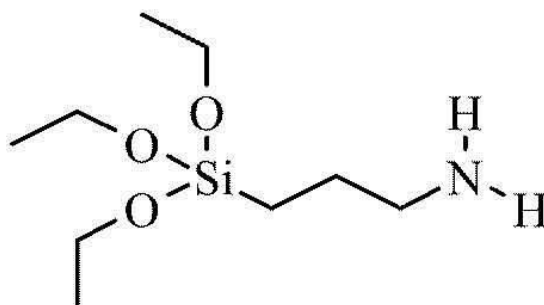


Figura 1.19. Molécula de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES)

Referencias Bibliográficas

- [1] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, 2010.
- [2] N. Sato, Basics of Corrosion Chemistry, in: Green Corros. Chem. Eng. Oppor. Challenges, 2011: pp. 1–32.
- [3] P.R. Roberge, Corrosion Electrochemistry, in: Corros. Eng. Princ. Pract., 2008: pp. 35–47.
- [4] J.D. Verink, Economics of Corrosion, in: Uhlig's Corros. Handb. Third Ed., 2011: pp. 21–30.
- [5] E. Almeida, Surface treatments and coatings for metals. A general overview. 1. Surface treatments, surface preparation, and the nature of coatings, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 3–14.
- [6] D. Greenfield, D. Scantlebury, The protective action of organic coatings on steel: A review, J. Corros. Sci. Eng. 3 (2000).
- [7] C.H. Hare, Barrier coatings, J. Prot. Coatings Linings. 6 (1989) 59–69.
- [8] N.S. Sangaj, V.C. Malshe, Permeability of polymers in protective organic coatings, Prog. Org. Coatings. 50 (2004) 28–39.
- [9] N.L. Thomas, Barrier properties of paint coatings, Prog. Org. Coatings. 19 (1991) 101–121.
- [10] K.D. Weiss, Paint and coatings: A mature industry in transition, Prog. Polym. Sci. 22 (1997) 203–245.
- [11] R. Zhang, H. Chen, H. Cao, C.-M. Huang, P.E. Mallon, Y. Li, et al., Degradation of polymer coating systems studied by positron annihilation spectroscopy. IV. Oxygen effect of UV irradiation, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 39 (2001) 2035–2047.
- [12] H. Leidheiser, CORROSION OF PAINTED METALS - A REVIEW., Corrosion. 38 (1982) 374–383.
- [13] H.N. McMurray, G. Williams, Under film/coating corrosion, in: Shreir's Corros., 2010: pp. 988–1004.
- [14] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, D.A. Wicks, Powder Coatings, 2006.
- [15] T. a Misev, R. Van Der Linde, Powder coatings technology: New developments at the turn of the century, Prog. Org. Coatings. 34 (1998) 160–168.
- [16] G.P. Bierwagen, A.M. Huovinen, Paint formulation, in: Shreir's Corros., 2010: pp. 2643–2665.
- [17] R. Talbert, Paint Technology Handbook, 2008.
- [18] G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments, 2005.
- [19] P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Anticorrosive coatings: a review, J. Coatings Technol. Res. 6 (2009) 135–176.

- [20] M.M. Attar, R. Naderi, Electrochemical assessing corrosion inhibiting effects of zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) as a modified zinc phosphate pigment, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5692–5696.
- [21] M. Zubielewicz, W. Gnot, Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings, *Prog. Org. Coatings.* 49 (2004) 358–371.
- [22] R. Romagnoli, V.F. Vetere, Heterogeneous Reaction between Steel and Zinc Phosphate, *Corrosion.* 51 (1995) 116–123.
- [23] I. Holme, Advances in the science and technology of paints, inks and related coatings: 2006, *Surf. Coatings Int. Part B Coatings Trans.* 89 (2006) 343–363.
- [24] M. Mahdavian A., M.M. Attar, Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 4645–4648.
- [25] F.J. Botana, R.M. Osuna, J.M. Sánchez-Amaya, M. Marcos, M. Bethencourt, Inhibitor properties of “green” pigments for paints, *Prog. Org. Coatings.* 46 (2003) 280–287.
- [26] M. Mahdavian, M.M. Attar, Evaluation of zinc phosphate and zinc chromate effectiveness via AC and DC methods, *Prog. Org. Coatings.* 53 (2005) 191–194.
- [27] A.C. Bastos, M.G.S. Ferreira, A.M. Simões, Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc, *Prog. Org. Coatings.* 52 (2005) 339–350.
- [28] J. Havlík, a. Kalendová, D. Veselý, Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 1101–1105.
- [29] M. Attar, R. Naderi, The inhibitive performance of polyphosphate-based anticorrosion pigments using electrochemical techniques, *Dye. Pigment.* 80 (2009) 349–354.
- [30] R. Naderi, M.M. Attar, Electrochemical study of protective behavior of organic coating pigmented with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate at different pigment volume concentrations, *Prog. Org. Coatings.* 66 (2009) 314–320.
- [31] R. Naderi, M.M. Attar, EIS and ENM as tools to evaluate inhibitive performance of second generation of phosphate-based anticorrosion pigments, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 2353–2358.
- [32] R. Naderi, M.M. Attar, The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in Protective Performance and cathodic disbondment of epoxy coating, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1291–1296.
- [33] C. Deyá, G. Blustein, B. del Amo, R. Romagnoli, Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions, *Prog. Org. Coatings.* 69 (2010) 1–6.
- [34] R. Naderi, S.Y. Arman, S. Fouladvand, Investigation on the inhibition synergism of new generations of phosphate-based anticorrosion pigments, *Dye. Pigment.* 105 (2014) 23–33.
- [35] a. Amirudin, D. Thierry, R. Hellouin, C. Barreau, Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coatings.* 25 (1995) 339–355.
- [36] H.H.E. Uhlig, *Corrosion Handbook*, Corros. Handb. Online. (2008) 414–418.

- [37] R.L. Brockenbrough, F.S. Merritt, Structural Steel Designer's Handbook, 1999.
- [38] F.L. La Que, No Title, Good Paint. Pract. 1 (1973) 3.
- [39] U.R. Evans, No Title, An Introd. to Met. Corros. (1981).
- [40] M.G. Fontana, No Title, Corros. Eng. (1986).
- [41] H.H. Uhlig, R.W. Revie, No Title, Corros. Corros. Control. (1985).
- [42] H. Leidheiser Jr., No Title, Met. Handb. 13 (1987) 377.
- [43] J.W. Gailen, E.J. Vaughan, No Title, Prot. Coatings Met. (1979).
- [44] M.A. Kuehner, No Title, Met. Finish. 83 (1985) 17.
- [45] I. Suzuki, No Title, Corros. Coatings Technol. (1989).
- [46] J.R. Wazer, No Title, Phosphorous Its Compd. 2 (1967) 1869.
- [47] W.A. Ross, No Title, Br. Pat. 3,119. (1869).
- [48] G.D. Howell, R.F. Ayres, No Title, U.S. Pat. 3,579,389. (1971).
- [49] Y. Ayano, K. Yashiro, A. Niizuma, No Title, U.S. Pat. 4,153,479. (1979).
- [50] H.A. Jenkins, D.B. Freeman, No Title, Ger. Pat. 1,208,599. (1966).
- [51] G. Muller, W. Rausch, W. Wuttke, No Title, Eur. Pat. 0,121,274. (1984).
- [52] J.K. Howell, ECOLOGY AND THE CONVERSION COATING USER., Plating. 60 (1973) 1033–1036.
- [53] W. McLeod, D. V Subrahmanyam, G.R. Hoey, Influence of hexamine on the formation of zinc phosphate coatings on steel, Electrodepos. Surf. Treat. 3 (1975) 335–342.
- [54] T.S.N. Sankara Narayanan, M. Subbaiyan, No Title, Prod. Finish. 45 (1992) 9.
- [55] W.N. Jones, J.W. Ellis, No Title, U.S. Pat. 3,515,600. (1970).
- [56] W.S. Russel, No Title, Ger. Pat. 1,072,055. (1959).
- [57] J.I. Maurer, No Title, U.S. Pat. 3,723,334. (1973).
- [58] R. Brodt, No Title, Ger. Pat. 1,090,048. (1960).
- [59] No Title, Br. Pat. 903,151. (1962).
- [60] D.J. Mueller, No Title, U.S. Pat. 4,451,301. (1984).
- [61] W. Rausch, H.Y. Oei, H.J. Edler, H. Liebl, No Title, U.S. Pat. 3,516,875. (1970).
- [62] P.G. Chamberlain, No Title, Met. Finish. Abs. 3 (1961) 54.

- [63] A. Askienazy, V. Ken, J.C. Souchet, No Title, U.S. Pat. 4,089,708. (1978).
- [64] K.J. Woods, No Title, U.S. Pat. 4,086,103. (1978).
- [65] A.J. Hamilton, No Title, U.S. Pat. 4,149,909. (1979).
- [66] H.Y. Oei, S. Moller, No Title, U.S. Pat. 3,723,192. (1973).
- [67] W.A. Vittands, W.M. McGowan, No Title, U.S. Pat. 4,168,983. (1979).
- [68] No Title, Br. Pat. 1,421,386. (1976).
- [69] T.C. Atkiss, W.E. Keen Jr., No Title, U.S. Pat. 4,057,440. (1977).
- [70] C.T. Snee, No Title, U.S. Pat. 3,676,224. (1972).
- [71] S. Rolf, N. Reinhard, No Title, Ger. Pat. 2,516,459. (1976).
- [72] Y. Yoshida, A. Takagi, No Title, Br. Pat. 1,425,871. (1976).
- [73] F. Schaefer, No Title, Ger. Pat. 1,109,987. (1961).
- [74] Y. Yoshida, A. Takagi, No Title, U.S. Pat. 3,961,991. (1976).
- [75] R. Bennett, No Title, Polym. Paint Col. J. 174 (1984) 878.
- [76] A. Nicholson, No Title, Ger. Pat. 1,144,991. (1963).
- [77] H. Bertsch, F. Stork, L. Schaefer, No Title, Ger. Pat. 1,289,714. (1969).
- [78] M. Brock, B.A. Cooke, No Title, U.S. Pat. 4,147,567. (1979).
- [79] M. Brock, B.A. Cooke, No Title, U.S. Pat. 4,052,232. (1977).
- [80] D.B. Freeman, Phosphating and metal pre-treatment. A guide to modern processes and practice., (1986).
- [81] W. Rausch, No Title, Phosphating Met. (1990).
- [82] No Title, Br. Pat. 517,049. (1940).
- [83] W. Wichelhaus, H. Endres, K.H. Gottwald, H.D. Speckmann, J.W. Brouwer, No Title, U. S. Pat. 6,395,105. (2002).
- [84] G. Buttner, M. Kimpel, K. Klein, No Title, U.S. Pat. 5,773,090. (1998).
- [85] R. Opitz, K. Hosemann, H. Podz, No Title, U.S. Pat. 4,600,447. (1986).
- [86] J.N. Tuttle Jr., O.P. Jaboin, No Title, U.S. Pat. 4,673,445. (1987).
- [87] T.S.N. Sankara Narayanan, M. Subbaiyan, No Title, Trans. Met. Finish. Assoc. India. 1 (1992) 9.
- [88] M. Gebhardt, No Title, Proc. Conf. "Surface "66"." (1966) 323.

- [89] W. Machu, No Title, Die Phosphatierung. (1950).
- [90] K. Ravichandran, T.S.N. Sankara Narayanan, Studies on acceleration of the low temperature zinc phosphating processes, Trans. Inst. Met. Finish. 79 (2001) 143–145.
- [91] N.J. Bjerrum, E. Christensen, T. Steenberg, No Title, U.S. Pat. 6,346,186. (2002).
- [92] J.B. Lakeman, D.R. Gabe, M.O.W. Richardson, PHYSICAL PROPERTIES OF PHOSPHATE COATINGS AND THEIR CORRELATION WITH POTENTIAL/TIME MEASUREMENTS., Trans. Inst. Met. Finish. 55 (1977) 47–53.
- [93] T.S.N. Sankara Narayanan, No Title, Met. Finish. 91 (1993) 57.
- [94] T.S.N. Sankara Narayanan, No Title, Prod. Finish. 48 (1995) 16.
- [95] T.S.N. Sankara Narayanan, Influence of Bath Acidity on Phosphating of Steel from Additive-Containing Baths - A Study by Potential-Time Measurements, Plat. Surf. Finish. 83 (1996) 69–73.
- [96] W.P. Kripps, No Title, Met. Handb. 13 (1987) 380.
- [97] A.J. Leibman, No Title, Steel Struct. Paint. Man. 1 (1954) 6.
- [98] A.G. Roberts, No Title, Org. Coat. Prop. Sel. Use. (1968) 105.
- [99] M. Straschill, No Title, Mod. Pract. Pick. Met. (1968).
- [100] W. Bullough, No Title, Met. Rev. 2 (1957).
- [101] J.F. Andrew, P.D. Donovan, No Title, Trans. Inst. Met. Finish. 48 (1970) 152.
- [102] A. JF, D. PD, Studies of the phosphate treatment of high strength steels- 2, Trans. Inst. Met. Finish. 49 (1971) 162–171.
- [103] R.D. Wyvill, T. Cape, IMPROVED PHOSPHATE COATINGS FOR GALVANIZED STEEL., Prod. Finish. 52 (1987) 68–75.
- [104] S. Sankara Pandian, S. Guruviah, No Title, Met. Finish. 88 (1990) 73.
- [105] A. Zavarella, No Title, U.S. Pat. 2,476,345. (1949).
- [106] M. Green, No Title, US Pat. 2086712. (1937).
- [107] M. Green, No Title, US Pat. 2082950. (1937).
- [108] F.P. Spruance Jr., No Title, U.S. Pat. 2,438,877. (1948).
- [109] V.S. Lapatukhin, No Title, Phosphating Met. (1958).
- [110] J. Room, R.D. Rawlings, No Title, J. Oil Colour Chem. Asso. 71 (1988) 140.
- [111] C. RL, F. WD, JR, ANODIC POLARIZATION CHARACTERISTICS OF PHOSPHATED STEELS, Corrosion. 25 (1969) 329–336.

- [112] C.P. Vijayan, D. Noel, J.-J. Hechler, Alternating Current Impedance: Utility in Evaluating Phosphate Coating, Phosphorus-Chromium Rinse, and Paint Performance, *Polym. Mater. Corros. Control.* (1986) 58–76.
- [113] T.S.N. Sankara Narayanan, M. Subbaiyan, No Title, *Met. Finish.* 91 (1993) 43.
- [114] C. Marrikannu, P. Subramanian, B. Sathianandham, K. Balakrishnan, No Title, *Bull. Electrochem.* 5 (1989) 578–583.
- [115] D. Weng, P. Jokiel, A. Uebleis, H. Boehni, Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings, *Surf. Coatings Technol.* 88 (1997) 147–156.
- [116] T.S.N. Sankara Narayanan, N.A. Subbaiyan, Quality Control Test for the Evaluation of Phosphate Coatings: The Suitability of Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Met. Finish.* 90 (1992) 15.
- [117] K.H. Ruiz, D.D. Davidson, No Title, *SAE Pap. No. 912299.* (1991).
- [118] R.S.J. Preston, R.H. Settle, J.B.L. Worthington, No Title, *J. Iron Steel Inst.* 170 (1952) 19.
- [119] L. Kwiatkowski, A. Kozlowski, No Title, *Test. Met. Inorg. Coatings.* (1987) 272.
- [120] K. Kiss, M. Coll-Palagos, CYCLIC VOLTAMMETRIC AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPIC EVALUATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF Zn-PHOSPHATED STEEL., *Corrosion.* 43 (1987) 8–14.
- [121] T. Sellers, A. Pizzi, K. Mittal, *Handbook of Adhesion Technology*, 2011.
- [122] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, Review of sol-gel thin film formation, *J. Non. Cryst. Solids.* 147-148 (1992) 424–436.
- [123] M. Atik, P. de Lima Neto, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, Sol-gel thin films for corrosion protection, *Ceram. Int.* 21 (1995) 403–406.
- [124] J. Wen, G.L. Wilkes, Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1667–1681.
- [125] M. Guglielmi, Sol-Gel Coatings on Metals, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997) 443–449.
- [126] R. Roy, Ceramics by the solution-sol-gel route, *Science* (80-.). 238 (1987) 1664–1669.
- [127] T.P. Chou, C. Chandrasekaran, S.J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M.J. Forbess, et al., Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection, *J. Non. Cryst. Solids.* 290 (2001) 153–162.
- [128] R.L. Ballard, J.P. Williams, J.M. Njus, B.R. Kiland, M.D. Soucek, Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides, *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 381–398.
- [129] T.P. Chou, C. Chandrasekaran, G.Z. Cao, Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 321–327.
- [130] H. Sayilkan, Ş. Şener, E. Şener, M. Sülü, The sol-gel synthesis and application of some anticorrosive coating materials, *Mater. Sci.* 39 (2003) 733–739.

- [131] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, R.A. Mantz, Sol-gel-derived corrosion-protective coatings with controllable release of incorporated organic corrosion inhibitors, *Thin Solid Films*. 483 (2005) 191–196.
- [132] A.N. Khramov, N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, Hybrid organo-ceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors, *Thin Solid Films*. 447-448 (2004) 549–557.
- [133] D. Zhu, W.J. Van Ooij, Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane, *Prog. Org. Coatings*. 49 (2004) 42–53.
- [134] S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S.-I. Hirano, Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 147–153.
- [135] D. Zhu, W.J. van Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: Corrosion of AA 2024-T3, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2163–2175.
- [136] D. Zhu, W.J. van Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: Mechanism for corrosion protection, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2177–2197.
- [137] X.F. Yang, D.E. Tallman, V.J. Gelling, G.P. Bierwagen, L.S. Kasten, J. Berg, Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection, *Surf. Coatings Technol.* 140 (2001) 44–50.
- [138] I. Shimizu, A. Yoshino, H. Okabayashi, E. Nishio, C.J. O'Connor, Kinetics of interaction of 3-aminopropyltriethoxysilane on a silica gel surface using elemental analysis and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectra, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 1971–1979.
- [139] K.W. Park, S.Y. Jeong, O.Y. Kwon, Interlamellar silylation of H-kenyaite with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 21–27.
- [140] H. He, J. Duchet, J. Galy, J.F. Gerard, Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane, *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 171–176.
- [141] J.A. Howarter, J.P. Youngblood, Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane, *Langmuir*. 22 (2006) 11142–11147.

Capítulo 2

Objetivos y plan de trabajo

2. Objetivos y plan de trabajo

2.1 Justificación de la investigación

Debido a que la corrosión es un fenómeno electroquímico, las técnicas y el instrumental de esta naturaleza pueden ser utilizados para estudiar el proceso corrosivo como alternativa complementaria a las técnicas convencionales de evaluación. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es la técnica que permite un conocimiento más profundo de un sistema electroquímico y es por ello ampliamente usada para estudiar la corrosión desde los inicios de la década de los 80.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) proporciona datos cuantitativos que se relacionan con las propiedades de un recubrimiento a través de una medición no destructiva. La evolución en el tiempo de estos datos en un sistema sujeto a un proceso de stress (condiciones ambientales) permite estimar la velocidad de fallo y las causas de este en el recubrimiento. La alta sensibilidad de esta técnica permite identificar dichos cambios antes de que los daños puedan ser visibles.

Aunque la exposición atmosférica (condiciones reales) sea la principal técnica para la evaluación de recubrimientos, es importante destacar que requiere un largo período de tiempo por lo que se han desarrollado distintos protocolos de evaluación para acelerar la degradación a través de procesos de estrés que, simulando las condiciones a las que se enfrentará un recubrimiento, no afectan a los mecanismos de fallo.

Dichos protocolos consisten en la exposición de las a condiciones agresivas controladas, en una cámara construida a tal fin; combinando estos ensayos con la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para obtener resultados cualitativos y cuantitativos. Entre estas condiciones agresivas encontramos: ataques químicos, exposición a radiación ultravioleta, ciclos de frío-calor o ciclos de humedad-sequedad. Los test de cámara más comunes son ASTM B117 Niebla Salina, ASTM D5894 Ciclo de Niebla Salina / Ultravioleta y SAE J2234 Test Cíclico de Corrosión.

Puesto que ni siquiera los ensayos de cámara son suficientemente rápidos se han desarrollado distintas técnicas que utilizan condiciones de estrés todavía más agresivas: (a) Thermal Cycling Testing desarrollado por Bierwagen, se basa en el empleo de altas temperaturas para incrementar el ratio de penetración del recubrimiento, reduciendo las propiedades aislantes y posiblemente acelerando el “efecto envejecimiento” por el ataque del electrolito (b) Rapid Electrochemical Assessment of Paint desarrollado por Kendig, el cual combina una medición de impedancia con una rotura catódica, mediante dos experimentos realizados en muestras idénticas (c) AC-DC-AC desarrollado por Hollaender, observa las condiciones de un recubrimiento antes y después de una polarización catódica en un medio alcalino para estimular la deslaminación.

A raíz de esta última, Suay y su equipo de investigación deciden diseñar la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET). La técnica se basa en la provocación de la repetición de seis ciclos tensión/relajación al sistema recubrimiento/metal en contacto con el electrolito para acelerar su degradación en donde se registran tanto los espectros de impedancia como de relajación obteniendo así información cuantitativa y cualitativa respectivamente para establecer los fenómenos ocurridos. La duración del ensayo es de solamente 24 horas por lo que resulta atractiva para la investigación y desarrollo de la industria de recubrimientos.

Debido a lo innovador de la técnica se plantea un estudio transversal focalizado primariamente en el desarrollo/análisis de la misma mediante: (a) el estudio de la cantidad de ciclos aplicados, (b) el estudio del tiempo de relajación, y (c) elaboración de un modelo cualitativo/cuantitativo de la etapa de relajación. Otra aproximación del presente trabajo reside en la observación del comportamiento de la técnica en distintos sistemas (específicamente sustratos pre-tratados superficialmente y recubrimientos diferenciados) para alimentar la base de datos, conocer ésta con mayor profundidad y establecer correlaciones con los ensayos convencionales.

Por otro lado, distintas herramientas electroquímicas, en particular EIS y métodos de polarización potenciodinámicos, se han empleado ampliamente para proporcionar información sobre la eficiencia de la inhibición de un pigmento anticorrosivo a base de fosfomolibdato de zinc mediante su estudio a través de extractos determinando el mecanismo por el cual estos pigmentos anticorrosivos son capaces de mejorar el rendimiento de protección de los recubrimientos. Sin embargo existen muy pocos estudios que logran correlacionar estos resultados con el comportamiento de estos compuestos dentro de recubrimientos para observar la evolución que esperan tener en su vida útil.

Por este motivo y como parte de los objetivos de la presente tesis también se plantea un estudio en profundidad del efecto inhibitor de la corrosión que conlleva la adición del pigmento anticorrosivo seleccionado en las propiedades del recubrimiento de referencia.

2.2 Objetivos

El objetivo fundamental de la presente tesis doctoral es determinar la influencia la incorporación de pigmentos anticorrosivos a recubrimientos orgánicos y la modificación de la superficie metálica mediante un tratamiento previo sobre la resistencia a la corrosión estudiando las propiedades de los sistemas tanto mediante técnicas convencionales como electroquímicas.

La consecución del objetivo final se pretende alcanzar mediante el logro de los siguientes objetivos intermedios:

- Determinar el tiempo de relajación óptimo para la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET)
- Determinar la cantidad de ciclos óptima para la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET)
- Diseñar un modelo cualitativo y cuantitativo de la etapa de relajación para obtener información más preciso en la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET)
- Evaluar morfológica, química y térmicamente el pigmento anticorrosivo en base de fosfato de zinc
- Evaluar electroquímicamente mediante extractos de pigmento anticorrosivo su acción inhibidora
- Determinar el mecanismo de acción del pigmento anticorrosivo por su comportamiento en extracto con el sustrato
- Evaluar la influencia del pre-tratamiento superficial del sustrato y categorizar los sistemas evaluados según sus propiedades.
- Evaluar la correlación de las técnicas convencionales y electroquímicas para la evaluación de un recubrimiento orgánico

2.3 Plan de trabajo

El estudio realizado se planifica según las siguientes fases:

- Fase I – Análisis y desarrollo de la técnica ACET

El desarrollo de la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET) ha presentado importantes mejoras en la evaluación de recubrimientos por lo que se ha posicionado como una herramienta cada vez más utilizada para determinar en 24 horas la protección anticorrosiva de un recubrimiento.

Por un lado, algunos autores han planteado la posibilidad de modificar la técnica en cuanto al tiempo de relajación o los ciclos utilizados por lo que se realiza un estudio con dichas variables para evaluar su influencia.

Por otra parte, la relajación del potencial genera información únicamente mediante una valoración cualitativa por lo que se procede a diseñar un modelo cuantitativo que permita con mayor precisión correlacionarse con las propiedades del recubrimiento.

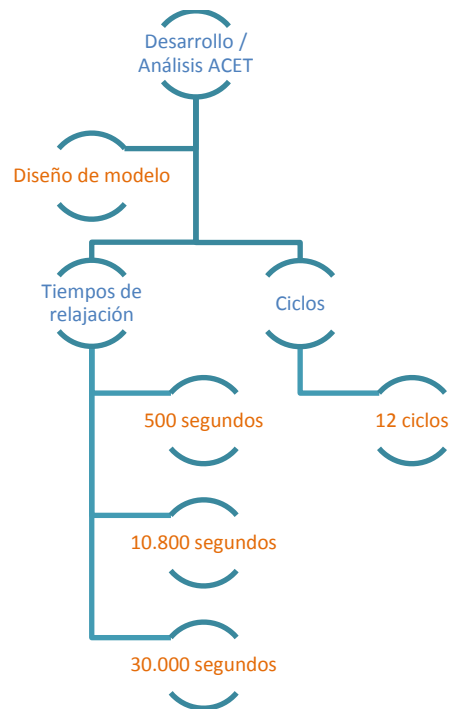


Figura 2.1. Fase I del proyecto de investigación

- Fase II – Estudio del pigmento anticorrosivo

Este estudio va a comprender un análisis morfológico, químico y térmico. Adicionalmente, se evalúa su acción inhibitoria mediante la aplicación de técnicas electroquímicas (polarización potenciodinámica y EIS) y test de inmersión a disoluciones de extractos de pigmento en contacto directo con muestras de acero al carbono para posteriormente determinar su mecanismo de acción mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

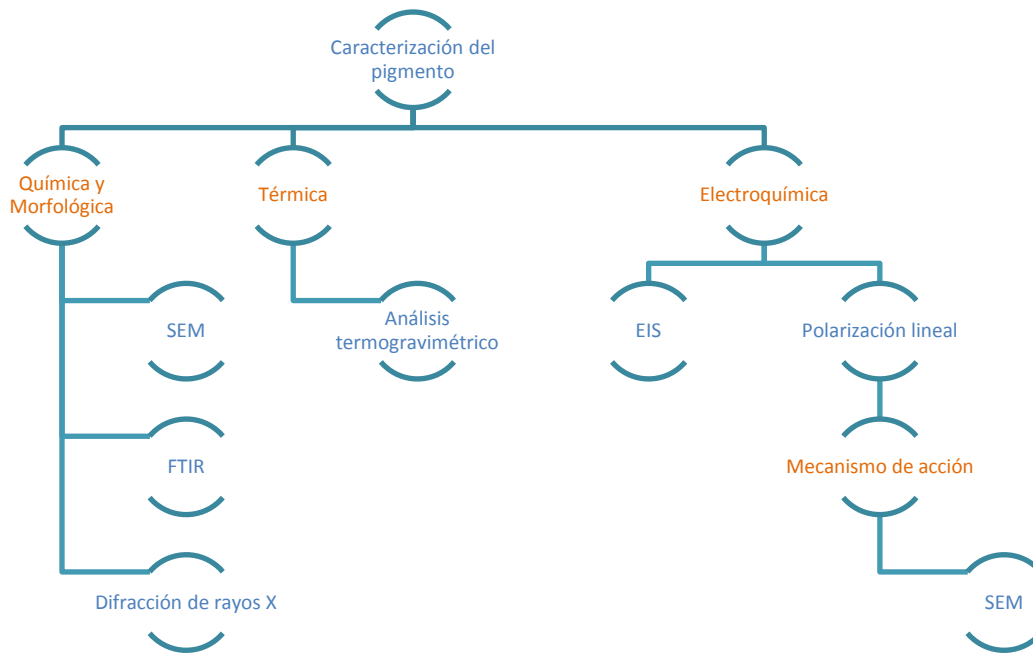


Figura 2.2. Fase II del proyecto de investigación

- Fase III – Estudio del pre-tratamiento superficial del sustrato

En la primera etapa de esta fase se procedió a preparar los sustratos según las condiciones del diseño experimental. Los sustratos de acero al carbono, acero con fosfatado amorfo y acero con fosfatado microcristalino son elaborados industrialmente y solamente desengrasados previos a su utilización. Por otro lado, el sustrato con pretratamiento nano-tecnológico fue preparado a escala laboratorio según las especificaciones que se detallan en el capítulo 3.

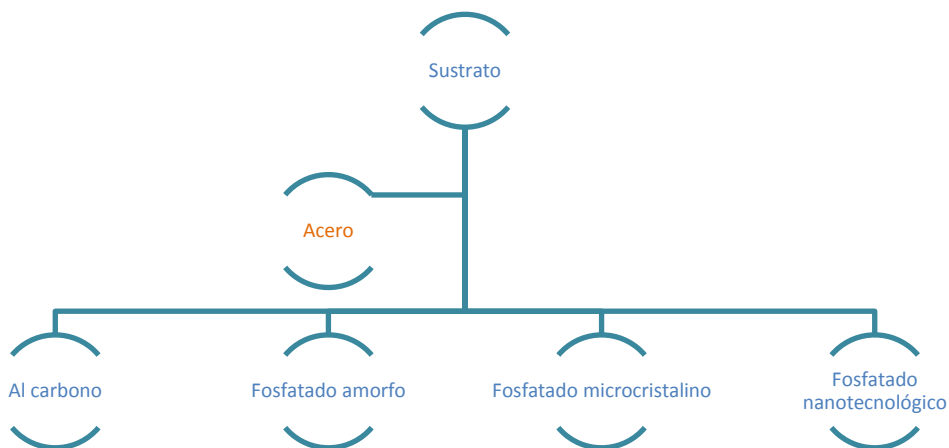


Figura 2.3. Tipos de sustratos utilizados en Fase III

En la segunda etapa se procedió a formular los recubrimientos en polvo según las condiciones del diseño experimental. De los cuatro recubrimientos formulados, tres de ellos no contienen pigmento anticorrosivo y solamente varían en la cantidad de resina presente para establecer una diferenciación en calidad entre los mismos. El cuarto recubrimiento se presenta análogo al de peor calidad con la incorporación del pigmento anticorrosivo.

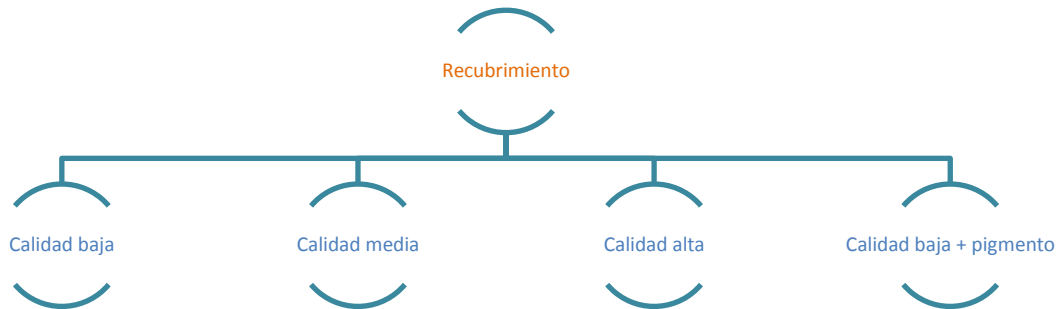


Figura 2.4. Tipos de recubrimientos utilizados en Fase III

Al obtener la matriz de los sistemas se procede a evaluar los sistemas mecánica y electroquímicamente según el siguiente esquema. Se realizan los ensayos convencionales de adherencia por tracción (pull-off test), resistencia al impacto, adherencia por corte enrejado (cross-cut) y niebla salina. Finalmente se evaluará su comportamiento frente a la corrosión por medio de diversas técnicas electroquímicas (EIS y ACET)

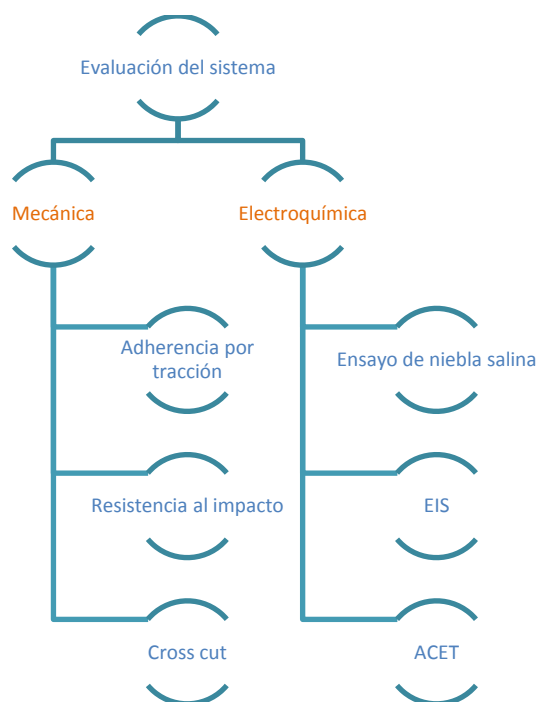


Figura 2.5. Fase III del proyecto de investigación

Capítulo 3

Materiales y métodos

3. Materiales y métodos

A continuación se describen los materiales utilizados, la composición de los sistemas a estudiar, el procedimiento experimental para la fabricación de dichos sistemas y las técnicas experimentales para su caracterización.

3.1 Materiales

3.1.1 Sustrato metálico

Se utilizaron cuatro distintos sustratos metálicos durante la experimentación en paneles estandarizados con las siguientes características:

- Acero al carbono de dimensiones 150 x 100 x 0,8 mm (Españcolor SA013)
- Acero con fosfatado amorfo de dimensiones 150 x 100 x 0,8 mm (Españcolor SA014)
- Acero con fosfatado micro-cristalino de dimensiones 190 x 105 x 0,8 mm (Gardobond 26S/6800/OC)
- Acero con tratamiento nanotecnológico utilizando paneles de acero al carbono y siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación.

3.1.2 Pre-tratamiento del sustrato

Para realizar el tratamiento nanotecnológico se realizó el siguiente procedimiento sobre los paneles de acero al carbono antes descrito.

- Se sumergieron los paneles en una solución preparada de DOLLCLEAN 455 (desengrasante libre de silicato para acero a alta presión y temperaturas) al 5% a una temperatura de 50 °C durante 180 segundos
- Se lavaron los paneles durante 30 segundos con agua de red y 60 segundos con agua destilada
- Se aplicó DOLLCOAT 115 (tratamiento nanotecnológico en base a 3-Aminopropiltriethoxisilano) al 0,8% a una temperatura ambiente durante 180 segundos mediante pistola

3.1.3 Resina poliéster

Los recubrimientos se han desarrollado a partir de una resina de poliéster carboxilada saturada de bajo peso molecular (Figura 3.1), y con referencia comercial Reafree 8585 de la empresa Cray Valley Ibérica S.A, para combinar con el agente de curado Primid descrito más adelante

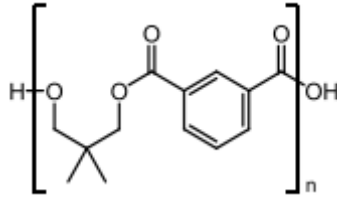


Figura 3.1. Estructura de la resina Reafree 8585T

Las principales características de la resina se muestran en la siguiente tabla.

Referencia	Ratio Primid	T _g (°C)	Valor ácido (mg KOH / g)	Curado (°C/min)
Reafree 8585T	95/5	58	28-34	180/15

Tabla 3.1. Especificaciones técnicas Reafree 8585T

3.1.4 Agente de curado

El agente de curado o entrecruzador se ha elegido en base a las indicaciones técnicas de fabricantes para la resina de poliéster seleccionada, siendo finalmente un (2-hidroxietil)-hexanodiamida y con referencia comercial PRIMID XL 5.5.2 (Figura 3.2), adecuado para resinas carboxiladas saturadas con un valor ácido entre 20 y 80. La proporción apropiada resina-entrecruzador es la que proporciona la ficha técnica del material, y se ha indicado en la Tabla .

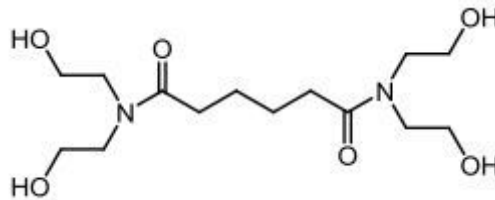


Figura 3.2. Estructura del entrecruzador PRIMID

Las principales características del entrecruzador se muestran en la siguiente tabla.

Referencia	T de fusión (°C)	Índice de OH (mg KOH/g)	Densidad aparente (g/cm ³)
Primid XL552	120-124	620-700	0,7

Tabla 3.2. Especificaciones técnicas PRIMID XL552

3.1.5 Aditivos

3.1.5.1 Agentes de flujo

Los agentes de flujo se emplean para minimizar o eliminar defectos superficiales mejorando la mojabilidad de recubrimiento reblandecido a la vez que facilitan el transporte del material en polvo. En este trabajo se ha empleado el agente de flujo comercial ADDITOL de la empresa Cytec- Liquid Coating Resins & Additives en proporciones según recomendaciones de fabricantes de pinturas en polvo.

3.1.5.2 Desgasificante

La función de un desgasificante es disipar y eliminar burbujas de aire/gas que puedan causar porosidad y fragilidad como malos acabados y es especialmente importante en sistemas con altas velocidad de curado.

El desgasificante seleccionado en este trabajo es la Benzoína (2-hidroxil-1,2- difeniletanona, 212,2 g/mol), el más empleado en la actualidad en pinturas en polvo debido a ser altamente eficaz y bastante económico. La benzoína (Figura), aparte de facilitar la desgasificación, también tiene un efecto “antipinholing”. A pesar de haber pocas publicaciones respecto al funcionamiento de la benzoína, se ha demostrado que desaparece de la red entrecruzada en los primeros minutos del curado, liberando con ella los gases ocluidos en la mezcla.

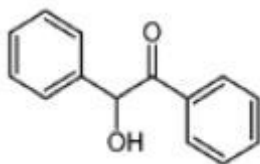


Figura 3.3. Estructura de la benzoína

3.1.5.3 Pigmentos y cargas

El pigmento incorporado en las formulaciones es pigmento inerte de óxido de titanio encargado de dar color (blanco) y opacidad a los recubrimientos, a la vez que le da cuerpo y mejora su resistencia mecánica.

Las cargas se emplean para reducir el coste de formulación del recubrimiento y/o para mejorar propiedades específicas como flujo, textura superficial, grado de matidez, etc. La carga empleada en los sistemas ha sido la barita (sulfato de bario).

3.1.5.4 Agente nivelador

Se incorpora también como aditivo un modificante reológico micronizado derivado del aceite de ricino para mejorar el desgasificado, nivelación y extensión, adecuado para pintura en polvo y en especial para sistemas PRIMID. El nombre comercial Cray-Vallac PC y es suministrado por Cray-Valley Ibérica S.A.

3.1.5.5 Ceras

En esta formulación se ha utilizado una cera de polietileno con un porcentaje de TFPE para conferir a los recubrimientos resistencia a la abrasión, y una cera responsable de aportar dureza.

3.1.6 Pigmento inhibidor de la corrosión

El pigmento activo seleccionado es Nubirox 106 suministrado por Nubiola S.A. Este pigmento anticorrosivo se basa en la combinación de pequeños agregados esféricos de diminutas láminas de fosfato de zinc con molibdato de zinc y un tratamiento de superficie orgánico. La superficie específica que presenta es más alta que la de fosfato de zinc estándar, por lo que se alcanza mayor homogeneidad en la dispersión y mejora en la interfase ligante-pigmento. La composición y principales propiedades del pigmento proporcionadas por la empresa suministradora se presentan a continuación en las siguientes tablas

Compuesto	% en Nubirox N106
Tricinc bis(ortofosfato)	87-97
Óxido de zinc	1-10
Titanato orgánico	1-5
Tetraóxido de zinc y molibdeno	0,5-5

Tabla 3.3. Composición del pigmento anticorrosivo

Propiedad	Nubrixox N106
Punto de fusión (°C)	900
Punto de descomposición (°C)	>11.000
Densidad (g/cm ³)	3,0-3,2
Solubilidad en agua (mg/100 mL)	30-40 (20 °C)

Tabla 3.4. Propiedades del pigmento anticorrosivo

3.2 Composición y obtención de recubrimientos

3.2.1 Formulaciones

Las composiciones de las formulaciones se presentan en la siguiente tabla. Se realizaron cuatro formulaciones de las cuáles tres de ellas no contienen pigmento anticorrosivo y solamente varían en la cantidad de resina presente para establecer una diferenciación en calidad entre los mismos. El cuarto recubrimiento se presenta análogo al de peor calidad con la inclusión del pigmento anticorrosivo y así observar la influencia del mismo.

Material	Alta	Media	Baja	Pigmento
Resina	57,7	52,0	46,2	46,2
Agente de curado	3,3	3,0	2,6	2,6
TiO ₂	30	30	30	30
Barita	4,7	10,7	16,9	1,9
Agente de flujo	3,0	3,0	3,0	3,0
Agente nivelador	0,5	0,5	0,5	0,5
Benzoína	0,3	0,3	0,3	0,3
Agente de poliamida	0,3	0,3	0,3	0,3
Cera TFPE	0,2	0,2	0,2	0,2
Pigmento anticorrosivo	-	-	-	15,0

Tabla 3.5. Composición en peso (%) de las formulaciones utilizadas en la experimentación

3.2.2 Procesado de las formulaciones

El procesado de las pinturas en polvo se basa en el mezclado de las diferentes materias primas sólidas siguiendo los pasos de pre-mezclado, extrusión, granulado, molienda, tamizado y almacenaje para su posterior uso mediante pistola electrostática. Los pasos se detallan a continuación

3.2.2.1 Premezclado

Una vez pesadas las materias primas que componen una formulación dada, se realiza un premezclado para obtener una mezcla lo más uniforme posible de los componentes. A diferencia del proceso industrial en el laboratorio el premezclado se realiza de manera manual mediante agitación de la mezcla.

3.2.2.2 Extrusión

La pre-mezcla se introduce en una extrusora monohusillo Haake Rheomex 254 (Figura 3.4), donde se compacta, reblandece y se produce el verdadero mezclado de los componentes. Las fuerzas de tensión de cizalla rompen los agregados de materia inorgánica obteniéndose una dispersión homogénea de los diferentes elementos en el seno de la resina reblandecida. En la Tabla se detallan las condiciones de esta etapa del proceso:

Etapa	Perfil de T (°C)	$t_{\text{residencia}}$ (s)	Par motor (Nm)
Extrusión	60/120/120/100	60	20

Tabla 3.6. Condiciones de extrusión

La mezcla extrudida se enfría mediante rodillos de enfriamiento, obteniéndose un material termoestable y frágil que se rompe fácilmente mientras es recogido.



Figura 3.4. Extrusora monohusillo Haake Rheomex 254

3.2.2.3 Molienda y tamizado

La molienda tiene por finalidad convertir el producto obtenido de la extrusión en polvo fino con un tamaño de partícula determinado, en función del tamiz utilizado. El tamaño de partícula final alcanzado es importante ya que puede tener influencia en el comportamiento y propiedades del recubrimiento final.

Por lo general se emplean micro-pulverizadores a nivel industrial pero a escala de laboratorio se utilizan molinos de aspas de altas revoluciones (Thermomix y/o molinillos Moulinex). Tras la molienda, se separan los gruesos de los finos en un vibro-tamizador haciendo pasar el material por un tamiz de luz de malla de 140 μm . (Figura 3.5)



Figura 3.5. Equipos de molinero y tamizado para la obtención de pinturas en polvo

3.2.2.4 Pintado electrostático

El pintado electrostático, desarrollado en Alemania por Ransberg durante la Segunda Guerra Mundial, es un proceso automático de aplicación del recubrimiento basado en la atracción de partículas de pintura cargadas negativamente hacia un objeto (pieza a pintar) conectado a tierra. En la actualidad es el proceso de aplicación más empleado en pinturas en polvo.

Esta técnica de pintado ofrece una gran eficiencia (65%-95%) y un gran ahorro económico, principalmente debido a la inexistencia de sobre-pintado y posibilidad de reciclaje de los excesos. Otra ventaja de este tipo de pintado es la gran uniformidad de espesores que se consigue. La principal desventaja que presenta es la dificultad que los sistemas mecánicos tienen para conseguir que la pintura alcance las zonas difíciles de la pieza (hay zonas que, a parte de su complicado acceso, actúan como cajas de Faraday y no pueden ser pintadas con facilidad).

El equipo para el pintado electrostático se basa en un tubo a través del cual se transporta el polvo con aire hasta un orificio donde se encuentra un electrodo. Este electrodo está conectado a una fuente de elevado voltaje (40-100kV) y bajo amperaje. Los electrones emitidos por el electrodo reaccionan con las moléculas de aire generando así una nube de iones, llamada corona, alrededor del orificio. La corona está probablemente compuesta por una mayoría de iones OH^- (y tal vez O_2^-). Al pasar las partículas de polvo a su través, recogen aniones de la corona (aunque sólo un 0.5% de las moléculas quedan cargadas). Como el objeto a pintar está conectado a tierra, se crea una diferencia de potencial que atrae las partículas cargadas hacia la pieza a pintar. Así, las partículas de polvo se adhieren formando un film incluso en objetos con formas irregulares, estando las partículas de menor tamaño más cercanas al sustrato.

En la Figura se muestra una instalación habitual de pistola electrostática. El funcionamiento consiste en la propulsión del polvo de forma neumática hacia la pistola de proyección (otros sistemas para aplicaciones a pequeña escala lo realizan directamente en la pistola por carga superior, como el empleado en el desarrollo de este trabajo).



Figura 3.6. Equipo de pintado electrostático

Las partículas se adhieren lo suficientemente fuerte a la superficie del sustrato como para poder transportar la pieza recubierta a un horno, donde se mantiene durante un tiempo y temperatura determinados. Bajo estas condiciones las partículas primero reblandecen y se fusionan, dando lugar a un recubrimiento blando pero coherente. Posteriormente comienza el proceso de curado obteniendo así el recubrimiento final sobre el sustrato. El curado puede ser por temperatura en un horno de convección convencional o bien por radiación ultravioleta.

En sistemas industriales, el polvo extra que no se adhiere a la pieza (sobre-pintado) se recolecta mediante un sistema de filtrado de aire y se devuelve al tanque de suministro para su reutilización, dando lugar así a una baja pérdida de material y una disminución de costes de aplicación.

El espesor de film obtenido aumentará conforme se emplee un mayor voltaje y la aplicación se realice a menor distancia entre la pistola y la pieza. También se pueden conseguir mayores espesores calentando el objeto a pintar antes de aplicar el polvo. El límite de espesor es aquel para el que el recubrimiento actúa como aislante y no atrae más partículas [1].

3.2.2.5 Curado

Una vez las partículas de polvo se han adherido a la superficie del sustrato, las piezas recubiertas se introducen en un horno de convección convencional, donde se mantienen durante 15 minutos a 180°C. Bajo estas condiciones tienen lugar el reblandecimiento y fusión de las partículas, dando lugar a un recubrimiento blando pero coherente. Posteriormente comienza el proceso de curado obteniendo así el recubrimiento final sobre el sustrato.

3.3 Técnicas experimentales

3.3.1 Propiedades químicas y morfológicas

3.3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es una de las técnicas más versátiles para el estudio y análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido principalmente a su elevada resolución y la gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

El fundamento de un SEM se basa en aplicar un haz de electrones acelerados sobre la superficie de la muestra. Al incidir los e⁻ de alta energía sobre la superficie de una muestra se producen distintas señales, que recogidas por los diferentes detectores suministran información sobre diferentes aspectos de la muestra como su morfología o naturaleza química. Los detectores más comunes son los de electrones (secundarios y retrodispersados) y el de rayos X:

- **Electrones secundarios:** se generan cuando el haz pasa lo suficientemente cerca de un átomo para excitar alguno de los electrones presentes en él, de forma que éste sale de su orbital con muy poca energía cinética (en torno a 5eV). Debido a su baja energía, los electrones secundarios que salen de la muestra solo se detectan si proceden de las inmediaciones de la superficie. Es por este motivo que esta señal sea especialmente adecuada para el estudio de la topografía del material.
- **Electrones retrodispersados:** Este tipo de electrones se generan cuando un electrón primario entra en la muestra, colisiona con un núcleo, experimenta una variación en su trayectoria y vuelve a salir de ella. Si el peso atómico es bajo, la probabilidad de que se produzca una retrodispersión es menor que si el peso atómico del elemento es elevado. La señal de electrones retrodispersados, en una muestra lisa, permite distinguir entre zonas de diferente composición puesto que cada una de ellas tendrá un contraste diferente. Las zonas más claras y brillantes son aquellas en las que la emisión de electrones retrodispersados es mayor y

corresponderán a zonas con mayor número atómico, mientras que las zonas más oscuras corresponden a elementos con número atómico más bajo

- Cuando un haz de electrones suficientemente acelerado, es decir, con una energía superior a la crítica de ionización que corresponde a los electrones de los átomos que constituyen la muestra, incide sobre la superficie de un sólido, se produce, entre otros fenómenos, la ionización de los átomos; esto es, la expulsión de electrones de las capas internas, creándose huecos. Estos huecos se llenan con electrones de capas más externas, produciéndose una liberación de energía, de valor igual a la diferencia entre las energías de las capas implicadas en el proceso. Una forma de manifestarse dicha energía es mediante la emisión de radiación electromagnética (rayos X). Al representar la intensidad de la radiación electromagnética emitida frente a su longitud de onda (o su energía) se obtiene el espectro de rayos X. Como puede observarse en la Figura , este espectro está constituido por una serie de picos (líneas) de intensidad variable, a los que se denomina rayos X característicos y que permite realizar microanálisis químicos de zonas de la muestra [2,3].

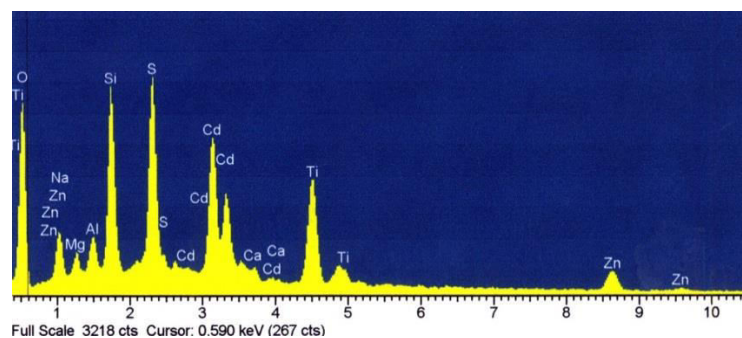


Figura 3.7. Microanálisis químico de una muestra por Rayos X

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevó a cabo en un equipo LEO modelo 440i dotado de un sistema digital de adquisición de imágenes. Las condiciones normales de operación del equipo fueron: 20 kV y 100 pA para el empleo de detector de electrones secundarios (SE) y de 20 kV y 1000 pA para la obtención de imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y microanálisis (EDS) .

Las muestras empleadas para el estudio micrográfico fueron obtenidas a partir de recubrimiento desprendido del sustrato mediante criofracturación en nitrógeno líquido para obtener una buena superficie de fractura. Las muestras se fijaron al portamuestras por medio de una cinta adhesiva conductora de doble cara.

3.3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectrofotometría es una técnica analítica empleada para identificar materiales orgánicos (por detección de los grupos funcionales). Mide la absorción de la radiación infrarroja por el material en

función de la longitud de onda. Las bandas de absorción infrarroja identifican componentes y estructuras moleculares.

Cuando el material se somete a radiación infrarroja, la radiación IR es absorbida por el material y excita las moléculas a un estado vibracional mayor. La longitud de onda de la luz absorbida por una molécula determinada es función de la diferencia de energía entre los estados vibracionales de reposo y excitado. Las longitudes de onda absorbidas por la muestra son características de la estructura molecular.

Los espectros de FTIR se suelen presentar como gráficos de intensidad frente número de cuentas, en cm^{-1} . El número de cuentas (número de ondas) es el recíproco de la longitud de onda. La intensidad se puede representar como el porcentaje de luz transmitida o absorbancia para cada número de cuenta.

En el estudio se empleó un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Jasco modelo FT/IR-6200 (Figura), con una resolución de $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en el modo de transmitancia. Las muestras en polvo (previamente secadas) se colocan en un accesorio de reflexión atenuada con control térmico y cristal diamante (Golden Gate Heated Single Reflection Diamond ATR, Specac-Teknokroma). Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente [4,5].



Figura 3.8. Equipo de espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

3.3.2 Propiedades térmicas

3.3.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica que permite medir la variación en la masa de una muestra expuesta a una atmósfera controlada en función del tiempo y de la temperatura. Es una técnica de gran utilidad en la ciencia de polímeros, ya que los cambios de peso observados a temperaturas específicas se correlacionan con la volatilización de componentes de la muestra, descomposición, reacciones de oxidación/reducción, y otros cambios o reacciones.

La muestra se sitúa en un pequeño crisol de vidrio conectado a una microbalanza donde se calienta de forma controlada durante un tiempo específico (ensayo TGA isoterma), o bien se realiza un calentamiento a una velocidad determinada entre valores de temperatura especificados (ensayo TGA dinámico). Los ensayos más comunes (y también los que se llevarán a cabo en este trabajo) son ensayos dinámicos, donde se somete la muestra a un barrido de temperatura, generalmente con una velocidad de calentamiento constante, registrando cómo varía su masa a lo largo de todo el ciclo.

Para los ensayos se empleó un equipo simultáneo TG-STDA Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600 (Figura). Las muestras empleadas se introdujeron en el crisol del equipo en un peso aproximadamente de 20 mg, realizándose barridos de 50 °C a 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10K/min. En todos los ensayos se empleó N₂ como gas atmósfera en un caudal de 50 cm³/min [6].



Figura 3.9. Equipo simultáneo TG-STDA Mettler Toledo

3.3.3 Propiedades mecánicas

3.3.3.1 Ensayo de adherencia por tracción (Pull-off test)

La técnica consiste en evaluar la adhesión (fuerza de tracción) de un recubrimiento determinando la mayor fuerza de tensión por tracción que puede soportar antes de separarse. Los puntos de fractura mostrados en la superficie se suceden a lo largo del plano más débil del sistema formado por la Dolly, las capas de recubrimiento y el sustrato. Dichos ensayos están basados en la norma ISO 4624:2002.

La técnica se realiza con un medidor de adherencia manual portátil por tracción llamado Positest el cuál mide la fuerza necesaria para realizar una tracción de prueba sobre un diámetro específico para separar un recubrimiento de su sustrato mediante presión hidráulica (dicho valor se muestra en una pantalla digital).

Los pasos a seguir se describen a continuación: primero se debe de preparar el sistema a analizar creando una ligera rugosidad en el recubrimiento con una lija. De igual forma se debe de eliminar los contaminantes y óxido del 'dolly' (masa adherida) con la lija. Posterior a esto se debe de aplicar el

adhesivo al dolly mediante una película uniforme de 50-100 micras. Por último se procede a la separación de la zona de prueba [7,8].



Figura 3.10. Equipo utilizado para el ensayo de adherencia por tracción

3.3.3.2 Resistencia al impacto

La resistencia a impacto puede evaluarse mediante el método de ensayo de caída de masa, siguiendo la Norma UNE-EN ISO 6272-2:2002. De este ensayo se obtiene información acerca de la resistencia que ejerce el recubrimiento al impacto de una masa dada a una determinada altura, detectándose así, de forma al menos cualitativa, la resistencia a impacto del material, su cohesión y su adherencia .

Los ensayos de caída de dardo se realizaron con un impactómetro (Figura), impactando las muestras por la zona no recubierta mediante un cabezal semiesférico de 12.5 mm de diámetro y 1 kg de peso, a diferentes alturas (30, 60, 90 cm). Los resultados de esta técnica se obtienen por observación directa del recubrimiento ensayado.

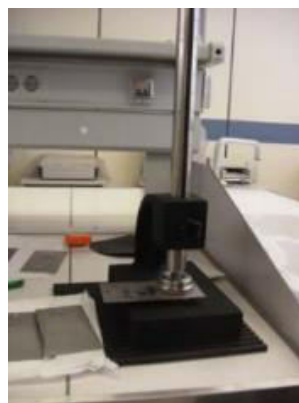


Figura 3.11. Equipo utilizado para el ensayo de resistencia al impacto

El mayor inconveniente que presenta esta técnica es la difícil interpretación de los resultados, en algunos casos, muy subjetiva [9,10].

3.3.3.3 Adherencia por corte enrejado

Ensayo que permite evaluar la adherencia o resistencia que ofrecen los recubrimientos de pintura a ser separados cuando se realiza una red cuadrada de incisiones en el recubrimiento de modo que alcancen al sustrato.

Este método se puede aplicar según la norma UNE-EN ISO 2409 como un ensayo de clasificación en seis categorías por comparación con el siguiente patrón:

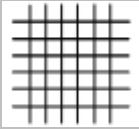
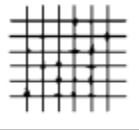


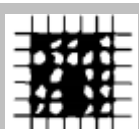
Categoría	Descripción	Aspecto de la superficie
0	Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos: ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido.	
1	Se observan ligeros desprendimientos del recubrimiento en las intersecciones de las incisiones. Área afectada no superior al 5%	
2	Se observan ligeros desprendimientos del recubrimiento en las intersecciones de las incisiones. Área afectada entre el 5-15%	
3	El recubrimiento se ha desprendido parcialmente en los bordes o en las partes de los cuadrados. Área afectada entre el 15-35%	
4	Algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. Se observa un área afectada entre el 35-65%	
5	Grado de desprendimiento superior al de la anterior categoría	-

Tabla 3.7. Categorías de clasificación de corte enrejado

Las incisiones se realizan manualmente utilizando como herramienta de corte una multicuchilla con seis bordes cortantes espaciados entre sí 2 mm. Manteniendo la cuchilla en un plano normal a la superficie de la muestra, se realizan las incisiones sobre el recubrimiento con una presión y ritmo uniformes [9,10].

3.3.4 Propiedades anticorrosivas

3.3.4.1 Ensayo de niebla salina

El ensayo acelerado de resistencia a la Niebla salina consiste en someter a una pieza a unas condiciones de humedad, salinidad, pH y temperatura agresivos y controlados.

Sin embargo, pese a su aceptación a nivel industrial por falta de alternativa, este ensayo está muy cuestionado porque requiere de largos tiempos de evaluación (superiores a un mes) y solo parcialmente puede simular la multiplicidad de factores que inciden en la corrosión del sistema recubrimiento/metal.

En la presente investigación se siguió la norma UNE-EN ISO 9227 y se empleó un equipo ACS DCTC600P (Figura). De cada uno de los sistemas formulados se prepararan 5 planchas y, previamente a su introducción en la cámara de niebla salina, se les practica una cruz de San Andrés a fin de dejar al descubierto el sustrato metálico (Figura).



Figura 3.12. Cámara de niebla salina

Las condiciones que se establecen en la cámara de ensayo son: humedad 100%, 5% de NaCl (en peso), 35 °C de temperatura del agua y 37 °C de temperatura de la cámara



Figura 3.13. Incisión generada para el ensayo

Las muestras se evaluaron a distintos tiempos determinándose la penetración máxima y el ampollamiento. A continuación se describen estos parámetros [10]:

- Penetración (Pmax): distancia desde el borde de la incisión al borde exterior de cualquier tipo de defecto que se encuentre cercano a ella. Se mide en milímetros colocando la regla en posición perpendicular a la incisión. Cuando la Pmax > 2 mm, se produce el fallo de la muestra.
- Área penetrada (Ap): superficie afectada por la penetración. Cuando la penetración se produce por superficies circulares, el área afectada viene determinada por la siguiente fórmula: $A_p = \pi r^2$ o también se puede saber el tamaño del área colocando un papel milimetrado transparente sobre la zona y contando el número de cuadrados correspondientes al área. El Área penetrada se expresa en mm², siendo el sumatorio de todas las áreas individuales de penetración. Cuando el $A_p > 16 \text{ mm}^2$ se produce el fallo de la muestra.
- Grado de ampollamiento (GA): magnitud que describe las ampollas de un recubrimiento en términos de cantidad (densidad) y tamaño. Se expresa como GA X(Sn), donde X es igual a la cantidad (densidad), que varía de 0 a 5 y Sn es igual a tamaño, que varía de 0 a 5. Solo se consideran las ampollas que no son penetración. Se expresa proporcionando una de las clasificaciones que resultan de comparar el examen visual con los patrones que figuran en la norma UNE-EN ISO 4628-2:2003). Cuando GA > 2(S2) se considera que la muestra ha fallado.

3.3.4.2 Polarización potenciodinámica

La polarización potenciodinámica es una de las técnicas más importantes para determinar el grado de corrosión de una celda electroquímica. Un potencial externo se aplica sobre los electrodos de trabajo y contra electrodos mediante un potencióstato para polarizar el metal. En ese momento se produce la liberación de iones metálicos hacia el contra electrodo donde tiene lugar la reacción catódica. El potencial externo aplicado varía generalmente entre -0.3 V y +0.3 V durante el ensayo, y mediante un amperímetro se registran los valores de corriente producidos.

La Figura muestra curvas de polarización típicas que se obtienen en un ensayo de este tipo. En el eje vertical se representa el potencial externo aplicado mediante el potencióstato y en el horizontal el logaritmo de la corriente absoluta medida en el amperímetro. Las líneas rectas tangentes a las curvas son las curvas teóricas que corresponden a las reacciones anódica y catódica [11–13].

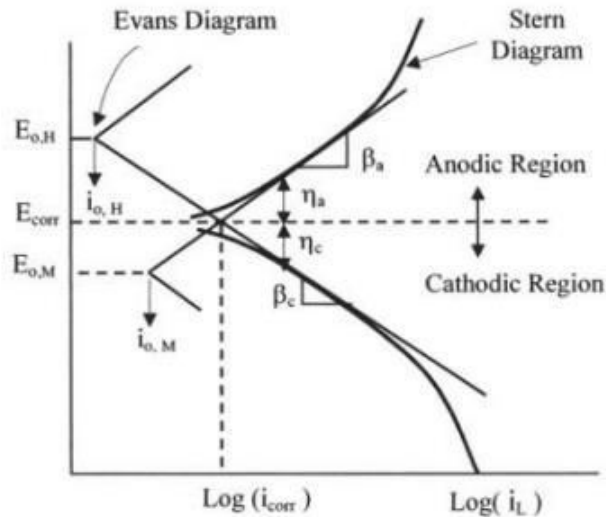


Figura 3.14. Diagrama de Evans

A partir de la intersección que forman las líneas teóricas de reacción se pueden determinar el potencial de corrosión y la intensidad de corriente mediante la siguiente ecuación:

$$GC = \frac{i_{corr} \times 3.272 \times PE}{dA}$$

Donde GC es el grado de corrosión en mm/año, i_{corr} la intensidad de corriente en amperios, PE el peso equivalente en gramos/equivalente, d la densidad en g/cm^3 y A el área de la muestra en cm^2 .

Las polarizaciones se llevaron a cabo para muestras de acero al carbono en contacto con los mismos extractos de pigmento utilizados en el test de inmersión anterior mediante un potencióstato galvanostato tipo AUTOLABPGSTAT30 (Figura). El potencial aplicado varía entre -0.3 V y +0.3 V registrando los valores de corriente producidos cuando éste se aplica tras distintos tiempos de inmersión. Para el análisis y tratamiento de datos se utiliza el paquete de software Nova.

3.3.4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

En el caso de corriente continua (dc), los circuitos eléctricos presentan oposición al flujo de electrones por la existencia de resistencias (cumpliéndose la Ley de Ohm). En el caso de la corriente alterna (ac) aparecen dos nuevos componentes que dificultan el paso de la corriente a través del circuito, éstos son las capacitancias y las inductancias.

La impedancia es en la corriente alterna lo que la resistencia es en la corriente continua. Es la oposición del sistema al flujo de corriente o electrones y comprende elementos como resistencias, capacitancias e inductancias.

A fin de determinar la impedancia (en función de la frecuencia) de un sistema se emplea la corriente alterna en ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), donde se emplean excitaciones de amplitudes bajas (entre 5 y 10mV), dando lugar a una pequeña perturbación del sistema electroquímico, asegurando que éste siga encontrándose en régimen lineal y no se haya desplazado fuera de su equilibrio electroquímico.

El sistema electroquímico se puede relacionar con un circuito eléctrico a fin de modelizar su comportamiento a partir de ajustar los datos de impedancia obtenidos de la medida EIS a los parámetros de un circuito equivalente elegido en función de la realidad física de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar.

Debido a que en la corriente alterna la impedancia (y todos los componentes) depende de la frecuencia de estudio, en las medidas EIS se aplican excitaciones de amplitud en el rango de frecuencias más amplio posible y que normalmente suele variar entre 0,001 y $1 \cdot 10^5$ Hz. Al utilizar excitación sinusoidal pequeña (baja amplitud) se consigue que la respuesta del sistema tenga un comportamiento pseudo-lineal, y de esta forma la respuesta de corriente frente a un estímulo de potencial sinusoidal, será también sinusoidal a la misma frecuencia pero con un ligero desfase.

La aplicación de la espectroscopia de impedancia electroquímica a metales con recubrimiento orgánico de función anticorrosiva se basa en la habilidad de la técnica para distinguir entre distintos procesos que suceden, de forma simultánea y/o consecutiva, en el sistema. Para ello se introduce el concepto de constante de tiempo (τ). La constante de tiempo es el parámetro característico a cada fenómeno que sucede en el sistema metal/recubrimiento y consiste en el tiempo que un determinado proceso toma desde la perturbación causada mediante la medida EIS hasta su relajación. El análisis de estos procesos de relajación proporciona información acerca del sistema.

Así, en metales recubiertos, los procesos rápidos, con τ bajas, que son los relacionados con las propiedades dieléctricas de los polímeros, tienen lugar a frecuencias elevadas. En cambio, los procesos lentos, con τ elevadas, como es el caso de las reacciones de corrosión en la interfase metal-recubrimiento, tendrán lugar a frecuencias bajas. Cada proces, por tanto, se relaciona con una frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau}$$

Con la espectroscopia de impedancia es posible hacer barridos de frecuencia muy amplios, que pongan de manifiesto, tanto los fenómenos que tienen lugar a alta frecuencia como aquellos que ocurren a bajas frecuencias, dentro del sistema objeto de estudio.

Las perturbaciones aplicadas al sistema en el ensayo EIS pueden ser de corriente (galvanostático) o de potencial (potenciostático). Supongamos una perturbación sinusoidal de potencial, de forma que la respuesta será una corriente en forma sinusoidal, pero desfasada por la desviación respecto al caso ideal (caso de un sistema puramente resistivo no habría desfase).

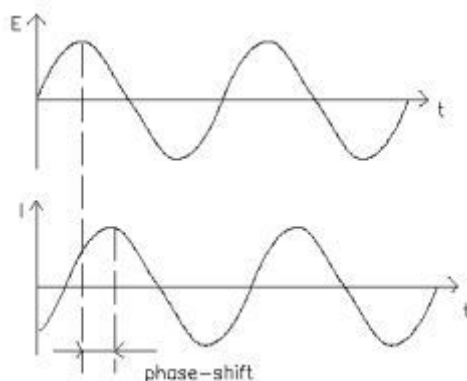


Figura 3.15. Respuesta sinusoidal de corriente en sistema lineal

De esta figura se extraen las siguientes ecuaciones de perturbación y respuesta

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t)$$

Si el sistema es lineal, la respuesta será una corriente sinusoidal pura:

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t - \theta)$$

Donde, E_t e I_t son el potencial y la intensidad a un tiempo t . E_0 e I_0 son las amplitudes de señal y respuesta, respectivamente, ω es la frecuencia angular en radianes ($\omega=2\pi f$) de la señal, y θ es el ángulo de desfase (grados) entre el potencial de perturbación y la corriente de respuesta.

Mediante la relación de Euler:

$$\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\text{sen}(\theta)$$

Se puede quedar la impedancia como una ecuación compleja:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t)$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \theta)$$

Teniendo en cuenta la Ley de Ohm y su aplicación a la impedancia en corriente alterna se puede escribir con las ecuaciones anteriores:

$$Z(\Omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp^{j\theta} = |Z| \cos(\theta) + j \operatorname{sen}(\theta) = Z' + jZ''$$

Los datos de las medidas de impedancia electroquímica se pueden representar en el plano complejo, donde la impedancia se representa con un vector de módulo $|Z|$ y de ángulo ϕ formado por el vector y el eje real, tal y como se muestra en la Figura. Esta representación de un número complejo en un plano recibe el nombre de "diagrama de Argand". Z' es la parte real de la impedancia y hace referencia a su componente resistiva, mientras que Z'' es la parte imaginaria y representa su componente capacitiva.

Así, cuanto mayor sea el ángulo de desfase más capacitivo será el sistema, mientras que a menor ángulo de desfase más resistivo será, es decir, tendrá un comportamiento más ideal, más próximo a la ley de Ohm.

Cada vector define un punto de longitud $|Z|$ y ángulo ϕ por lo que se puede representar por medio de los gráficos de Nyquist (parte imaginaria de la impedancia frente parte real para todo el rango de frecuencias), el comportamiento de la impedancia del sistema en función de la frecuencia.

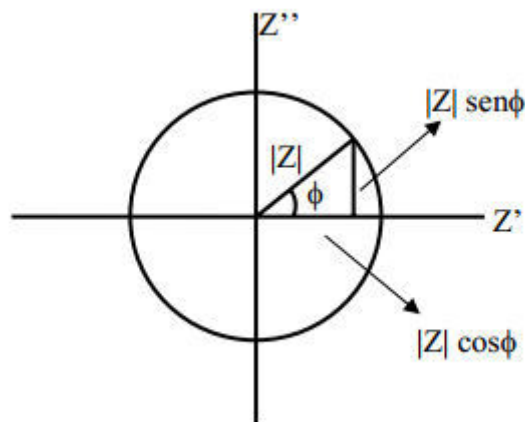


Figura 3.16. Diagrama de Argand de la impedancia

Cada semicírculo del diagrama de Nyquist está relacionado con una constante de tiempo, τ . La Figura se puede equiparar a un circuito eléctrico de una sola constante de tiempo, esto es con una resistencia y un condensador en paralelo.

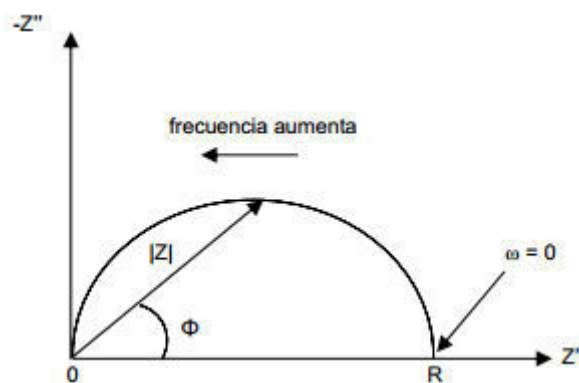


Figura 3.17. Diagrama de Nyquist

Otra forma de representar los datos es mediante los gráficos de Bode, donde se representa el logaritmo del módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia. Este tipo de gráficos presenta información más clara y menos ambigua que los de Nyquist, a la vez que distingue entre diferentes constantes de tiempo y procesos que tienen lugar en el sistema, por lo que es preferido por algunos investigadores frente los gráficos de Nyquist. En la Figura se muestra un gráfico de Bode con dos constantes de tiempo.

Uno de los aspectos más importantes de la técnica EIS como herramienta para investigar las propiedades electroquímicas de los sistemas, es que, en muchos casos, el comportamiento de un sistema real se puede modelizar mediante un circuito constituido por un conjunto discreto de componentes eléctricos, denominado circuito equivalente, y de esta forma estudiar su comportamiento.

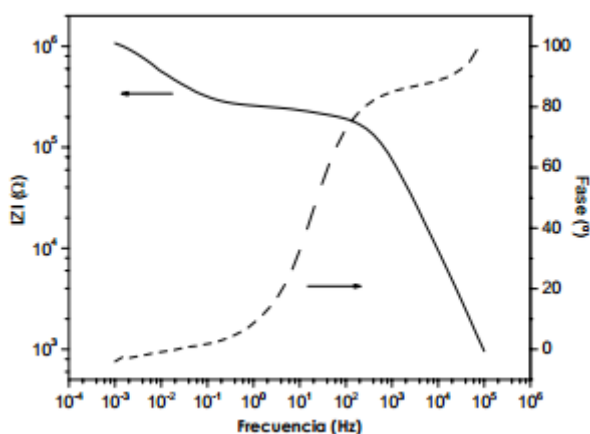


Figura 3.18. Diagrama de Bode con dos constantes de tiempo

Esta relación es lógica si se tiene en cuenta que las leyes fundamentales que relacionan la carga y el potencial, que definen un sistema lineal, no cambian al pasar de componentes eléctricos (como los del circuito equivalente) a materiales iónicos (los que constituyen el sistema real). Esta afirmación, sin embargo, sólo es cierta bajo determinadas condiciones experimentales: cuando el comportamiento del

sistema es lineal, razón por la cual se emplean señales de pequeña amplitud que aseguran dicha linealidad.

La interpretación de las medidas de EIS consiste, generalmente, en el ajuste de los datos experimentales a ese circuito equivalente, representativo de los procesos físicos y/o químicos que tienen lugar en el sistema objeto de estudio. Dicho circuito está constituido por combinaciones más o menos complejas de elementos resistivos, capacitivos e inductivos y debe tener la misma impedancia que el sistema medido.

En el caso de recubrimientos orgánicos aplicados sobre sustratos metálicos, la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se ha utilizado con éxito para la caracterización de sus propiedades protectoras.

El objetivo final de la técnica es ofrecer información acerca de las propiedades del sistema, tales como la presencia de defectos, la reactividad de la interfase, la adherencia metal-pintura, las propiedades barrera del recubrimiento... El conocimiento de estos parámetros resulta esencial para poder predecir las características anticorrosivas de dichos sistemas durante su vida de servicio y sentar las bases científicas para la mejora en la formulación de las pinturas.

Sin embargo, es necesario tener en cuenta una serie de limitaciones a la hora de aplicar la técnica EIS al estudio de los sistemas metal-recubrimiento:

- Puede existir ambigüedad en los datos obtenidos e, incluso, no ponerse de manifiesto toda la información del sistema debido al solape de constantes de tiempo correspondientes a distintos procesos. Por otro lado, la elección del circuito equivalente adecuado exige, en muchas ocasiones, la utilización de técnicas complementarias. La técnica EIS, por sí sola, no es suficiente en muchos casos para caracterizar el sistema metal-recubrimiento
- Los diagramas de Nyquist casi siempre se corresponden con semicírculos achatados de la distribución de las constantes de tiempo del sistema alrededor de un valor central. Esa distribución puede ser debida a la rugosidad de la superficie del electrodo, que genera una distribución no uniforme de la densidad de corriente sobre la superficie. Otra posible causa es debida a la formación de productos de corrosión sólidos que se sitúan en los defectos de la película orgánica o, simplemente, a la heterogeneidad intrínseca de la pintura.

Los espectros de impedancia de un sistema metal-recubrimiento presentan una evolución típica dependiendo del estado de la pintura. Si atendemos esta evolución en un gráfico de Nyquist ideal, observaremos la tendencia que tomaría el sistema con la evolución del tiempo.

Inicialmente, la pintura está intacta, mostrando un comportamiento típicamente capacitivo (a) esto es con un ángulo ϕ lo más cercano a 90° posible, a medida que el electrolito atraviesa el recubrimiento el arco se cierra y se transforma en un semicírculo (b), es decir el ángulo es diferente a 90° y la componente resistiva-real comienza a tener más importancia, el material está dejando de ser un condensador perfecto y el electrolito empieza a introducirse en su seno.

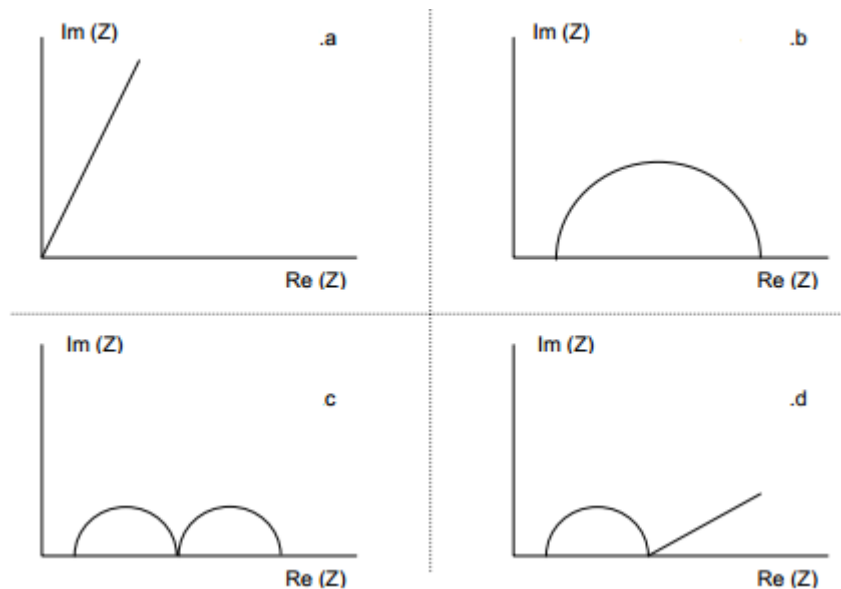


Figura 3.19. Evolución típica de los diagramas de Nyquist para un sistema metal/recubrimiento orgánico

A mayores períodos de exposición, el electrolito ya ha penetrado en el recubrimiento y alcanzado la interfase de forma que se inician los procesos de corrosión en la interfase metal-recubrimiento, con la aparición de otra constante de tiempo a frecuencias inferiores (c-d). Esta segunda constante de tiempo también podrá tener un comportamiento completamente capacitivo (d) o bien la forma de un arco (c) y se ve totalmente afectada por los procesos que tienen lugar en la interfase, pudiendo existir una componente difusiva como la línea recta de la figura (d).

Los recubrimientos orgánicos se comportan idealmente como un dieléctrico, dando lugar a una impedancia capacitiva caracterizada por una dependencia en frecuencia tipo ω^{-1} . Este comportamiento es eléctricamente equivalente a la capacidad del recubrimiento polimérico C_c en paralelo con la resistencia del citado recubrimiento R_{po} .

No obstante, la mayor parte de los espectros de impedancia de metales recubiertos inmersos en una disolución electrolítica (de resistencia R_s) muestran desviaciones respecto a este comportamiento simple de la impedancia como resultado de la formación de poros con conductividad iónica y reacciones consecutivas en la interfase. Este nuevo comportamiento puede ser descrito por el circuito equivalente mostrado en la Figura. de amplio uso en la modelización de espectros EIS en metales recubiertos con pinturas orgánicas.

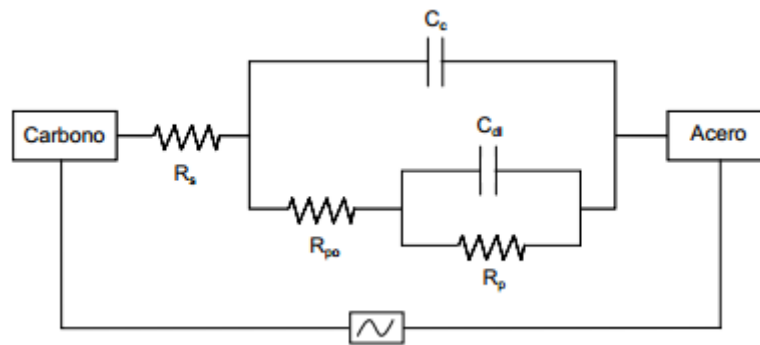


Figura 3.20. Circuito equivalente con dos constantes de tiempo utilizado en la modelización de espectros de impedancia de sistemas recubrimiento orgánico/metal

Cada uno de los parámetros del circuito eléctrico tiene una interpretación física dentro de los procesos del sistema orgánico/metal. De esta forma ajustando los espectros de impedancia a este circuito eléctrico equivalente se puede obtener información referente al comportamiento electroquímico del recubrimiento

- R_s , es la resistencia del electrolito al flujo de corriente. En el estudio de recubrimientos orgánicos y empleando un potencióstato de 3 electrodos (trabajo, contra-electrodo y referencia) este valor es constante y despreciable frente al resto de los valores.
- R_{po} es una medida de la porosidad y deterioro del recubrimiento. Este parámetro se relaciona habitualmente con el número de poros y canales perpendiculares a la superficie del sustrato a través de los cuales el electrolito alcanza la interfaz metal-recubrimiento. Aunque R_{po} puede aumentar con el tiempo de inmersión, probablemente debido a la obstrucción de los poros por los productos de corrosión, normalmente decrece. Algunos autores han distinguido tres regiones en la tendencia dependiente del tiempo de R_{po} . Así, inicialmente decrece muy rápido, después despacio (mostrando una meseta o plateau) y posteriormente rápido de nuevo, coincidiendo con la aparición de un segundo semicírculo en el espectro de EIS. La meseta se explica asumiendo que el número de canales formados es prácticamente constante.
- C_c es la capacitancia del recubrimiento y puede emplearse como una medida de la permeabilidad del recubrimiento al electrolito. Este parámetro viene dado por la ecuación:

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

Donde, ϵ es la constante dieléctrica del recubrimiento, ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m), A es el área del recubrimiento expuesta al electrolito y d es el espesor del recubrimiento. C_c variará normalmente con la absorción de electrolito, debido a que la

constante dieléctrica del agua es aproximadamente 20 veces mayor que la de un recubrimiento típico (conforme aumenta el tiempo aumenta ϵ por la entrada de electrolito en el recubrimiento)

Habitualmente C_c aumenta en la etapa inicial de exposición, mostrándose así como una medida de la absorción de agua, esta etapa indica la entrada del electrolito a través de los microporos del recubrimiento (área superficial del mismo). Etapa controlada por la ley de difusión de Fick. No se produce la entrada de iones como el Cl^- debido a que su coeficiente de difusión ($4.7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) es un orden de magnitud menor que el del agua ($3.16 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$). En una segunda etapa, aparece C_c constante, notando que el recubrimiento está saturado de electrolito. Indica la entrada de agua e iones por los macroporos. Cuando el sistema metal/recubrimiento se ha expuesto durante un largo periodo de tiempo se puede relacionar con la delaminación y el deterioro del sistema ya que los macroporos han alcanzado la interfase, y con ellos el electrolito.

- R_p y C_{dl} son dos parámetros empleados para determinar la delaminación del recubrimiento y la actividad corrosiva que tiene lugar en la interfase. Sólo pueden ser calculados adecuadamente cuando se observan por lo menos dos constantes de tiempo en el espectro. R_p está asociada a la transferencia de carga existente en la superficie del sustrato metálico y suele disminuir conforme avanza el tiempo, aunque depende de numerosos factores como la pasivación del sustrato.

C_{dl} es una medida del área de sustrato delaminada. La tendencia del parámetro C_{dl} es muy compleja, y sus cambios de valor pueden ser asociados a la competición entre dos procesos opuestos como son, por un lado la delaminación y por otro la acumulación de productos de corrosión en la interfase. Este parámetro aumenta conforme el agua se introduce y extiende en la interfase y conforme el área delaminada aumenta. Por otro lado, el valor disminuye conforme la acumulación de productos de corrosión en la interfase disminuye el área del condensador de la doble capa. Por lo tanto, un cambio de tendencia de C_{dl} dependerá de qué factor es el dominante en el proceso de corrosión. Sin embargo, cabe destacar que tanto un aumento como un descenso de este valor son resultado del desarrollo de procesos de corrosión en la superficie del sustrato metal, mientras que cuando C_{dl} es constante indica que la interfase del sistema es estable.

La Figura 3.20 muestra un circuito equivalente ideal, en el que se emplean capacitores ideales en paralelo a resistencias. Sin embargo, tal y como se ha explicado más arriba, los sistemas metal/recubrimiento muestran numerosas imperfecciones (ej. inhomogeneidades) que hacen que no se

comporten de forma ideal, esto es ya no se comportan como dos placas conductoras paralelas separadas por un dieléctrico.

Esta realidad de los sistemas provoca que a la hora de modelizar los circuitos equivalentes con softwares apropiados (como el Z-View o Nova) no se puedan emplear capacitores en el circuito equivalente y se tenga que introducir un nuevo elemento conocido como “elemento de fase constante” (CPE), que al fin y al cabo actúa como distribuidor de impedancia. La introducción de estos elementos en el circuito permite un ajuste de los parámetros mucho más exacto.

La distribución de capacitancia (por medio de CPEs) se ha discutido ampliamente en la literatura, y su origen se relaciona con diferentes causas como rugosidad y heterogeneidades, porosidad del electrodo (distribución de poros...), variación de la composición del recubrimiento (heterogeneidades de las propiedades de film...), reacciones de adsorción lentas (en el sustrato o recubrimiento) y distribución no uniforme de potencial y corriente. Así el origen del comportamiento de los CPE debe ser una distribución de constantes de tiempo.

Al emplear CPE en lugar de capacitores, los softwares disponibles en el mercado como el Z-View o Nova, ofrecen un valor de capacitancia resultado del ajuste, que sin embargo, no es exactamente la capacitancia (conocida como efectiva) debido a que el uso de CPE introduce errores. Esto es especialmente cierto en el caso de los parámetros de la interfase (C_{dl}). Al ajustar el circuito equivalente con CPE, la capacitancia obtenida viene acompañada de un valor denominado “n”, el cual es el exponente de la ecuación dada por Brug et al. para la impedancia de un CPE.

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n}$$

Donde Z_{CPE} es la impedancia del CPE, Y_0 es un parámetro con unidades s^n/Ω (es la capacitancia obtenida mediante el software), j es el número imaginario ($j=(-1)^{1/2}$) y, ω es la frecuencia angular ($\omega=2\pi f$, siendo f la frecuencia). El parámetro n da una idea de la desviación del CPE con respecto a la capacitancia ideal (donde $n=1$), así cuando n es 1, el CPE se comporta como una capacitancia, mientras que cuando es 0 lo hace como un resistor (más distribución de capacitancia).

Debido la desviación de valores de la capacitancia ajustada con respecto la capacitancia efectiva (sistema ideal), algunos autores propusieron ecuaciones para calcular la capacitancia efectiva (C_{dl}) mediante el valor del ajuste (Y_0) y los valores de n y frecuencia angular. Esta relación fue propuesta por primera vez por E. Van Westing:

$$C_{dl} = \frac{Y_0 \omega^{n-1}}{\sin \frac{\pi n}{2}}$$

Posteriormente, Mansfeld y Hsu, propusieron una nueva ecuación, como la apropiada para una conexión paralela de CPE con resistencia

$$C_{dl} = Y_0(\omega''_{max})^{n-1}$$

Donde ω''_{max} es la frecuencia del máximo en la representación $-Z''$ (impedancia imaginaria) frente ω (frecuencia angular). A fin de saber qué ecuación de todas las propuestas para calcular la relación entre C_{dl} e Y_0 , Jovic estudió el uso de las más importantes, llegando a la conclusión que la propuesta por Mansfeld y Hsu era la más apropiada [14–18].

A parte, las diferencias entre Y_0 y C_{dl} puede ser significativa dependiendo de los valores de frecuencia y n . Así, se recomienda el uso de la ecuación anterior cuando los valores de n están muy por debajo de 1, lo cual supondría el uso de esta ecuación para calcular los valores de capacitancia de la interfase efectivos (C_{dl}) ya que en el caso del recubrimiento los valores de n suelen ser muy cercanos a 1. También en el caso de los sistemas aplicados por cataforesis los valores de n suelen ser muy próximos a 1, tanto en recubrimiento como en interfase. Por lo que el uso de dicha ecuación no se hace necesario, entendiendo los valores dados por el software como iguales a los reales obtenidos por dicha ecuación.

Por otro lado, la necesidad de uso esta ecuación tiene mucha importancia cuando se pretende obtener cuantitativamente parámetros del sistema como el espesor de capas de anodizado en aleaciones de aluminio o la constante dieléctrica de materiales de baja constante dieléctrica.

A fin de realizar los ensayos EIS se empleó un potencióstato-galvanostato tipo AUTOLAB PGSTAT30 en control potencióstático y al potencial libre de corrosión. Las medidas de impedancia se efectuaron en un rango de frecuencias entre 1mHz y 100 kHz, con un voltaje sinusoidal de amplitud 10 mV y en el interior de una celda de Faraday para evitar interferencias con el exterior.



Figura 3.21. Equipo de impedancias y celda de Faraday

Se selecciona como zona de estudio en cada muestra de recubrimiento formulado aquella zona donde el espesor del recubrimiento es uniforme. Esta área seleccionada se fija en un cilindro de PVC de 9.62 cm²

de área donde se introduce la disolución electrolito (solución 3.5% NaCl en peso en agua desionizada) y el triple-electrodo compuesto por electrodo de trabajo (el sustrato), el contra-electrodo (hoja de carbono grafito) y electrodo de referencia (Ag/AgCl) formándose así la celda electroquímica mediante la cual se medirá la evolución de la impedancia de los sistemas con el tiempo de exposición a la disolución.

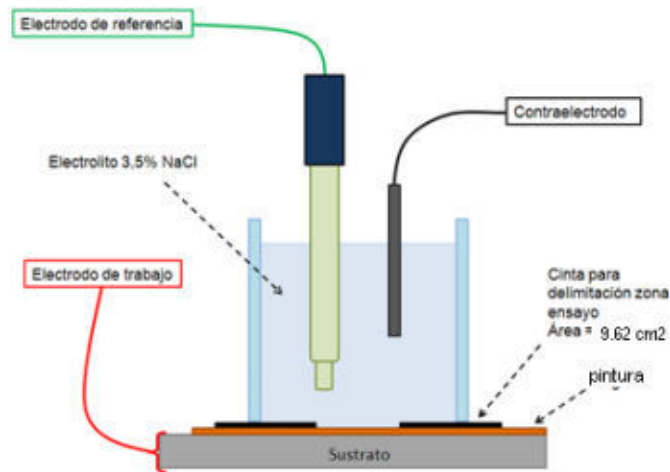


Figura 3.22. Celda electroquímica de tres electrodos

3.3.4.4 Técnica electroquímica ciclica acelerada (ACET)

Utilizando como base la técnica anterior, y prestando una atención particular al mecanismo de fallo, el Área de Materiales de la Universitat Jaume I desarrolló esta nueva técnica para la evaluación anticorrosiva de pinturas.

En términos generales la técnica ACET (UNE 48315:2011) permite obtener información objetiva y cuantitativa sobre las propiedades anticorrosivas de un sistema orgánico en un tiempo muy reducido a la vez que puede ser totalmente automatizada en un equipo de medidas de impedancia.

La técnica se basa en la provocación de un ciclo tensión/relajación al sistema recubrimiento/metal en contacto con el electrolito para acelerar su degradación. De esta forma se fuerza el paso de los iones y el electrolito a través del recubrimiento hasta alcanzar la interfase, detectándose así los fallos del recubrimiento (como delaminaciones locales o grietas) que otras técnicas no son capaces de detectar a no ser que sea durante periodos muy largos de tiempo. La técnica es capaz de evaluar el comportamiento dieléctrico del material y principalmente su adherencia al sustrato.

En el ensayo ACET, las muestras de pintura aplicadas sobre el sustrato metálico se ponen en contacto con el electrolito (solución de NaCl) y tras una caracterización inicial mediante EIS se someten, bajo parámetros controlados que permitan la comparación, a seis ciclos de las siguientes tres fases:

- Polarización catódica
- Período de estabilización
- Medida final de EIS

En la Figura se puede observar un esquema de ensayo de esta técnica de impedancia electroquímica.

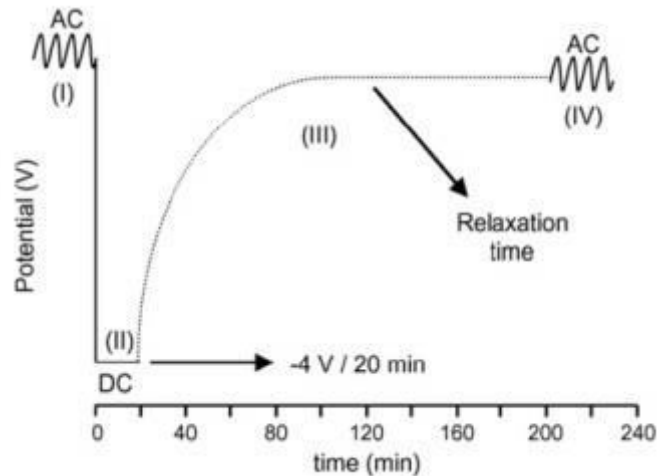


Figura 3.23. Esquema de la técnica ACET

Las etapas de la técnica se describen a continuación:

- Medida EIS al potencial libre de corrosión (AC). De esta forma se obtiene la impedancia inicial del sistema recubrimiento/sustrato.
- Polarización catódica (DC). Se fuerza la entrada de electrolito e iones en el recubrimiento así como que el sustrato metálico actúe como cátodo de forma que se promueven las reacciones catódicas superficiales en cuanto el agua y el oxígeno alcanzan la interfase. Su finalidad es provocar la degradación del recubrimiento y la corrosión del sustrato. En pinturas en polvo se aplicó un potencial de -4V durante 20 minutos.
- Periodo de estabilización (trelax). Durante la polarización el sistema se desequilibra así que antes de medir la nueva impedancia del sistema se deja que éste estabilice durante un periodo determinado. Se considera que el sistema es estable cuando el potencial a circuito abierto lo es. Al final de periodo de estabilización el potencial de corrosión será diferente (por lo general menor) al obtenido en la anterior medida EIS.
- Medida EIS al potencial libre de corrosión (AC). Tras la relajación se mide la nueva impedancia del sistema obteniendo así cómo ha variado el sistema tras el estrés aplicado (polarización).

Esta secuencia de ensayos que se repite automáticamente 6 veces se realiza en un potenciostato AUTOLAB llegando a un tiempo de ensayo máximo de 24 horas.

A continuación se muestra un esquema de los procesos físicos y químicos que tienen lugar durante la polarización y relajación en la técnica ACET.

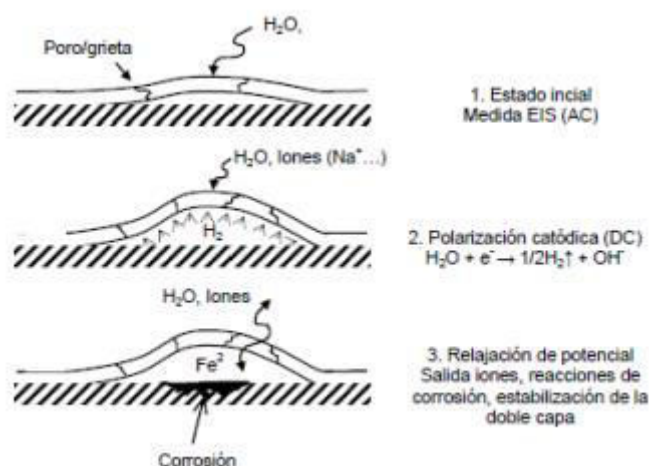


Figura 3.24. Efecto físico de la polarización catódica sobre un sustrato recubierto

Una alta calidad del recubrimiento (impermeabilidad y gran adhesión al sustrato), disminuye la probabilidad de que el electrolito alcance la interfase y de que la reacción catódica tenga lugar. El deterioro del recubrimiento debido a la polarización catódica puede estar provocado principalmente por el proceso de delaminación de la película en la interfase metálica si la reacción catódica de producción de H_2 (g) y/o OH^- finalmente ocurre, aunque el paso de iones a través de la película también debe ser considerado. Así, el potencial de polarización aplicado es función de la calidad del sistema debiéndose alcanzar un equilibrio entre dañar el recubrimiento en un tiempo no muy largo (inferior a 24 horas) y un tiempo demasiado corto como para no observar una evolución clara del sistema con las polarizaciones [19–37].

Referencias bibliográficas

- [1] N.R. Whitehouse, Paint application, in: Shreir's Corros., 2010: pp. 2637–2642.
- [2] E.R. Fischer, B.T. Hansen, V. Nair, F.H. Hoyt, D.W. Dorward, Scanning electron microscopy, Curr. Protoc. Microbiol. (2012).
- [3] K.D. Vernon-Parry, Scanning electron microscopy: an introduction, III-Vs Rev. 13 (2000) 40–44.
- [4] W.D. Perkins, Fourier transform infrared spectroscopy. Part III. Applications, J. Chem. Educ. 64 (1987) A296.
- [5] S. Petit, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Science (80-.). 1 (2006) 909–918.
- [6] http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf, Thermogravimetric Analysis (TGA) A Beginner's Guide, Thermogravim. Anal. A Beginner's Guid. (2010) 1–19.
- [7] M.P.K. Turunen, P. Marjamäki, M. Paajanen, J. Lahtinen, J.K. Kivilahti, Pull-off test in the assessment of adhesion at printed wiring board metallisation/epoxy interface, Microelectron. Reliab. 44 (2004) 993–1007.
- [8] J.G. Kohl, I.L. Singer, Pull-off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings, Prog. Org. Coatings. 36 (1999) 15–20.
- [9] P.L. Bonora, Evaluation methods for protective coatings, Double Liaison. (2001) 51–58.
- [10] C.F. Britton, Corrosion monitoring and inspection, in: Shreir's Corros., 2010: pp. 3117–3166.
- [11] C. Brett, Fundamentals of electrochemistry, in: Piezoelectric Transducers Appl., 2008: pp. 223–239.
- [12] L.R. Faulkner, Understanding electrochemistry: Some distinctive concepts, J. Chem. Educ. 60 (1983) 262.
- [13] J. Wang, Analytical Electrochemistry, Third Edition, 2006.
- [14] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Mod. Asp. Electrochem. 32 (1999) 143–248.
- [15] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, Evaluation of Organic Coatings With Electrochemical Impedance Spectroscopy; Part 3: Protocols for Testing Coatings With EIS, J Coat. Technol. 2 (2005) 22–27.
- [16] M.E. Orazem, B. Tribollet, An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim. Acta. 53 (2008) 7360–7366.
- [17] J.M. McIntyre, H.Q. Pham, Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations, Prog. Org. Coatings. 27 (1996) 201–207.
- [18] B.-Y. Chang, S.-M. Park, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Annu. Rev. Anal. Chem. 3 (2010) 207–229.

- [19] M. Puig, L. Cabedo, J.J. Gracenea, A. Jiménez-Morales, J. Gámez-Pérez, J.J. Suay, Adhesion enhancement of powder coatings on galvanised steel by addition of organo-modified silica particles, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 1309–1315.
- [20] M.J. Gimeno, S. Chamorro, R. March, E. Oró, P. Pérez, J. Gracenea, et al., Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 2024–2030.
- [21] M. Puig, M.J. Gimeno, J.J. Gracenea, J.J. Suay, Anticorrosive properties enhancement in powder coating duplex systems by means of ZMP anticorrosive pigment. assessment by electrochemical techniques, *Prog. Org. Coatings*. 77 (2014) 1993–1999.
- [22] J.J. Gracenea, M.J. Gimeno, J.J. Suay, The fast lane to failure, *Eur. Coatings J.* (2011) 84–88.
- [23] S.J. García, J. Suay, Optimization of deposition voltage of cathoretic automotive primers assessed by EIS and AC/DC/AC, *Prog. Org. Coatings*. 66 (2009) 306–313.
- [24] M.T. Rodríguez, S.J. García, J.J. Gracenea, C. Vitores, J.J. Suay, Thermal, mechanical, and anticorrosive characterization of an epoxy primer, *Corrosion*. 63 (2007) 1075–1084.
- [25] A. Serrano Aroca, J.L. Gómez Ribelles, M. Monleón Pradas, A. Vidaurre Garayo, J. Suay Antón, Characterisation of macroporous poly(methyl methacrylate) coated with plasma-polymerised poly(2-hydroxyethyl acrylate), *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 4552–4564.
- [26] S.J. García, J. Suay, Influence on the anticorrosive properties of the use of erbium (III) trifluoromethanesulfonate as initiator in an epoxy powder clearcoat, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3256–3275.
- [27] S.J. García, J. Suay, A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC). Application to the optimisation of the cathoretic and curing parameters of a primer for the automotive industry, *Prog. Org. Coatings*. 59 (2007) 251–258.
- [28] S.J. García, J. Suay, Epoxy powder clearcoats used for anticorrosive purposes cured with ytterbium III trifluoromethanesulfonate, *Corrosion*. 63 (2007) 379–390.
- [29] S.J. García, J. Suay, Anticorrosive properties of an epoxy-Meldrum acid cured system catalyzed by erbium III trifluoromethanesulfonate, *Prog. Org. Coatings*. 57 (2006) 319–331.
- [30] S.J. García, J. Suay, Application of electrochemical techniques to study the effect on the anticorrosive properties of the addition of ytterbium and erbium triflates as catalysts on a powder epoxy network, *Prog. Org. Coatings*. 57 (2006) 273–281.
- [31] M.T. Rodríguez, S.J. García, R. Cabello, J.J. Suay, J.J. Gracenea, Effect of plasticizer on the thermal, mechanical, and anticorrosion properties of an epoxy primer, *J. Coatings Technol. Res.* 2 (2005) 557–564.
- [32] M.T. Rodríguez, J.J. Gracenea, S.J. García, J.J. Saura, J.J. Suay, Testing the influence of the plasticizers addition on the anticorrosive properties of an epoxy primer by means of electrochemical techniques, *Prog. Org. Coatings*. 50 (2004) 123–131.
- [33] M.T. Rodríguez, J.J. Gracenea, A.H. Kudama, J.J. Suay, The influence of pigment volume concentration (PVC) on the properties of an epoxy coating: Part I. Thermal and mechanical properties, *Prog. Org. Coatings*. 50 (2004) 62–67.

- [34] M.T. Rodríguez, J.J. Gracenea, J.J. Saura, J.J. Suay, The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating: Part II. Anticorrosion and economic properties, *Prog. Org. Coatings*. 50 (2004) 68–74.
- [35] J.J. Suay, M.T. Rodríguez, R. Izquierdo, A.M. Kudama, J.J. Saura, Rapid Assessment of Automotive Epoxy Primers by Electrochemical Techniques, *J. Coatings Technol.* 75 (2003) 103–111.
- [36] J.J. Suay, E. Giménez, T. Rodríguez, K. Habbib, J.J. Saura, Characterization of anodized and sealed aluminium by EIS, *Corros. Sci.* 45 (2003) 611–624.
- [37] J.J. Suay, M.T. Rodríguez, K.A. Razzaq, J.J. Carpio, J.J. Saura, The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy, *Prog. Org. Coatings*. 46 (2003) 121–129.

Capítulo 4

Estudio de la Técnica Electroquímica Cíclica

Acelerada (ACET)

4. Estudio de la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET)

Las técnicas convencionales para estudiar la protección anticorrosiva ofrecida por los recubrimientos orgánicos están basadas en exposición atmosférica de sistemas durante largos períodos de tiempo (meses o años) [1]. Debido a esto, su uso se encuentra limitado y nace la necesidad de predecir el comportamiento a largo plazo de estos sistemas protegidos utilizando ensayos de corta duración.

Por este motivo, aparecen nuevas técnicas que reproducen artificialmente los factores ambientales (como cambios de temperatura, radiación, ciclos de humedad-sequedad o ataques químicos) [2]. El ensayo de niebla salina representa uno de los ensayos más utilizados en la industria de los recubrimientos orgánicos para evaluar las propiedades anti-corrosivas. Sus orígenes datan de 1914 pero no es hasta 1939 que se estandariza como ASTM B117 (equivalente a la ISO 92227) y hoy en día es utilizada de forma aislada o como parte de técnicas que utilizan ciclos combinados. A pesar que, la duración de este ensayo reduce significativamente los tiempos de exposición atmosférica y que, es muy utilizado a nivel industrial por la escasez de alternativas, la niebla salina ha sido cuestionada debido a su precisión en la predicción y su correlación con otras técnicas [3].

En paralelo, debido a que la corrosión de metales tiende a ser controlada por procesos electroquímicos, las técnicas electroquímicas han sido utilizadas desde la década de los 80-90 para incrementar el conocimiento acerca de los procesos que ocurren en el sistema sustrato-recubrimiento. Un ejemplo es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) la cual se basa en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. De esta forma, mediante este ensayo no destructivo, es posible estudiar el deterioro de un recubrimiento y la evolución de la velocidad de corrosión en el sustrato [3].

La incorporación de EIS como medida de evaluación en diferentes técnicas de exposición se ha estudiado a lo largo del tiempo. Un ejemplo es la técnica térmica cíclica desarrollada por Bierwagen [4], la cual se basa en la aplicación de altas temperaturas (hasta 200 °C) para aumentar el grado de penetración del electrolito en el recubrimiento lo que reduce las propiedades barrera y acelera el efecto envejecimiento. Por otro lado, Kendig [5] desarrolló el protocolo Rapid Electrochemical Assessment of Paint (REAP) para determinar el tiempo de fallo de un recubrimiento en la industria de automoción. El protocolo REAP incorpora una medida de EIS para determinar las propiedades barrera del recubrimiento y un procedimiento de desprendimiento catódico de la pintura para evaluar el daño causado por la corrosión en la interfase metal-recubrimiento.

En 1997, la técnica AC/DC/AC desarrollada por Hollaender fue presentada [6]. Esta evalúa las condiciones del recubrimiento mediante EIS antes y después de una fase de polarización catódica. Esta

técnica consiste en cuatro etapas: (1) medida de impedancia inicial para analizar las condiciones de partida del sistema; (2) polarización catódica para generar la electrólisis del agua y con ello la producción de $H_{2(g)}$ y OH^- (lo cual provoca respectivamente procesos de delaminación y un ambiente alcalino que favorece la corrosión); (3) una etapa de estabilización del potencial; y (4) una nueva medida de impedancia para evaluar las condiciones del recubrimiento después de la degradación. Los pasos (2), (3) y (4) se repiten cíclicamente para producir mayor degradación al sistema.

Posteriormente en 2003, con el fin de garantizar su adecuación a distintos sistemas, se procede a realizar cambios en los parámetros de esta técnica. Se modifica el voltaje y duración de la etapa de polarización catódica (llevándolo a -4V durante 20 minutos), se fija el número de ciclos a aplicar (6 ciclos) y se introduce una etapa de relajación del potencial de 3 horas después de cada polarización catódica entendiéndose que esta favorece el estudio de la degradación del recubrimiento y la evaluación de las propiedades de adherencia del sistema (ver secuencia en Figura 3.23). Bajo las condiciones anteriores, esta técnica ha sido satisfactoriamente aplicada para determinar el comportamiento corrosivo de recubrimientos orgánicos sobre acero al carbono y ha sido comparada con otras técnicas convencionales [8]. También ha ofrecido excelentes resultados en aplicación de recubrimientos líquidos [9-10], en polvo [11-12] y pinturas cataforéticas [13-16].

La aplicación de la técnica resulta en un total de 24 horas de ensayo, siendo esto una de sus mayores ventajas comparada con las técnicas tradicionales para evaluar recubrimientos. La Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET por sus siglas en inglés y renombrada en el proceso de estandarización) es actualmente empleada a nivel industrial y ha sido validada como estándar publicado por AENOR (UNE 48315:2011) e ISO (17463:2014).

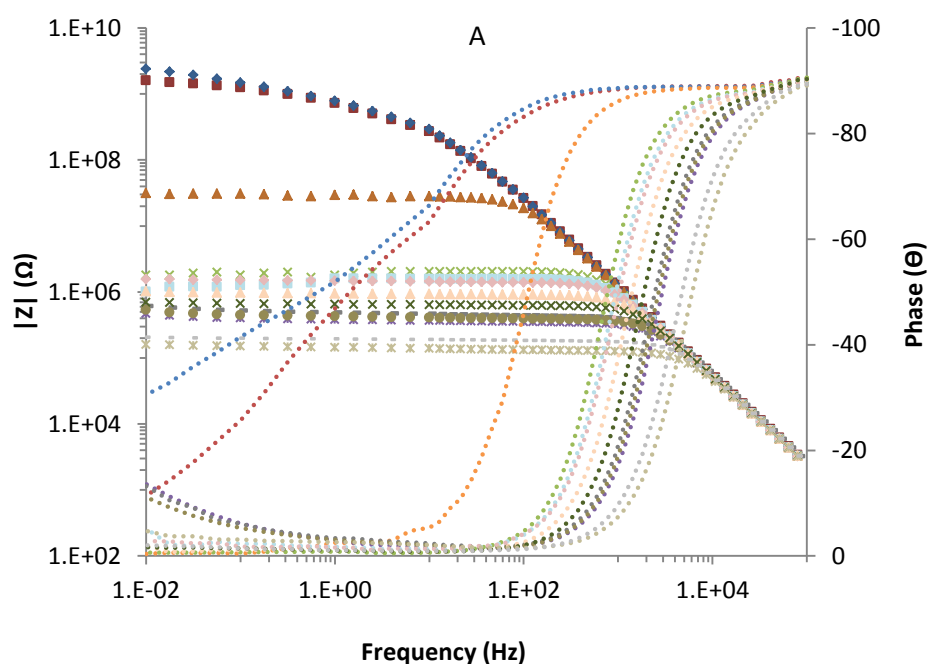
El objetivo de este capítulo es determinar la influencia del aumento en la cantidad de ciclos aplicados (polarización catódica + etapa de relajación + EIS) en el comportamiento electroquímico de un sistema de recubrimientos diferenciado en calidad (variando CVP como se puede observar en la tabla 3.4) sobre acero al carbono. Posteriormente se determina la influencia del tiempo de relajación en el proceso de degradación del recubrimiento y se propone un modelo cualitativo y cuantitativo adecuado para el entendimiento de los sistemas estudiados.

4.1 Variación en número de ciclos

Como se mencionó anteriormente, en la técnica ACET un ciclo es normalmente repetido en 6 ocasiones para evaluar el proceso de degradación del recubrimiento. El propósito de esta sección es determinar si se obtiene información adicional al incrementar el número de ciclos (12 ciclos) aplicados al sistema y así definir el número de ciclos óptimos en el desarrollo de la técnica.

La figura 4.1 representa los gráficos de Bode (módulo de impedancia y ángulo de fase versus frecuencia) para el sistema de recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina después de 12 polarizaciones utilizando el ensayo ACET. Estos espectros suelen dar una idea de los procesos que ocurren dentro del recubrimiento (en altas frecuencias) y aquellos que ocurren en la interfase (en bajas frecuencias). De estos resultados se puede concluir que, aunque el módulo de impedancia varía en todos los recubrimientos a medida que se realizan las polarizaciones, el recubrimiento con 61% de resina presenta valores más altos de impedancia reflejando así un mejor comportamiento anticorrosivo como era de esperar en este sistema diferenciado. Al disminuir la cantidad de resina y aumentar la cantidad de cargas en la formulación del recubrimiento se ve afectado el proceso de polimerización y por consiguiente las propiedades finales del recubrimiento.

Este comportamiento se confirma cuando se observan las curvas de módulo de impedancia y ángulo de fase de los recubrimientos. En el recubrimiento con 61% de resina solamente se distinguen dos mesetas (una en altas frecuencias y otra en bajas frecuencias) lo que indicaría que solamente se tienen dos “constantes de tiempo” (concepto visto en el capítulo de Materiales y Métodos) dando lugar a una modelización con el circuito equivalente que se observa en la figura 3.20. Esto se diferencia con lo observado en los recubrimientos con 55% y 49% de resina en los cuales se pueden distinguir tres constantes de tiempo indicando la existencia de un tercer fenómeno asociado a productos de corrosión en la interfase recubrimiento-sustrato. Los espectros de estos recubrimientos se modelizan en el circuito equivalente de la figura 3.21. De esta forma se puede concluir que, al cambiar el modelo electroquímico de análisis, la diferencia de calidad entre los recubrimientos está implícita y la disminución en la proporción de resina dentro del recubrimiento afecta significativamente sus propiedades y su proceso de degradación.



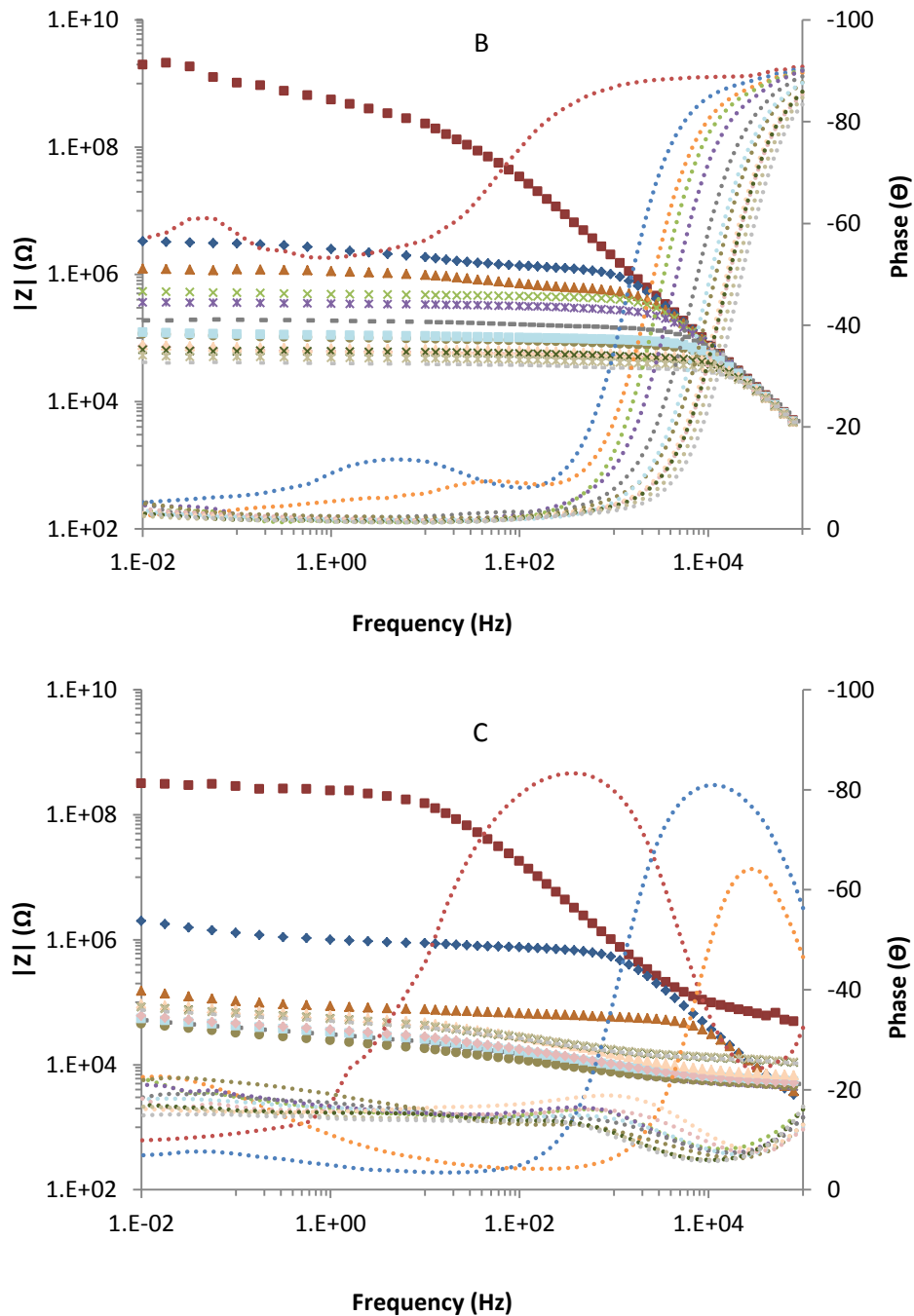


Figura 4.1. Gráfica de Bode de recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 12 ciclos en la técnica ACET.

Estado inicial (□), 1 (◇), 2 (△), 3 (×), 4 (*), 5 (-), 6 (●), 7 (□), 8 (△), 9 (×), 10 (*), 11 (-) y 12 (●).

Por otro lado, es importante resaltar la tendencia del sistema a estabilizarse después de determinados ciclos (entre el quinto y séptimo), donde se puede observar que los valores de impedancia convergen a $10^6 \Omega$ para el recubrimiento con 61% de resina y $10^5 \Omega$ para los recubrimientos con 55% y 49% de resina, sin cambio alguno aparente en las componentes de la impedancia. Esto significa que el estado del recubrimiento después de una cantidad determinada de ciclos no varía y que el proceso de

degradación del recubrimiento parece estabilizarse sin que las siguientes polarizaciones aplicadas afecten su evolución.

La figura 4.2 muestra la evolución de los parámetros modelizados obtenidos de la técnica ACET. Se puede observar que la resistencia al poro (R_{po}) disminuye gradualmente en todos los recubrimientos debido al aumento de la porosidad que se da con la aplicación de los ciclos. Sin embargo, el recubrimiento con 61% de resina presenta una mayor resistencia al poro en todos los ciclos lo cual se relacionaría con una mayor impermeabilidad debido a su mayor composición en resina. A medida que se disminuye la cantidad de resina en la matriz del recubrimiento parece aumentar la permeabilidad facilitando la entrada de electrolito a la interfase.

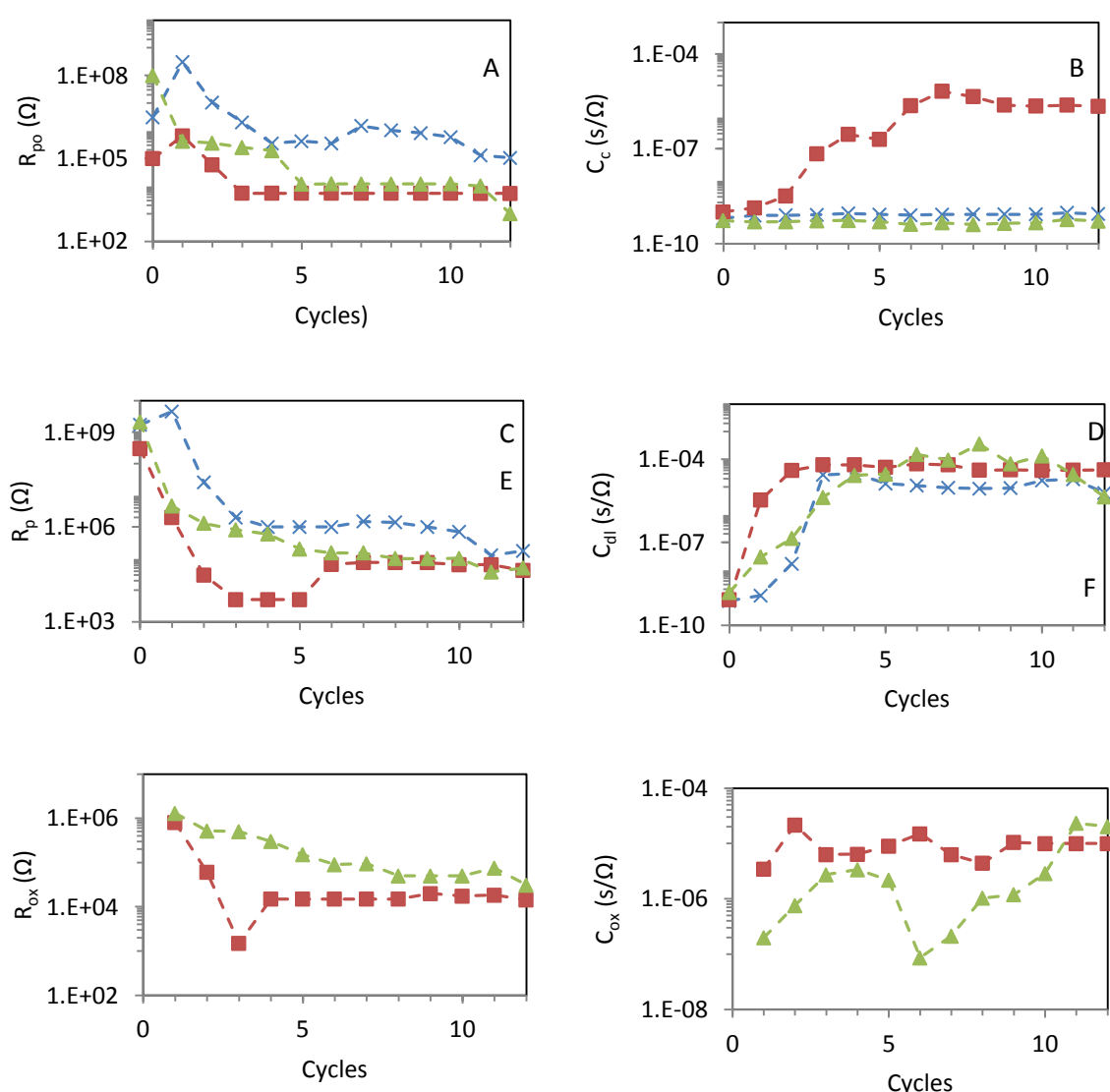


Figura 4.2. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos con 61% (X), 55% (Δ) y 49% (\square) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 12 ciclos en la técnica ACET.

Los recubrimientos con 61% y 55% de resina presentan una capacitancia del recubrimiento (C_c) estable, en contraposición a lo que se puede observar en el recubrimiento con 49% de resina, el cual presenta un aumento significativo en su evolución. Este comportamiento está atribuido a una alta absorción de electrolito en una etapa inicial. Posteriormente, a partir del ciclo 6, el recubrimiento se satura del electrolito y la entrada de este no continúa. En este caso la matriz del recubrimiento, al tener mayor cantidad de cargas y más espacios en la red, permite una mayor entrada de electrolito. Esta evolución también puede estar condicionada a la formación y estabilidad de productos de corrosión en la interfase y fenómenos de delaminación.

La disminución de los valores de resistencia a la polarización (R_p) evidencia cómo, a medida que se realizan los ciclos, existe un cambio en la transferencia de carga y los recubrimientos tienden a degradarse. En este sentido, el recubrimiento con 61% de resina sobresale teniendo un comportamiento casi dos órdenes de magnitud superior al resto de recubrimientos ($10^6 \Omega$).

La evolución de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) sugiere una interfase muy activa después del primer ciclo de polarización catódica para todos los recubrimientos. Es importante recordar que este parámetro aumenta conforme el electrolito se introduce y extiende en la interfase y conforme el área delaminada aumenta. Se puede observar que a partir del quinto ciclo, este parámetro permanece constante en los recubrimientos indicando la estabilidad de la interfase derivada de un equilibrio dinámico en la transferencia de iones. En este sentido, la evolución del recubrimiento con 61% de resina es el que presenta capacitancias más bajas indicando mejores propiedades.

Por último se presentan las gráficas de la resistencia a la capa de óxido (R_{ox}) y la capacitancia de la capa de óxido (C_{ox}) para los recubrimientos con 55% y 49% de resina, los cuales están asociados a la aparición de la tercer constante de tiempo y representan la evolución de los productos de corrosión formados en la interfase. La variación de C_{ox} puede estar relacionada con el aumento del espesor de la capa de óxido. Es importante resaltar que, estos productos de corrosión formados, no siempre son estables en el tiempo ya que pueden disolverse nuevamente en el medio para generar complejos con otras especies activas en la interfase.

En la figura 4.3 se pueden observar los gráficos de relajación (potencial de circuito abierto vs tiempo) para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina después de cada uno de los 12 ciclos de polarización catódica. Como se mencionó anteriormente, durante la polarización catódica el sistema se desequilibra, así que antes de medir la nueva impedancia del sistema (que determine el estado del mismo), se utiliza esta etapa para que este se estabilice y así descifrar los procesos de degradación del mismo. Dependiendo de la permeabilidad de los recubrimientos y su adherencia al sustrato, el electrolito alcanzará en mayor o menor medida la interfase del sistema. Esto condicionará que la reacción catódica pueda o no tener lugar ($H_2O + e^- \rightarrow H_{2(g)} + OH^-$) produciendo hidrógeno gaseoso e

iones hidroxilo los cuáles tenderán a liberarse generando procesos de delaminación, alcalinización y difusión. Este comportamiento puede ser observado cuando el potencial de relajación presenta valores cercanos -1V.

Se pueden observar diferencias significativas en los espectros de relajación obtenidos para el sistema de recubrimientos evaluado. En los recubrimientos con 61% y 55% de resina se observa un primer ciclo con una única relajación en valores cercanos a 0 V lo cual se encuentra asociado a la nueva formación de la doble capa y la reorganización de los iones en el recubrimiento. En este caso, la reacción de hidrólisis no tiene lugar debido a la ausencia (o insignificante presencia) de electrolito en la interfase. Este comportamiento está relacionado con una buena adherencia y/o una baja permeabilidad del recubrimiento.

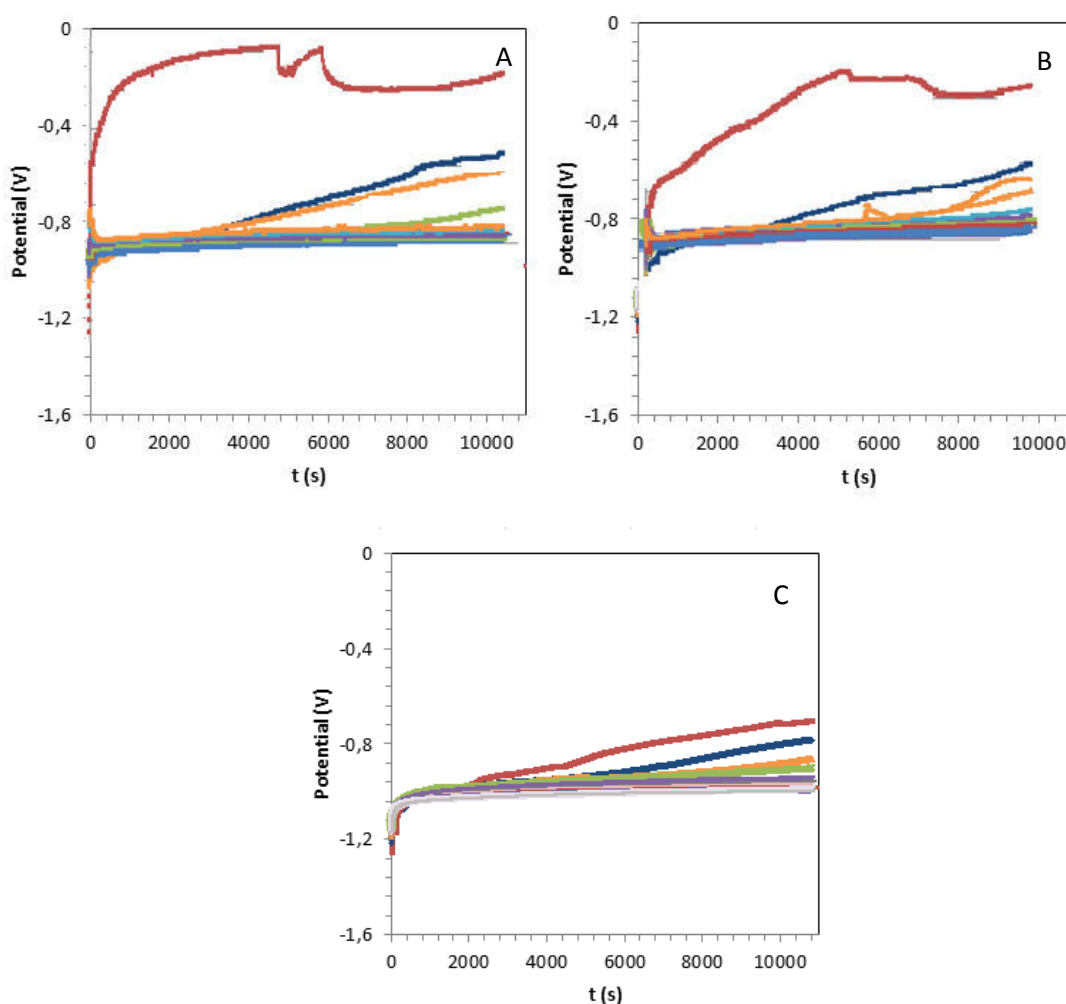


Figura 4.3. Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 12 ciclos en la técnica ACET. 1 (□), 2 (◇), 3 (△), 4 (×), 5 (*), 6 (-), 7 (●), 8 (□), 9 (△), 10 (×), 11 (* y 12 (-).

Sin embargo, a partir del segundo ciclo, ambos recubrimientos presentan una primera relajación a -1V atribuida a la reacción de hidrólisis y confirmando una mayor presencia de electrolito en la interfase. Posteriormente existe una segunda relajación asociada a la difusión de especies iónicas desde la interfase hacia el exterior del recubrimiento. Esta relajación aparece a mayores tiempos conforme aumenta el número de ciclos hasta que ya no es detectable ya que se encuentra condicionada por el grado del primer proceso de relajación. Gráficamente se puede observar una pendiente con tendencia a valores menos negativos.

El recubrimiento con 49% de resina difiere de este comportamiento ya que desde el primer ciclo presenta una primera relajación a -1V implicando así una mayor permeabilidad del recubrimiento al electrolito y permitiendo que la reacción catódica tenga lugar. Es importante destacar que, de la misma forma que se observó en los resultados de impedancia, a partir del quinto ciclo no se observa ninguna variación en los potenciales de relajación en todos los recubrimientos indicando que no existen cambios en el proceso de degradación del recubrimiento.

Esta información da una visión global del proceso de degradación esperado para los tres recubrimientos diferenciados. Sin embargo, la información más valiosa puede ser extraída sin necesidad de completar los 12 ciclos. Como se puede observar en la figura 4.2, y de la misma forma que se observó en los diagramas de Bode y las gráficas de relajación, los parámetros modelizados permanecen constantes alrededor del quinto al séptimo ciclo indicando que el proceso de degradación ya no se está llevando a cabo aunque aumente el número de ciclos. La categorización del sistema de recubrimientos previamente puede realizarse con la información obtenida hasta el ciclo 6, indicando que, aunque para algunos sistemas pudiera ser necesario aumentar la cantidad de ciclos, ésta es la cantidad que se considera óptima (6) para evaluar y comparar recubrimientos en la técnica ACET.

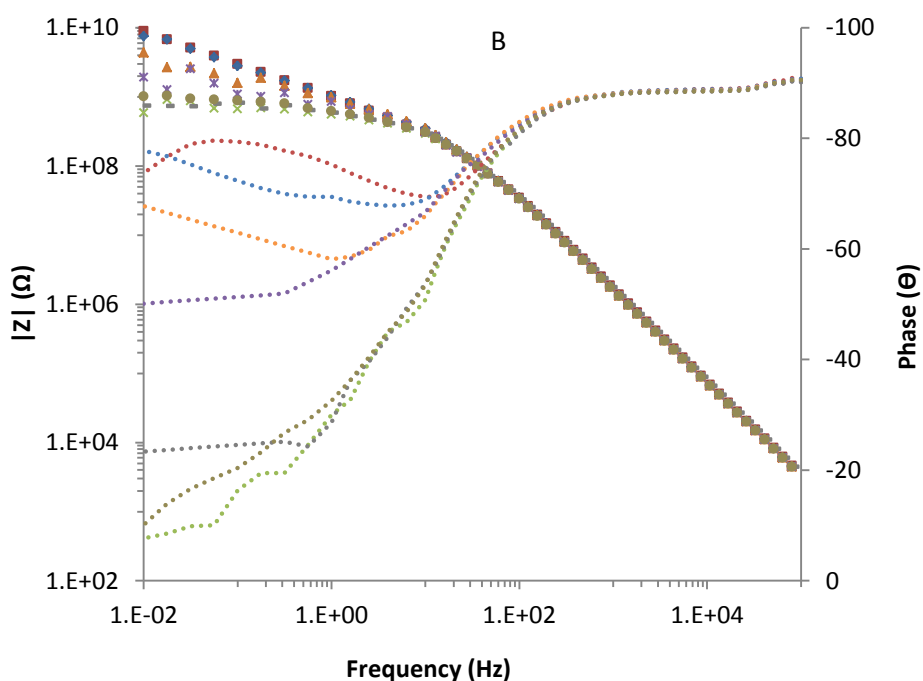
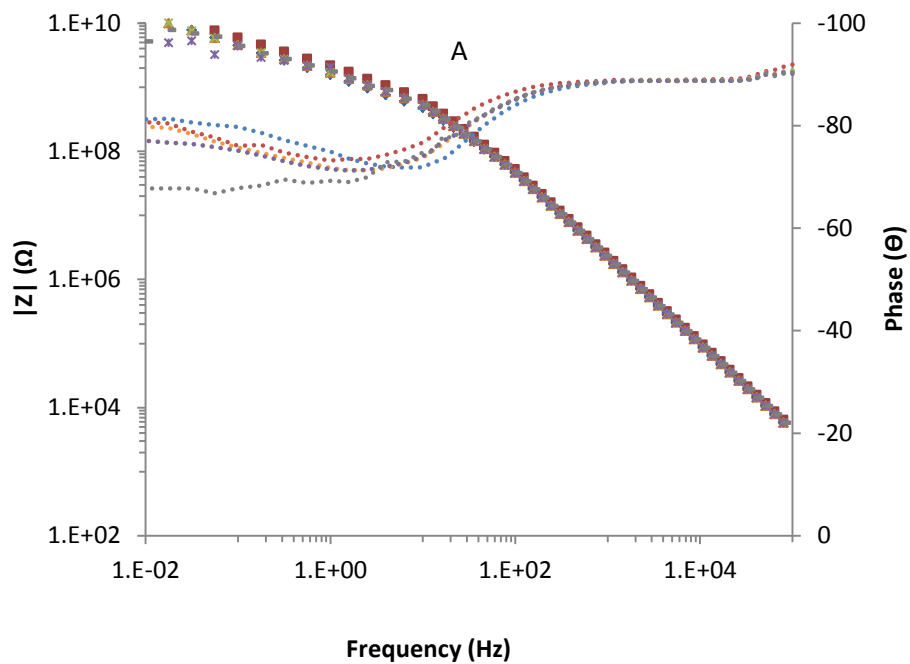
4.2 Variación en tiempo de relajación

En la técnica ACET se establece un tiempo de relajación después de la etapa de polarización catódica de 10.800 segundos (3 horas). El objetivo de esta sección es evaluar las diferencias en un mismo sistema de recubrimientos cuando se disminuye (500 segundos) o aumenta (30.000 segundos) el tiempo de relajación previo a la nueva medida de impedancia.

4.2.1 Tiempos cortos (500 segundos)

En la figura 4.4 se muestran los resultados de impedancia (Bode) para el sistema de recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina después de 6 ciclos de ensayo ACET con 500 segundos de relajación.

Se puede observar cómo el comportamiento electroquímico es diferente para cada uno de los recubrimientos evaluados. Para el recubrimiento con 61% de resina se puede definir una única constante de tiempo en todos los ciclos debido a que el electrolito no ha alcanzado la interfase, evitando así la formación de la doble capa. Por el contrario, los recubrimientos con 55% y 49% de resina comienzan con una constante de tiempo pero a medida que se realizan más ciclos (desde el tercero y segundo respectivamente), el sistema evoluciona a dos constantes de tiempo evidenciando la presencia de electrolito en la interfase. De esta forma, como era previsible, se puede diferenciar el sistema en términos de calidad cuando se utilizan circuitos equivalentes distintos para cada recubrimiento



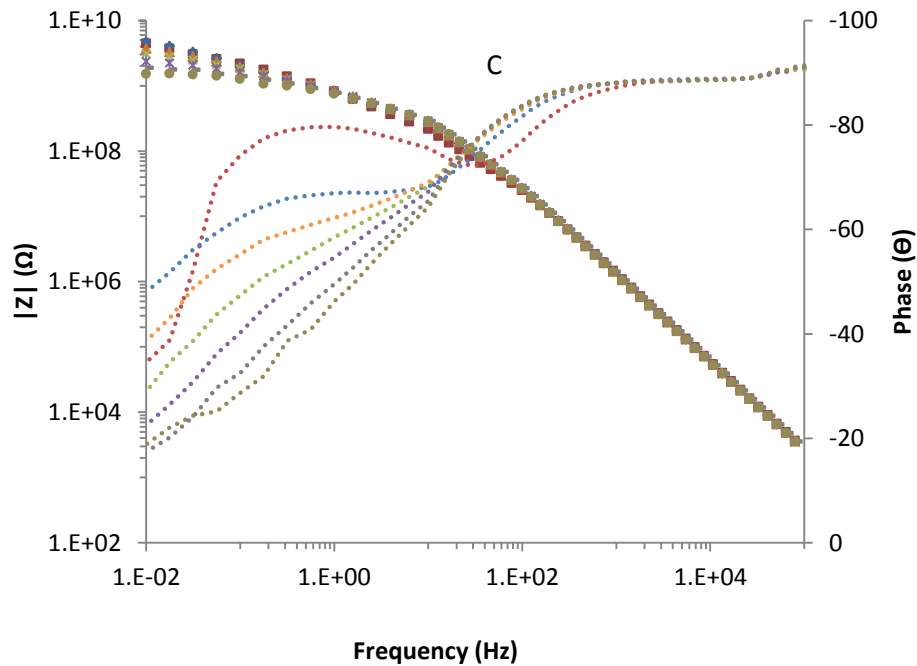


Figura 4.4. Gráfica de Bode de recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 500 segundos de relajación.

Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (Δ), 3 (\times), 4 ($*$), 5 (-), y 6 (\bullet)

Sin embargo, la evolución del módulo de impedancia a través de los ciclos no muestra que el proceso de degradación debido a las polarizaciones catódicas aplicadas se esté produciendo (especialmente en el recubrimiento con 61% de resina). Solamente en los recubrimientos con 55% y 49% de resina parece que las polarizaciones catódicas influyen de forma clara en la degradación de los recubrimientos.

Esto se evidencia en la a figura 4.5, donde se muestra la evolución de los parámetros modelizados obtenidos de la técnica ACET. Se puede observar que la resistencia al poro (R_{po}) permanece constante en el recubrimiento con 61% de resina y disminuye ligeramente a partir del segundo ciclo para los recubrimientos con 55% y 49% de resina. Este comportamiento confirma que el electrolito ha penetrado en muy poca cantidad a través de los poros del recubrimiento. La estabilidad de la capacitancia del recubrimiento (C_c) en todas las muestras refuerza esta idea. Por otro lado, existe una ligera disminución en los valores de la resistencia a la polarización (R_p) en el recubrimiento con 49% de resina lo que podría indicar el inicio de los procesos de transferencia de carga derivada del electrolito que se encuentra en la interfase. La evolución de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) sugiere una interfase muy poco activa para todos los recubrimientos concluyendo que los procesos de corrosión y delaminación no se están llevando a cabo.

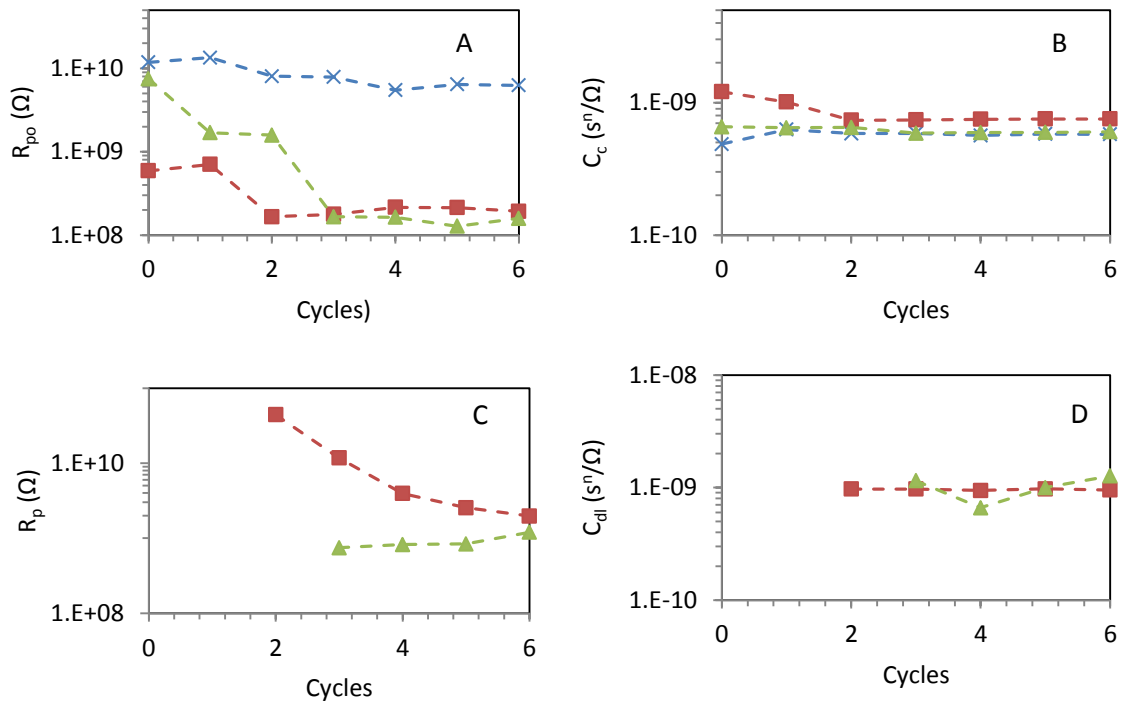


Figura 4.5. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, para recubrimientos con 61% (X), 55% (Δ) y 49% (□) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 500 segundos de relajación.

En la figura 4.6 se pueden observar los gráficos de relajación a 500 segundos (potencial de circuito abierto vs tiempo) para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina después de cada uno de los 6 ciclos de polarización catódica. Se puede observar que el recubrimiento con mayor cantidad de resina presenta una única relajación entorno a 0V y no presenta ningún cambio a medida que se realizan los ciclos. El hecho que la relajación se realice alrededor del potencial de circuito abierto del sistema (acero al carbono + recubrimiento) confirma la baja permeabilidad y/o alta adherencia del sustrato que previene la entrada del electrolito a la interfase. Esta condición limita la reacción catódica y por consiguiente la producción de hidrógeno que desencadenaría en procesos de delaminación.

Los primeros dos ciclos del recubrimiento con 55% de resina cumplen la condición antes mencionada. Sin embargo, a partir del tercer ciclo, se puede observar un cambio en el comportamiento del sistema. Cercano a -1V se puede observar una pendiente positiva que indicaría la generación de $H_{2(g)}$ y OH^- a partir de la reacción de hidrólisis del agua aunque rápidamente se presenta una segunda relajación asociada a la difusión de las especies activas. Esta última sucede a valores más negativos a medida que avanzan los ciclos implicando mayor absorción de electrolito a través del recubrimiento para la formación de doble capa.

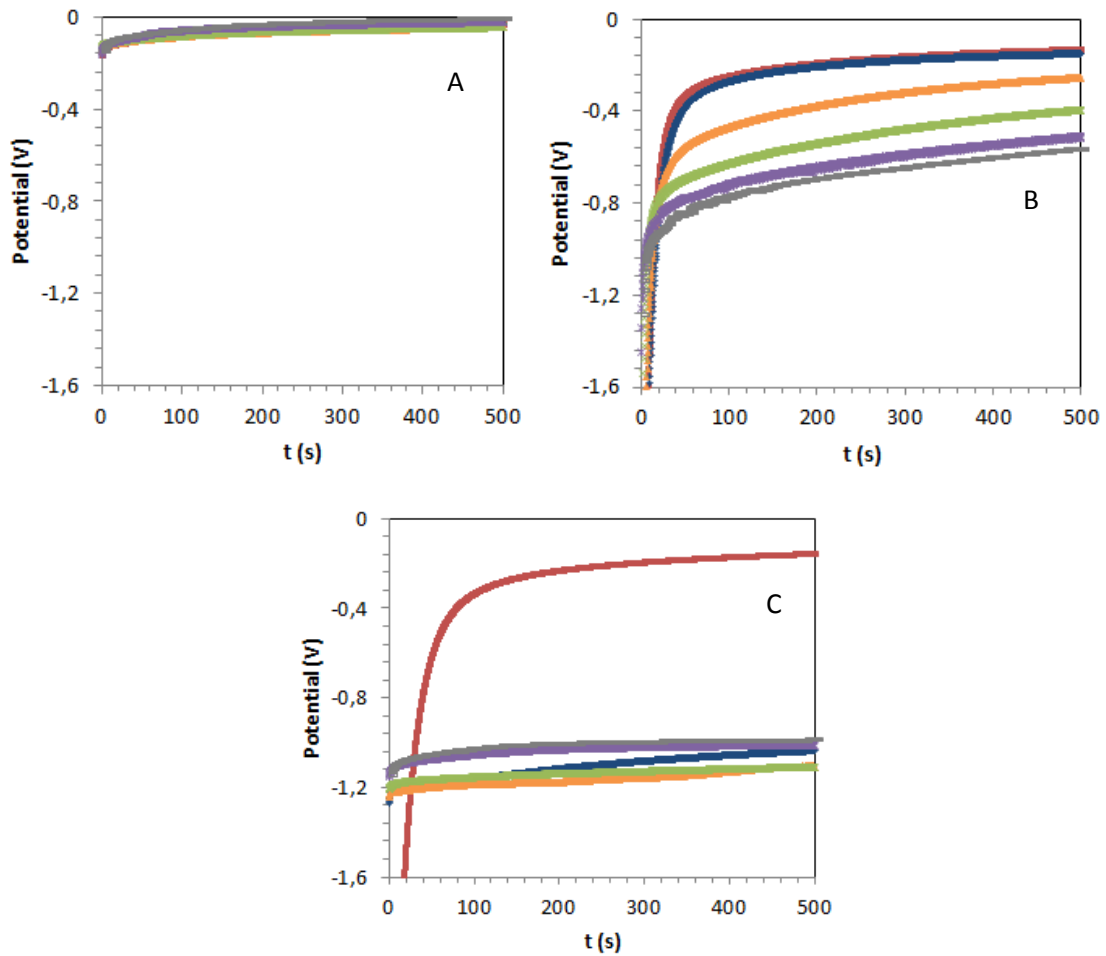


Figura 4.6. Gráficas de relajación a 500 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET. 1 (□), 2 (◇), 3 (△), 4 (×), 5 (*), 6 (-).

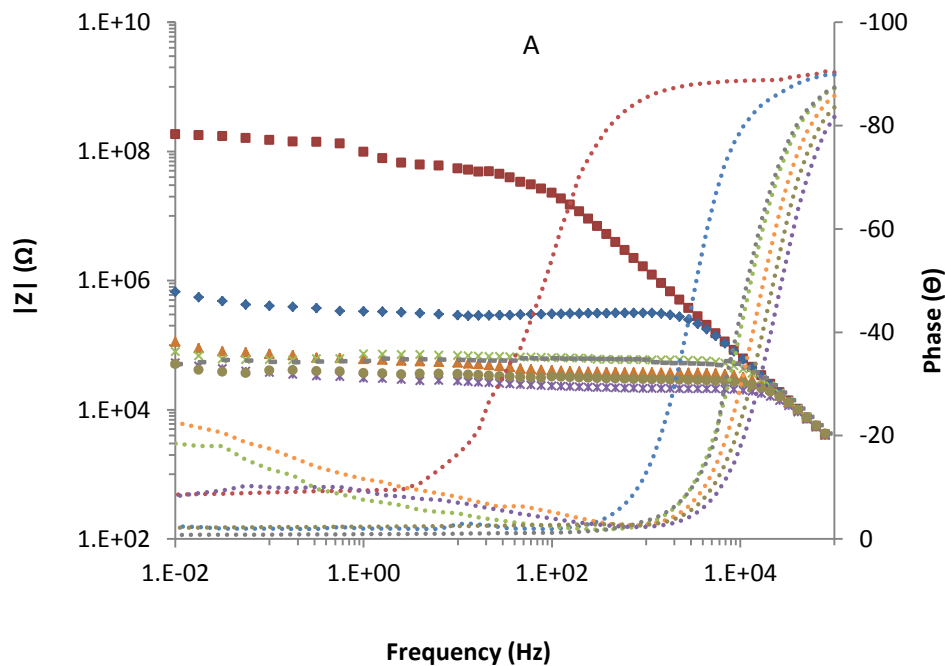
Como era de esperarse, el recubrimiento de peor calidad (49% de resina), presenta una mayor permeabilidad al electrolito después del primer ciclo de polarización catódica. A partir de este, se observa una primera relajación alrededor de -1V atribuida a la parada de producción de hidrógeno derivado de la reacción de hidrólisis. Posteriormente se puede observar la reorganización y difusión de las especies activas para formar nuevamente la doble capa en la interfase. Sin embargo, a pesar de este comportamiento, el recubrimiento no parece presentar un proceso de degradación muy avanzado (presentando, por ejemplo, formación de productos de corrosión en la interfase y siendo visible en el diagrama de Bode con una tercer constante de tiempo) por lo que esta evolución se asociaría a delaminaciones localizadas.

4.2.2 Tiempos estándar (10.800 segundos)

En la figura 4.7 se muestran los resultados de impedancia (Bode) para el sistema de recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina después de 6 ciclos de ensayo ACET con 10.800 segundos en la etapa de relajación, el cuál es el tiempo estándar de relajación utilizado en la técnica según la normativa publicada por AENOR (UNE 48315:2011) e ISO 17463:2014.

Derivado de estos resultados es importante destacar que, al modificar el tiempo de relajación en un mismo sistema, el comportamiento electroquímico varía (respecto a la sección anterior donde fueron empleados 500 segundos de relajación) y por ello se utilizan modelos de circuitos equivalentes diferentes para la interpretación de los resultados. En todos los ciclos del recubrimiento con 61% de resina se pueden diferenciar dos constantes de tiempo, mientras que esta característica solamente es cierta para el estado inicial de los recubrimientos con 55% y 49% de resina ya que, desde el primer ciclo, evoluciona a tres constantes de tiempo identificables por las tres mesetas en distintos rangos a través del barrido de frecuencias (diagrama de Bode). Esta diferencia en modelos también permite diferenciar el sistema como se esperaba, reconociendo un gradiente en calidad a medida que se disminuye la cantidad de resina en la matriz del recubrimiento.

A diferencia de los resultados obtenidos utilizando 500 segundos como tiempo de relajación, estas muestras presentan una variación significativa en los valores de módulo de impedancia a medida que se van realizando los ciclos, siendo esto indicativo de una mayor degradación del sistema y facilitando la interpretación de los fenómenos que suceden en la interfase.



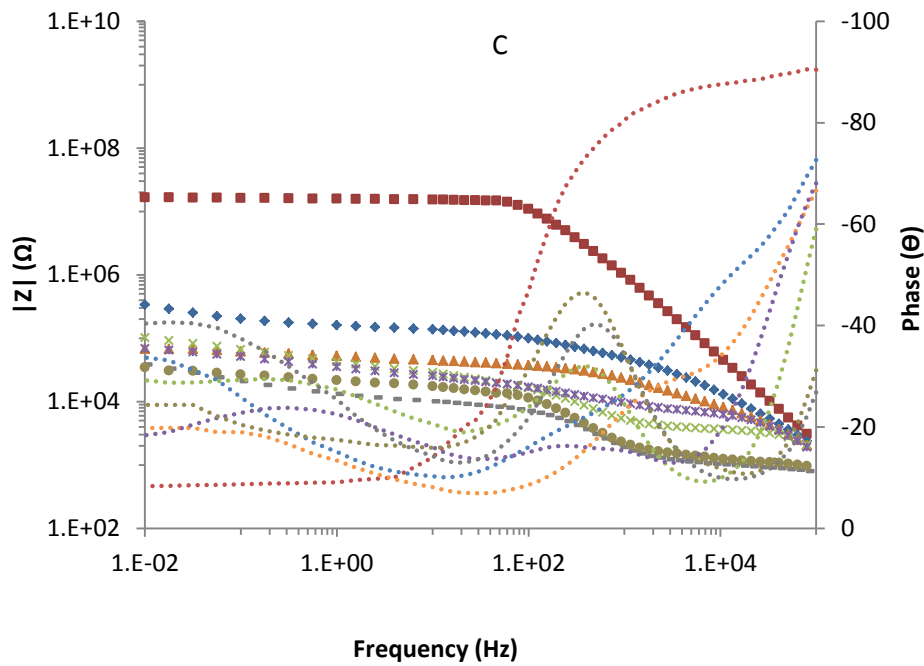
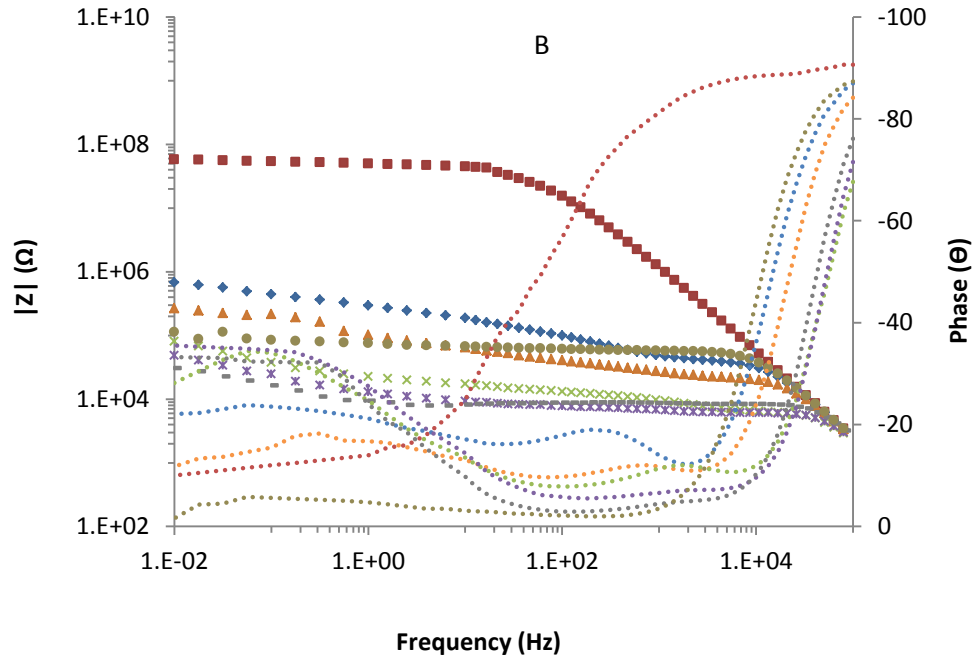


Figura 4.7. Gráfica de Bode de recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10800 segundos de relajación.

Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (\triangle), 3 (\times), 4 ($*$), 5 ($-$), y 6 (\bullet)

En la a figura 4.8 se muestra la evolución de los parámetros modelizados obtenidos de la técnica ACET. Se puede observar que, en todos los recubrimientos, la resistencia al poro (R_{po}) disminuye debido al incremento en la porosidad a medida que se realizan las polarizaciones. Sin embargo, el recubrimiento con 61% de resina presenta valores más altos de R_{po} a causa de las diferencias en permeabilidad de los recubrimientos por su calidad según lo comentado anteriormente.

En este sentido, el recubrimiento con 49% de resina presenta valores inestables de capacitancia del recubrimiento (C_c), lo cual puede estar relacionado a una absorción inicial de electrolito, una posterior saturación del recubrimiento y por último (en los ciclos finales) la formación de productos de corrosión o delaminaciones localizadas.

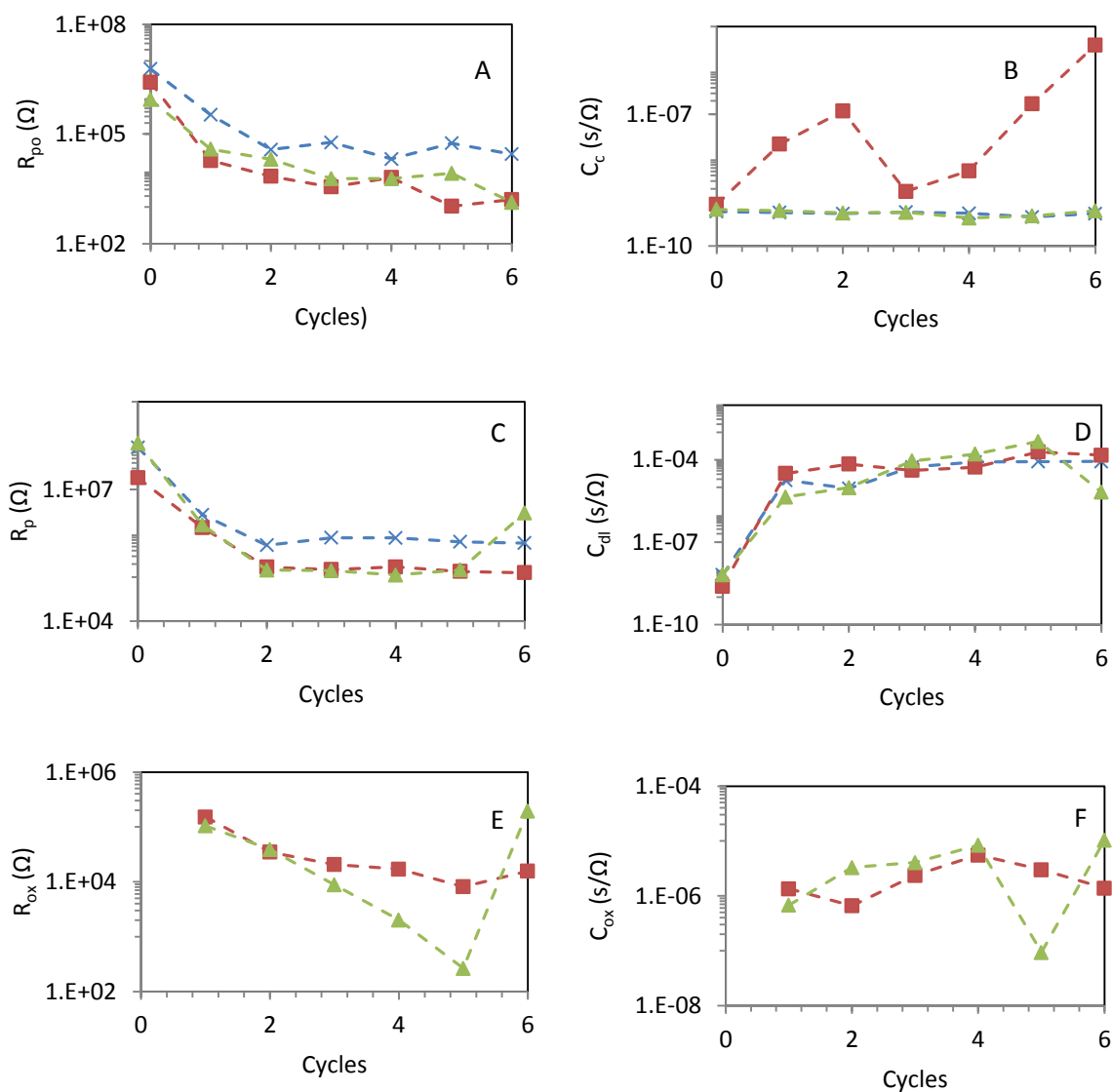


Figura 4.8. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido para recubrimientos con 61% (X), 55% (Δ) y 49% (\square) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación.

La resistencia a la polarización (R_p) disminuye en todos los recubrimientos a medida que el electrolito llega a la interfase y suceden los fenómenos de transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa (C_{dl}) sugiere una gran actividad en la interfase asociada, en los recubrimientos con 55% y 49% de resina, a la formación de productos de corrosión y la generación de una tercera constante de tiempo. La

evolución de estos productos puede ser observada en la capacitancia y resistencia de la capa de óxido (C_{ox} y R_{ox} respectivamente). La disminución de R_{ox} del recubrimiento con 55% de resina puede estar relacionada con la variación en estabilidad de la capa de óxido formada.

En la figura 4.9 se pueden observar los gráficos de relajación (potencial vs t) a 10.800 para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina después de 6 ciclos de polarización catódica. El primer ciclo de los recubrimientos con 61% y 55% de resina evidencian primero una relajación asociada a la reacción de hidrólisis y una segunda que se aparece rápidamente (alrededor de -0.6V) asociada a la difusión de las especies activas. Sin embargo, a medida que se realizan los ciclos de polarización catódica, se observa que éstos valores decaen a -1V reflejando así un incremento en la producción de hidrógeno proveniente de la reacción de hidrólisis y desplazando así la segunda relajación a mayores tiempos.

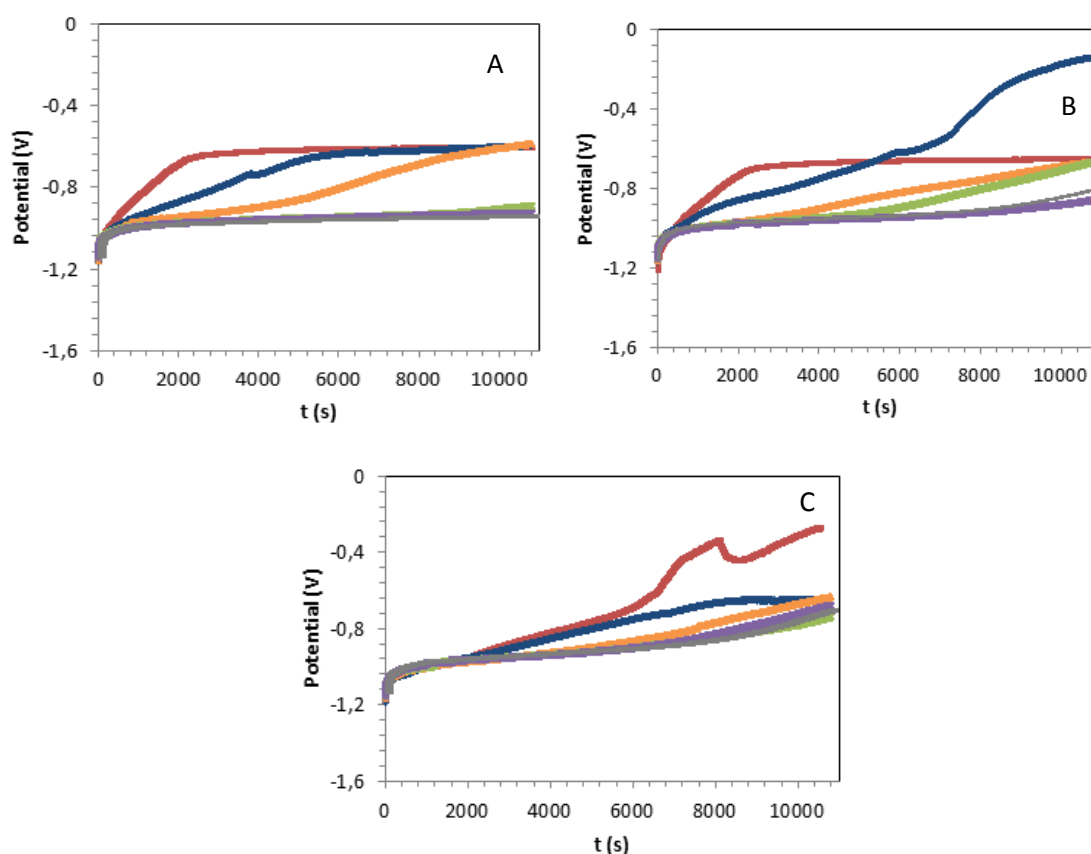


Figura 4.9 Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET. 1 (\square), 2 (\diamond), 3 (Δ), 4 (\times), 5 (*), 6 (-).

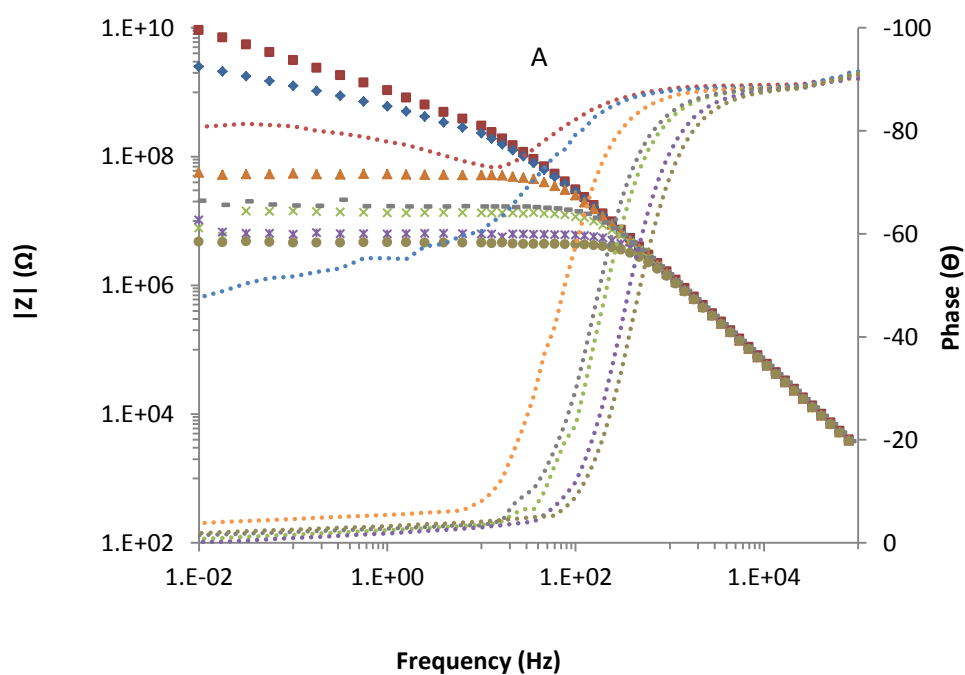
Este comportamiento se puede observar desde el primer ciclo en el recubrimiento con 49% de resina. Es importante recordar que el hidrógeno gaseoso formado desencadenará procesos de delaminación que

permitan una mayor entrada (y residencia) de electrolito favoreciendo la formación de productos de corrosión lo cual se puede observar en los resultados de impedancia.

4.2.3 Tiempos largos de relajación (30.000 segundos)

En la figura 4.10 se muestran los resultados de impedancia (Bode) para el sistema de recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina después de 6 ciclos de ensayo ACET con 30.000 segundos en la etapa de relajación, el cuál es un tiempo considerablemente mayor al estándar en el desarrollo de la técnica.

Estos resultados también reflejan diferencias entre los recubrimientos a medida que se disminuye la cantidad de resina concluyendo en la calidad de los mismos. Sin embargo, no presentan una evolución en su modelo electroquímico similar a cuándo se utilizan 500 o 10.800 segundos como tiempo de relajación. En este caso, los recubrimientos con 61% y 55% de resina pasan de una constante de tiempo (en el estado inicial y posterior al primer ciclo de polarización catódica) a dos constantes de tiempo (en el resto de ciclos), mientras que el recubrimiento con 49% de resina evoluciona de dos constantes de tiempo (en el estado inicial) a tres constantes de tiempo (en el resto de ciclos). Esta última observación con respecto al recubrimiento con 49% de resina resulta compleja, ya que a pesar que en los ciclos 2-3 se puede observar un pequeño levantamiento en la fase entre 10-100 Hz, en los ciclos posteriores no se evidencia (solapamiento de constantes). Por esta razón, y teniendo en cuenta que la variación en la fase para estos ciclos empieza en el rango de 100-1000 Hz, dicha observación se puede confirmar en los gráficos de relajación que se presentan más adelante.



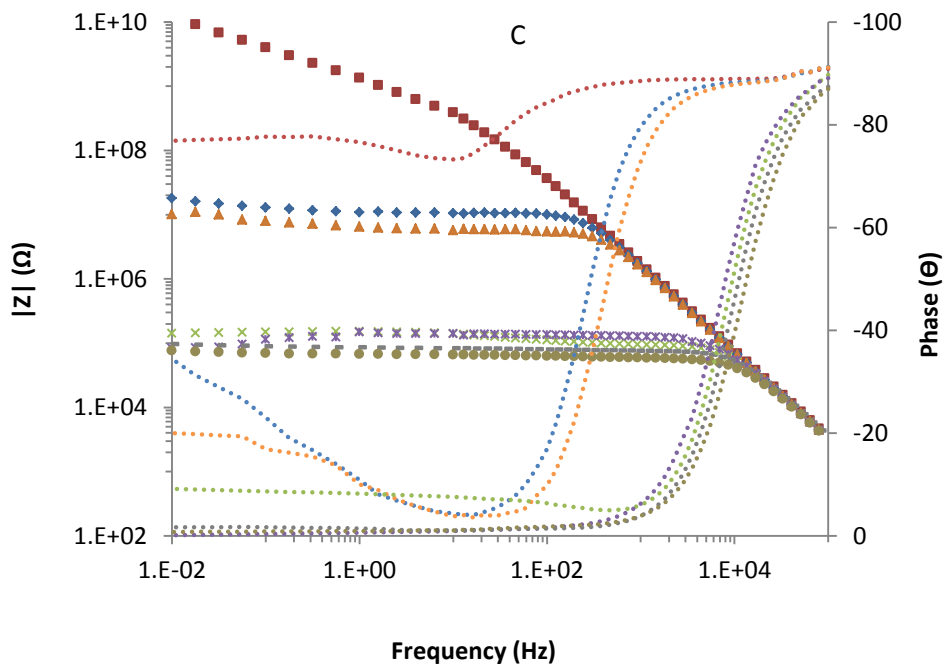
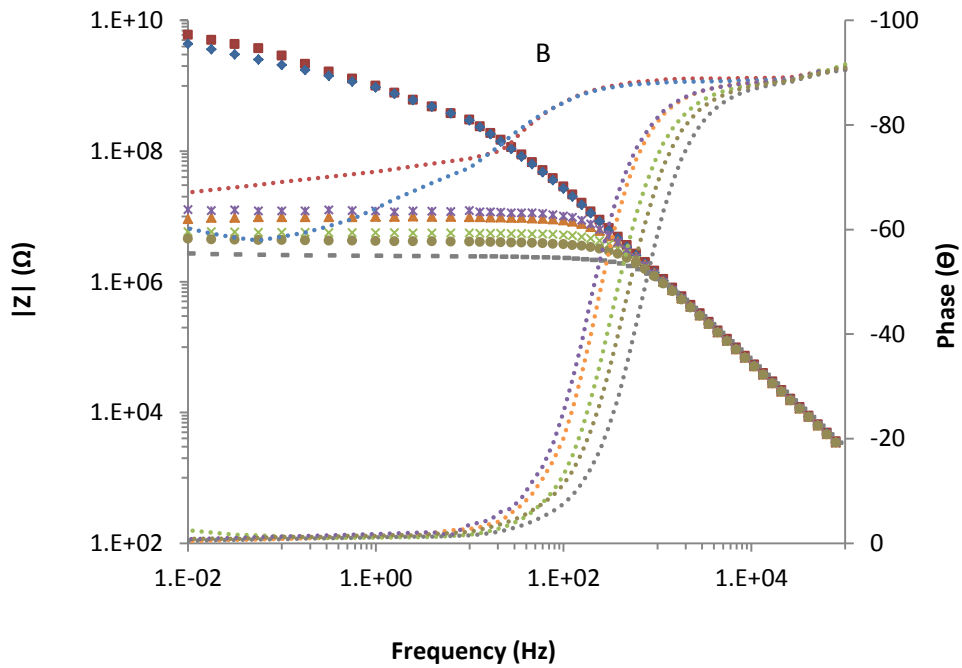


Figura 4.10 Gráfica de Bode de recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 30.000 segundos de relajación.

Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (\triangle), 3 (\times), 4 ($*$), 5 (-), y 6 (\bullet)

La diferencia en los resultados de impedancia en función de t_{relax} evidencia la importancia del tiempo de relajación en el proceso de degradación del recubrimiento, no solamente para la comprensión de los fenómenos que suceden sino también para determinar su comportamiento electroquímico y valorar las propiedades fisicoquímicas extraíbles de cada modelo.

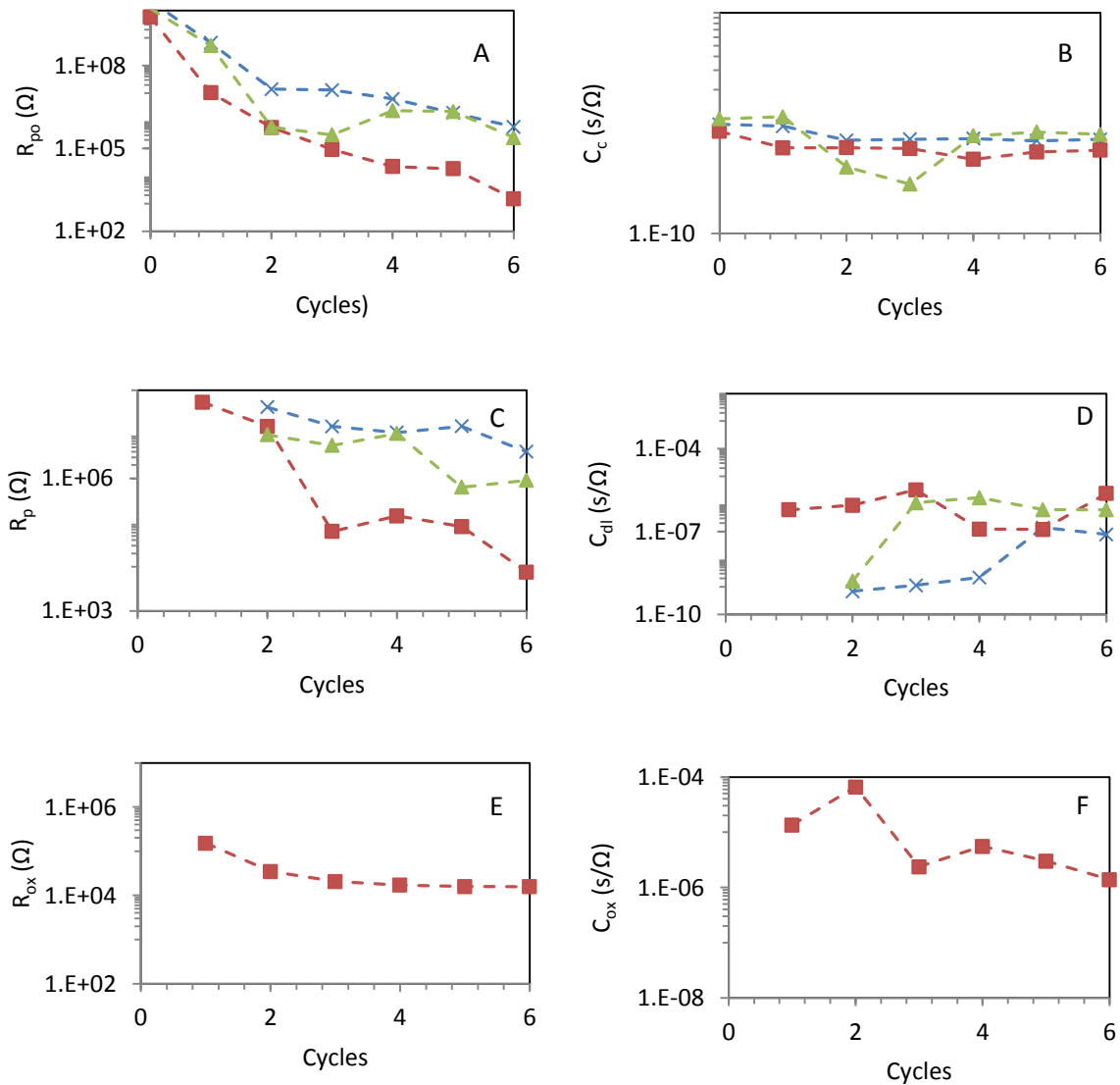


Figura 4.11. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido para recubrimientos con 61% (X), 55% (Δ) y 49% (\square) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 30.000 segundos de relajación.

La figura 4.11 presenta la evolución de estos parámetros modelizados. A pesar del cambio de modelo, en comparativa a cuando se utilizan 30.000 segundos como tiempo de relajación, las propiedades presentan una tendencia similar. La resistencia al poro (R_{po}) disminuye debido al incremento en la porosidad a medida que se realizan las polarizaciones (sugiriendo una escala en permeabilidad de $61\% > 55\% > 49\%$). Los valores estables de la capacitancia del recubrimiento (C_c) están asociadas a una ligera absorción del electrolito que penetra a través de los poros dentro de la matriz del recubrimiento. La resistencia a la polarización (R_p) disminuye en todos los recubrimientos a medida que el electrolito llega a la interfase y suceden los fenómenos de transferencia de carga mientras que la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) sugiere una gran actividad en la interfase, sobretodo en el recubrimiento con 49% de

resina, relacionada con la formación de productos de corrosión (evidenciando así una tercera constante de tiempo). La evolución de estos productos es observada en la capacitancia y resistencia de la capa de óxido (C_{ox} y R_{ox} respectivamente). Las variaciones que se observan en C_{ox} del recubrimiento con 49% de resina puede estar condicionada a un aumento en el grosor de la capa de óxido formada en la interfase.

Estos resultados se complementan con los observados en las relajaciones (figura 4.12). El primer ciclo de los recubrimientos con 61% y 55% de resina presenta una única relajación entorno a 0V lo que confirmaría que la baja permeabilidad y/o alta adherencia al sustrato previene la entrada del electrolito a la interfase estableciendo un modelo con una constante de tiempo. A medida que se realizan los ciclos, se observa que una primera relajación a -1V reflejando así la relajación producida por la parada de producción de hidrógeno proveniente de la hidrólisis, y una segunda relajación atribuida a la difusión de las especies iónicas e hidrógeno desde la interfase. El recubrimiento con 61% de resina alcanza el potencial de circuito abierto del sistema (alrededor de 0V) en menores tiempos indicando menos especies iónicas saliendo desde la interfase. Esto se diferencia con el recubrimiento con 55% de resina en el cuál necesita de mayores tiempos de relajación para observar una salida completa de iones.

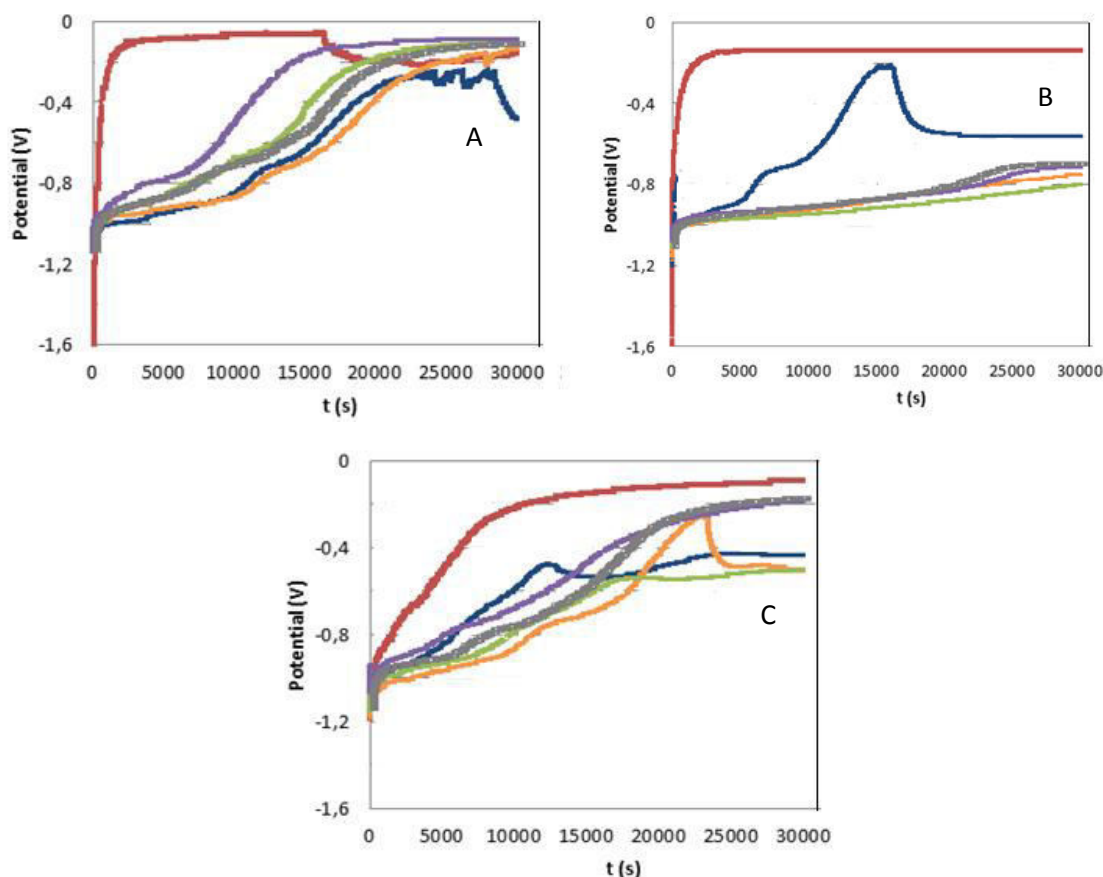


Figura 4.12 Gráficas de relajación a 30.000 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET. 1 (\square), 2 (\diamond), 3 (Δ), 4 (\times), 5 ($*$), 6 (-).

El recubrimiento de peor calidad (49% de resina) presenta una mayor permeabilidad al electrolito después del primer ciclo de polarización catódica. A partir de este, se observa una primera relajación alrededor de -1V atribuida a la parada de producción de hidrógeno derivado de la reacción de hidrólisis. Posteriormente se puede observar la reorganización y difusión de las especies activas para formar nuevamente la doble capa en la interfase. Sin embargo, a partir del quinto ciclo el sistema tiende a estabilizarse más rápido, lo que podría indicar delaminaciones significativas que eliminen la barrera entre el medio y el sustrato

4.3 Modelo de relajación

Como se ha comentado, el estudio del proceso de degradación de recubrimientos orgánicos mediante la técnica ACET ha sido ampliamente realizado en los últimos años con multitud de sistemas diferentes. Esto se debe a que, sumado al comportamiento electroquímico del sistema, la técnica da información adicional referente al proceso de delaminación del recubrimiento derivado de la producción de $H_{2(g)}$ y OH^- procedente de la reacción catódica. También, como se observó en el apartado anterior, muestra la migración y transporte iónico desde y hacia la interfase del sistema tomando en cuenta factores como la adherencia, permeabilidad o la formación de poros en el recubrimiento.

4.3.1 Análisis cualitativo

A través de una amplia base de datos experimental se han logrado diferenciar cuatro tipos de perfiles en la etapa de relajación que representan distintas etapas en la degradación de los recubrimientos. A continuación se procede a describir cada tipo.

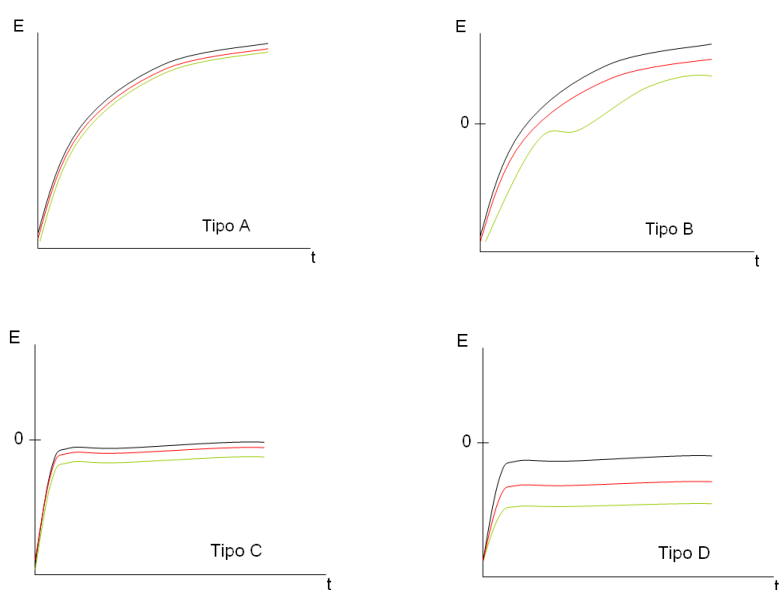


Figura 4.13. Tipos de gráficas de relajación

- Tipo A: El gráfico representa solamente un proceso de relajación y es asociado a la formación de la doble capa y/o a la reorganización de los iones dentro del recubrimiento. En este caso no existe una reacción de hidrólisis cuando se realiza la polarización catódica debido a la ausencia de medio acuoso en la interfase. Este tipo de gráfico indica baja permeabilidad del recubrimiento y/o buena adherencia al sustrato. Es típica para recubrimientos de alta calidad [10-11]
- Tipo B: Este tipo de gráfico revela una degradación progresiva del recubrimiento a medida que los ciclos son aplicados. En el primer ciclo, el electrolito no ha alcanzado la interfase y solamente un fenómeno de relajación es observado. Cuando las polarizaciones son aplicadas, el electrolito penetra en el recubrimiento y comienzan a aparecer dos tipos de relajación. La primera a $-1,23V$ (respecto SHE) representando el potencial al cuál ocurre la parada de producción de hidrógeno y el segundo, a potenciales más altos, debido al movimiento de electrolito e iones a través del film y la formación de una nueva doble capa [12].
- Tipo C: El recubrimiento se encuentra degradado desde el inicio. Al menos una primer relajación a cortos tiempos puede ser observado y es nuevamente asociado a la parada de producción de hidrógeno derivado de la reacción de hidrólisis ($-1,23V$). Las siguientes relajaciones son relacionadas con el movimiento de electrolito e iones y la formación de una nueva doble capa. Esta relajación necesita de mayores tiempos y no siempre puede ser detectada. [14]
- Tipo D: Se observa el peor comportamiento. En este caso, la pintura se encuentra totalmente deteriorada debido a los procesos de delaminación causados por la salida de hidrógeno. al menos una primera relajación a menores potenciales conforme aumenta el número de ciclos. [15]

4.3.2 Análisis cuantitativo

La evolución del potencial respecto al tiempo en la etapa de relajación de la técnica ACET se puede relacionar con un comportamiento de decaimiento exponencial (procesos en los cuáles la velocidad de cambio del valor de un parámetro es proporcional al valor de dicho parámetro). Las propiedades de los recubrimientos han sido analizadas en el punto anterior y en concreto estudiando la evolución de cada uno de los parámetros referidos a los elementos pasivos de los circuitos equivalentes descritos en el capítulo 3.

Utilizando el símil eléctrico introducido en los circuitos equivalentes podemos decir que un capacitor se forma cuando un medio no conductor, llamado dieléctrico, separa dos platos (o placas) conductores. El valor de la capacitancia depende del tamaño de los platos, la distancia entre los platos y las propiedades del dieléctrico. En el caso de un metal recubierto inmerso en electrolito, el metal es una placa, el recubrimiento es el dieléctrico y el electrolito es la segunda placa. En el caso real de un recubrimiento aplicado sobre un substrato metálico y sometido a exposición de un electrolito, sus propiedades dieléctricas irán cambiando conforme el electrolito vaya consiguiendo penetrar en la película formada.

Las moléculas de agua consisten en dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de oxígeno. Los átomos de hidrógeno no están opuestos uno del otro pero si separados en un ángulo de aproximadamente 105°. Los electrones del átomo de hidrógeno tienden a permanecer entre el núcleo del hidrógeno (protón) y el átomo de oxígeno. El resultado neto es que los dos protones hacen que un lado de la molécula se encuentra cargado positivamente mientras que el otro tiene un exceso de carga negativa. Estas características la convierten en una molécula polar o también llamado dipolo.

Si un dipolo es colocado en un campo eléctrico uniforme, no existiría una fuerza neta debido a la neutralidad de la molécula. Sin embargo, la molécula tenderá a alinearse con el campo eléctrico. La carga efectiva en la superficie del dipolo cercano a las placas del capacitor producirá un campo eléctrico opuesto al generado por las propias placas. Por esta razón, el campo eléctrico (y el voltaje) existente en el capacitor con el bloque de dipolos es menor que sin él. Por el hecho que una misma carga sea retenida por un voltaje menor (por efecto de la introducción de agua en el recubrimiento) de un bloque de dipolos en el dieléctrico, la capacitancia aumentará.

El valor de la capacitancia del recubrimiento en los circuitos equivalentes utilizados viene dado por la siguiente ecuación también descrita en el capítulo 3:

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

Dado que la permitividad del agua tiene un valor cercano a 40 y la del recubrimiento de 5, se observa claramente como la entrada de electrolito en el recubrimiento implicará un aumento del valor de la capacitancia. La entrada del electrolito en el recubrimiento estará gobernada por el proceso de difusión, un proceso de decaimiento exponencial que puede obedecer a la ley de difusión de Fick.

En la etapa de polarización catódica, en el ensayo ACET, se forzará la entrada de iones a través del recubrimiento hasta la interfase. Cuando dicha polarización finalice, existirá un proceso de salida de iones y restablecimiento de equilibrios en el recubrimiento por la entrada de otros iones, y todo ello hará que el potencial vaya cambiando alcanzando nuevos valores de equilibrio.

Basado en dicho análisis, este modelo pretende determinar la evolución de tres constantes de tiempo asociadas a la: (1) transferencia de carga, (2) relajación dieléctrica (entendida como la variación de la permitividad asociada a la alteración de las propiedades del recubrimiento) y (3) difusión de especies activas e iones; en el perfil de decaimiento exponencial de la etapa de relajación.

Se propone por tanto la siguiente ecuación, donde se integra cada uno de los procesos descritos:

$$Y = Y_0 + A_1 e^{\frac{-x}{\tau_1}} + A_2 e^{\frac{-x}{\tau_2}} + A_3 e^{\frac{-x}{\tau_3}}$$

Donde Y_0 está asociado al voltaje en el cuál la relajación converge previa a la difusión de iones determinando el fenómeno de producción de hidrógeno; A_1 , A_2 y A_3 son factores pre-exponenciales; τ_1 , τ_2 y τ_3 se refiere a la constante de tiempo relacionada con la transferencia de carga, la relajación dieléctrica y la difusión de especies activas e iones respectivamente. En la figura 4.14 se puede observar el ajuste del modelo matemático al perfil obtenido de la etapa de relajación y los coeficientes de regresión (r^2) obtenidos en cada uno de los ciclos ajustados a dicha ecuación se pueden observar en la tabla 4.1.

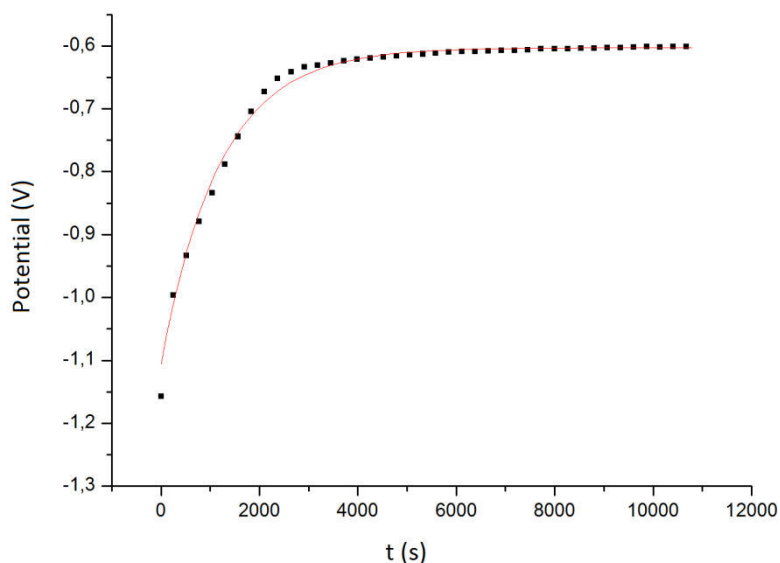


Figura 4.14 Ajuste del modelo matemático (-) al perfil de la etapa de relajación (●)

Se realiza a continuación el estudio señalado para las tres formulaciones (A, B y C) obtenidas variando la proporción de resina, y teniendo únicamente en cuenta los resultados ACET para tiempos de relajación de 10.800 segundos. En los ciclos donde se observó un levantamiento del potencial debido significativamente a procesos difusivos (Ej: 3^{er} ciclo, recubrimiento A) se utilizó un método diferencial/residual para dividir la curva ($t_0 > t$) y caracterizar de forma independiente dicho proceso.

Ciclo	61% resina	55% resina	49% resina
Ciclo 1	0,995	0,921	0,916
Ciclo 2	0,952	0,995	0,946
Ciclo 3	0,963	0,981	0,952
Ciclo 4	0,992	0,980	0,949
Ciclo 5	0,993	0,993	0,955
Ciclo 6	0,992	0,983	0,957

Tabla 4.1 Coeficientes de regresión para el tratamiento de datos

La figura 4.15 muestra la evolución de los parámetros Y_o para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina después de 6 ciclos de ACET_{STD} (10.800 segundos en la etapa de relajación). Cuando Y_o es más cercano a -1V, el proceso de producción de hidrógeno debido a la hidrólisis es más significativo y su parada conduce a una mayor liberación de este generando procesos de delaminación. El recubrimiento con 61% de resina presenta los mejores resultados ya que presenta valores de potenciales más altos, pero a medida que se realizan los ciclos, dichos valores se acercan a -1V sugiriendo fenómenos de degradación en el recubrimiento. Por otro lado, el recubrimiento con 49% de resina presenta desde el ciclo 1 valores de potencial asociados a una mayor producción de $H_{2(g)}$ y OH^- (cerca de -1V) indicando una mayor permeabilidad y degradación desde el inicio del ensayo.

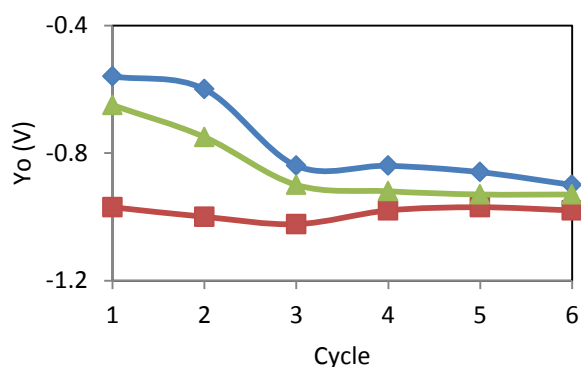


Fig. 4.15. Evolución de Y_o , para recubrimientos con 61% (◇), 55% (△) y 49% (□) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de Relajación

La figura 4.16 presenta la evolución de la relación entre las constantes de tiempo y sus factores pre-exponenciales (A_1/τ_1 , A_2/τ_2 y A_3/τ_3) de la etapa de relajación a 10.800 segundos de los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina. Como se mencionó anteriormente, estas se encuentran atribuidas a los fenómenos de transferencia de carga, relajación dieléctrica y difusión de especies activas respectivamente y han sido ampliamente estudiadas en la técnica de voltametría de relajación [17].

Cabe recordar que, al emplear la técnica ACET, se generan distintos fenómenos asociados a la degradación de un recubrimiento aplicado sobre un sustrato: (1) procesos de delaminación debido a la producción de H_2 derivado de la reacción de hidrólisis generada por la polarización catódica, (2) la degradación del recubrimiento debido al aumento de la alcalinidad por la formación de especies OH^- y (3) el aumento en la migración de especies activas desde y hacia la interfase del sistema.

Estos fenómenos se encuentran representados por las tres constantes de tiempo antes descritas: (1) La transferencia de carga (τ_1) limita la reacción catódica en la interfase del sistema para que la producción de H_2 tenga lugar, (2) la relajación dieléctrica se encuentra asociada a la alteración de las propiedades del recubrimiento (τ_2) derivado de la misma reacción catódica y (3) la difusión (τ_3) determina la interacción entre las especies activas y el sistema (recubrimiento/sustrato) a evaluar.

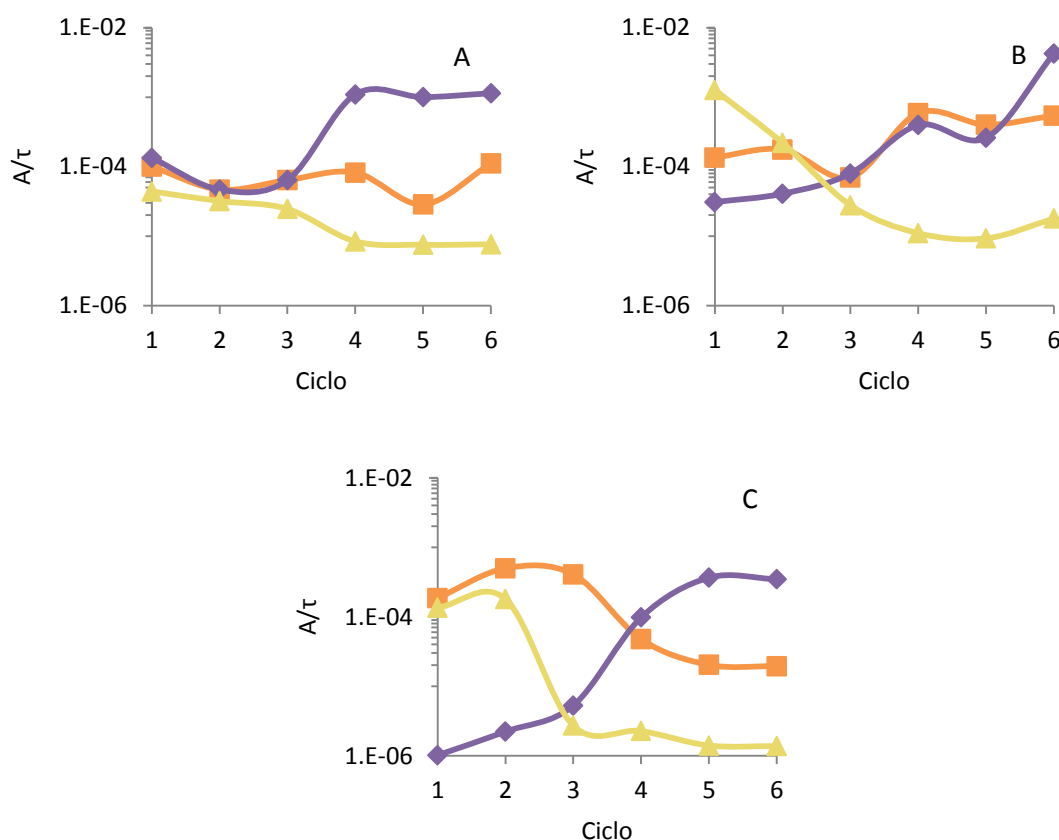


Fig. 4.16. Evolución de A_1/τ_1 (\diamond), A_2/τ_2 (\square) y A_3/τ_3 (\triangle), para recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación

En el recubrimiento con 61% de resina se puede observar cómo los fenómenos de difusión varían ligeramente a través de los ciclos. Existe un pequeño cambio a partir del cuarto ciclo asociado a la convergencia de potenciales alrededor de -1V en la figura 4.9a. En contraste, los recubrimientos con 55% y 49% de resina tienen un decrecimiento en la relación A_3/τ_3 asociado a una mayor producción de

H₂ y OH⁻ cuya difusión comienza a desplazarse a tiempos más largos. En el caso del recubrimiento con 49% de resina se puede observar que este cambio de tendencia es mucho más abrupto que en el recubrimiento con 55% de resina (en este el cambio es más atenuado) lo cual puede estar relacionado con fenómenos de delaminación. Cabe recordar que este recubrimiento es el que ha presentado una mayor formación de productos derivados de la corrosión debido, entre otros varios motivos, a una mayor residencia de electrolito en la interfase del sistema por este tipo de fenómenos.

También es importante destacar que los fenómenos de transferencia de carga y relajación dieléctrica para el recubrimiento con 61% de resina parecen estar vinculados en los primeros tres ciclos. A partir del cuarto ciclo, la transferencia de carga parece predominar y esto coincide con la convergencia de los potenciales observados en la figura 4.9. Esto se diferencia de los recubrimientos con 55% y 49% resina que presentan una brecha inicial entre ambos fenómenos ($|\tau_1 - \tau_2| \rightarrow 49\% > 55\%$) en donde a medida que el recubrimiento tiene menos resina, el fenómeno de relajación dieléctrica adquiere mayor relevancia debido a las variaciones en las propiedades del recubrimiento (la posibilidad de mayor absorción y difusión en este recubrimiento es mayor por los espacios libres en la red polimérica).

Los fenómenos de relajación dieléctrica suelen darse de forma rápida y no varían conforme a los ciclos de polarización catódica. Este comportamiento se puede observar tanto el recubrimiento con 61% de resina como en el recubrimiento con 55% de resina con valores de A_2/τ_2 relativamente constantes y cercanos a 10^{-4} . Sin embargo, el recubrimiento con 49% de resina presenta cambios significativos (hasta un orden de magnitud) en dicho factor indicando no solamente un desplazamiento en el tiempo de este fenómeno sino también de un aumento en su intensidad. Esto se debe a la facilidad de captación y absorción de H₂O en la matriz polimérica del recubrimiento que, al tener menos porcentaje de resina, favorece la formación de conductos que modifiquen las propiedades dieléctricas del mismo.

Por otro lado, los fenómenos de transferencia de carga parecen variar en todos los recubrimientos. Sin embargo, dicha variación (en función de la relación A_1/τ_1) parece ser mayor a medida que el recubrimiento tiene menos cantidad de resina (y por consiguiente, es de peor calidad). El aumento de este parámetro se encuentra asociado a una mayor producción de H₂ y OH⁻ en la interfase del sistema derivado de la polarización catódica.

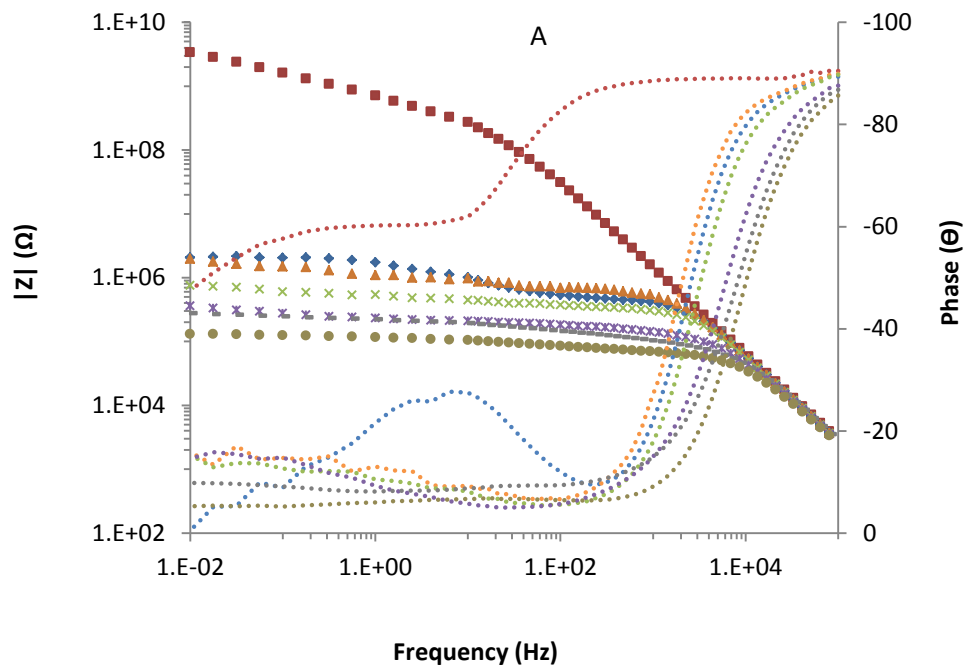
En términos generales se puede concluir que el análisis cuantitativo de estos resultados se correlaciona con lo observado cualitativamente en la sección anterior obteniendo así parámetros de gran relevancia al respecto de los fenómenos que caracterizan la relajación de potencial después de la etapa de polarización catódica.

4.4 Comparativa con EIS y niebla salina

Después de observar el comportamiento electroquímico del sistema presentado cuando se varía el tiempo de relajación, es importante compararlo con la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Niebla Salina (NSS) para valorar y correlacionar así los resultados obtenidos por la técnica ACET y determinar cuál comportamiento se aproxima de la forma más precisa a la degradación del recubrimiento en el medio evaluado.

Para ellos se realiza un seguimiento durante aproximadamente 1200 horas del sustrato metálico recubierto por los diferentes recubrimientos (con 61%, 55% y 49% de resina) donde se realizan ensayos de EIS con cierta periodicidad para determinar el estado del sistema. Estos resultados se pueden observar en la figura 4.17

La evolución del comportamiento electroquímico y sus diferencias entre recubrimientos establecen una categorización en términos de calidad de la misma forma que se observó en los ensayos ACET. A medida que se disminuye la cantidad de resina en la matriz del recubrimiento, este parece ser más permeable y/o menos adherente causando un deterioro mayor a medida que transcurre el tiempo de contacto con el electrolito.



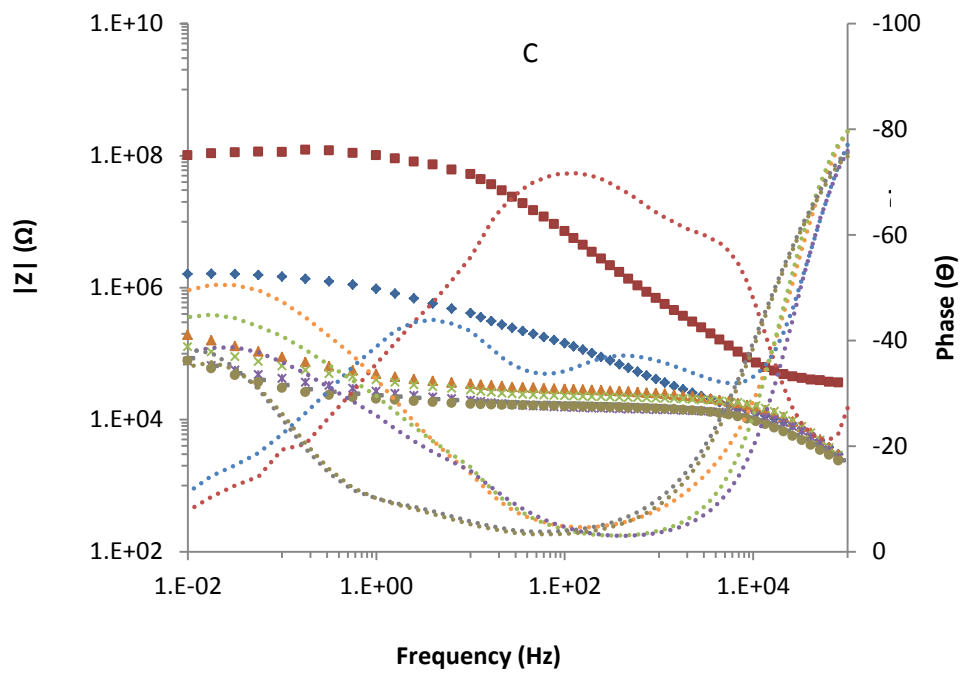
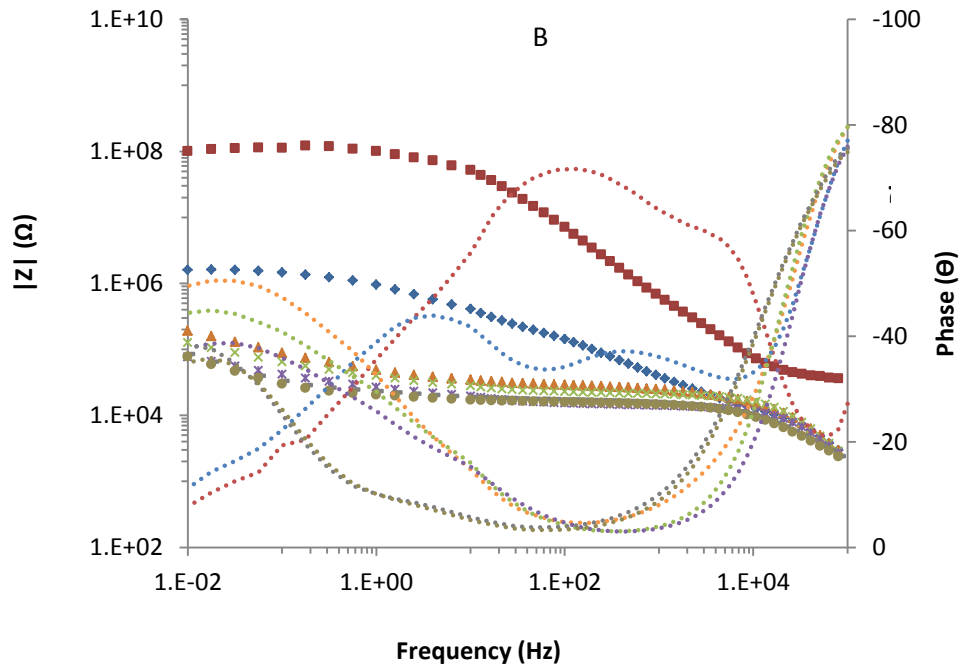


Figura 4.17 Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 0 (\square), 48 (\diamond), 168 (Δ), 360 (\times), 504 ($*$), 840 ($-$), y 1176 (\bullet) horas en contacto con electrolito. EIS.

En todos los tiempos de evaluación del recubrimiento con 61% de resina se pueden diferenciar dos constantes de tiempo, mientras que esta característica solamente es cierta para el estado inicial de los recubrimientos con 55% y 49% de resina ya que, a partir de las 48 horas de contacto con electrolito,

evolucionan a tres constantes de tiempo (asociada a la generación de productos de corrosión) identificables por las tres mesetas en distintos rangos a través del barrido de frecuencias.

En la a figura 4.18 se muestra la evolución de los parámetros modelizados de EIS a distintos tiempos de contacto. En todos los recubrimientos la resistencia al poro (R_{po}) disminuye debido al incremento en la porosidad a medida que se aumenta el tiempo. Sin embargo, a medida que aumenta el porcentaje de resina se presentan valores más altos de R_{po} a causa de un mejor efecto barrera de la red polimérica. La tendencia de la capacitancia del recubrimiento (C_c) es a aumentar ligeramente y de forma gradual conforme aumenta el tiempo de exposición y está asociada a una ligera absorción del electrolito que penetra a través de los poros dentro de la matriz del recubrimiento.

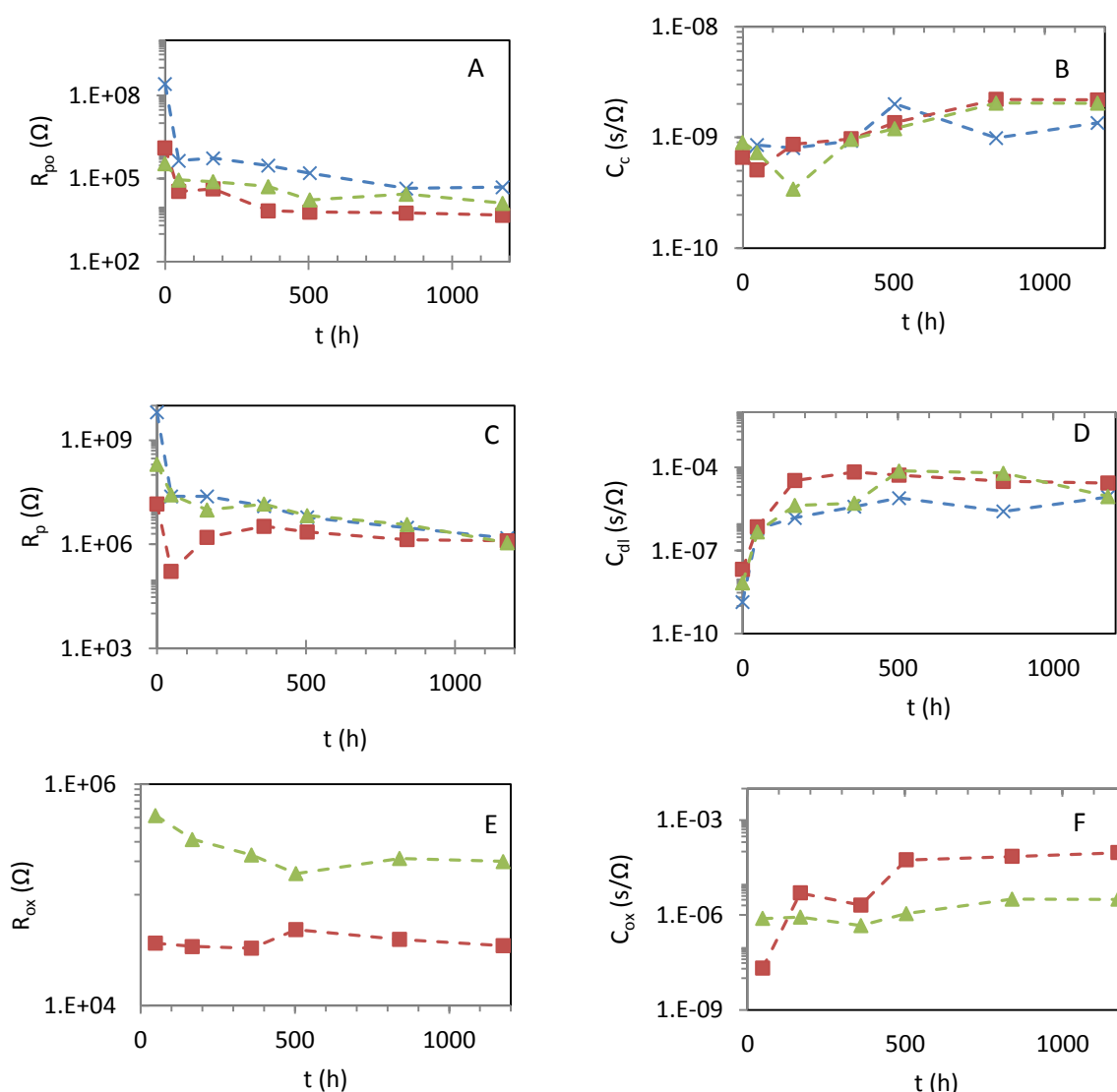


Figura 4.18. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% (□). aplicados sobre acero al carbono después de 1176 horas en contacto con electrolito.

La resistencia a la polarización (R_p) disminuye en todos los recubrimientos a medida que el electrolito llega y se distribuye dentro de la interfase donde los fenómenos de transferencia de carga tienen lugar. Este fenómeno tiene lugar más rápidamente al disminuir la cantidad de resina en el recubrimiento. La capacitancia de la doble capa (C_{dl}) sugiere una gran actividad en la interfase asociada a procesos de delaminación, especialmente para los recubrimientos con 55% y 49% de resina. La evolución de estos productos puede ser observada en la capacitancia y resistencia de la capa de óxido (C_{ox} y R_{ox} respectivamente).

En este caso, las variaciones en C_{ox} del recubrimiento con 49% de resina pueden estar condicionadas a un aumento en el grosor de la capa de óxido formada en la interfase, la cual es mucho más evidente en el recubrimiento con 49% de resina debido a su aumento a mayores tiempos de inmersión.

En la tabla 4.2 se presenta un resumen del modelo electroquímico identificable de cada uno de los sistemas comparando la técnica EIS con ACET a distintos tiempos de relajación. De estos resultados se extrae que el ACET con 10.800 segundos de relajación es el único que comparte la evolución de modelo electroquímico observado en EIS después de 1200 horas de exposición con electrolito (2 constantes de tiempo para el recubrimiento con 61% de resina y 2→3 constantes de tiempo para los recubrimientos con 55% y 49% de resina) por lo que es la única comparativa viable en términos de parámetros modelizados.

Recubrimiento	EIS	ACET (t=500 s)	ACET (t=10.800 s)	ACET (t=30.000 s)
61% resina	2	1	2	1-2
55% resina	2-3	1-2	2-3	1-2
49% resina	2-3	1-2	2-3	2-3

Tabla 4.2 Modelo electroquímico. Comparativa EIS/ACET con distintos tiempos de relajación

En la figura 4.19-4.21 se pueden observar las comparativas entre $ACET_{STD}$ (10.800 segundos como tiempo de relajación) y EIS de la evolución de los parámetros modelizados para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina respectivamente. En esta comparativa se puede observar que dichos parámetros muestran una evolución y valores muy similares en ambas técnicas (especialmente los parámetros relacionados con el recubrimiento (R_{po} y C_c) y la interfase (R_p y C_{dl})) y se concluye que, los resultados obtenidos en la técnica acelerada (ACET), representan claramente una forma muy precisa de evaluar la degradación del recubrimiento en un tiempo considerablemente inferior comparado con la técnica EIS.

Sin embargo, también es cierto que los fenómenos asociados a la formación de productos derivados de la corrosión, al ser los más complejos de analizar debido a los parámetros que condicionan su cinética, la correlación entre ambas técnicas es menos evidente aunque presente una tendencia similar.

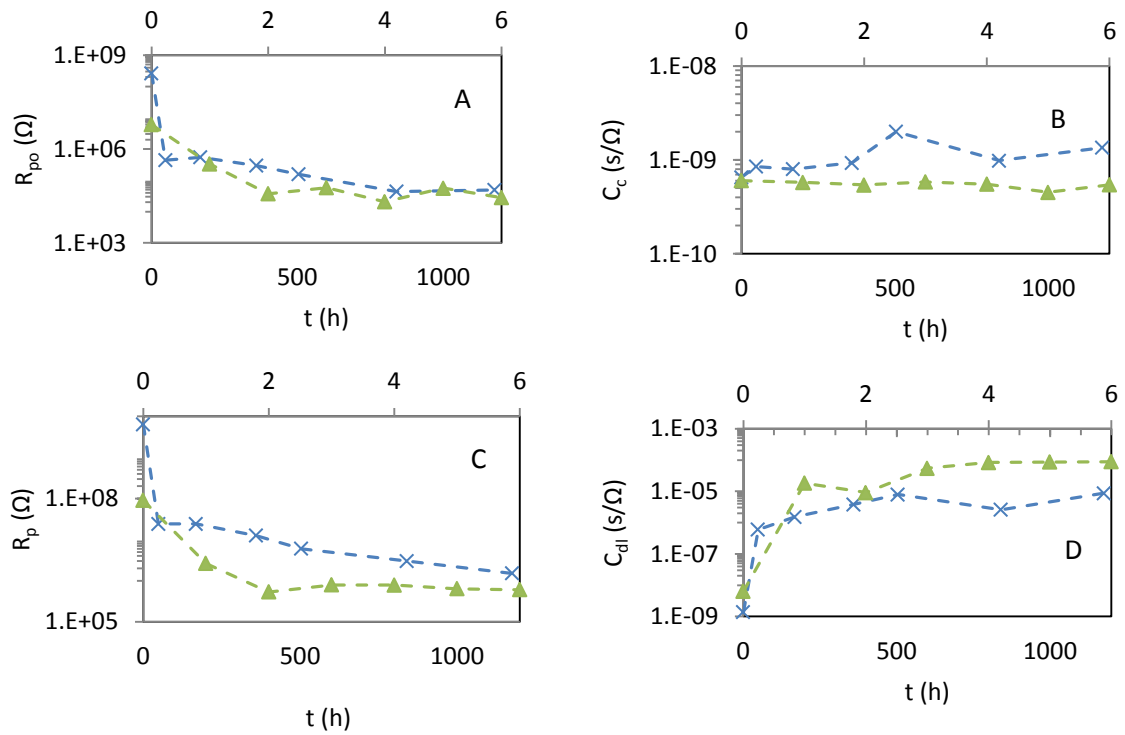
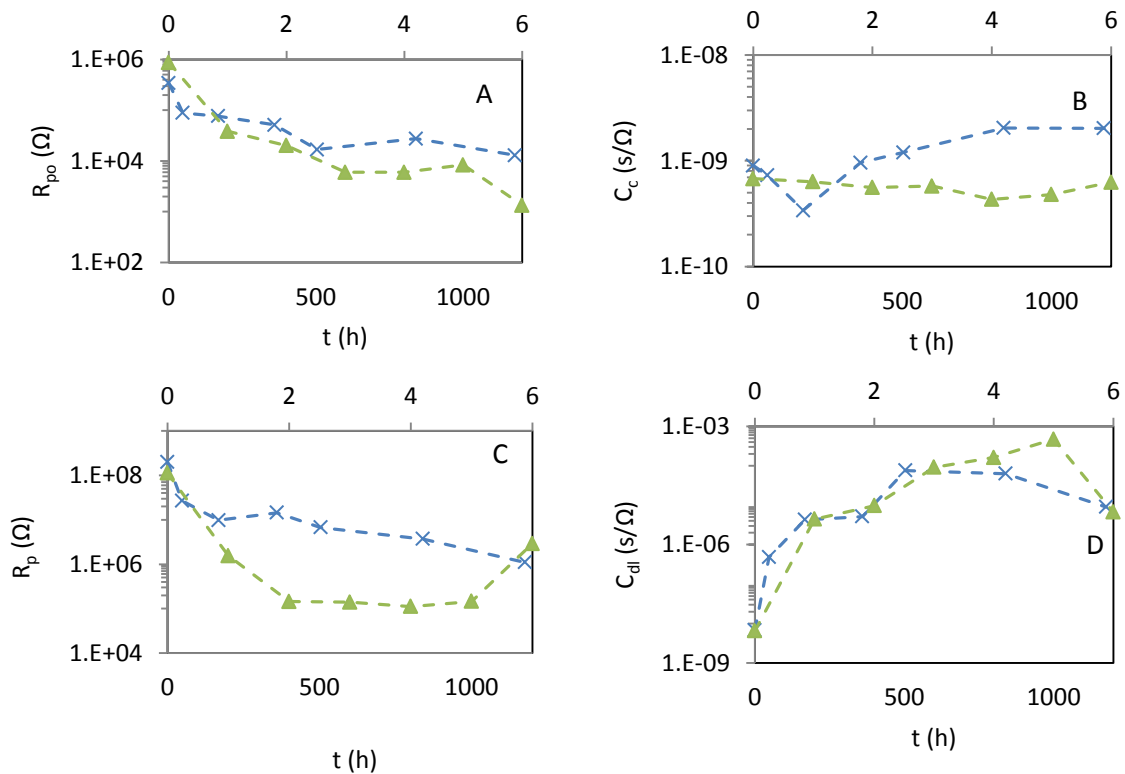


Figura 4.19. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, para el recubrimientos con 61% de resina aplicados sobre acero al carbono después de 1176 horas en la técnica EIS (X) y después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación (Δ)



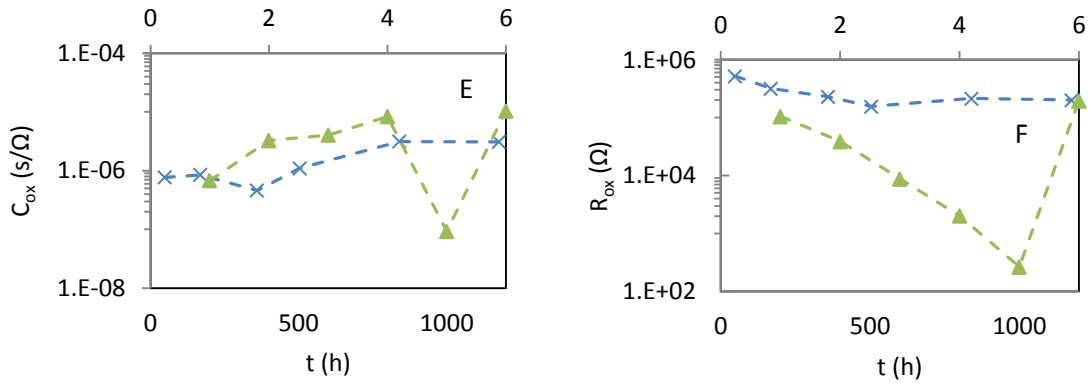
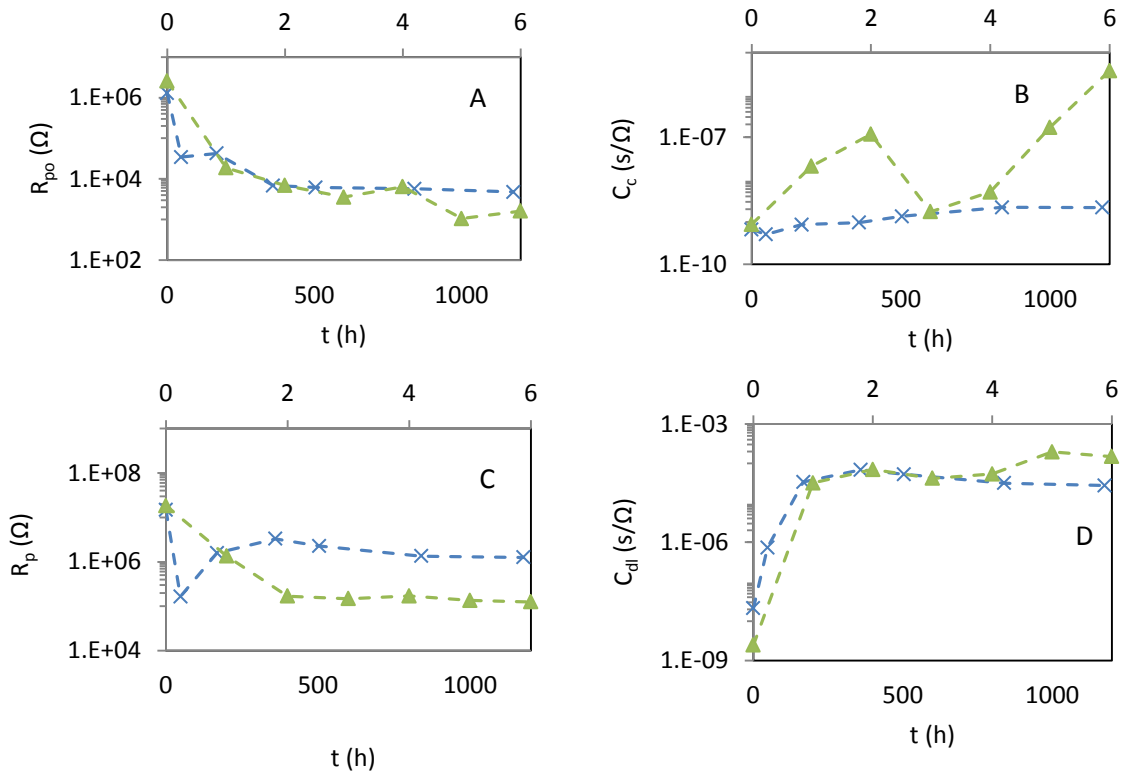


Figura 4.20. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido para el recubrimiento con 55% de resina aplicado sobre acero al carbono después de 1176 horas en la técnica EIS (X) y después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación (Δ)

El parámetro que presenta una menor correlación entre ambas técnicas es la capacitancia del recubrimiento (C_c) con 49% de resina (Figura 4.21). Desde que se aplica la primera polarización catódica en la técnica ACET, se favorece considerablemente la entrada de electrolito y debido a que la red polimérica derivada de una menor cantidad de resina permitirá una mayor absorción, este fenómeno sucederá hasta su saturación.



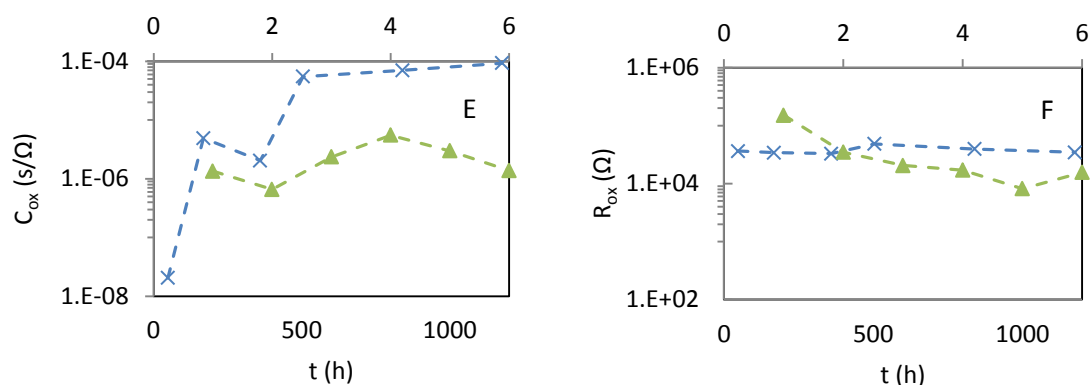


Figura 4.21. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido para el recubrimiento con 49% de resina aplicado sobre acero al carbono después de 1176 horas en la técnica EIS (X) y después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación (Δ)

Por otro lado, es importante destacar que la evolución de los parámetros modelizados en la figura 4.18 presentan una variación significativa a medida que aumenta el tiempo de contacto con electrolito, siendo esto indicativo de la degradación del sistema y como se mencionó anteriormente, facilitando la interpretación de los fenómenos que suceden en la interfase.

Esta variación, puede ser tabulada con el fin de comparar el grado o nivel de degradación del sistema utilizando ambas técnicas y las modificaciones en los tiempos de relajación antes presentadas. Para esto se introduce un nuevo concepto denominado ΔR_p^* el cuál es un valor relativo entre la resistencia a la polarización máxima y mínima obtenido al finalizar cada técnica. Este valor, dentro de ciertas limitantes, se relaciona con el grado de degradación del sistema.

$$\Delta R_p^* = \left(\frac{\log R_{p-max} - \log R_{p-min}}{\log R_{p-max}} \right) \times 100$$

Es importante mencionar que, para evitar la incidencia de fenómenos de pasivación (derivados de algún componente del recubrimiento o de la formación de productos de corrosión), no se utilizan los estados iniciales y finales del sistema sino máximos y mínimos.

En la figura 4.22 se puede observar ΔR_p^* para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina obtenidos mediante la técnica ACET a tres diferentes tiempos en la etapa de relajación (500, 10.800 y 30.000 segundos) y la técnica EIS. En los recuadros se encuentran los modelos de circuito equivalentes utilizados para modelizar los parámetros resultantes.

Se puede observar que, cuando el tiempo de relajación es muy corto en la técnica ACET, el grado de degradación del sistema es mínimo comparado con lo observado en EIS. Por esta razón, se considera que el proceso se encuentra en una etapa primaria y resulta complejo sacar conclusiones del sistema analizado. Por el contrario, el tiempo de relajación de 10.800 segundos no solo comparte con EIS la evolución del modelo electroquímico sino que también los valores de ΔR_p^* de los recubrimientos (alrededor del 40%). Esto significa que, ACET con este tiempo de relajación logra representar de forma precisa lo ocurrido con la técnica EIS.

Otra conclusión importante puede extraerse de lo observado cuando se incrementan los tiempos de relajación (30.000 segundos) debido a que, a medida que empeora la calidad del recubrimiento, se obtiene un mayor grado de degradación. Esto puede estar relacionado con los fenómenos de difusión de especies activas desde la interfase y un mayor tiempo de contacto entre el electrolito y el sustrato que derive en procesos corrosivos. Por este motivo, que también se evidencia en las diferencias de modelo electroquímico, no existe una correlación con la técnica EIS cuando los tiempos de relajación incrementan.

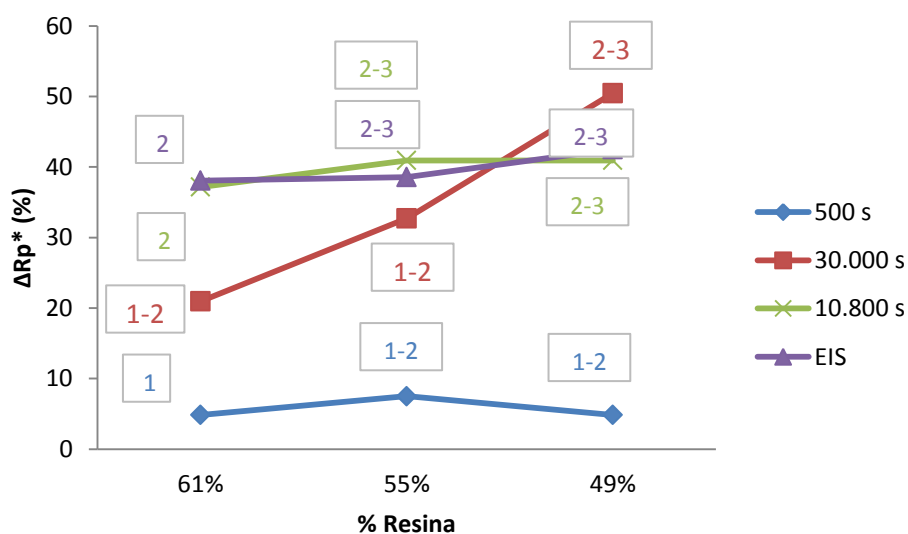


Figura 4.22. Incremento de R_p^* para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina aplicados sobre acero al carbono a distintos tiempos de relajación. Comparativa con EIS y los modelos de circuito equivalente utilizados

Por último, la tabla 4.3 resume los resultados del ensayo de niebla salina. El recubrimiento con 49% de resina alcanza 100 horas en cámara hasta que se detecta fallo por delaminación. Este valor se compara con las 168 y 230 obtenidas por los recubrimientos con 55% y 61% de resina respectivamente, cuyo fallo se debió por el mismo fenómeno. Aunque la variación entre ellos es mínima, esta termina de confirmar las diferencias establecidas al disminuir la cantidad de resina en los recubrimientos empeorando la

calidad de los mismos. Además, se pueden correlacionar con los resultados electroquímicos obtenidos tanto en EIS como en ACET (Capítulo 6).

Recubrimiento	t (h)
61% de resina	230
55% de resina	168
49% de resina	100

Tabla 4.3. Horas de niebla salina para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina aplicados sobre acero al carbono.

Referencias bibliográficas

- [1] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers, *JCT CoatingsTech*. 2 (2005) 22-27.
- [2] Evaluación rápida de la protección anticorrosiva de las pinturas (ACET): un desarrollo universitario llevado al mercado, *Acta Científica y Tecnológica*, 2011.
- [3] The dark side of misreading the relevance of coating testing. M. O'Donoghue, V. J. Datta, M. Winter and C. Reed. . 2010 (2010).
- [4] G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, *Progress in Organic Coatings*. 39 (2000) 67-78.
- [5] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Brown, F. Thomas, *Journal of Coatings Technology*. 68 (1996) 39-47.
- [6] J. Hollaender, *Food Additives and Contaminants*. 14 (1997) 617-626.
- [7] K. N. Allahar, G. P. Bierwagen, and V. J. Gelling, *Corrosion Science*, vol. 52, no. 4, pp. 1106–1114, 2010.
- [8] Formulación de imprimaciones epoxi en polvo de curado a bajas temperaturas basadas en triflatos de lantánido. Desarrollo de una técnica electroquímica para la evaluación acelerada de la protección anticorrosiva de recubrimientos orgánicos: Aplicación a recubrimientos en polvo y cataforéticos. S. J. García. (2006).
- [9] M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, R.M. Osuna, M. Marcos, *Prog. Org. Coat.* 49 (2004) 275-281.
- [10] M.T. Rodríguez , J.J. Gracenea, J.J. Saura, J.J. Suay, *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 123-131.
- [11] S.J. García, J. Suay, *Prog. Org. Coat.* 57 (2006) 273-281.
- [12] S.J. García, J. Suay, *Corros.Sci.* 49 (2007) 3256-3275.
- [13] M. Poelman, M.-. Olivier, N. Gayarre, J.-. Petitjean, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 55-62.
- [14] S.J. García, M.T. Rodríguez, R. Izquierdo, J. Suay, *Prog. Org. Coat.* 60 (2007) 303-311.
- [15] S.J. García, J. Suay, *Prog. Org. Coat.* 59 (2007) 251-258.
- [16] S.J. García, J. Suay, *Prog. Org. Coat.* 66 (2009) 306-313.
- [17] V. Íhal, R. Šteftec, New interpretation of electrochemical data obtained from organic barrier coatings, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3817–3826.

Capítulo 5

Estudio del pigmento inhibidor de la
corrosión

5. Estudio del pigmento inhibidor de la corrosión

Los pigmentos son uno de los principales componentes de la formulación de un recubrimiento y parte de su función es mejorar las propiedades fisicoquímicas del mismo actuando como inhibidores de la corrosión [1]. El fosfato de zinc y molibdeno se ha convertido en una excelente alternativa a pigmentos inhibidores tóxicos debido a que tiene un similar comportamiento anticorrosivo a los cromatos y un mejor rendimiento que los fosfatos de zinc no modificados. Este pigmento pertenece a la segunda generación de fosfatos de zinc que son obtenidos aplicando un tratamiento orgánico superficial a las partículas, el cual está diseñado para mejorar la compatibilidad entre el pigmento inorgánico y el ligante orgánico [2,3]

El fosfato de zinc y molibdeno produce aniones molibdatos (MoO_4^{-2}) los cuales actúan como efectivos inhibidores anódicos [4,5] cuya capacidad de pasivar es ligeramente menor que la del anión cromato [6]. Dentro de todos los pigmentos basados en molibdeno, éste es el que más se ha estudiado debido al efecto sinérgico entre los iones molibdato y fosfato [7,8]. De acuerdo a la literatura [9], este pigmento tiene mayor grado de pasivación que el cromato de zinc en condiciones ácidas pero inferior en condiciones alcalinas. Aunque existen distintos estudios que investigan la eficiencia anticorrosiva de estos pigmentos, la mayoría son de carácter comparativo entre distintos tipos de pigmentos [10–12] o recubrimientos formulados con dichos inhibidores [13,14] pero pocos estudios se enfocan en un estudio electroquímico transversal y completo para establecer el mecanismo de acción del pigmento, tanto de forma aislada como incorporado en el recubrimiento.

El objetivo del presente capítulo es estudiar el mecanismo de acción del pigmento inhibidor a base de fosfato de zinc y molibdeno. Para ello primero se caracterizará morfológica, fisicoquímica y electroquímicamente un extracto del mismo, para posteriormente incorporarlo al recubrimiento que da lugar al diseño experimental del siguiente capítulo (Capítulo 6) y así, observar y correlacionar sus propiedades anticorrosivas dentro de la matriz del recubrimiento.

5.1 Caracterización morfológica

Se realiza un estudio morfológico de las partículas de pigmento anticorrosivo. Este aditivo se incorpora en las formulaciones con el objeto de inhibir los procesos de corrosión en la interfase metal/recubrimiento por formación de complejos que actúan como inhibidores anódicos. Para que la inhibición tenga lugar, el pigmento debe disolverse en el electrolito cuando éste atraviesa el recubrimiento para ser conducido a dicha interfase. Es por ello que la dispersión de los pigmentos anticorrosivos en el seno de una matriz orgánica guarda una relación directa con su eficacia en cuanto a protección de los metales.

Las Figuras muestran imágenes de SEM de las partículas de pigmento de fosfomolibdato de zinc en estado de suministro. En ella se observa que el polvo está formado por pequeñas partículas y agregados cuyo tamaño máximo se encuentra alrededor de las 10-20 micras.

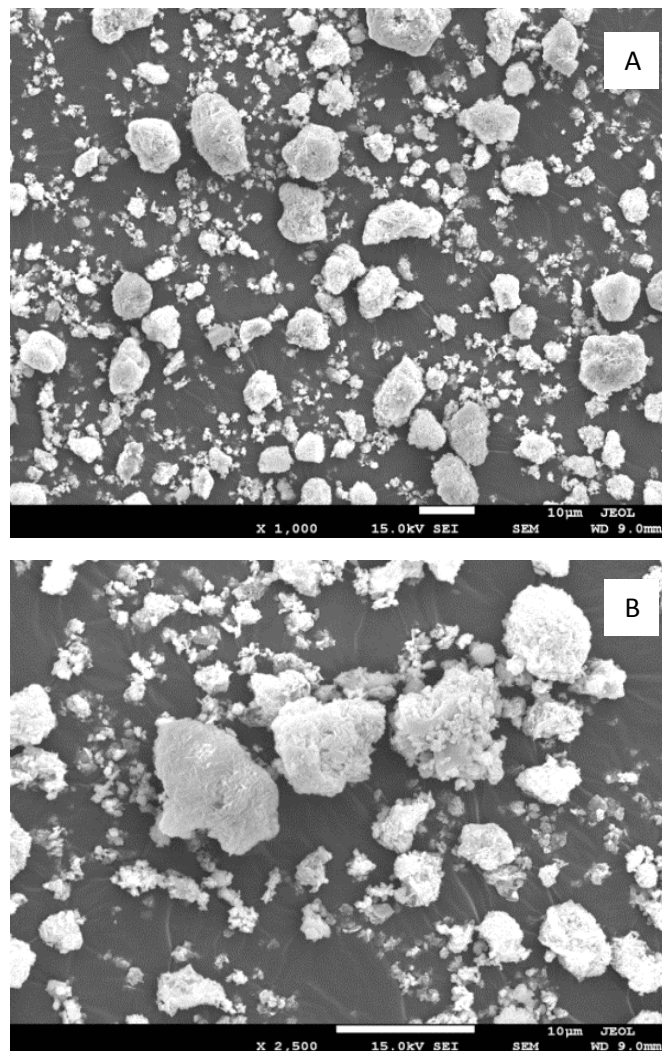


Figura 5.1. Micrografía de fosfomolibdato de zinc a 1.000x (A) y 2.500 x (B)

El análisis por EDS a una partícula determinada se presenta en la Figura 5.2 donde se observa la presencia de elementos provenientes del bis (ortofosfato) de zinc y de los óxidos de Zn y Mo que lo componen. La intensidad en la señal de molibdeno se debe a su proporción dentro de la formulación del pigmento (0,5-5%).

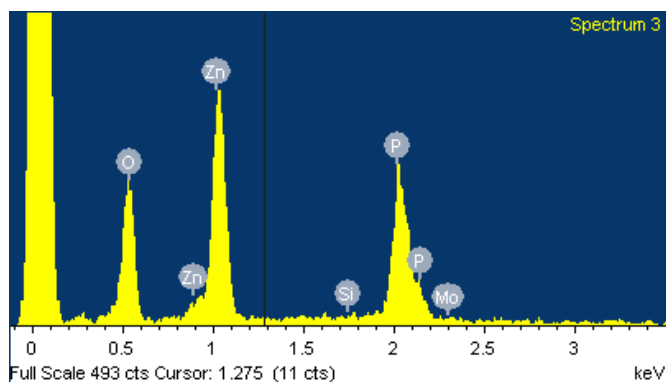


Figura 5.2. EDS del pigmento

La determinación de tamaño de partícula del aditivo se determinó para una muestra en el analizador Mastersizer obteniéndose los parámetros estadísticos correspondientes que se presentan en la Tabla

D (v, 0.1)	D (v, 0.5)	D (v, 0.9)
0.71 μm	6.34 μm	12.88 μm

Tabla 5.1. Tamaño de partícula del pigmento

Siendo:

- D (v, 0.1) es el valor del tamaño de partícula para el que un 10% de la distribución es inferior.
- D (v, 0.5) es el valor del tamaño de partícula para el que un 50% de la distribución es inferior.
- D (v, 0.90) es el valor del tamaño de partícula para el que un 90% de la distribución es inferior.

El tamaño de las partículas de los pigmentos es una propiedad importante, ya que afecta al poder cubriente, al brillo y a la tersura de la película de los recubrimientos de superficie. Puesto que la mayoría de las partículas de los pigmentos son redondeadas, normalmente su tamaño se establece en función del diámetro medio, medido en micras.

El tamaño de las partículas, no es el único factor que determinan las características físicas del recubrimiento. Es importante destacar que estas partículas tienden a aglomerarse en forma de "racimos de uvas" a causa de ciertas fuerzas de cohesión, por eso, el tamaño efectivo de las partículas de los pigmentos es a menudo mucho más grande. Algunos tipos de pigmentos tienden a aglomerarse más que otros. Las fuerzas cohesivas varían desde floculados unidos casi sin cohesión hasta agregados de partículas que están casi cementadas. Es evidente que esta aglomeración puede disminuir la intensidad y el poder cubriente por lo que debe de tenerse en cuenta para la formulación del recubrimiento. En

base a esto, la microscopía SEM ha servido para observar que estas aglomeraciones no superan las 20 micras lo que supone mantener las propiedades del mismo en la formulación del recubrimiento.

5.2 Difracción de rayos X

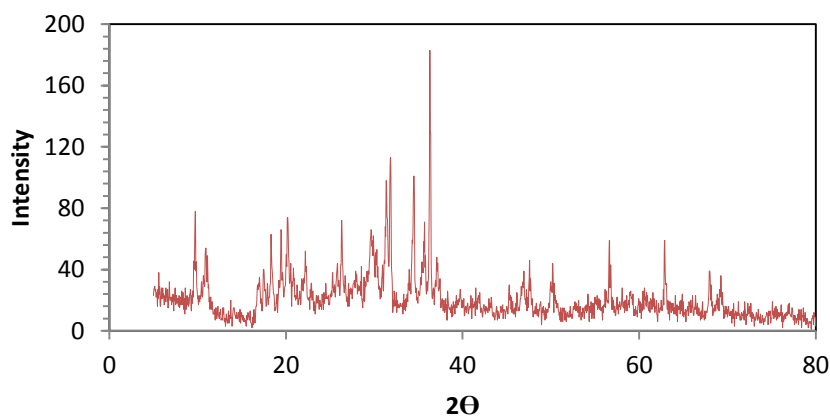


Figura 5.3. Difracción de rayos X del pigmento a base de fosfomolibdato de zinc

En la presente gráfica se pueden observar los resultados de difracción de rayos X del pigmento analizado. Los picos según el standard JCPDS no 29-1390 se pueden relacionar con $Zn_3(PO_4)_2$ indicando una estructura de cristal monoclinico con un grupo espacial $C2/c$ ($Z=4$). También se distinguen los picos característicos del $ZnMoO_4$.

5.3 Espectroscopía de infrarrojo FTIR

Se realiza un análisis de espectroscopía de infrarrojo FTIR obteniendo principalmente las vibraciones correspondientes al anión fosfato (PO_4^{3-}), al agua y al óxido de zinc como se puede observar en la siguiente figura.

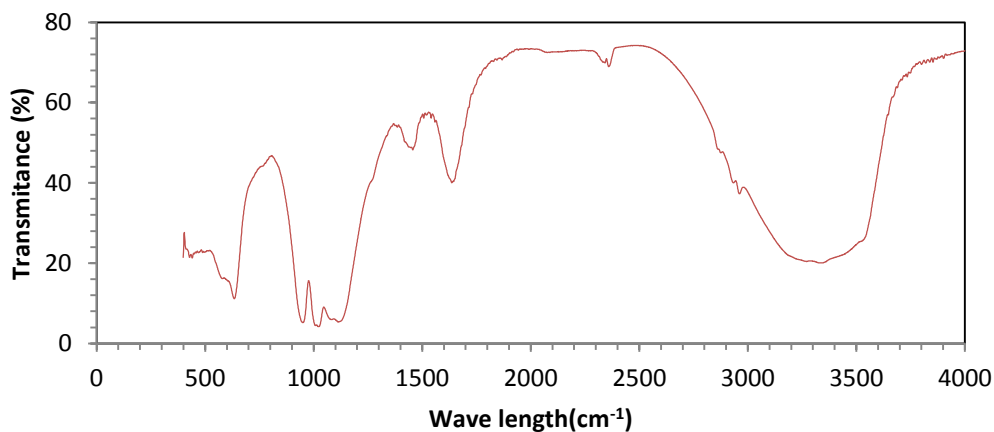


Figura 5.4. FTIR del pigmento a base de fosfomolibdato de zinc

Las bandas obtenidas en el rango $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ y $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen al modo stretching o estiramiento correspondientes al H_2O . Por otro lado, en la región entre $950-1200\text{ cm}^{-1}$ se encuentran diversas bandas que se pueden identificar con el estiramiento complejo del anión fosfato, mientras que el pico a 940 cm^{-1} se atribuye en la literatura al modo flexión de este mismo anión. Las bandas que aparecen entre $500-800\text{ cm}^{-1}$ se adscribe a la flexión de los enlaces O-P-O. Por último la presencia de óxido de zinc en la composición puede demostrarse por la presencia en el espectro de la banda característica a 450 cm^{-1} . Es importante destacar que la banda que se detecta a 1430 cm^{-1} se debe a CO_2 atmosférico residual.

5.4 Análisis termogravimétrico

Se analiza la estabilidad térmica del pigmento anticorrosivo realizando un estudio de degradación térmica de las partículas por termogravimetría (TGA). Se puede observar que la pérdida de masa total se sitúa alrededor del 12% teniendo lugar ésta de un modo gradual, pudiéndose distinguir no obstante entre cinco etapas diferenciadas.

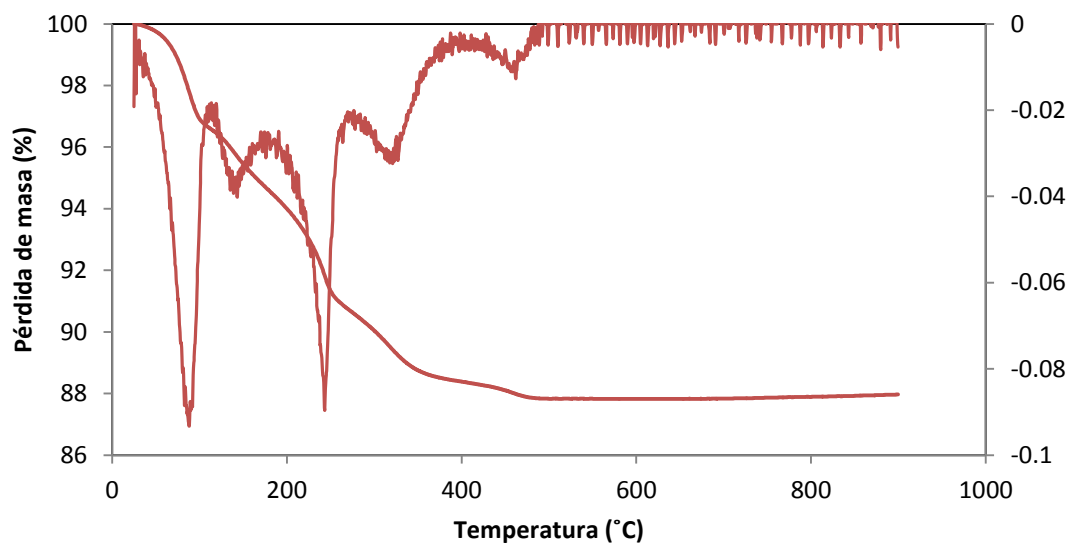


Figura 5.5. TGA del pigmento a base de fosfomolibdato de zinc

La primera etapa en torno a los 90 °C se atribuye a la pérdida de las moléculas de agua intercaladas en la estructura, seguida de una segunda a los 140 °C que corresponde igualmente a la de moléculas de agua aunque más fuertemente enlazadas. A temperaturas cercanas a 230 °C puede observarse una caída pronunciada en la curva que se debe a la deshidroxilación de los iones HPO_4^{-2} y $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$, así como la que se produce en los grupos hidroxilos del ZnO en torno a los 320 °C . Por último, se detecta alrededor de los 460 °C la pérdida de masa correspondiente a la degradación de la fase orgánica del tratamiento superficial en las partículas de pigmento que se calcula en torno al 1-2%.

5.5 Caracterización electroquímica

Se realiza la caracterización electroquímica de los pigmentos en disolución previamente a ser incorporados al recubrimiento para observar su comportamiento aislado y así descifrar su mecanismo de acción. Para preparar el extracto de pigmento se utiliza una disolución de 5 gramos del pigmento en 250 mg de agua destilada y agitación durante 24 horas.

La disolución obtenida se filtra para eliminar el exceso no disuelto y se determina su concentración mediante pesada del residuo seco de una extracción de 50 cm³, obteniéndose una concentración de 32.25 mg/100 ml. Finalmente, se le añade 3.5% en peso de NaCl al total de extracto obtenido para la preparación de la disolución final a ser utilizada en los ensayos. Como control se utilizó una solución de 3.5% de NaCl sin pigmento.

Los ensayos realizados al extracto de pigmentos fueron polarización potenciodinámica (o lineal) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Estos ensayos fueron llevados a cabo con distintos tiempos de contacto del extracto con el sustrato (0, 4 y 24 horas) para diferenciar los procesos que se llevan a cabo en la interfase y su evolución con el tiempo. Por último, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), se estudió la superficie del sustrato después de 24 horas de contacto con la disolución para establecer el mecanismo de acción del pigmento.

5.5.1 Polarización potenciodinámica

A continuación se observan los diagramas de Evans del extracto con el pigmento y el control (electrolito). Se aplicó un potencial externo entre -0.3 V y +0.3 V respecto al potencial de corrosión.

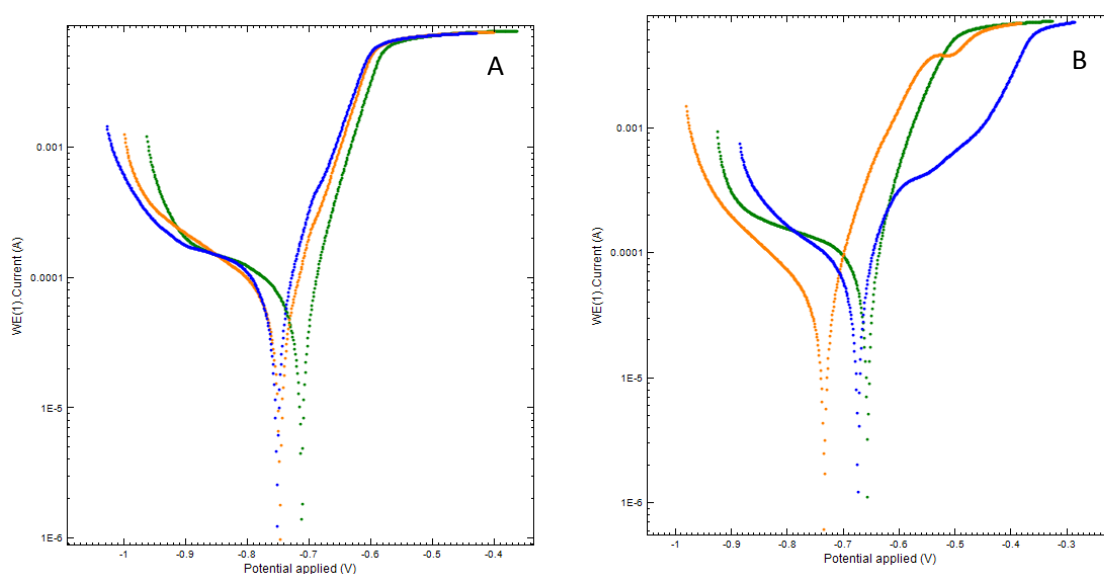


Figura 5.6. Diagramas de Evans de electrolito (A) y extracto de pigmento (B) a 0h (-), 4h (-) y 24h (-)

En el primer gráfico, donde no hay pigmento en solución, se puede observar que en los distintos tiempos de contacto del electrolito en el sustrato no se observa cambio alguno entre las curvas. A las 24 horas se puede observar un ligero movimiento de la rama anódica lo que podría indicar la formación de productos de corrosión en la interfase. Este análisis es confirmado por medio de los valores de intensidad de corrosión (i_{corr}) obtenidos por medio del análisis de Tafel y tabulados en la tabla 5.2, el cual nos da un indicativo proporcional a la velocidad de corrosión del sustrato.

Por otro lado, en la gráfica que muestra los resultados del extracto de pigmento, se pueden observar diferencias claras entre las curvas a diferentes tiempos de contacto. La curva de 4 horas presenta, en altos potenciales, una tendencia a la pasivación del sustrato lo que indicaría que las especies activas del pigmento se encuentran en la interfase impidiendo el proceso natural de corrosión. A las 24 horas este comportamiento se acentúa y se observa como la rama anódica de la curva presenta características de pasivación atribuidas a la formación de una capa protectora derivada de la reorganización de los iones del pigmento en la interfase. En la tabla 5.2 se puede observar que, a diferencia de lo observado con el electrolito, los valores de intensidad de corrosión prácticamente permanecen constantes al aumentar el tiempo de inmersión. Esto confirma una mejora del sistema evaluado.

	Tiempo de inmersión	i_{corr} (μA)	E_{corr} (V)
Electrolito	0 horas	66	-0.660
	4 horas	98	-0.674
	24 horas	113	-0.734
Extracto de pigmento	0 horas	70	-0.711
	4 horas	63	-0.748
	24 horas	75	-0.758

Tabla 5.2. Intensidades y potenciales de corrosión a distintos tiempos de inmersión

5.5.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) también son muy concluyentes. En el diagrama de Bode del electrolito se puede observar la disminución de los valores de módulo de impedancia reflejando así, una interfase más activa y con posible inicio de generación de productos de corrosión.

Por otro lado, los espectros del extracto de pigmento del diagrama de Bode indican que el módulo de impedancia no cambia de 0 a 4 horas, lo cual puede asociarse al desplazamiento de los iones y especies anticorrosivas hasta la interfase del sistema. Sin embargo, después de 24 horas de contacto, el sistema sufre un aumento representativo en este parámetro atribuido al proceso de protección por mecanismo del pigmento anti-corrosivo.

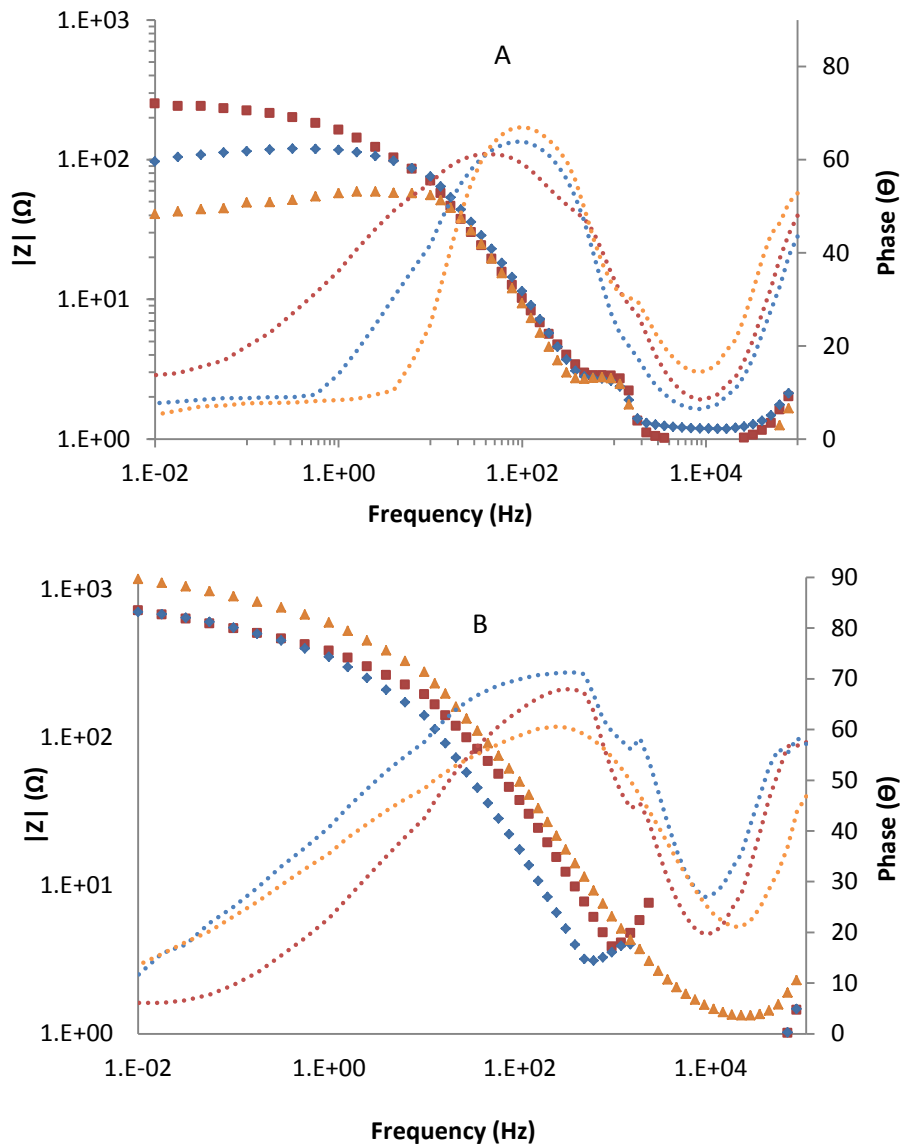
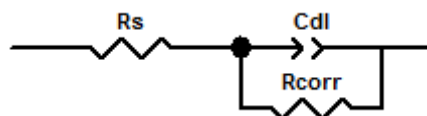


Figura 5.7. Diagramas de Bode de electrolito (A) y extracto de pigmento (B) a 0h (□), 4h (◇) y 24h (△)

Asumiendo una corrosión uniforme, se procede a analizar los espectros de impedancia mediante el circuito equivalente Randles (modelo utilizado cuando se tiene una superficie metálica en contacto con electrolito).



El parámetro de Resistencia a la polarización (R_{corr}) es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y su evolución puede observarse en la figura 5.8. En esta gráfica se confirma lo observado en los espectros y el efecto anti-corrosivo del pigmento a base de fosfomolibdato de zinc. La resistencia a la

polarización del electrolito inicialmente es baja y disminuye aún más al aumentar el tiempo de contacto favoreciendo los procesos corrosivos. Sin embargo, el extracto de pigmento parece generar mayor resistencia a este fenómeno a medida que aumenta el tiempo de contacto. La formación de una capa pasivante en la superficie metálica derivada del pigmento inhibidor se considera la razón por la cual este valor aumenta significativamente después de 24 horas de contacto.

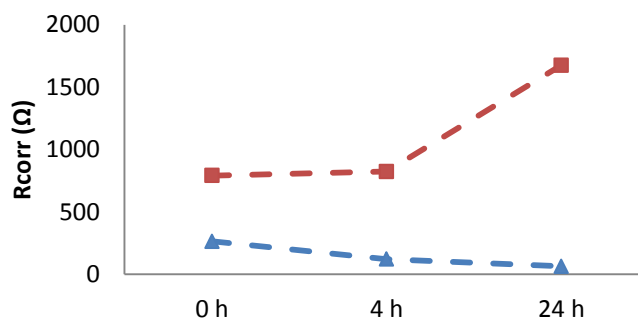


Figura 5.8. Resistencia a la polarización de electrolito (Δ) y extracto de pigmento (\square) a las 0h, 4h y 24 h.

5.6 Mecanismo de acción

Para determinar el mecanismo de acción del pigmento inhibidor de la corrosión se dejó durante 24 horas el extracto de pigmento en contacto con el sustrato y posteriormente se procedió a realizar un análisis morfológico del sustrato para observar la naturaleza química del compuesto formado en la superficie que favorece la pasivación y por consiguiente la disminución de la velocidad de corrosión. Se realiza el mismo procedimiento con el electrolito para observar las diferencias.

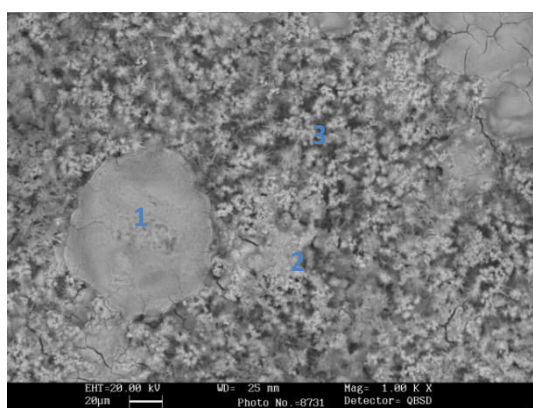


Figura 5.9. Micrografía del sustrato después de 24 horas en contacto con electrolito

La micrografía anterior representa al electrolito después de 24 horas en contacto con el sustrato. Morfológicamente se distinguen dos tipos de compuestos los cuales, según el análisis elemental (EDS) se identifican como (Fe_2O_3) (P1 y P3) y cristales de NaCl (P2). Esto confirma la actividad de la interfase en la formación de los productos de corrosión que se observó en las técnicas electroquímicas.

Elemento	%Peso (P1)	%Peso (P2)	%Peso (P3)
O	28.42	5.68	25.84
Fe	64.67	38.59	71.85
Na	2.19	43.22	1.78
Cl	2.28	12.51	0.53

Tabla 5.3. Resultados EDS para micrografías de figura 5.9.

Las siguientes imágenes representan el sustrato después de 24 horas de contacto con el extracto de pigmento. De igual forma que en la anterior, se puede observar la formación de cristales de NaCl. Sin embargo también se observa una capa de distinta morfología (ver 5.000x) a los óxidos de hierro característicos de los productos de corrosión.

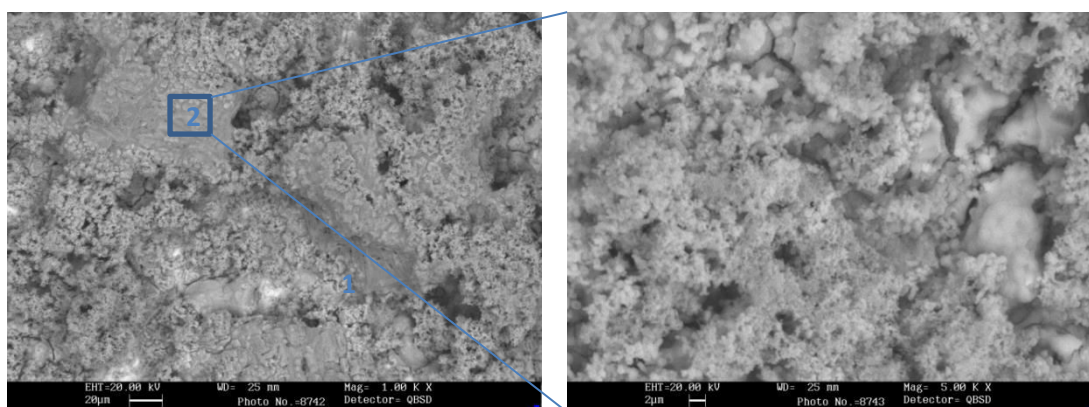


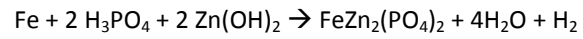
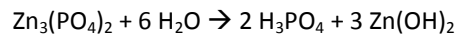
Figura 5.10. Micrografía de sustrato después de 24 h en contacto con extracto de pigmento. (1kx y 5kx)

En el análisis elemental se puede observar la presencia de Zn y P lo que indicaría la reorganización de las especies activas del pigmento en la superficie, formando un complejo insoluble pasivante inhibidor de la corrosión. No se detectó la presencia de Mo en la capa (probablemente en un porcentaje inferior al límite de detección), sin embargo se considera importante ya que facilitaría la formación de compuestos intermedios de forma muy rápida al llegar a la interfase.

Element	%Peso (P1)	%Peso (P2)
O	9.64	26.5
Fe	7.36	35.39
Na	25.53	7.59
Cl	57.47	11.5
P	-	8.11
Zn	-	5.76

Tabla 5.4. Análisis elemental de P1 y P2 de la figura

Según la bibliografía, este complejo inhibidor podría estar formado por el siguiente mecanismo de acción [15], lo cual se vería relacionado con los resultados obtenidos mediante la técnica SEM:



En este sentido, paralelo a la formación de este complejo insoluble, el molibdato de zinc generaría aniones MoO_4^{2-} los cuáles interaccionarían con el Fe del sustrato rápidamente para formar pequeñas cantidades de sales insolubles también capaces de pasivar el metal y de esta forma favorecer la inhibición frente a la corrosión.

Referencias bibliográficas

- [1] A. Amirudin, D. Thieny, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Prog. Org. Coatings*. 26 (1995) 1–28.
- [2] M. Beland, *Am. Paint Coat. J.* 6 (1991) 43.
- [3] B. Del Amo, R. Romagnoli, V.F. Vetere, Performance of zinc molybdenum phosphate in anticorrosive paints by accelerated and electrochemical tests, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1401–1407.
- [4] A. Forsgren, *Corros. Control Through Org. Coatings*. (2006).
- [5] T. Kodama, J.R. Ambrose, EFFECT OF MOLYBDATE ION ON THE REPASSIVATION KINETICS OF IRON IN SOLUTIONS CONTAINING CHLORIDE IONS., *Corrosion*. 33 (1977) 155–161.
- [6] R. Romagnoli, V.F. Vetere, Non-pollutant corrosion inhibitive pigments: zinc phosphate, a review, *Corros. Rev.* 13 (1995) 45–64.
- [7] Z. Yong, J. Zhu, C. Qiu, Y. Liu, Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 1672–1680.
- [8] C. Dehghanian, M. Saremi, M. Mohammadi Sabet, , *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 2 (2005) 9–15.
- [9] M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R.M. Osuna, J.M. Sánchez-Amaya, Inhibitor properties of “green” pigments for paints, *Prog. Org. Coatings*. 46 (2003) 280–287.
- [10] R. Naderi, M.M. Attar, Electrochemical study of protective behavior of organic coating pigmented with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate at different pigment volume concentrations, *Prog. Org. Coatings*. 66 (2009) 314–320.
- [11] R. Naderi, M.M. Attar, EIS and ENM as tools to evaluate inhibitive performance of second generation of phosphate-based anticorrosion pigments, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 2353–2358.
- [12] R. Naderi, S.Y. Arman, S. Fouladvand, Investigation on the inhibition synergism of new generations of phosphate-based anticorrosion pigments, *Dye. Pigment*. 105 (2014) 23–33.
- [13] J. Havlík, a. Kalendová, D. Veselý, Electrochemical, chemical and barrier action of zinc dust/anticorrosive pigments containing coatings, *J. Phys. Chem. Solids*. 68 (2007) 1101–1105.
- [14] Y. Hao, F. Liu, E.H. Han, S. Anjum, G. Xu, The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating, *Corros. Sci.* 69 (2013) 77–86.
- [15] B. Boonchom, R. Baitahe, S. Kongtaweelert, N. Vittayakorn, Kinetics and Thermodynamics of Zinc Phosphate Hydrate Synthesized by a Simple Route in Aqueous and Acetone Media, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3571–3576.

Capítulo 6

Estudio del pretratamiento superficial al
sustrato

6. Estudio del pre-tratamiento superficial al sustrato y la incorporación del pigmento inhibidor de la corrosión

En este capítulo, sumado a los resultados obtenidos en las secciones anteriores, se pretende determinar la influencia la incorporación del pigmento anticorrosivo a un recubrimiento orgánico y la modificación de la superficie metálica mediante un tratamiento previo, sobre la resistencia a la corrosión estudiando las propiedades de los sistemas tanto mediante técnicas convencionales como electroquímicas.

Para la consecución de dicho objetivo se procede a evaluar las formulaciones de los recubrimientos en polvo según las condiciones del diseño experimental. Como se mencionó anteriormente, de los cuatro recubrimientos formulados, tres de ellos no contienen pigmento anticorrosivo y solamente varían en la cantidad de resina presente para establecer una diferenciación en calidad entre los mismos. El cuarto recubrimiento se presenta análogo al de menor cantidad de resina (49% de resina) con la única variación mediante la incorporación del pigmento anticorrosivo en detrimento del sulfato de bario.

La aplicación de los recubrimientos ha tenido lugar sobre un mismo sustrato (acero al carbono) al cuál se le han realizado tres pre-tratamientos superficiales diferentes. Dichos pre-tratamientos han sido: de conversión química mediante fosfatado amorfo y micro-cristalino; y solgel/nano-tecnológico. Esta matriz de diseño experimental permitirá determinar la influencia de estos en el sistema frente a los procesos corrosivos que se llevan a cabo.

Los ensayos realizados para determinar las propiedades de los sistemas recubrimiento/sustrato son: adherencia por corte enrejado, adherencia por pull-off test, resistencia al impacto, niebla salina, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y la técnica electroquímica cíclica acelerada (ACET).

6.1 Adherencia por corte enrejado

La adherencia por corte enrejado o cross-cut test permite evaluar la adherencia o resistencia que ofrecen los recubrimientos cuando se realiza una red cuadrada de incisiones en el recubrimiento de modo que alcancen al sustrato.

Este método se ha aplicado según la norma UNE-EN ISO 2409 como un ensayo de clasificación en seis categorías por comparación con un patrón determinado que se puede observar en la figura 3.6.

En la siguiente tabla se pueden observar los resultados de dicho ensayo para los cuatro recubrimientos utilizados en los cuatro distintos sistemas a evaluar:

	Acero al carbono	Fosfatado amorfo	Fosfatado micro- cristalino	Nano-tecnológico
61% resina	1	1	0	0
55% resina	2	1	1	0
49% resina	3	2	1	0
49% resina + pigmento	1	0	0	0

Tabla 6.1. Adherencia por corte enrejado de los sistemas

Se puede observar en la tabla que en todos los sistemas, a medida que la cantidad de resina va aumentando, se obtienen mejores resultados. El recubrimiento que presenta el peor comportamiento de adherencia es aquel que tiene un menor porcentaje de resina y por consiguiente una mayor cantidad de cargas. Sin embargo, cuando se añade a la formulación el pigmento inhibidor de la corrosión, este favorece la adherencia del sistema debido a la naturaleza química del mismo.

Por otro lado, los pretratamientos de fosfatado microcristalinos y nanotecnológicos son aquellos que favorecen en mayor medida la adherencia al sustrato. En términos generales, cuando se le realiza un pretratamiento de conversión química al sustrato y se modifica la superficie de contacto con el recubrimiento, esta parece favorecer la adherencia del recubrimiento lo que puede estar relacionado con los iones PO_4^{3-} disponibles en la interfase (los cuáles se encuentran de forma más ordenada en estructuras microcristalinas). Esto también justificaría que la adición de un pigmento de fosfomolibdato de zinc, cuya naturaleza química es similar, generen un efecto sinérgico en el sistema.

Por otro lado, el pretratamiento nanotecnológico presenta los mejores resultados atribuido a los enlaces covalentes generados por la red de silicio y la superficie del sustrato derivados del solgel. El grupo amino del precursor APTES (3-aminopropiltrióxido de silano) podría reaccionar con la resina poliéster para favorecer esta adherencia entre el recubrimiento y la superficie pretratada mejorando sus prestaciones [1,2].

6.2 Adherencia por pull-off test

Esta técnica permite evaluar la adhesión de un recubrimiento determinando la mayor fuerza de tensión por tracción que puede soportar antes de separarse el recubrimiento del sustrato. Los fallos pueden ser de carácter adhesivo o cohesivo como se puede observar en la siguiente figura.

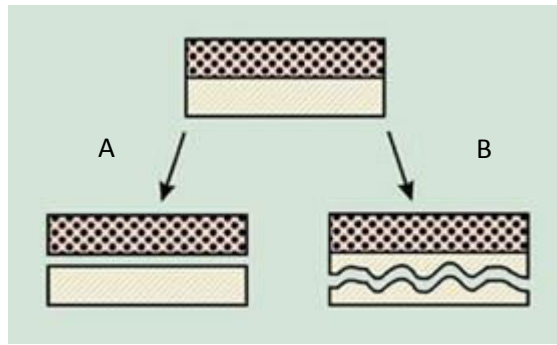


Figura 6.1. Fallo adhesivo (A) y cohesivo (B) en ensayo de adherencia

La figura 6.2 representa la fuerza de tensión máxima que soporta el sistema previo al fallo de tipo adhesivo característico en todas las muestras analizadas. Se puede observar que, al disminuir la cantidad de resina en el recubrimiento, la fuerza necesaria para el desprendimiento decrece, implicando así un peor comportamiento en la adherencia del recubrimiento. Esta situación se ve revertida cuando se agrega el pigmento inhibidor de la corrosión basado en fosfomolibdato de zinc el cuál, análogamente a lo observado en el ensayo de adherencia por corte enrejado, mejora significativamente sus propiedades hasta en un 40%. Por otro lado, cuando se realiza un pretratamiento superficial del sustrato se pasan de valores en promedio de 1.9 MPa a un rango de 2.2-2.5 Mpa lo cuál implica que este procedimiento favorece a la adherencia del recubrimiento. Similar en lo observado en la sección anterior, el sustrato con fosfatado microcristalino presentó las mejores propiedades

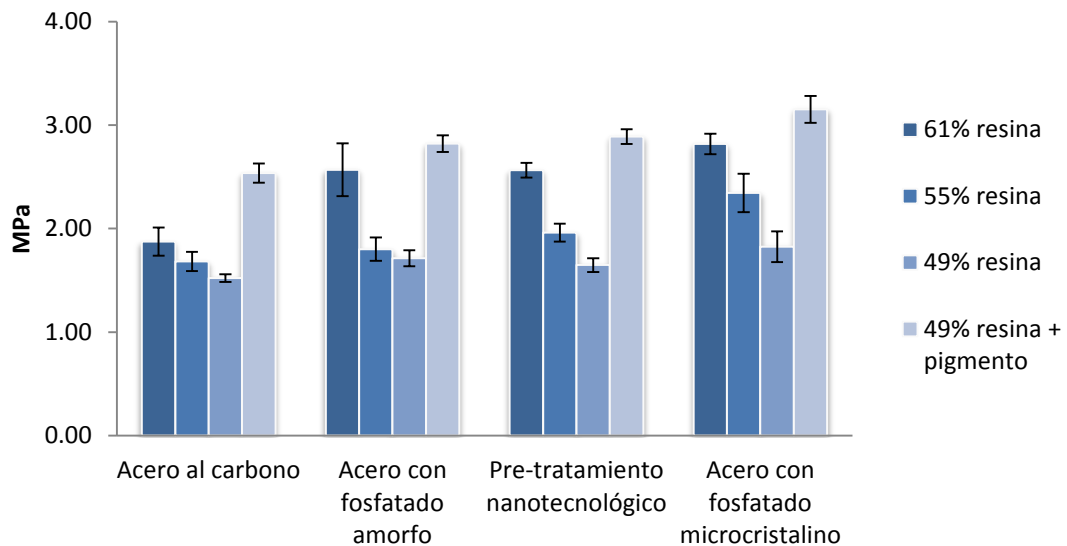


Figura 6.2. Fuerza de tensión máxima que soporta el sistema previo a fallo

Mediante un analizador de imágenes (ICY bioimage analysis) se puede determinar el porcentaje desprendido de recubrimiento en el momento del fallo. Esta información, resumida en la figura 6.3, sirve como complemento para conocer el grado de adherencia del recubrimiento en el sustrato. Se puede observar que el sustrato pretratado genera menor desprendimiento del recubrimiento indicando así una mayor adherencia. También los recubrimientos a los que se les ha añadido fosfomolibdato de zinc son los que mejor comportamiento presentan ya que, no sólo es necesaria una mayor fuerza para generar un fallo adhesivo, sino que cuando este se genera, produce menor proporción de desprendimiento. Por último, se logra evidenciar el efecto sinérgico antes comentado en el recubrimiento con adición de pigmento sobre el sustrato con pretratamiento microcristalino.

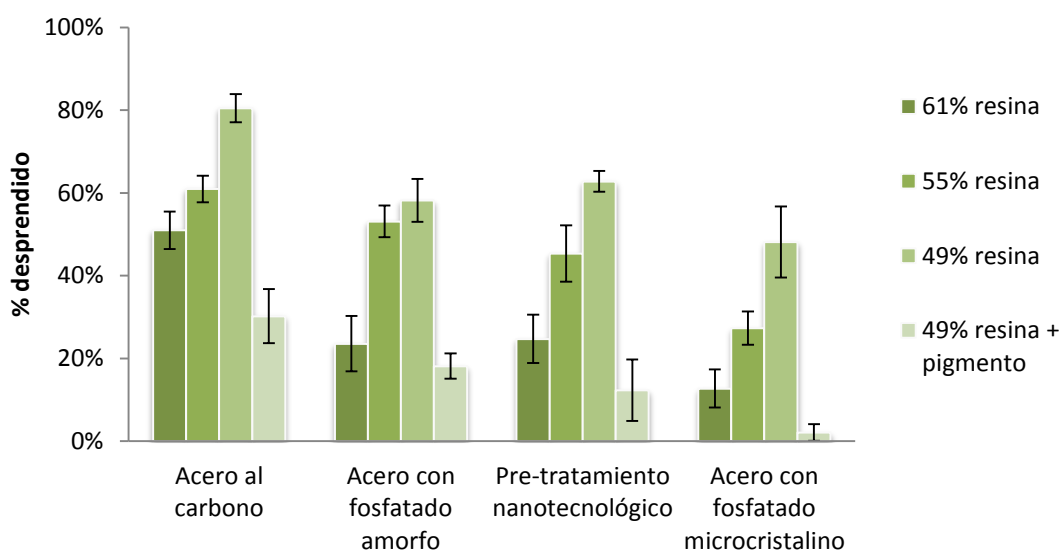


Figura 6.3. Porcentaje de desprendimiento en el fallo

6.3 Resistencia al impacto

Esta técnica permite evaluar la resistencia que ejerce el recubrimiento al impacto de una masa dada a una determinada altura, detectando así propiedades de resistencia y adherencia del recubrimiento al sustrato. Como se mencionó en el capítulo 3, el mayor inconveniente que presenta esta técnica es la difícil interpretación de los resultados, ya que al ser de forma visual, resulta subjetiva.

La figura 6.4 muestra fotografías de los diferentes sistemas después que el cabezal semiesférico (12.5 mm de diámetro y 1 kg de peso) impacte desde una altura de 90 cm. Se puede observar que el grupo de recubrimientos con 49% de resina, independientemente que el sustrato haya sufrido un pretratamiento, presenta los peores resultados que se evidencia por fracturas significativas y mayores desprendimientos del recubrimiento. Esto se encuentra relacionado con la disminución en la cantidad de resina en la matriz del recubrimiento, la cuál confiere al sistema propiedades de dureza y flexibilidad.

Es importante observar que este fenómeno se ve aminorado cuando se añade el pigmento de fosfato de zinc y molibdeno a la formulación. Esto reforzaría la idea que los pigmentos basados en fosfato de zinc (entre un 10-15%) contribuyen a una mejora en la adhesión, especialmente en resinas basadas en políesteres y poliuretanos debido a la formación de complejos [3,4].

Por último, indicar que no se observan diferencias muy significativas entre acero al carbono y los sustratos pre-tratados ya que estos solo presentan visualmente una ligera mejoría.

	Acero al carbono	Acero con fosfatado amorfo	Pre-tratamiento nanotecnológico	Acero con fosfatado microcristalino
61% resina				
55% resina				
49% resina				
49% resina + pigmento				

Figura 6.4. Imágenes del sustrato después que un cabezal semiesférico de 12.5 mm de diámetro y 1 kg de peso se deja caer de una altura de 90 cm.

6.4 Niebla salina

El ensayo acelerado de resistencia a la niebla salina fue realizado a todos los sistemas (recubrimiento / sustrato) de la matriz de diseño experimental. A distintos tiempos de ensayo se evalúan los parámetros de delaminación, penetración y ampollamiento del sistema bajo determinados criterios (ver sección 3.3.4.1) y así determinar la duración de dicha resistencia.

Se puede observar en la figura 6.5 que los recubrimientos aplicados en acero con fosfatado microcristalino presentan significativamente una mayor resistencia en la cámara de niebla salina. Incluso el recubrimiento de peor calidad (49% de resina) supera la barrera de las 600 horas, caso que no se aplica para ninguno de los recubrimientos restantes.

La variación en CPV y la incorporación del pigmento de fosfato de zinc y molibdeno a los recubrimientos también mejora su rendimiento. Esto se relaciona con la formación de películas protectoras de óxido hidratado de composiciones modificadas que indica la bibliografía [5] y que se observó en el estudio del extracto del pigmento anticorrosivo en el capítulo anterior. Esta formación previene las reacciones asociadas con la corrosión del sustrato y en cierta medida retrasan la presencia de electrolito en la interfase que desencadenaría procesos de delaminación.

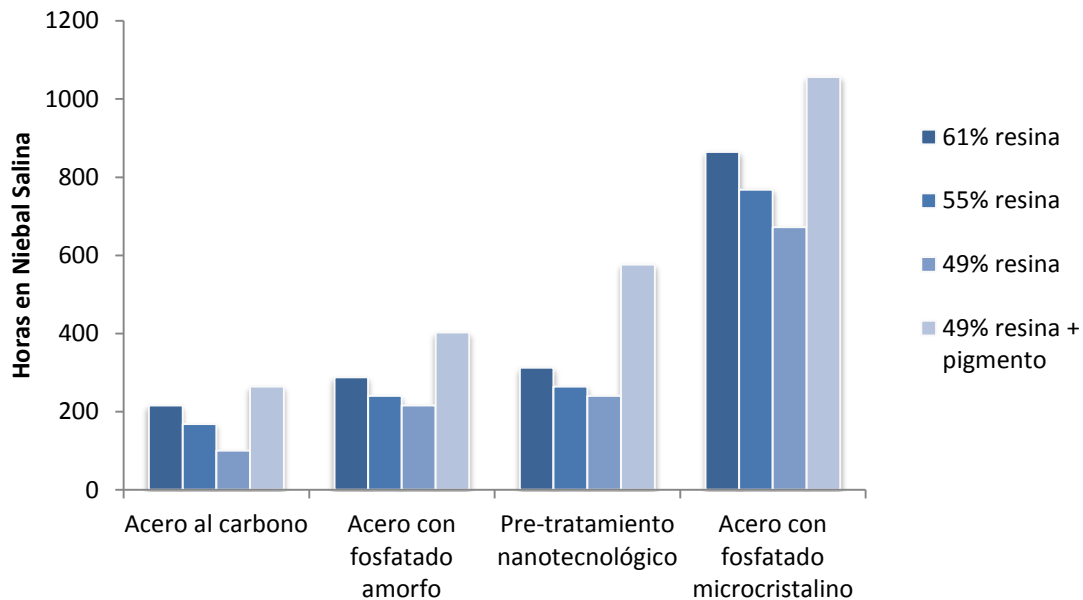


Figura 6.5. Resultados de niebla salina

En la figura 6.6 se puede observar la evaluación de delaminación y corrosión de los recubrimientos con 49% de resina con y sin pigmento aplicados en acero al carbono a las 100 horas de niebla salina, tiempo de fallo del recubrimiento sin pigmento. Se puede observar cómo el recubrimiento ha perdido adherencia y como el medio corrosivo ha afectado el sustrato.

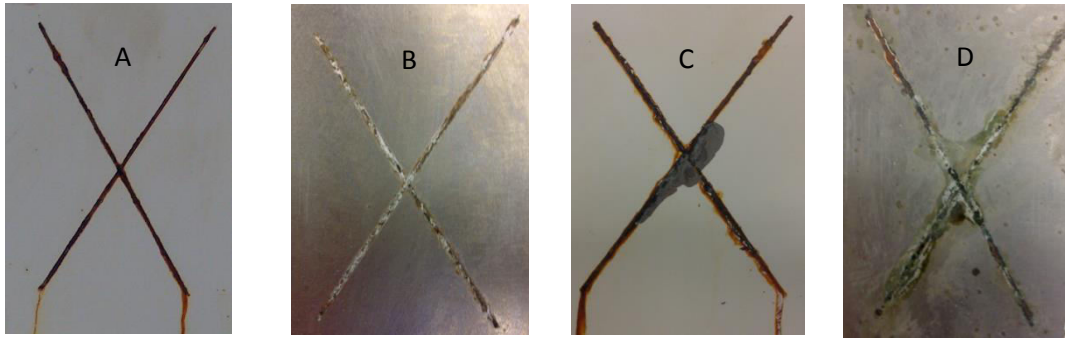


Figura 6.6. Resultados después de 100 horas de niebla salina para los recubrimientos con 49% de resina con (a-b) y sin (c-d) pigmento aplicados sobre acero al carbono. Evaluación de delaminación (a-c) y corrosión (b-d)

A pesar que ambos fenómenos suelen estar relacionados, cabe destacar que en los sistemas con sustrato pretratado el fallo se debió únicamente por delaminación del recubrimiento. Esto demuestra la importancia del pretratamiento para evitar o ralentizar los procesos corrosivos tomado en consieración el ambiente agresivo del ensayo. Por otro lado, los sistemas con sustrato sin pre-tratamiento presentaban coincidentemente no solo fallos por delaminación sino también evidenciaban fenómenos de corrosión en la superficie.

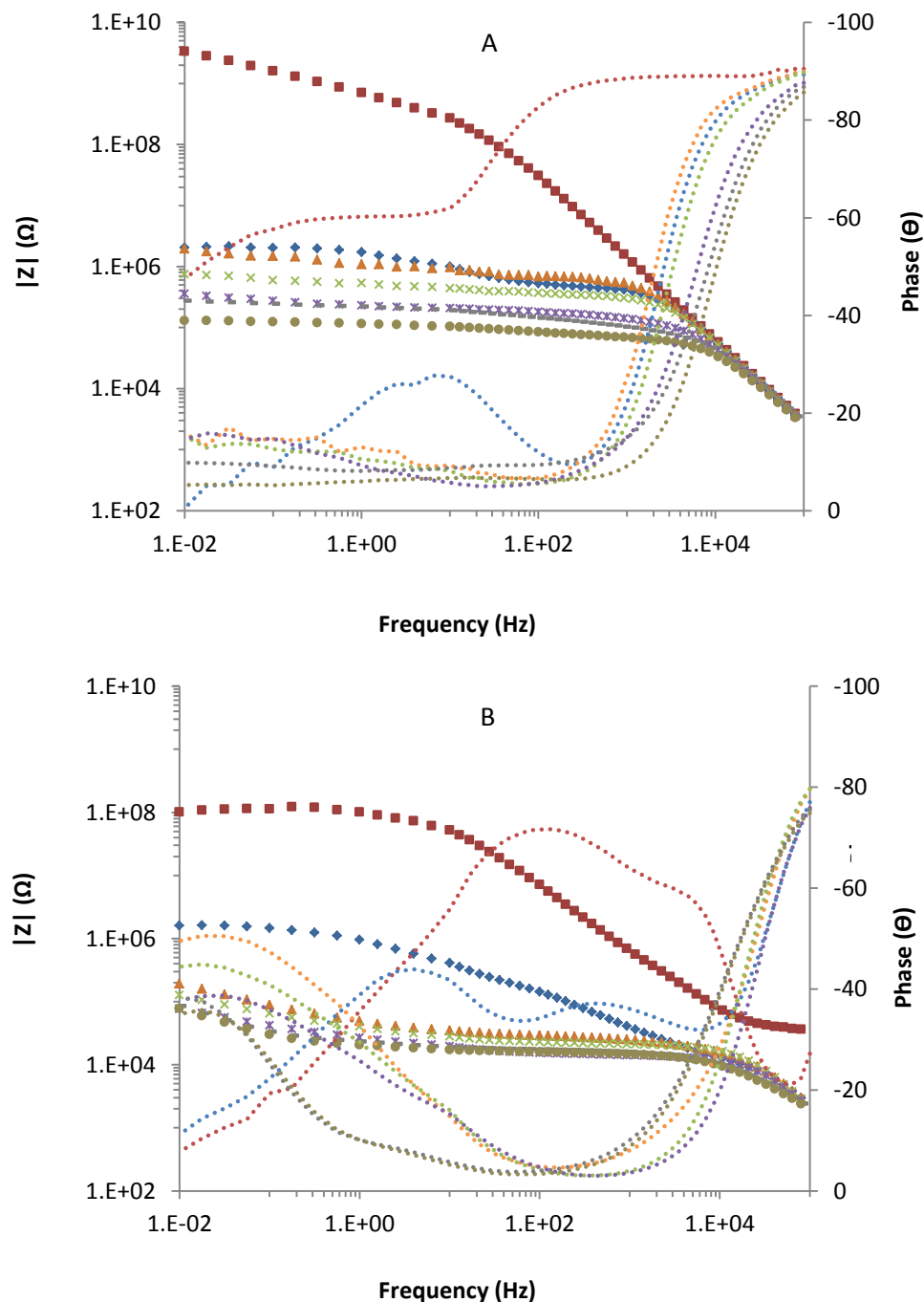
6.5 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

6.5.1 Acero al carbono

La figura 6.7 presenta los resultados obtenidos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para todos los recubrimientos aplicados en acero al carbono después de 1176 horas de contacto con eletrolito. El comportamiento electroquímico de los recubrimientos a través del tiempo no es el mismo. Se puede observar cómo los recubrimientos con 61% de resina y 49% de resina incorporando el pigmento a base de fosfato de zinc y molibdeno solamente presentan dos constantes de tiempo desde el estado inicial hasta su evaluación final (1176 horas). Sin embargo, los recubrimientos con 55% y 49% de resina pasan de presentar dos constantes de tiempo en en el estado inicial a tres constantes de tiempo a partir de las 48 horas de análisis, reflejando así las diferencias en calidad establecidas en el diseño experimental.

Cabe recordar que el cambio de circuito equivalente utilizado para modelizar sistemas con dos a tres constantes de tiempo tiene implicaciones físicas. Con dos constantes de tiempo se pretende analizar (1) las propiedades del recubrimiento y las características de la interfase (2). Sin embargo, cuando el sistema evoluciona a una tercer constante de tiempo, esta se encuentra asociada a la formación de productos de corrosión (3) lo cuál determina por sí misma un sistema de peor calidad.

En la figura 6.8 se muestra la evolución de los parámetros modelizados de EIS a distintos tiempos de contacto según el circuito equivalente correspondiente a cada recubrimiento. En todos los recubrimientos la resistencia al poro (R_{po}) disminuye debido al incremento en la porosidad a medida que se aumenta el tiempo. A mayor porcentaje de resina, se presentan valores más altos de R_{po} a causa de un mejor efecto barrera. Sin embargo, el recubrimiento que contiene pigmento anticorrosivo, a pesar de tener un porcentaje de resina bajo, muestra una menor tendencia a formación de poros que el resto de los recubrimientos. Esto se corresponde con lo observado en distintos estudios donde se atribuye esta mejora de la resistencia al poro a un efecto barrera debido a la redistribución de los iones de zinc y fosfato que evitan que el electrolito alcance la interfase.



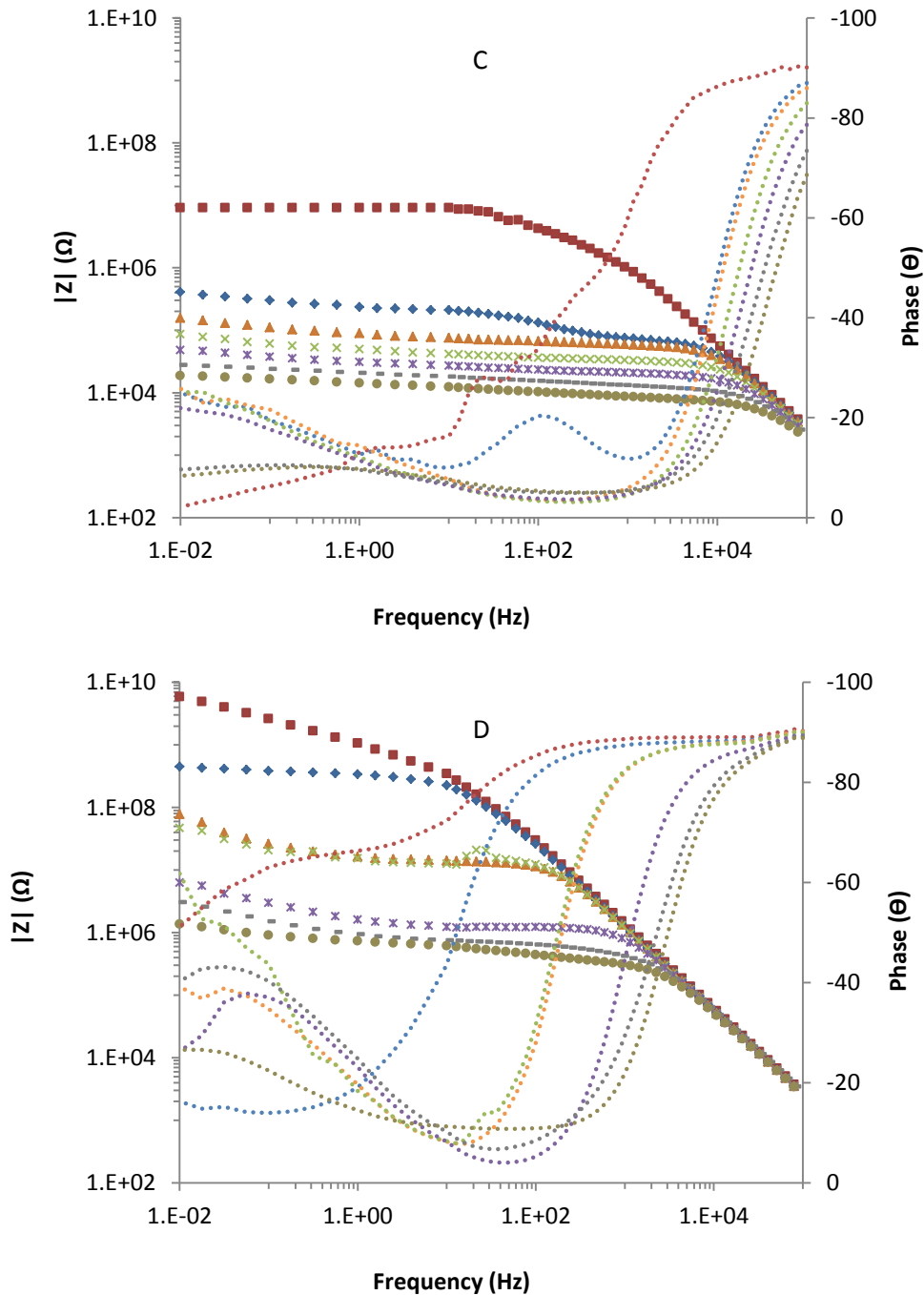


Figura 6.7. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero al carbono después de 0 (□), 48 (◇), 168 (△), 360 (×), 504 (*), 840 (-), y 1176 (●) horas en contacto con electrolito. EIS.

El aumento de los valores de la capacitancia del recubrimiento (C_c) está asociado a una absorción del electrolito que penetra a través de los poros dentro de la matriz del recubrimiento. Este fenómeno no es observado en el recubrimiento que incorpora el pigmento inhibidor indicando una menor permeabilidad del mismo.

La resistencia a la polarización (R_p) disminuye en todos los recubrimientos a medida que el electrolito llega y se distribuye dentro de la interfase donde los fenómenos de transferencia de carga tienen lugar. El recubrimiento con pigmento presenta una mejor resistencia debido al efecto barrera mencionada anteriormente y a una posible pasivación del sustrato por la reorganización de los iones provenientes del pigmento en la superficie del sustrato. La capacitancia de la doble capa (C_{dl}) sugiere una mayor actividad en la interfase para los recubrimientos con 55% y 49% de resina asociada a la posterior formación de productos de corrosión y a mayor tendencia a la delaminación de estos.

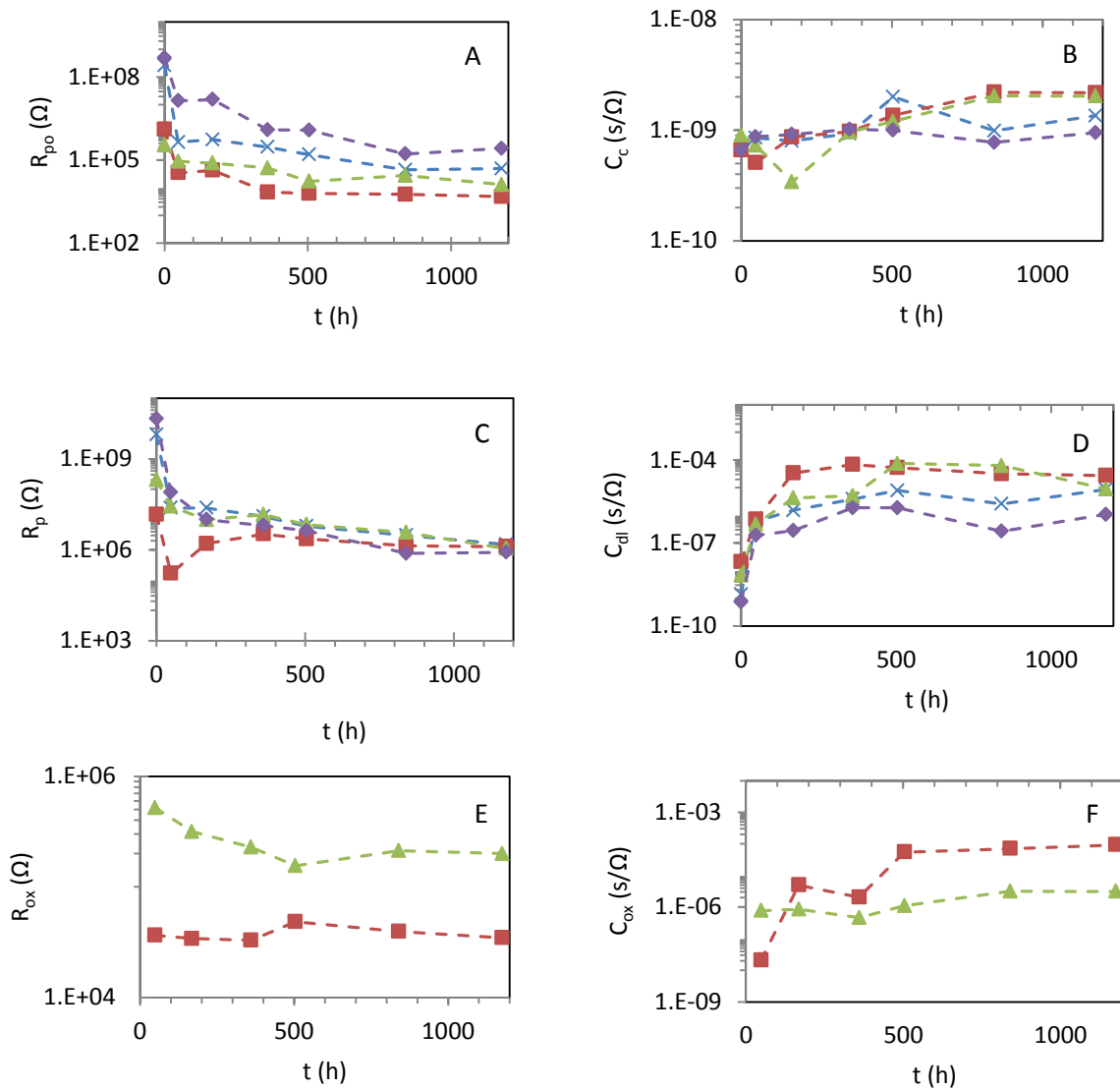
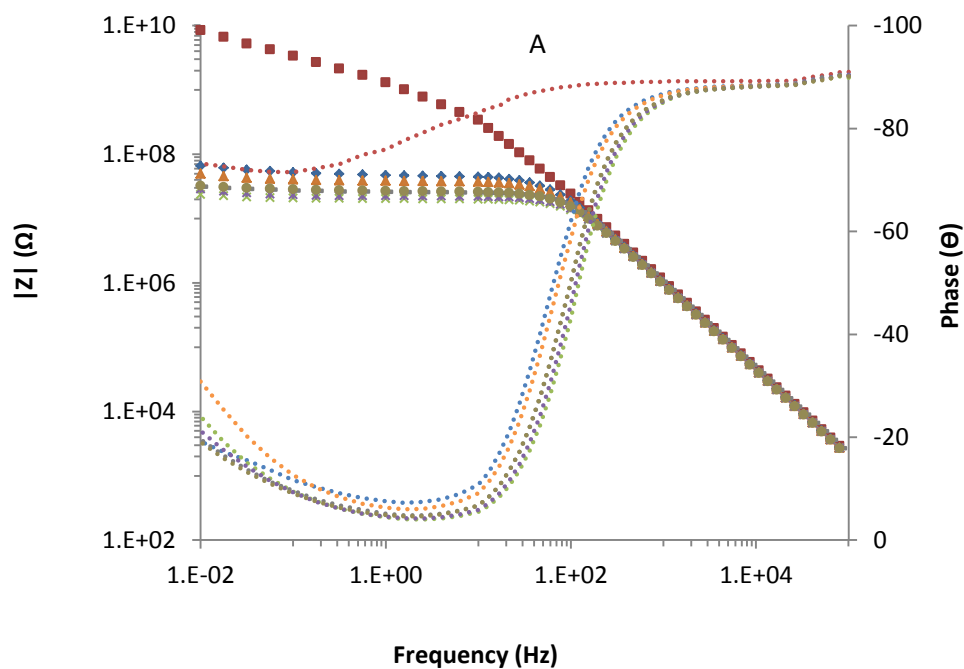


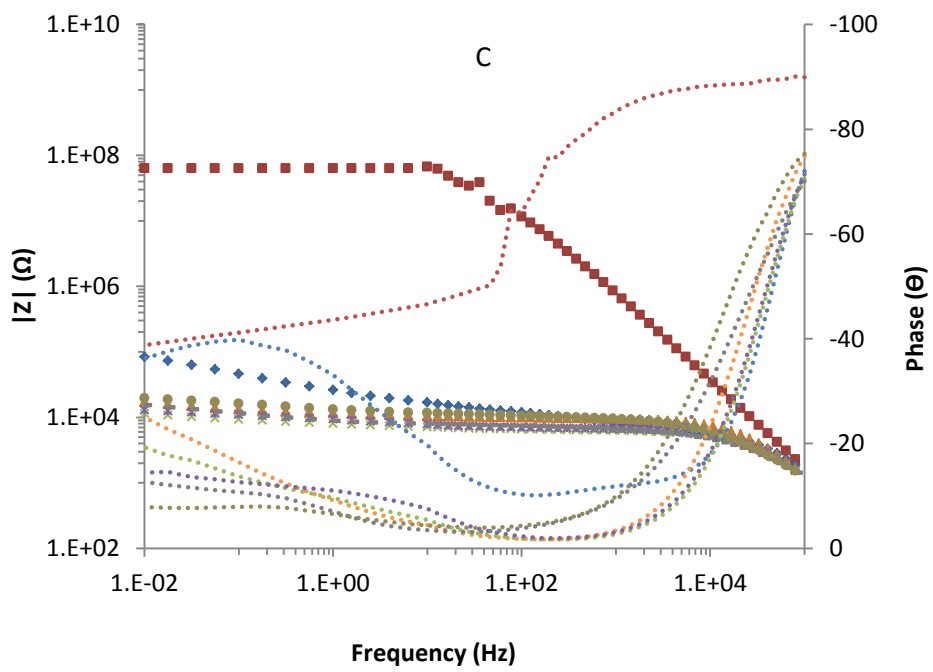
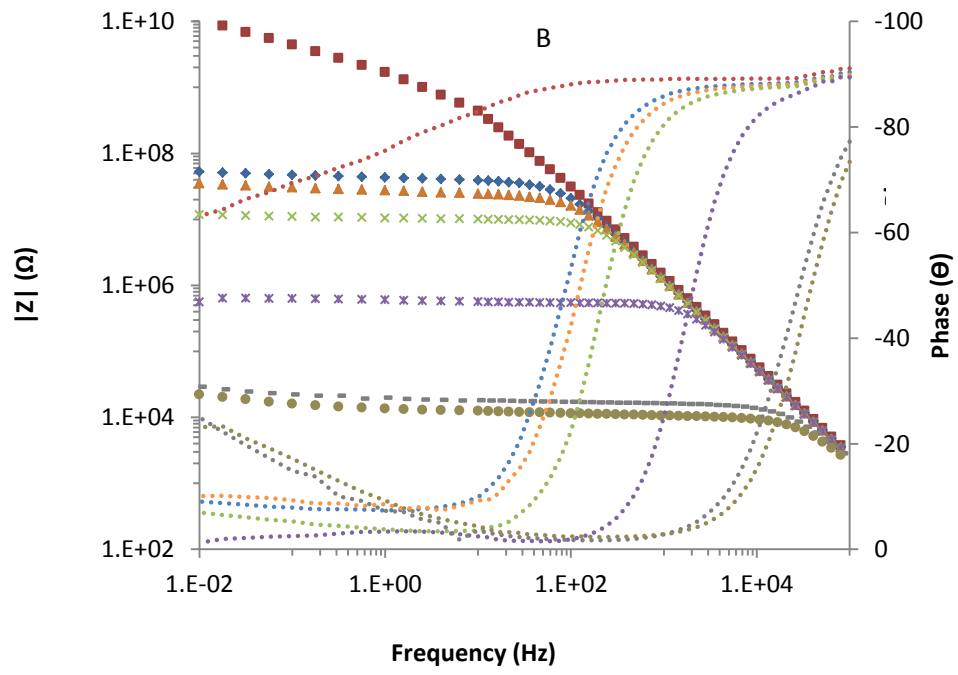
Figura 6.8. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero al carbono después de 1176 horas en contacto con electrolito.

Estos fenómenos dan lugar a la aparición de la tercera constante de tiempo para los recubrimientos mencionados. La evolución de estos productos puede ser observada en la capacitancia y resistencia de la capa de óxido (C_{ox} y R_{ox} respectivamente). En este caso, las variaciones en C_{ox} del recubrimiento con 49% de resina pueden estar condicionada a un aumento en el grosor de la capa de óxido formada en la interfase

6.5.2 Acero con fosfatado amorfo

Cuando estos recubrimientos son aplicados sobre acero con pretratamiento de fosfatado amorfo, los resultados de EIS presentan una mejoría significativa (figura 6.9). En términos generales se pueden observar valores de impedancia más altos y parecen ser más estables en el tiempo a medida que mejora la calidad de los recubrimientos. Uno de los aspectos más relevantes de esta mejoría se encuentra en el recubrimiento con 55% de resina ya que a pesar de presentar una evidente degradación a medida que aumenta el tiempo de contacto con el electrolito, se consideran únicamente dos constantes de tiempo a diferencia de lo observado cuando el sustrato no es pretratado (3 constantes de tiempo en recubrimiento con 55% de resina) evidenciando que el mismo recubrimiento tiene distintos comportamientos electroquímicos cuando el sustrato es diferente. El único recubrimiento que presenta una evolución a una tercera constante de tiempo, asociada generalmente a la generación de una capa de óxido, es el que tiene 49% de resina en su matriz. Esto refleja la categorización en calidad de los recubrimientos evaluados.





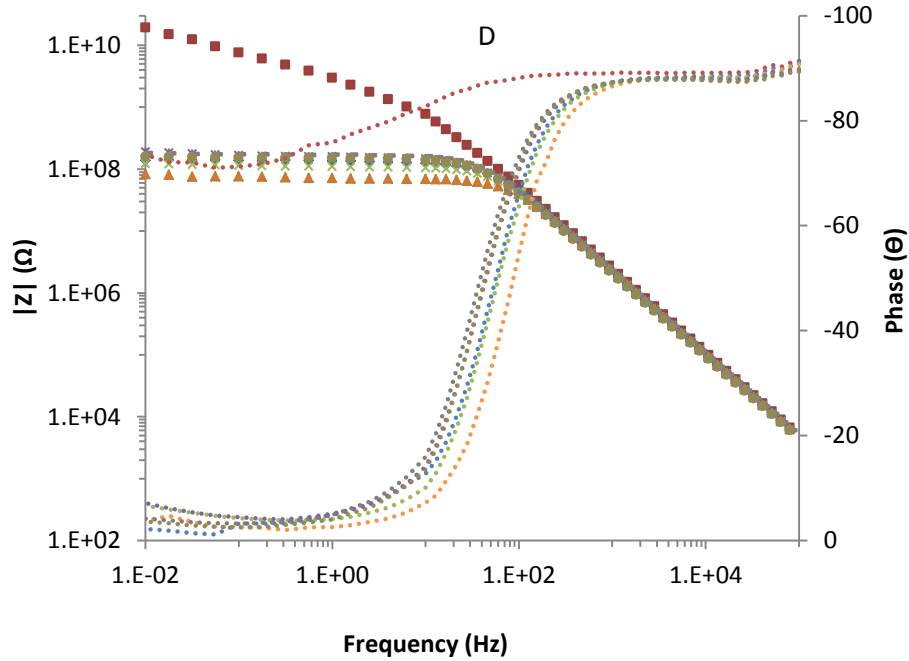


Figura 6.9 Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con fosfatado amorfo después de 0 (□), 48 (◇), 168 (△), 360 (×), 504 (*), 840 (-), y 1176 (●) horas en contacto con electrolito. EIS.

En la a figura 6.10 se muestra la evolución de los parámetros modelizados de EIS a distintos tiempos de contacto según el circuito equivalente correspondiente a cada recubrimiento. Los recubrimientos de alta calidad (mayor porcentaje de resina e incorporación del pigmento anticorrosivo) muestran una resistencia al poro (R_{po}) elevada y estable a través del tiempo. Una mejora en la adherencia y el efecto barrera de la incorporación del pigmento favorecen este comportamiento. Para el recubrimiento con 49% de resina se pueden observar variaciones significativas en la capacitancia del recubrimiento (C_c). Esto indica que el recubrimiento facilita la permeabilidad del electrolito hasta la interfase. Sin embargo, el sustrato con fosfatado amorfo parece favorecer la adherencia de los recubrimientos, lo que dificulta que el electrolito se extienda en la superficie forzando en cierta medida a aumentar la absorción del electrolito dentro la matriz del recubrimiento y generando la saturación del mismo. En este sentido, el recubrimiento que incorpora el pigmento inhibidor presenta muy poca permeabilidad al electrolito.

La resistencia a la polarización (R_p) disminuye muy ligeramente en los recubrimientos de mayor calidad evidenciando la poca presencia de electrolito en la interfase. Por otro lado, los recubrimientos con 55% y 49% de resina evolucionan muy desfavorablemente a medida que pasa el tiempo obteniendo valores finales de 3-4 órdenes de magnitud menores que los mejores recubrimientos. La capacitancia de la doble capa (C_{dl}) sugiere una mayor actividad en la interfase para el recubrimiento con 49% de resina asociada a la posterior formación de productos de corrosión o en este caso, debido a la naturaleza del sustrato, una capa pasivante.

Esto se ve reflejado en la aparición de una tercera constante de tiempo para este recubrimiento. La evolución de estos productos formados puede ser observada en la capacitancia y resistencia de la capa de óxido (C_{ox} y R_{ox} respectivamente). En este caso, las variaciones en C_{ox} indican una capa más estable y con menor grosor que la observada cuando el recubrimiento es aplicado en acero al carbono sin pretratamiento estableciendo una posible implicación de los iones fosfato que residen en la superficie del sustrato para la formación de dicha capa.

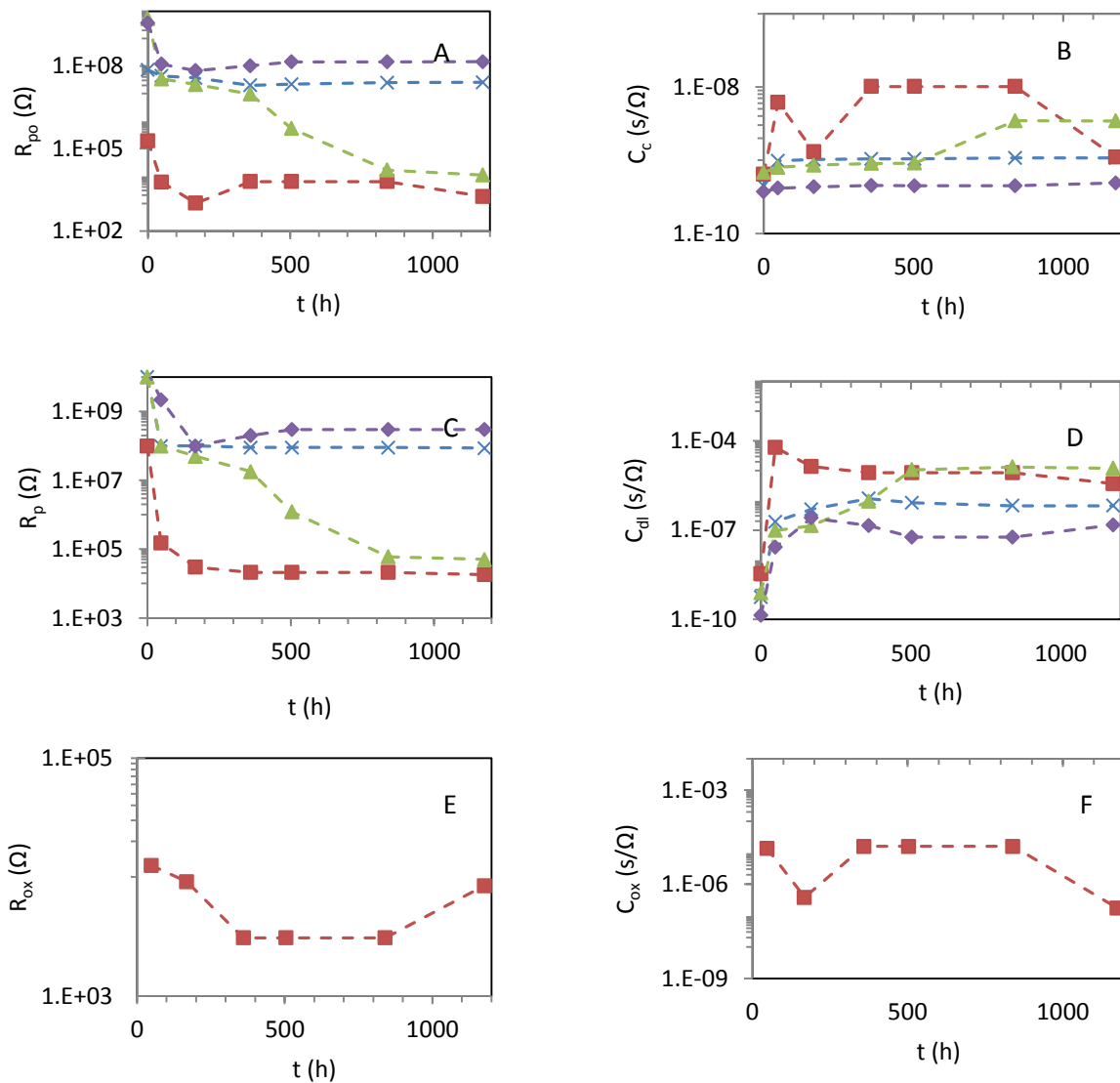
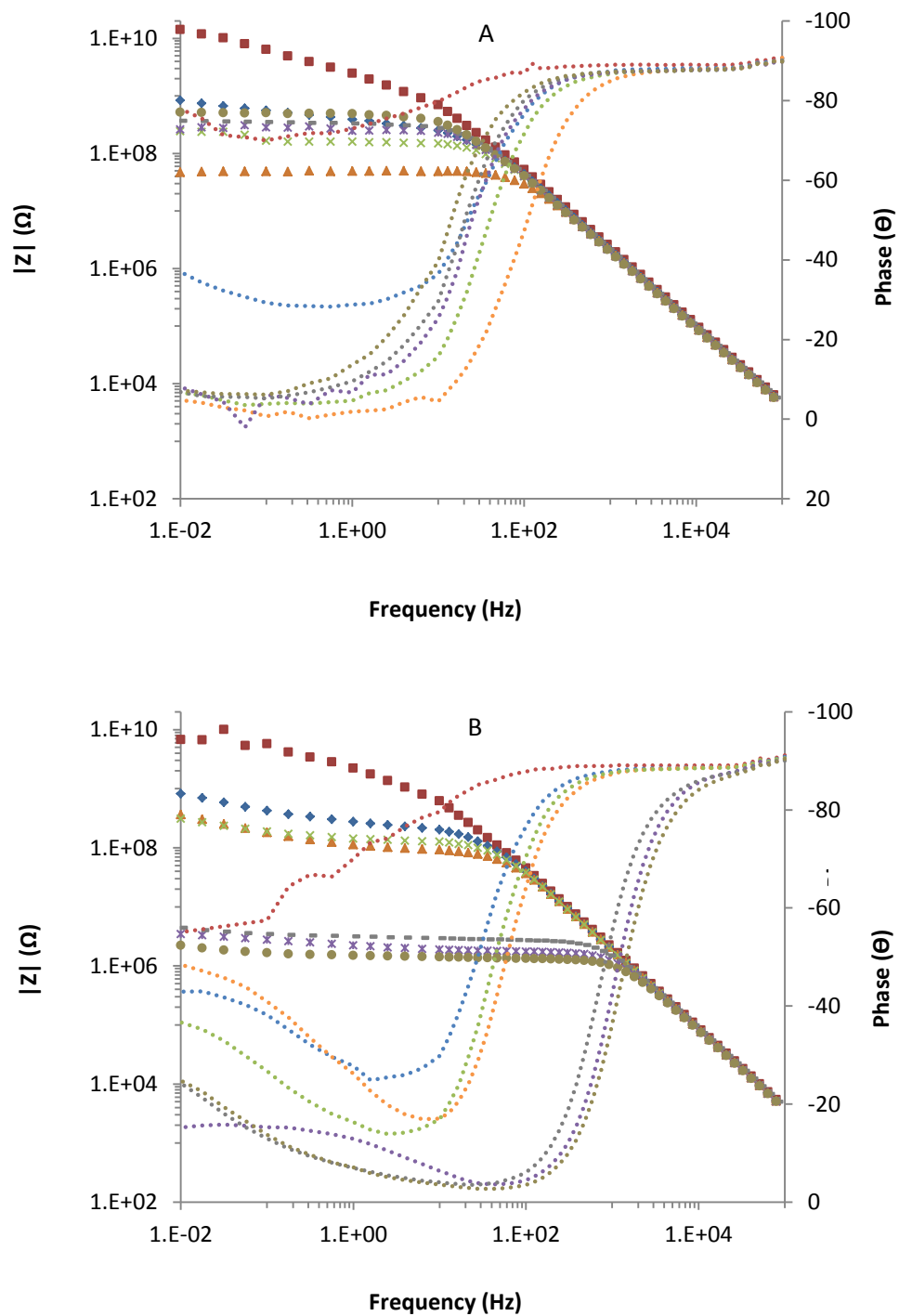


Figura 6.10. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero con fosfatado amorfo después de 1176 horas en contacto con electrolito.

6.5.3 Acero con pre-tratamiento nanotecnológico

Cuando los recubrimientos son aplicados sobre acero con pretratamiento sol-gel (o nanotecnológico) también se observan mejorías comparado al sustrato sin pretratamiento y se vislumbran mejores propiedades (mayores impedancias y menor degradación a través del tiempo) que las observadas en el apartado anterior (fosfatado amorfo). Al igual que en la sección previa, todos los sistemas presentan dos constantes de tiempo con excepción del recubrimiento con 49% de resina. Los parámetros modelizados se pueden observar en la figura 6.11.



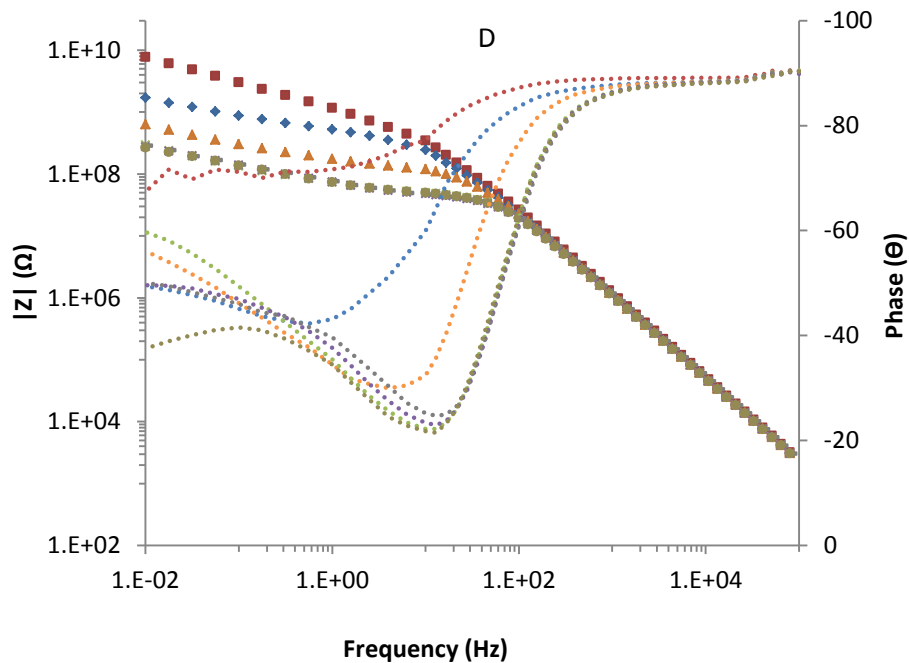
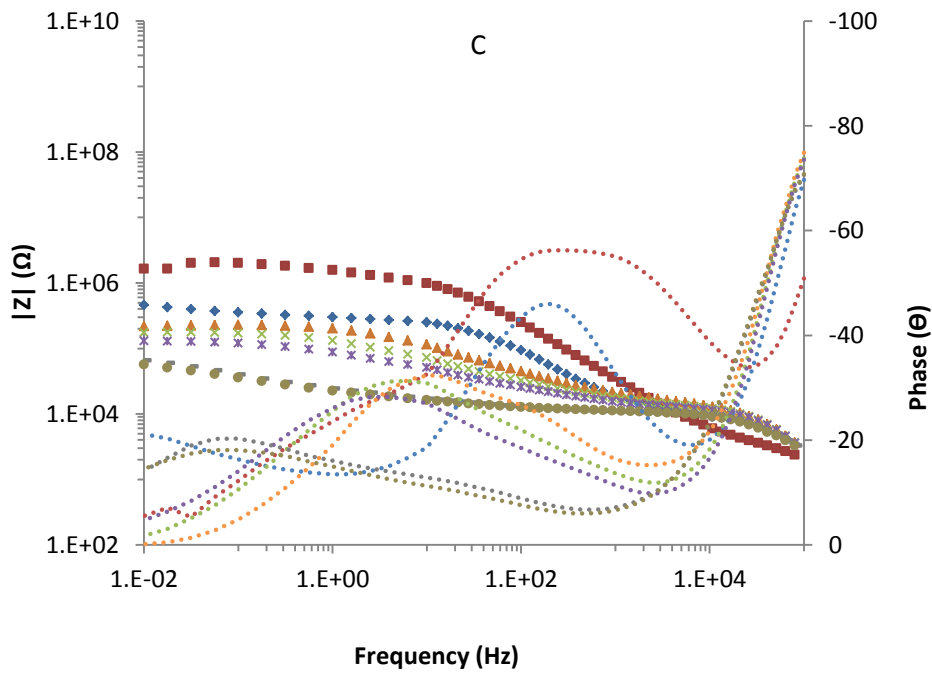


Figura 6.11. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con pre-tratamiento nanotecnológico después de 0 (\square), 48 (\diamond), 168 (Δ), 360 (\times), 504 ($*$), 840 (-), y 1176 (\bullet) horas en contacto con electrolito. EIS.

El recubrimiento de peor calidad esperada (49% de resina) muestra primero una abrupta caída en la resistencia al poro (R_{po}) a las 48 horas de contacto con electrolito y posteriormente no varía a medida que evoluciona el sistema. Dadas las características del recubrimiento y la evolución del resto de parámetros (R_p , C_c , y C_{dl}) se puede relacionar con procesos de delaminación que permiten al electrolito estar en contacto directo con el sustrato para que tengan lugar los procesos corrosivos. Es por esto que presenta la formación de la tercera meseta indicando la tercera constante de tiempo.

Dadas las propiedades del sustrato pre-tratado, este fenómeno podría estar relacionado con la interacción del grupo amino del precursor APTES (3-aminopropiltriétoxisilano) con la resina del recubrimiento [1,6]. Al tener menos cantidad de resina con la cual generar enlaces que favorezcan la adherencia del recubrimiento al sustrato, y presentar deficiencias en porosidad y permeabilidad (derivado de la cantidad de cargas en la matriz), existe una mayor facilidad para que cuando el electrolito alcance y se distribuye dentro de la interfase se generen problemas por delaminación

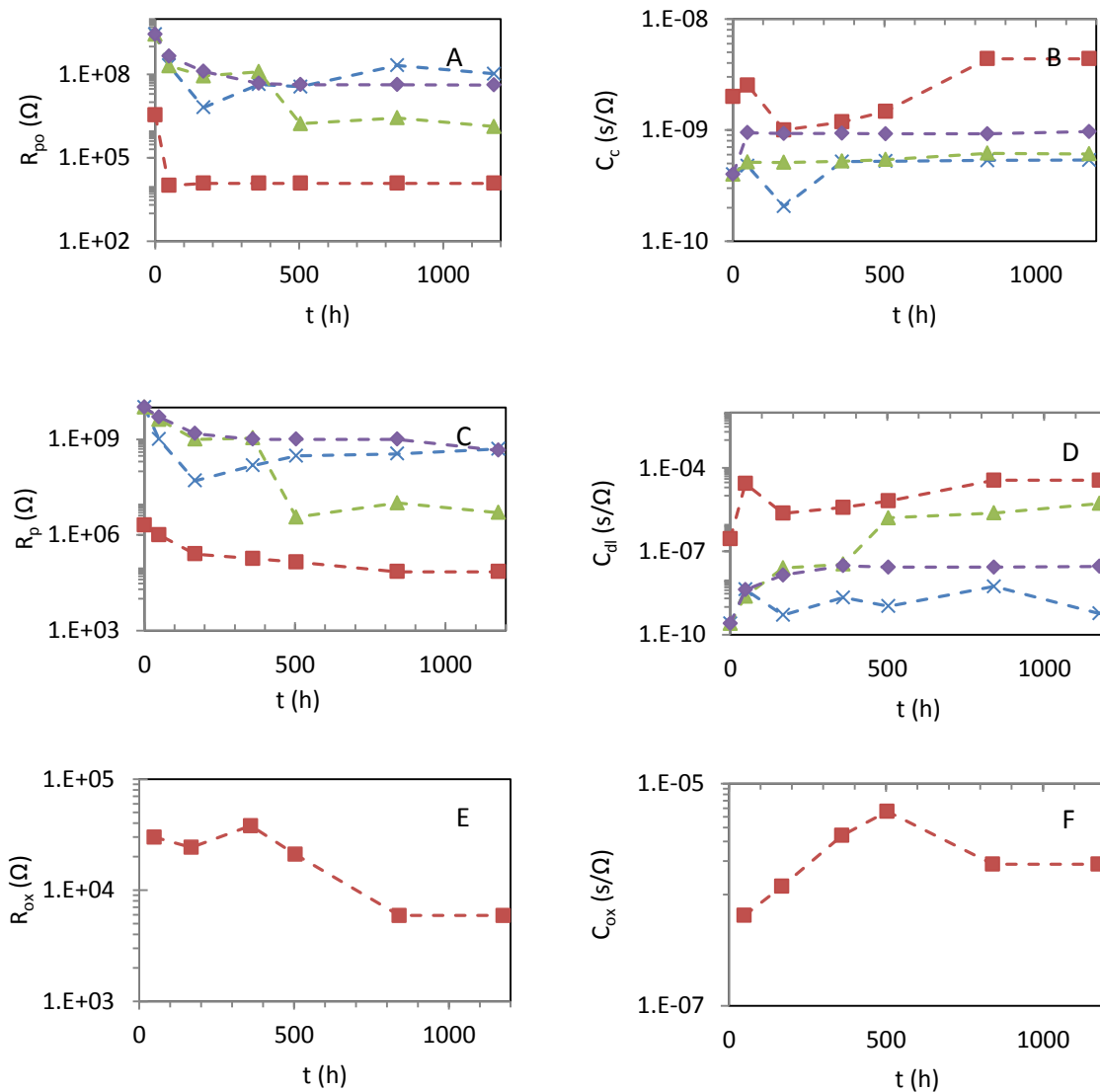
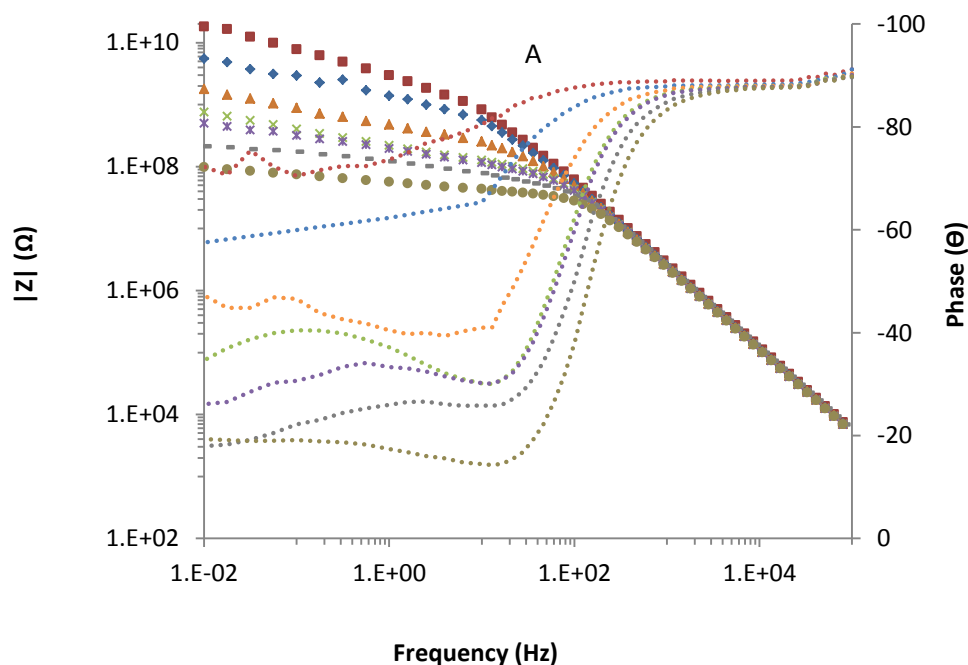


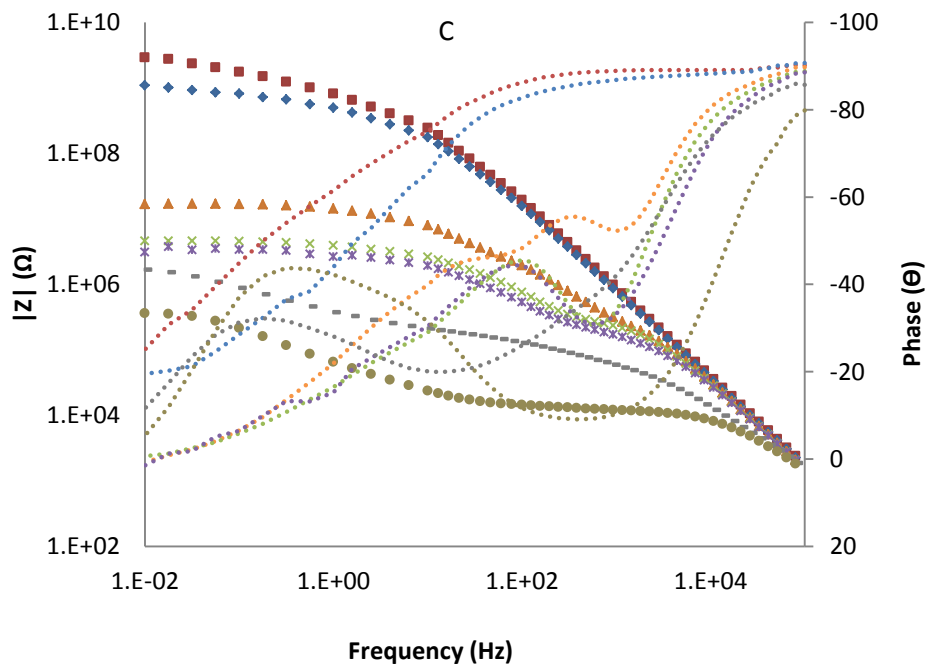
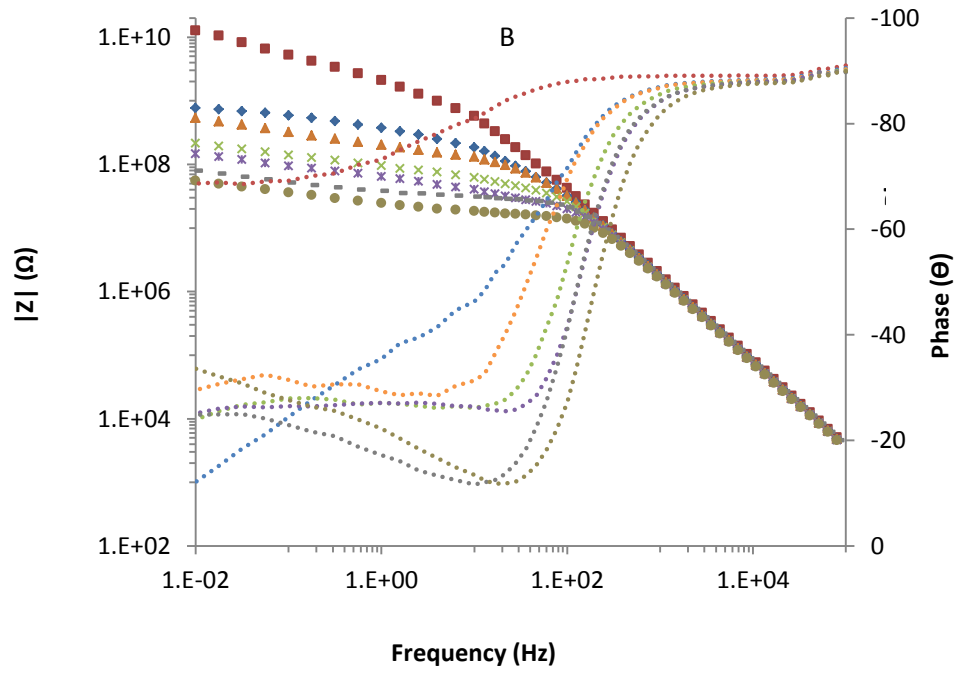
Figura 6.12. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero con pre-tratamiento nanotecnológico después de 1176 horas en contacto con electrolito.

Por otro lado, cuando se incorpora el pigmento a base de fosfomolibdato de zinc, este comportamiento cambia radicalmente. Se puede observar cómo existe muy poca permeabilidad de electrolito a través de recubrimiento (C_c constante). A medida que avanza el tiempo de contacto se observa cómo el sistema se estabiliza y no existen grandes interacciones en la interfase (C_{dl} permanece prácticamente constante). Otra observación destacable es la mejora de los recubrimientos con 61% y 55% de resina ya que presentan propiedades similares al recubrimiento que incorpora el pigmento inhibidor. Este se puede atribuir a una mejora en la adherencia del recubrimiento al sustrato derivado del pretratamiento solgel del mismo.

6.5.4 Acero con fosfatado microcristalino

El sistema de recubrimientos aplicados al sustrato pretratado con fosfatado microcristalino es el que pareciera tener un mejor comportamiento frente a la corrosión en comparación con el acero al carbono desnudo, con fosfatado amorfo y con pre-tratamiento nanotecnológico. En primer lugar se pueden observar valores de módulo de impedancia más altos en todos los recubrimientos comparado con los sistemas anteriores. Otra de las evidencias radica en el diagrama de Bode del peor recubrimiento (49% de resina). A diferencia de lo observado en los apartados anteriores, el sistema evoluciona a tres constantes de tiempo a partir de 168 horas en contacto con el electrolito en contraste con las 48 horas de los pre-tratamientos amorfo y nanotecnológico.





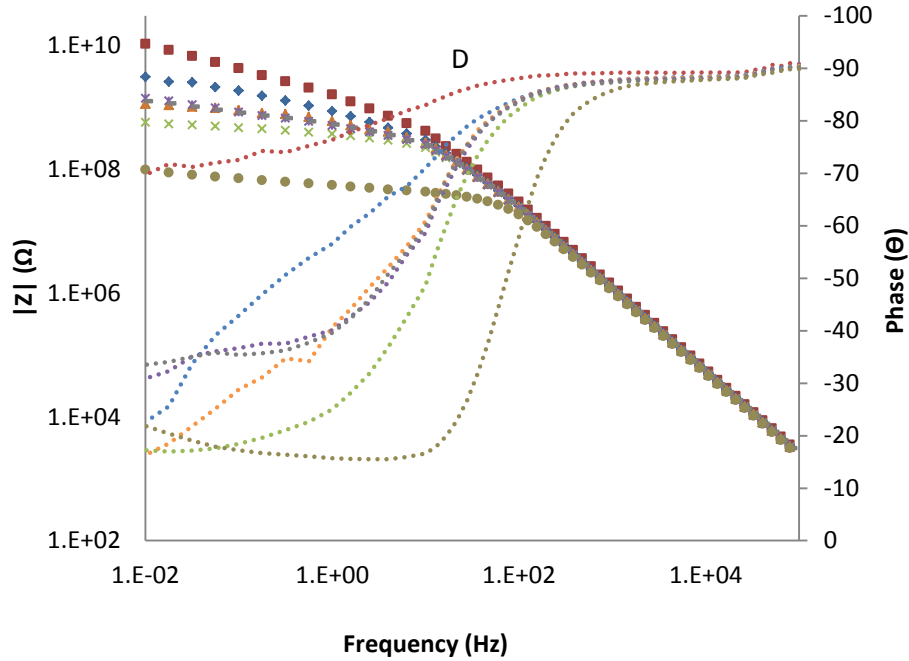


Figura 6.13. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con fosfatado microcristalino después de 0 (□), 48 (◇), 168 (△), 360 (×), 504 (*), 840 (-), y 1176 (●) horas en contacto con electrolito. EIS.

El fenómeno de esta tercera constante observado en este recubrimiento abre la posibilidad que esta se encuentre relacionada con la formación de una capa pasivante en detrimento de la capa de óxido debido a la naturaleza química del sustrato. Según se analizan los parámetros modelizados, se puede observar cómo el sistema presenta mejores prestaciones en términos de adherencia, facilitando en menor medida la distribución de electrolito en la interfase.

Los parámetros que describen los fenómenos de los recubrimientos mantienen su concordancia con lo observado en las secciones anteriores. Cuando el recubrimiento tiene menor cantidad de resina, este presenta mayor porosidad (menor R_{po}). Sin embargo el efecto se ve contrarrestado al incorporar el pigmento inhibidor de la corrosión. Con respecto a la permeabilidad de los recubrimientos se observa que es relativamente constante a través de los distintos tiempos de inmersión, nuevamente dejando en evidencia al recubrimiento con 49% de resina.

La resistencia a la polarización (R_p) es uno de los parámetros que ejemplifica la mejoría de este sistema. El recubrimiento con 55% de resina, que en los sustratos con pretratamientos amorfos y nanotecnológicos presentaba una caída significativa en este parámetro, ahora es incluso comparable con aquellos de mejor calidad. Este fenómeno se puede atribuir a las propiedades del sustrato pretratado, que promueve la adherencia del recubrimiento y evita una mayor presencia de electrolito en la interfase. La capacitancia de la doble capa (C_{dl}) presenta un aumento progresivo a mayores

tiempos de contacto indicando el aumento de las interacciones en la interfase. Este comportamiento evidencia la participación activa de la capa superficial del sustrato a medida que el electrolito pasa a través del recubrimiento.

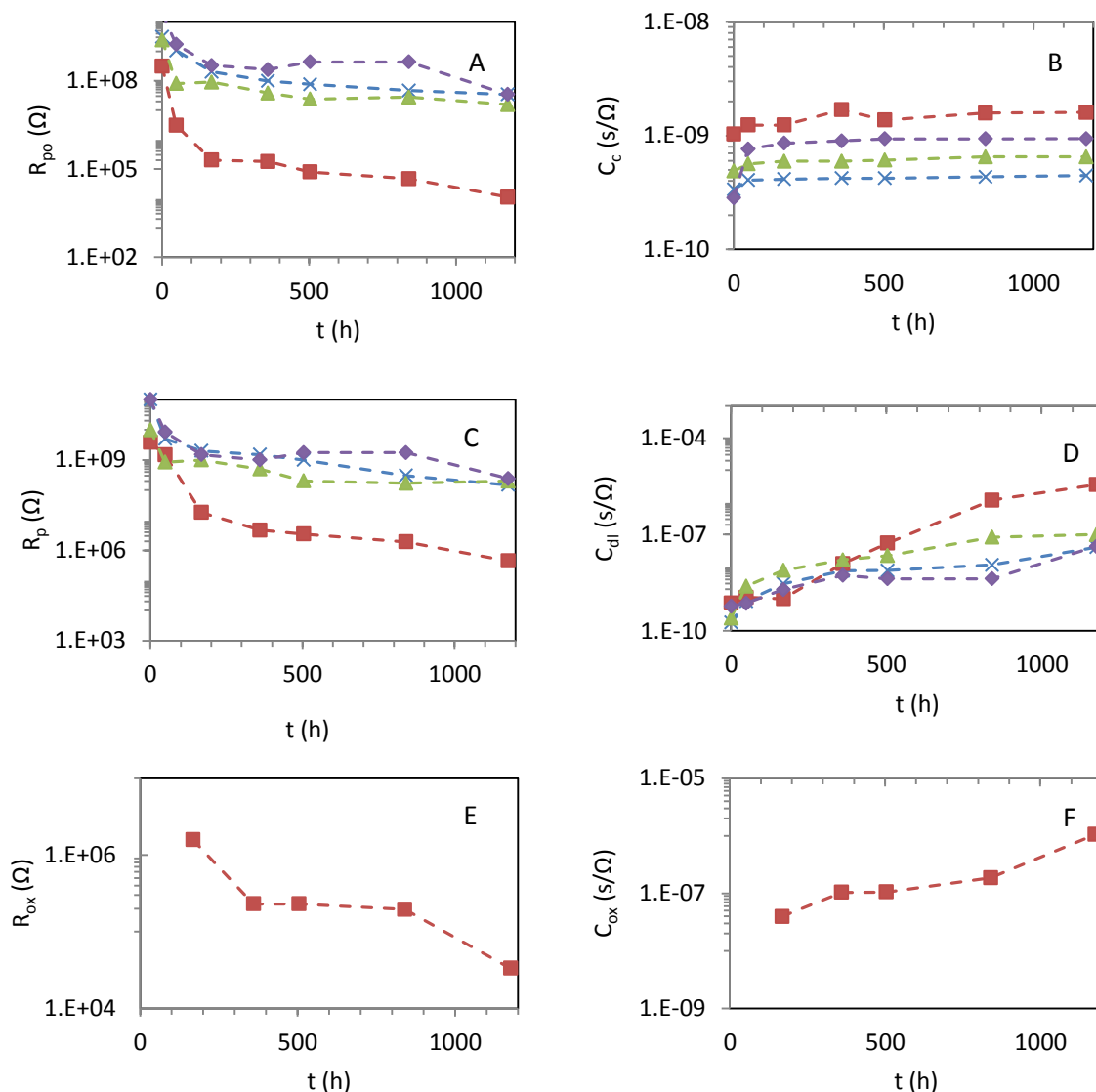


Figura 6.14. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero con fosfatado microcristalino después de 1176 horas en contacto con electrolito.

En este sentido, el recubrimiento con 49% de resina es el que presenta una mayor actividad debido a la posterior formación de la tercera constante de tiempo. La evolución de estos productos formados puede ser observada en la capacitancia y resistencia de la capa de óxido (C_{ox} y R_{ox} respectivamente). En este caso, las variaciones en C_{ox} indican una capa delgada y relativamente estable.

En conclusión, los espectros de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica evidencian: (a) una mejora importante en el comportamiento del recubrimiento cuando se incorpora el pigmento inhibidor de la corrosión y (b) una mejora aún más significativa cuando el sustrato sufre un pre-tratamiento, especialmente si es de carácter microcristalino, ya que favorecen la adherencia al sustrato y su capa superficial ayuda a la formación de complejos inhibidores de la corrosión.

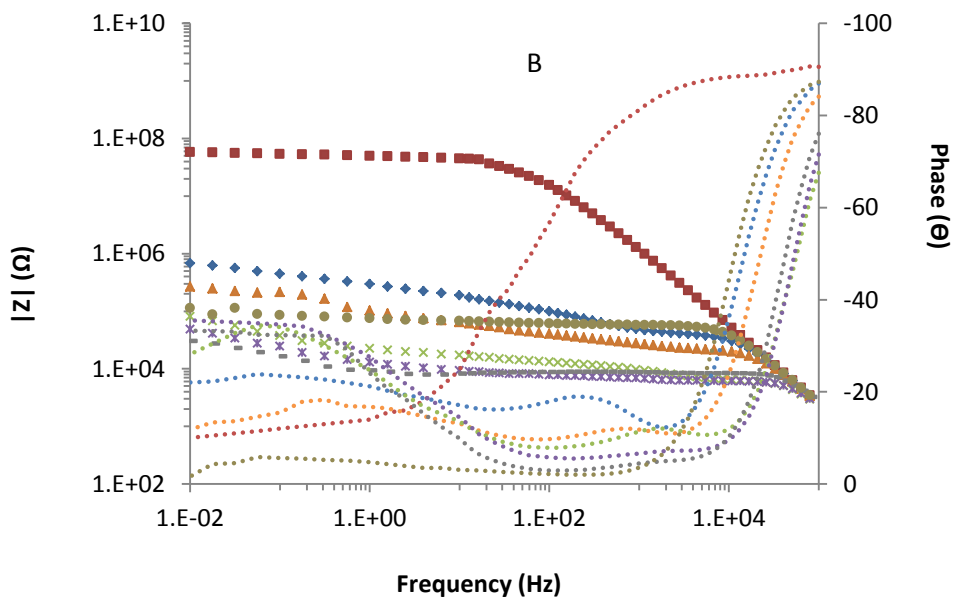
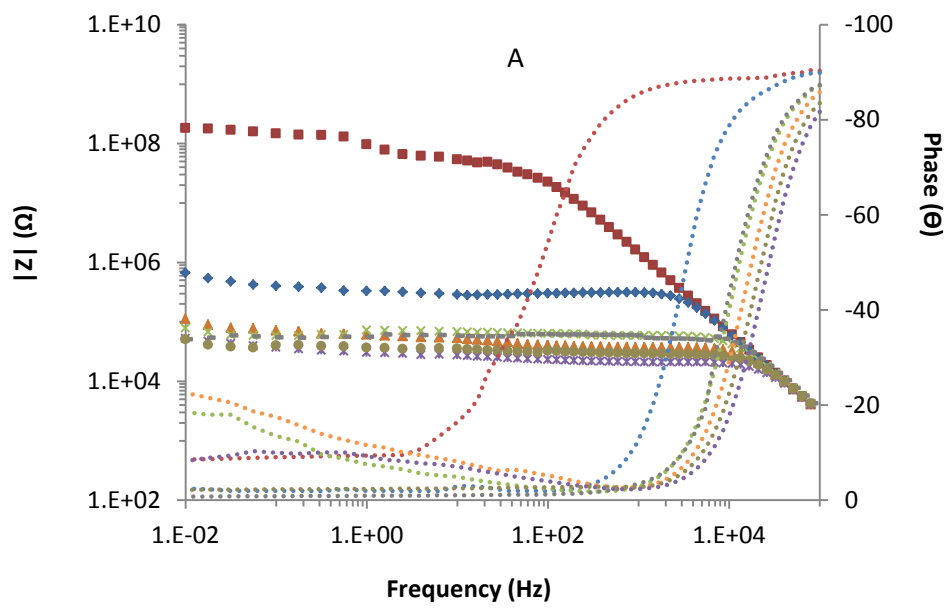
6.6 Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET)

Se procedió a realizar la técnica ACET (6 ciclos de polarización catódica + una etapa de relajación de 10.800 segundos + EIS) a todos los recubrimientos aplicados en los distintos tipos de sustrato con el objetivo de analizar la información extraída de la técnica y realizar una comparativa con las técnicas convencionales antes presentadas.

6.6.1 Acero al carbono

En la figura 6.15 se pueden observar las gráficas de Bode para todos los recubrimientos aplicados sobre acero al carbono en la técnica ACET. El comportamiento electroquímico es distinto para cada uno de los recubrimientos. Las muestras con 55% y 49% de resina evolucionan de dos a tres constantes (asociada a la formación de capa de óxido derivado de procesos corrosivos) de tiempo a partir del primer ciclo de la técnica. Esto se diferencia con las dos constantes de tiempo presentada en todos los ciclos para los recubrimientos con 61% de resina y 49% de resina con pigmento en donde solamente se ven implicados los procesos que ocurren en el recubrimiento y en la interfase como se explicó anteriormente.

En la figura 6.16 se pueden observar los parámetros modelizados según el circuito equivalente correspondiente para cada recubrimiento. La resistencia al poro (R_{po}) disminuye a medida que el electrolito atraviesa el recubrimiento y este aumenta su porosidad. Debido a las características del pigmento, el recubrimiento que lo incorpora presenta un efectivo efecto barrera que hace que presente una mejor resistencia comparada con el resto de recubrimientos. Con respecto a la capacitancia del recubrimiento (C_c), el recubrimiento con 49% de resina presenta diferentes variaciones las cuales pueden estar atribuidas a la absorción de electrolito modificando la constante dieléctrica del recubrimiento. Esto no se puede observar en el resto de recubrimientos donde este parámetro permanece constante en el tiempo. Esta parámetro (C_c) puede también verse alterado según la evolución de los productos de corrosión ya que pueden modificar el proceso de absorción de electrolito.



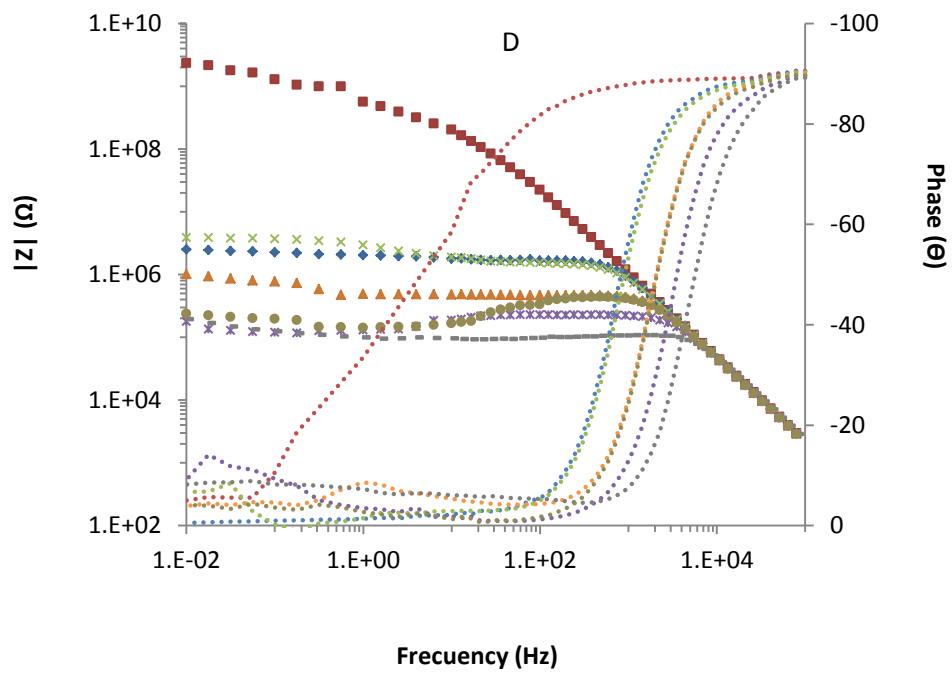
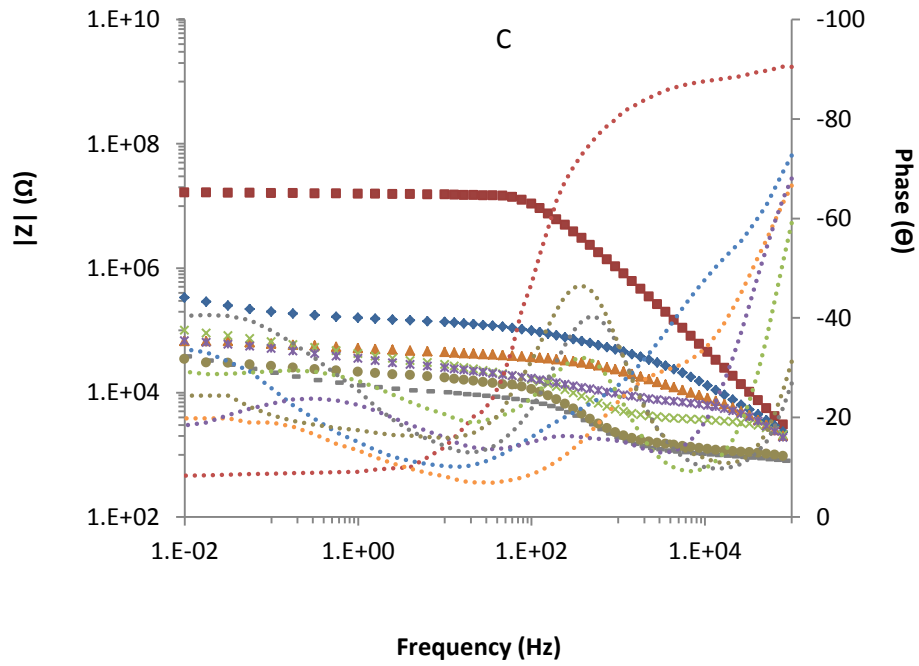


Figura 6.15. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET.

Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (\triangle), 3 (\times), 4 ($*$), 5 (-), y 6 (\bullet)

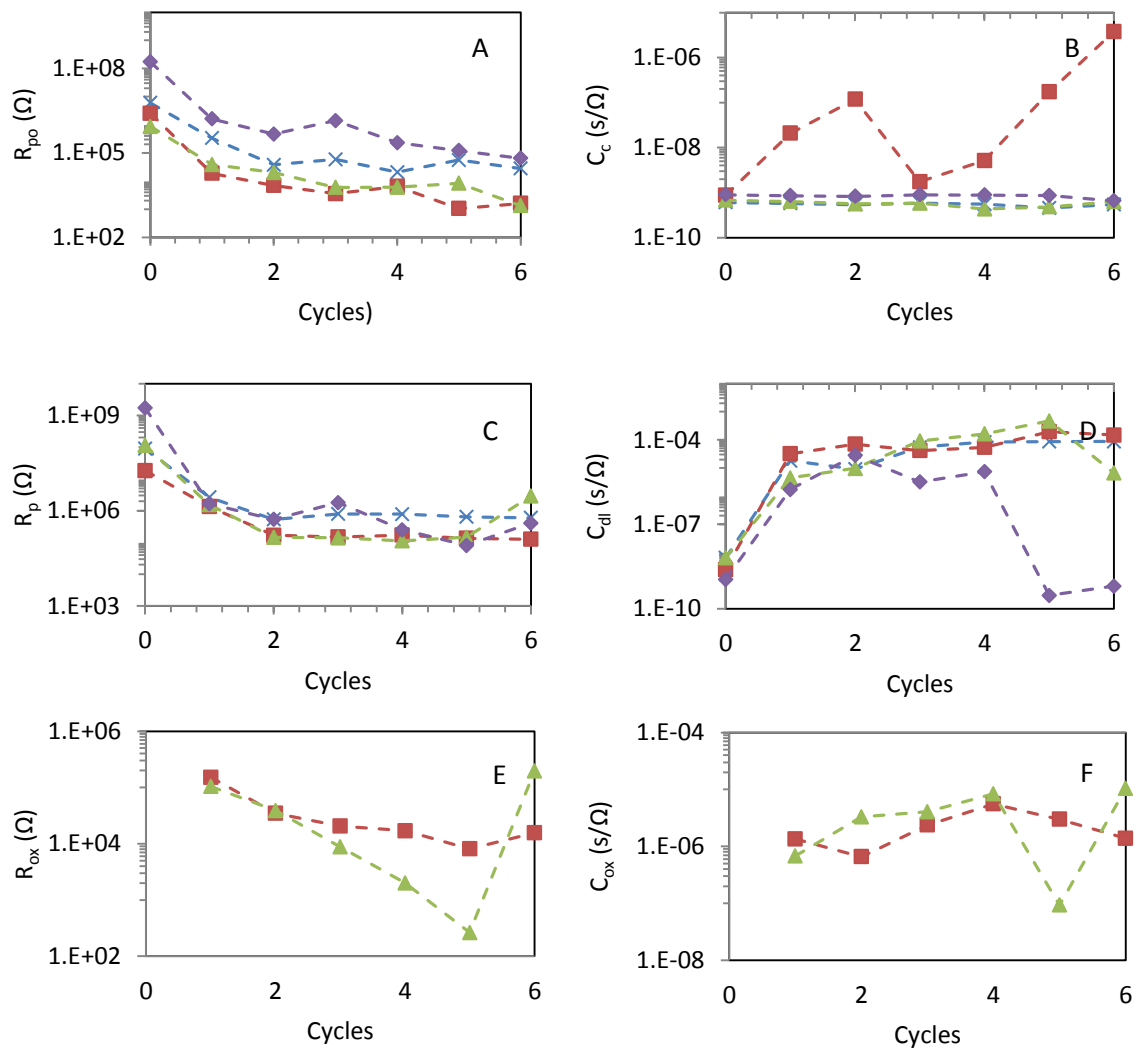


Figura 6.16. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET.

La resistencia a la polarización (R_p) disminuye en todos los recubrimientos a medida que el electrolito llega y se distribuye dentro de la interfase donde los fenómenos de transferencia de carga tienen lugar. Dependiendo de la cantidad de electrolito que se encuentre en la interfase, esto puede favorecer en mayor o menor medida los procesos de delaminación (causada posterior a la polarización catódica). La capacitancia de la doble capa (C_{dl}) muestra la misma tendencia para todos los recubrimientos, sin embargo, el que incorpora el pigmento anticorrosivo, sufre una caída significativa a partir del tercer ciclo. Esto puede estar relacionado con la estabilización de esa capa pasivante formada por los iones provenientes del pigmento evitando actividad corrosiva en la interfase.

La evolución de los productos de corrosión formados en los recubrimientos con 55% y 49% de resina, evidenciada por la generación de una tercer constante de tiempo, puede ser observada en la capacitancia y resistencia de la capa de óxido (C_{ox} y R_{ox} respectivamente). El recubrimiento con 55% de resina parece tener una capa más inestable que la formada por el recubrimiento con 49% de resina dando a entender una menor actividad corrosiva en la interfase.

En la figura 6.17 se pueden observar los gráficos de relajación (potencial de circuito abierto vs tiempo) para los recubrimientos después de cada uno de los 6 ciclos de polarización catódica. Como se mencionó anteriormente, durante la polarización catódica el sistema sufre un desequilibrio, así que antes de medir la nueva impedancia del sistema (que determine el estado del mismo), se utiliza la etapa de relajación para que este se estabilice durante un periodo determinado.

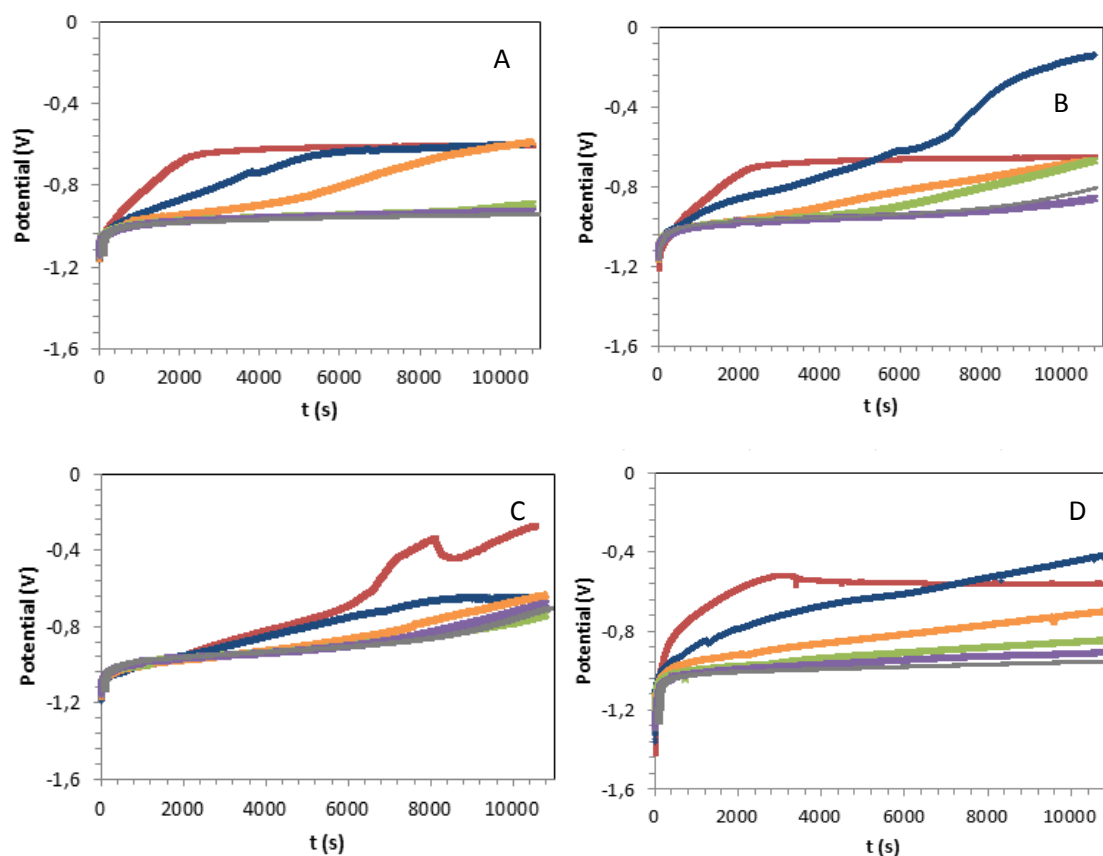


Figura 6.17. Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento anticorrosivo) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET: 1 (\square), 2 (\diamond), 3 (Δ), 4 (\times), 5 ($*$), 6 (-).

Dependiendo de la permeabilidad de los recubrimientos y su adherencia al sustrato, el electrolito alcanzará en mayor o menor medida la interfase del sistema. Esto condicionará que la reacción catódica tenga lugar ($H_2O + e^- \rightarrow H_{2(g)} + OH^-$) produciendo hidrógeno gaseoso e iones hidroxilo los cuáles tenderán a liberarse generando procesos de delaminación y difusión respectivamente. Este

comportamiento puede ser observado cuando el potencial de relajación presenta valores alrededor de -1V y se correspondería a la tipología de gráficos B, C o D según el nivel de degradación como se ha descrito en el capítulo anterior. Por otro lado, la tipología A de los gráficos de relajación se correspondería a un alcance relativamente rápido del potencial de circuito abierto del sistema (recubrimiento + sustrato) con muy poca o nula presencia de electrolito en la interfase.

Los gráficos presentados por los sistemas con acero al carbono también evidencian diferencias entre los recubrimientos. Los recubrimientos con 61%, 55% y 49% (sin pigmento inhibidor de la corrosión) de resina presentan gráficos de tipo B desde el primer ciclo de la técnica aunque se pueden destacar variaciones entre los mismos y a medida que evoluciona cada uno de ellos. En general se pueden observar claramente dos relajaciones en las curvas: la primera asociada a la parada de producción de hidrógeno en potenciales entorno a -1V y una segunda atribuida a la salida de iones y la nueva formación de la doble capa. Esta segunda relajación no es evidente en todos los ciclos ya que a veces se requiere de mayores tiempos para poder observarla, como sucede en el caso de los últimos tres ciclos en el recubrimiento con 61% de resina. Las diferencias entre sistemas y ciclos se evidencian en los potenciales a los que suceden dichas relajaciones. A medida que la curva converge a un potencial establecido antes en el tiempo, significa una menor difusión de especies activas y por tanto mejores prestaciones (menor delaminación y alcalinización local por la presencia de iones OH⁻). En este sentido, se ve reflejado una diferencia en calidad de los recubrimientos de la misma forma que se estableció en el diseño experimental: 61%>55%>49% (sin pigmento).

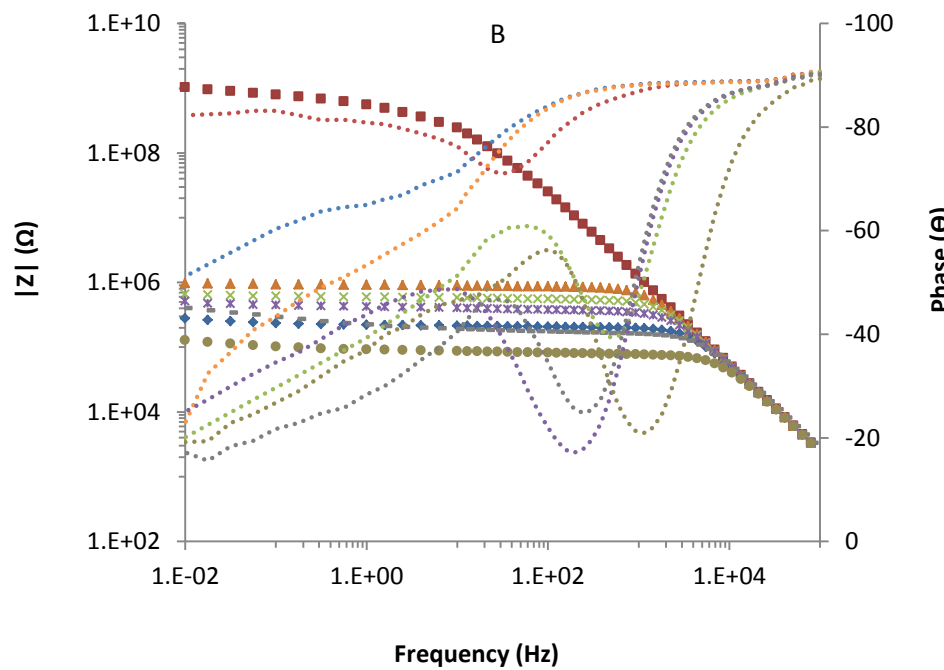
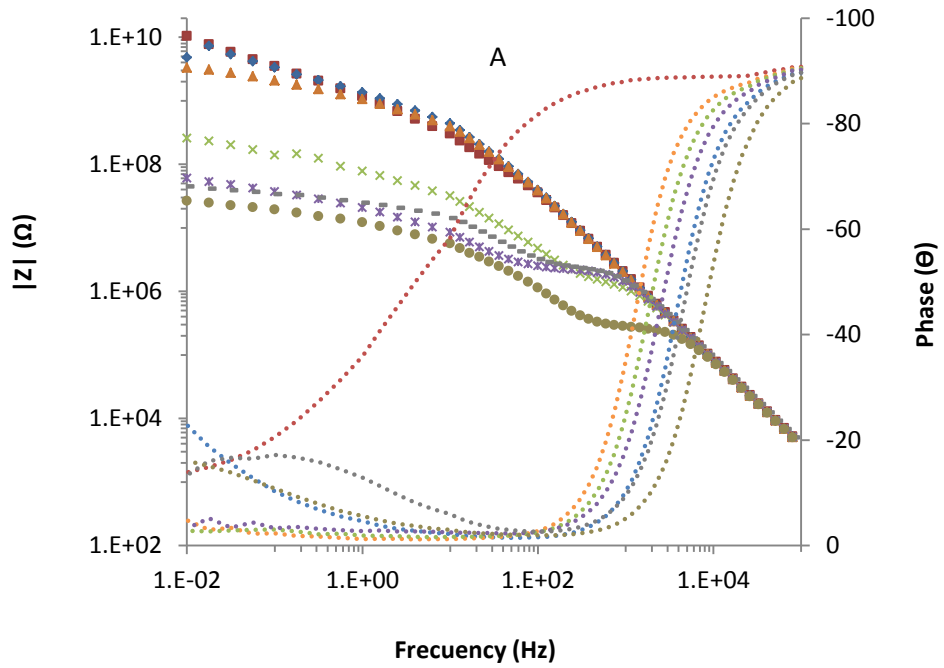
Por otro lado las curvas de ciclos presentadas por el sistema de 49% de resina incorporando el pigmento a base de fosfomolibdato de zinc presenta dos primeros ciclos tipo A en donde los potenciales a los que se presentan (-0.4V) indican una ligera presencia de electrolito en la interfase pero no suficiente para una significativa producción de hidrógeno. Posteriormente se puede observar su evolución a la posibilidad de delaminaciones localizadas y alcalinización por presencia de iones OH⁻

De esta forma se puede concluir que cuando el sustrato no ha sido pretratado, los recubrimientos disminuyen sus prestaciones a medida que se disminuye la cantidad de resina (61%>55%>49%). Sin embargo, este comportamiento se ve mejorado cuando se incorpora el pigmento anticorrosivo a base de fosfomolibdato de zinc de la misma forma que se observó en la evaluación de la técnica EIS.

6.6.2 Acero con fosfatado amorfo

Al igual que lo observado en la técnica EIS, al incorporar un pretratamiento superficial al sustrato, los sistemas mejoran significativamente. Se pueden observar en los espectros de impedancia de la técnica ACET que los recubrimientos presentan un menor nivel de degradación y módulos de impedancia más altos. La diferencia de calidad entre los recubrimientos vuelve a ser evidente en el comportamiento

electroquímico de los mismos: 3 constantes de tiempo para el recubrimiento con 49% de resina a partir del primer ciclo y 2 constantes de tiempo para el resto de recubrimientos en todos los ciclos.



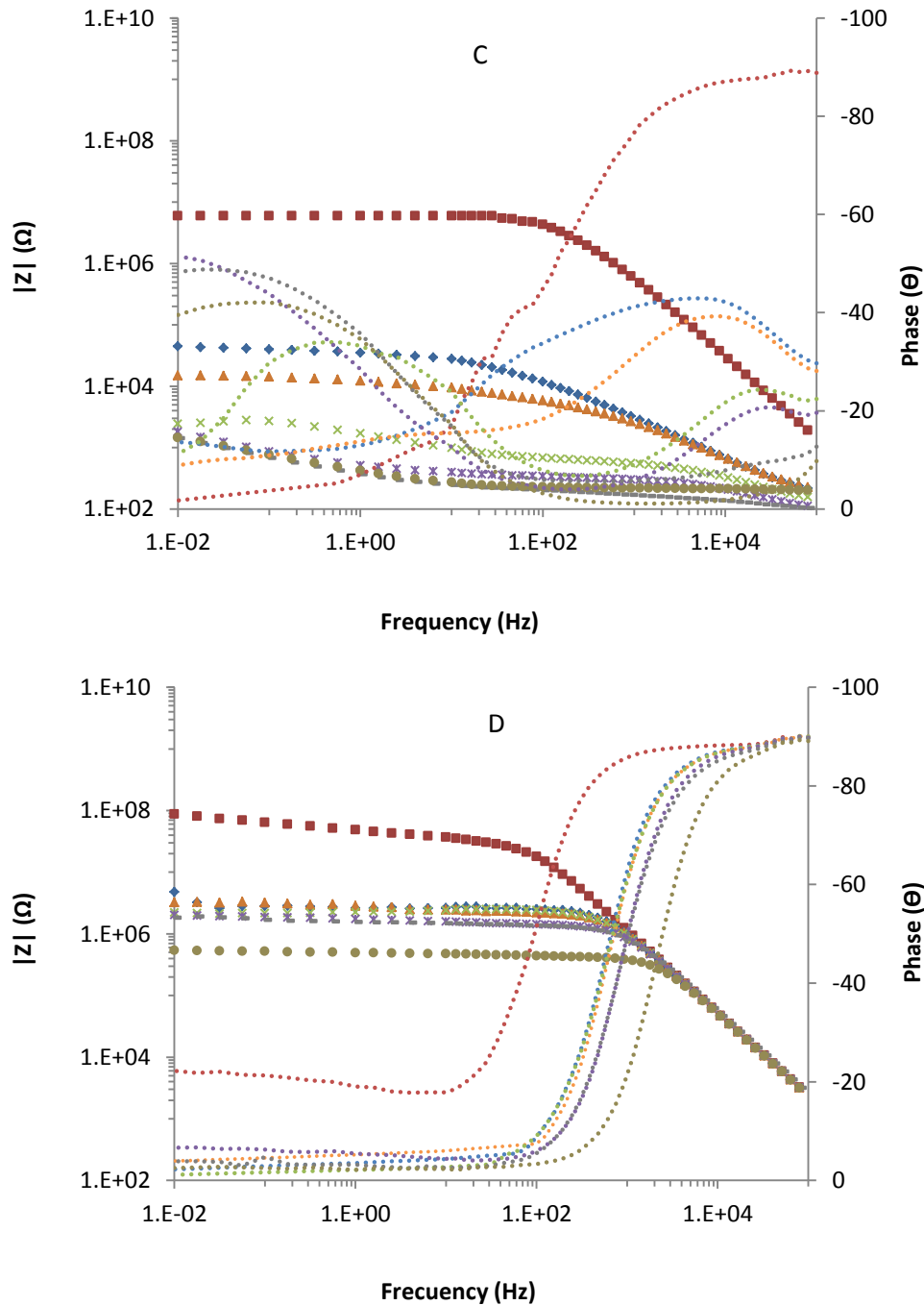


Figura 6.18. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con fosfatado amorfo después de 6 ciclos en la técnica ACET. Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (\triangle), 3 (\times), 4 ($*$), 5 ($-$), y 6 (\bullet)

En la figura 6.19 se puede observar la evolución de los parámetros electroquímicos de la modelización de los espectros de impedancia. El recubrimiento con pigmento anticorrosivo comienza a presentar signos de degradación a partir del tercer ciclo (disminución en R_{po} y R_p y aumento de C_{dl}) a diferencia de lo observado en el sustrato de acero al carbono. Esto significa una primera evidencia que, favoreciendo la adherencia al sustrato, se puede establecer un efecto sinérgico entre la función del pigmento anticorrosivo y el pretratamiento del sustrato.

Por otro lado, el recubrimiento con 49% de resina que no incorpora el pigmento anticorrosivo presenta unas prestaciones muy bajas reflejadas en una permeabilidad y porosidad significativamente altas (disminución en R_{po} y variación en C_c), una gran actividad en la interfase (bajas C_{dl}) y la presencia de una tercera constante de tiempo (o la formación de una nueva capa) a partir del primer ciclo. Por las características del sustrato y la evolución de R_{ox} y C_{ox} (que evidencia una estable y fina capa), se podría asociar con la formación de fosfatos superficiales que primariamente previenen la formación de productos de corrosión. Es importante resaltar que en este sustrato la diferencia entre calidad de recubrimientos se evidencia de forma significativa.

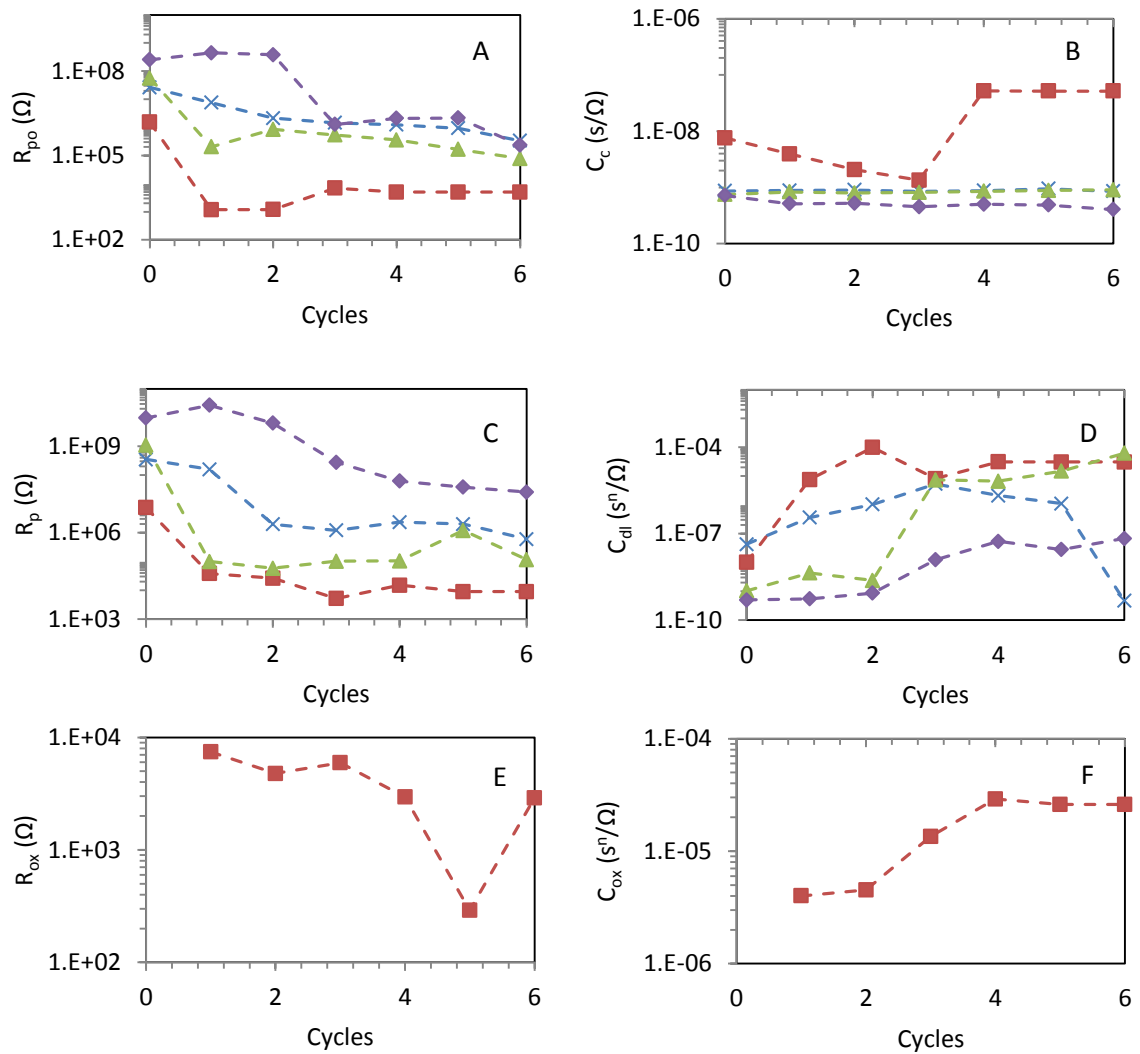


Figura 6.19. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre con fosfatado amorfo después de 6 ciclos en la técnica ACET.

En la figura 6.20 se pueden observar los gráficos de relajación de la técnica ACET para los cuatro recubrimientos. Este evidencia una clara diferencia entre los cuatro recubrimientos. El recubrimiento con 49% de resina presenta un gráfico tipo C en todos los ciclos donde sucede una primera relajación entorno a -1V derivado de la parada de producción de hidrógeno y una posterior relajación asociada a la difusión de las especies iónicas que sería mucho más evidente en tiempos más largos.

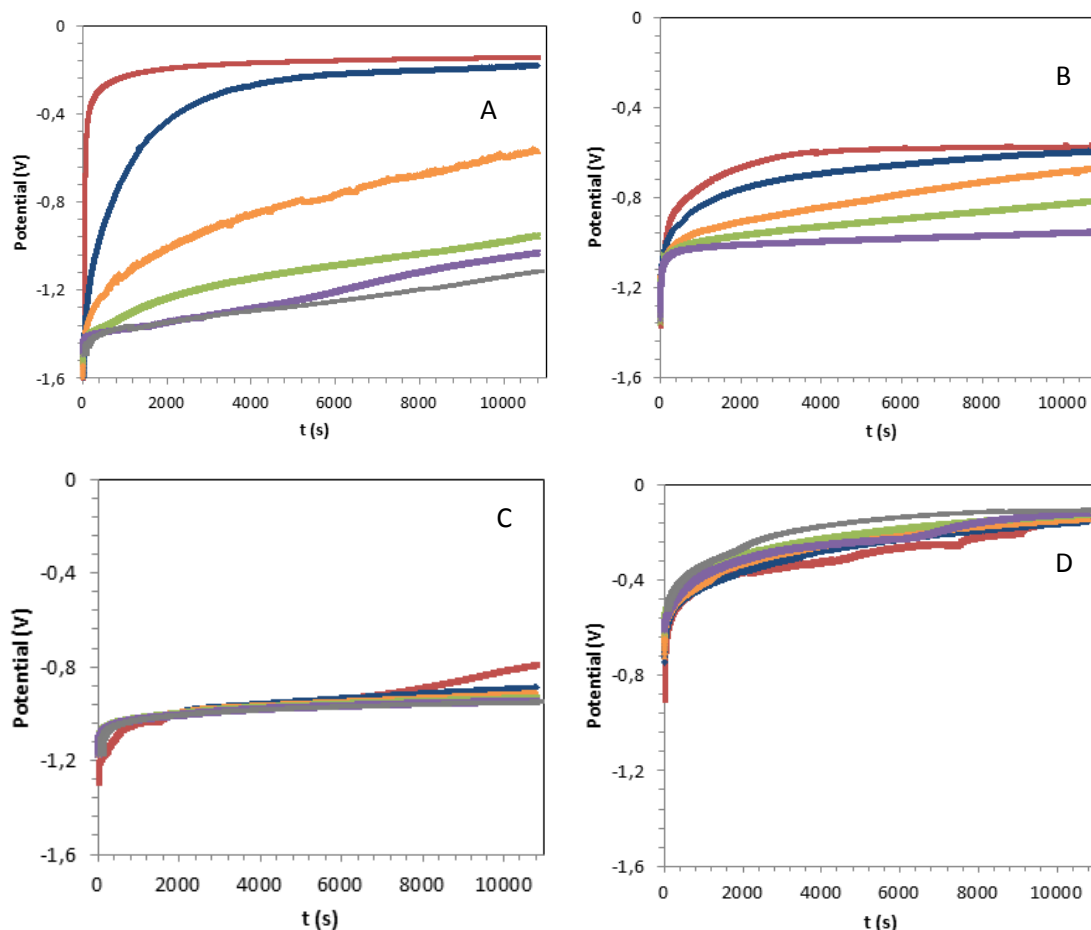


Figura 6.20 Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento anticorrosivo) aplicados sobre acero con fosfato amorfo después de 6 ciclos en la técnica ACET: 1(\square), 2 (\diamond), 3 (Δ), 4 (\times), 5 (*), 6 (-).

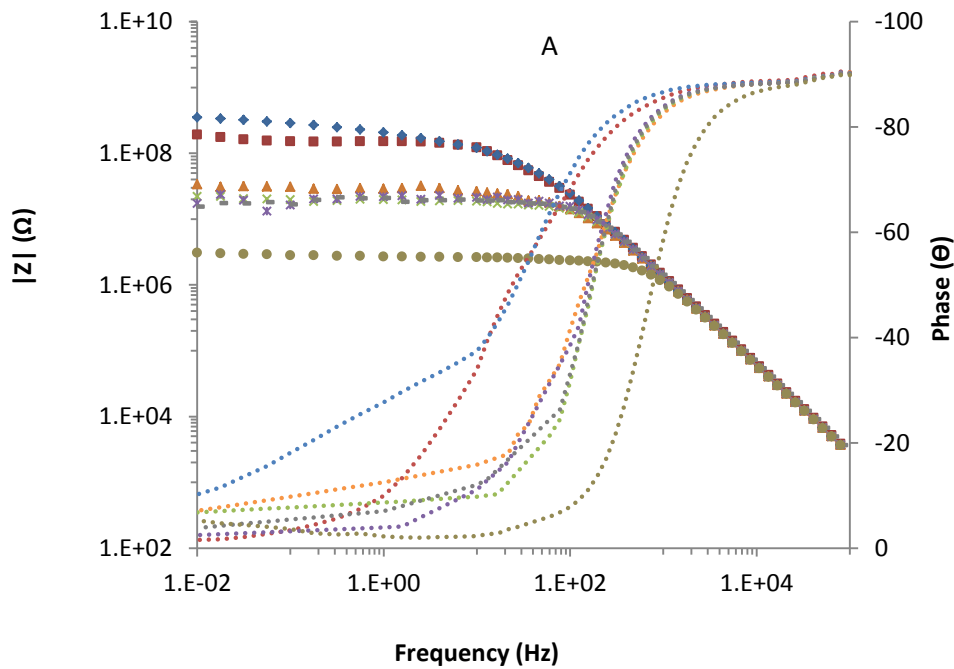
Este comportamiento solamente se puede observar a partir del 3-4 ciclo para los recubrimientos con 61% y 55% de resina los cuales presentan en los primeros ciclos poca presencia de electrolito en la interfase (Tipo B). A medida que éste alcanza la interfase (de forma más rápida para el recubrimiento con 55% debido a su permeabilidad) y se produce la reacción de hidrólisis, la formación de H_2 gaseoso e iones OH^- desencadenan procesos de delaminación y alcalinización localizada que favorece el rompimiento de enlaces. Por este motivo los potenciales de relajación disminuyen a medida que se realizan los ciclos.

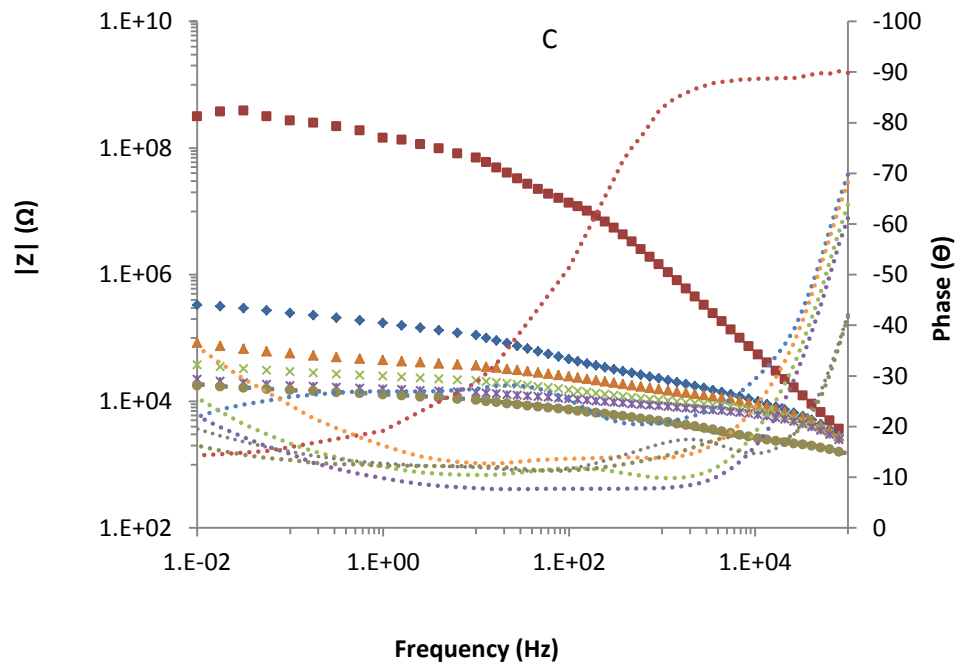
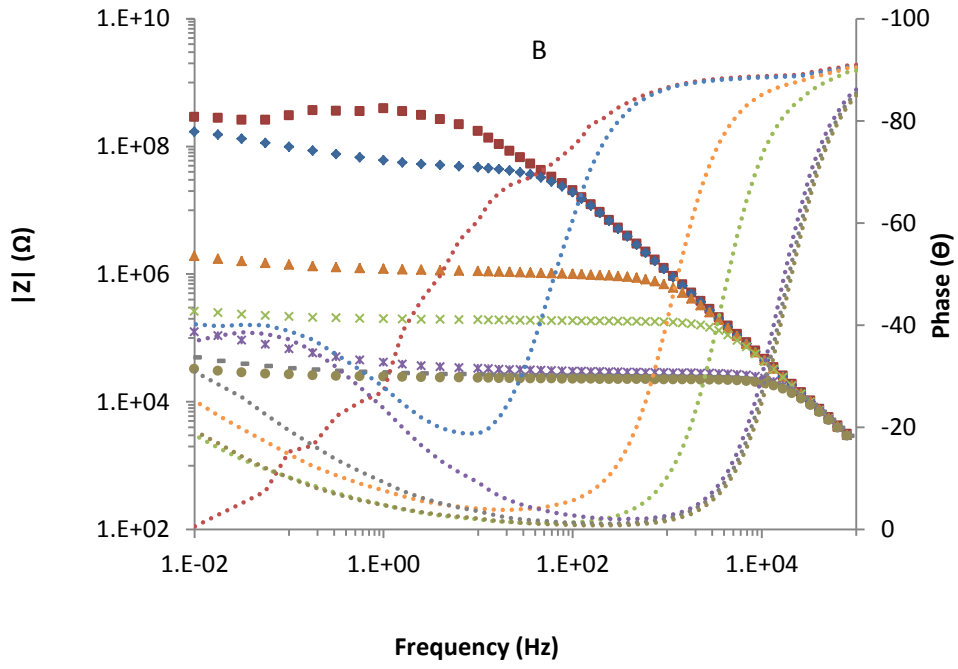
El mejor comportamiento es observado en el recubrimiento con pigmento anticorrosivo. Los 6 espectros de relajación posteriores a las polarizaciones catódicas presentan relajaciones cercanas a 0-0.2V y con una misma tipología (A) confirmando esa ligera degradación que se observaba en los resultados de impedancia antes observados y que no existe producción y salida de hidrógeno derivado del proceso.

6.6.3 Acero con pre-tratamiento nanotecnológico

Los resultados de la técnica ACET para los recubrimientos sobre acero con pre-tratamiento nanotecnológico son similares a los observados con fosfatado amorfo. Nuevamente el comportamiento electroquímico del recubrimiento con 49% de resina indica que es el único que evoluciona de dos constantes de tiempo a 3 constantes de tiempo (las 3 mesetas son evidentes después del primer ciclo) mientras que para el resto de recubrimientos únicamente se identifican dos constantes de tiempo en todos los ciclos.

Los valores altos y la ligera variación en el módulo de impedancia entre ciclos del recubrimiento con pigmento anticorrosivo confirma la mejora de las prestaciones cuando se incorpora un compuesto de estas características a los recubrimientos. Las diferencias entre recubrimientos a medida que se aumenta la cantidad de resina en la formulación también son evidentes ya que el nivel de degradación es mayor a medida que el recubrimiento posee más cargas.





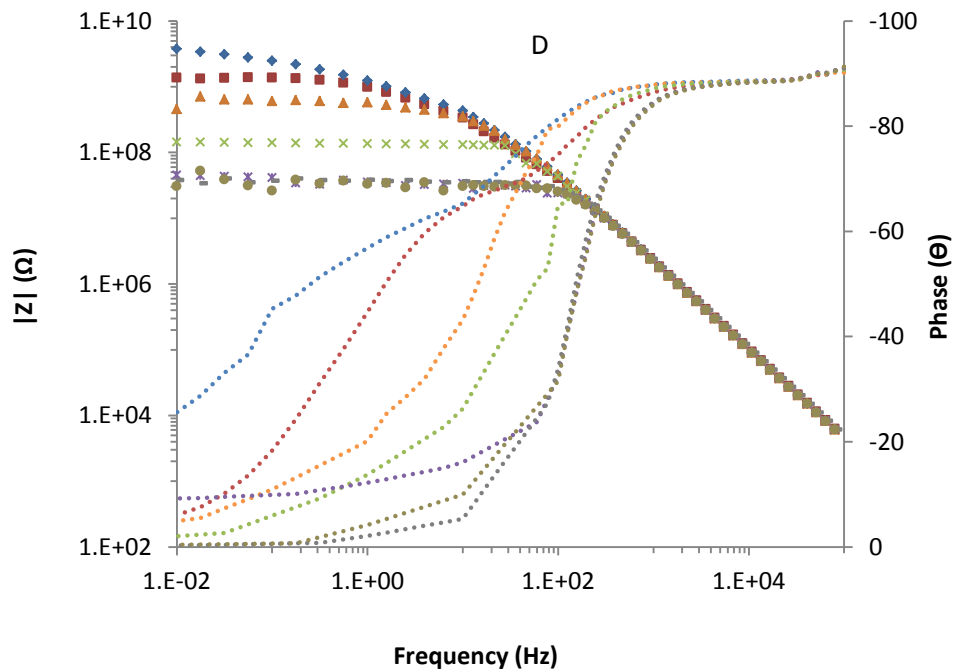


Figura 6.21 Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con pre-tratamiento nanotecnológico después de 6 ciclos en la técnica ACET. Estado inicial (□), 1 (◇), 2 (Δ), 3 (x), 4 (*), 5 (-), y 6 (●)

En la figura 6.22 se presenta la evolución de los parámetros electroquímicos modelizados para los resultados de impedancia de la técnica ACET. Como se menciona anteriormente, la diferencia entre calidad de los recubrimientos que se ha venido observando en el resto de técnicas se evidencian. Los valores de dichos parámetros son similares a lo observado cuando el sustrato tiene un pretratamiento de fosfatado amorfo pero significativamente mejores a cuando el sustrato no tiene ningún tratamiento previo.

La porosidad aumenta (R_{po}) a medida que se realizan más ciclos ya que la liberación del hidrógeno gaseoso producido promueve la generación de canales dentro de la matriz del recubrimiento. Sin embargo, este fenómeno se percibe menos a medida que aumenta la calidad del recubrimiento en términos de adherencia (al aumentar la cantidad de resina), componentes activos (al incorporar compuestos como el fosfomolibdato de zinc que se distribuye inicialmente en los poros del recubrimiento) o la combinación de ambos. Esto logra repercutir en la permeabilidad del recubrimiento como se puede observar en C_c del recubrimiento que contiene 49% de resina mientras que permanece constante en el resto de recubrimientos.

La actividad en la interfase (C_{dl}) incrementa a medida que existe presencia de electrolito y facilita la polarización del sustrato (R_p disminuye). Esto se puede observar en todos los recubrimientos pero de forma menos significativa en el que incorpora el pigmento inhibidor presumiblemente por la capacidad de las especies activas del mismo para pasivar el sustrato. En términos generales, en todas las

propiedades a partir del quinto ciclo se observan valores constantes indicando que en el área de evaluación existe un equilibrio dinámico de iones desde/hacia la interfase manteniendola relativamente estable y reforzando la idea de la interacción del sustrato en la formación de la capa en la superficie dando lugar a la tercer constante de tiempo en el recubrimiento con 49% de resina. El cambio a partir del quinto ciclo en C_{ox} podría indicar un cambio en el espesor de la capa superficial formada indicando inestabilidad en la misma.

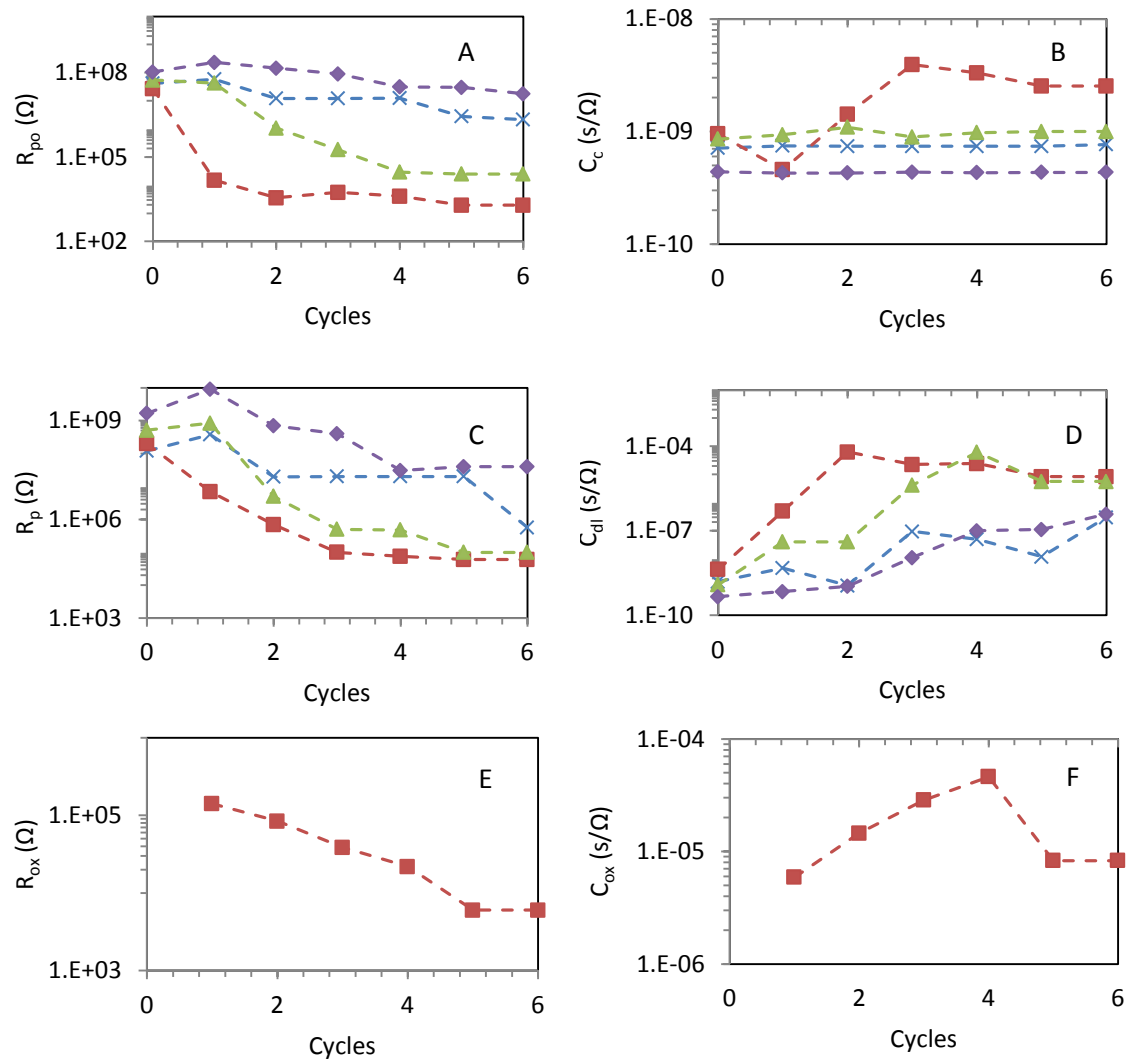


Figura 6.22. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre con pre-tratamiento nanotecnológico después de 6 ciclos en la técnica ACET.

En la figura 6.22 se pueden observar los gráficos de relajación de la técnica ACET para los cuatro recubrimientos. Este evidencia una clara diferencia entre los cuatro recubrimientos. Los recubrimientos con 49% y 55% de resina presentan en el primer ciclo una única relajación a -0V indicando la nueva

formación de la doble capa previsiblemente con ligera cantidad de electrolito en la interfase. Sin embargo esto cambia a partir del segundo ciclo donde se evidencia la formación de $H_{2(g)}$ en la etapa de polarización catódica con una primera relajación a -1V y una segunda asociada a la difusión de especies activas (Gráfica tipo B). Debido a la heterogeneidad del sistema, esta difusión (que genera subsecuentemente procesos de delaminación) es evidente en los distintos cambios de pendiente y curvas sin ninguna tendencia clara. A medida que la relajación suceda a potenciales más bajos y no se puedan observar las consiguientes relajaciones es indicativo de un peor comportamiento como se evidencia en el recubrimiento con 49% de resina

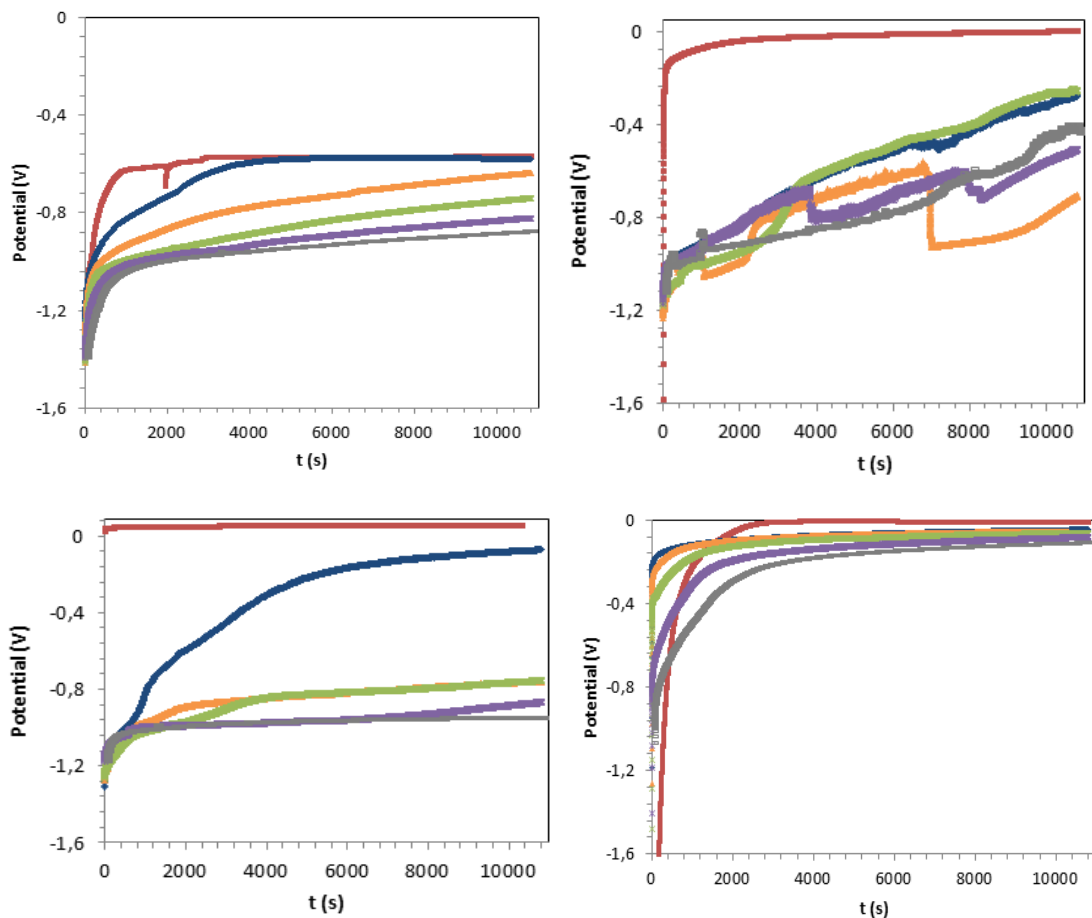


Figura 6.23. Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento anticorrosivo) aplicados sobre acero con fosfatado nanotecnológico después de 6 ciclos en la técnica ACET: 1(□), 2 (◇), 3 (△), 4 (x), 5 (*), 6 (-).

Por el contrario el mejor comportamiento es observado en el recubrimiento con pigmento anticorrosivo. Los 6 ciclos de polarización catódica presentan relajaciones cercanas a 0-0.2V y con una misma tipología (A). Con esto se entiende que no ha existido suficiente producción de hidrógeno o iones hidroxilo que generarían delaminación y alcalinización de la superficie respectivamente. En gran medida esto se debe a la mejora en la adherencia del sustrato a la superficie pre-tratada. También se pueden

observar pequeños desplazamientos entre ciclos (y valores de potencial) a medida que el ensayo avanza indicando la efectividad del ensayo en generar una mayor tendencia de degradación incluso en recubrimientos de altas prestaciones. El recubrimiento con 61% de resina presenta un comportamiento similar a este pero con potenciales más bajos.

6.6.4 Acero con fosfatado microcristalino

Cuando se utiliza acero con fosfatado microcristalino como sustrato se observa una mejora en las propiedades electroquímicas comparado con los anteriores sistemas. Esto se puede observar en las pequeñas variaciones que existen en el módulo de impedancia en los recubrimientos indicando que el grado de degradación es inferior a lo visto en los sustratos sin pretratamiento y con pretratamiento de fosfatado amorfo y nanotecnológico.

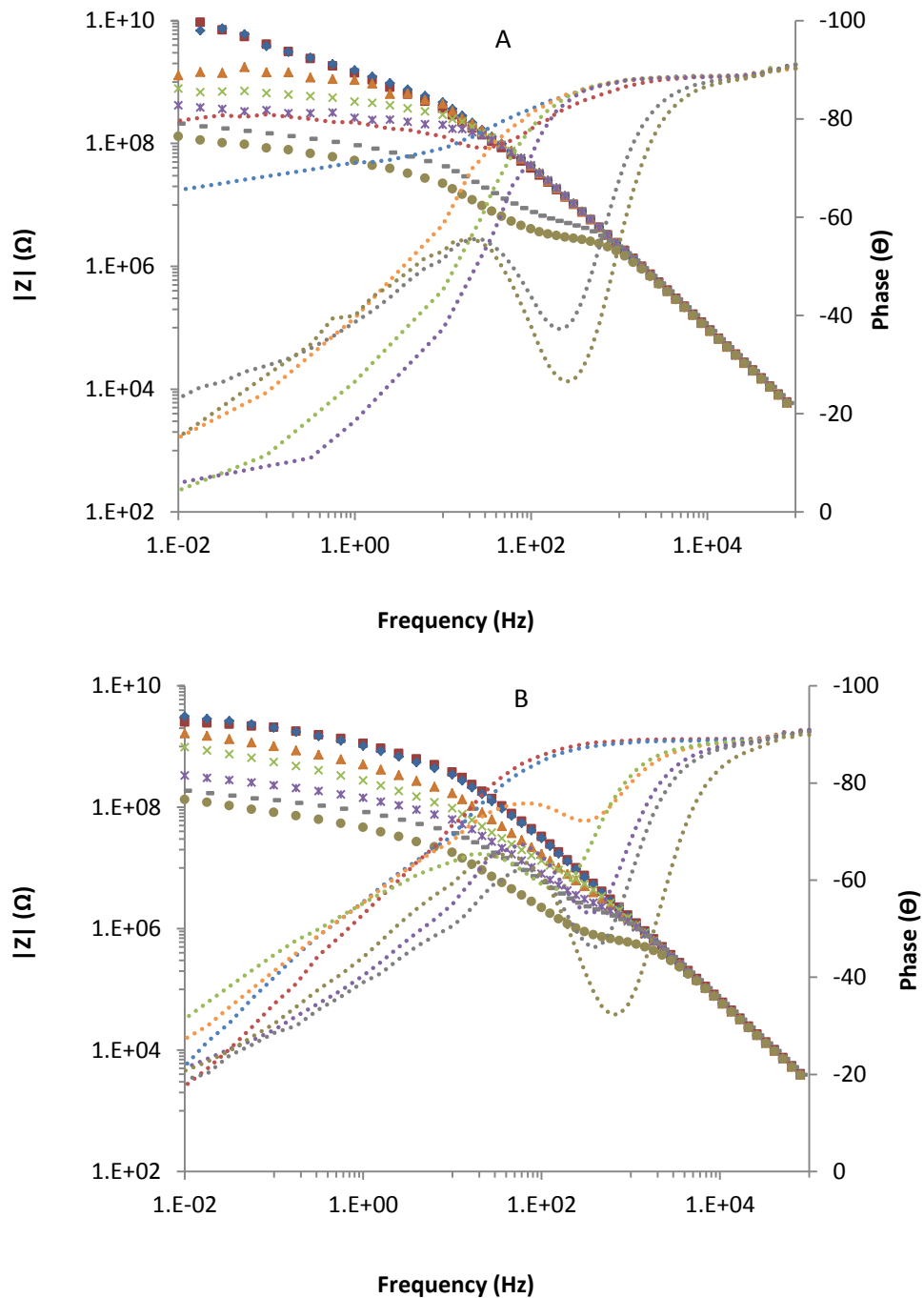
Según los resultados, el comportamiento electroquímico de los recubrimientos difiere cuando el porcentaje de resina es menor: se distinguen 3 constantes de tiempo para el recubrimiento con 49% de resina a partir del segundo ciclo y 2 constantes de tiempo para el resto de recubrimientos en todos los ciclos. La modelización de estos parámetros se puede observar en la figura 6.25.

Para el recubrimiento con 61% de resina y el recubrimiento que incorpora pigmento no existe variación en la porosidad (R_{po} constante) hasta el 5to ciclo de la técnica ejemplificando las grandes prestaciones de los recubrimientos. El recubrimiento con 55% de resina, aunque presenta valores más pequeños, en general muestra muy buenas propiedades anticorrosivas tanto en este como en el resto de parámetros. Este comportamiento evidencia la mejora del sistema con pretratamiento microcristalino, ya que estos tres recubrimientos (61%, 55% y 49% con pigmento), fácilmente diferenciables en las secciones anteriores, presentan propiedades muy similares (baja permeabilidad en C_c y actividad en la interfase en C_{dl}). De esta forma se puede concluir al respecto de la relevancia de este tipo de pretratamiento aún cuando se utilizan recubrimientos de calidades inferiores.

Por otro lado y de acuerdo a lo observado en los apartados anteriores, el recubrimiento con 49% de resina cuando no incorpora el pigmento inhibidor de la corrosión (que mejora sus propiedades barrera) sufre una rápida degradación, una gran permeabilidad y una alta actividad en la interfase como se puede observar en la evolución de sus parámetros electroquímicos.

La estructura microcristalina y ordenada de la capa de fosfato que recubre el sustrato permite determinar que la tercer constante de tiempo puede no estar asociada a la generación de productos de corrosión sino a una capa pasivante derivada de la interacción de estos compuestos con el electrolito en la superficie. Esta teoría se encuentra reforzada en los resultados obtenidos en niebla salina donde los recubrimientos utilizando este sustrato obtuvieron los mejores valores llegando casi a las mil horas de

exposición en cámara. Uno de los factores más importantes es el hecho que el fallo que se produjo en los recubrimientos fue por mayoritariamente por adherencia aunque presentando también problemas por ampollamiento. Sin embargo al evaluar el sustrato no se observó ninguna presencia de óxidos. Este comportamiento, pero en menor medida, también puede ser atribuido a los otros dos sistemas pretratados (amorfo y nanotecnológico), aunque esta característica de heterogeneidad superficial puede ser determinante para no tener tan buenas prestaciones debido a la problemática de procesos de corrosión localizada.



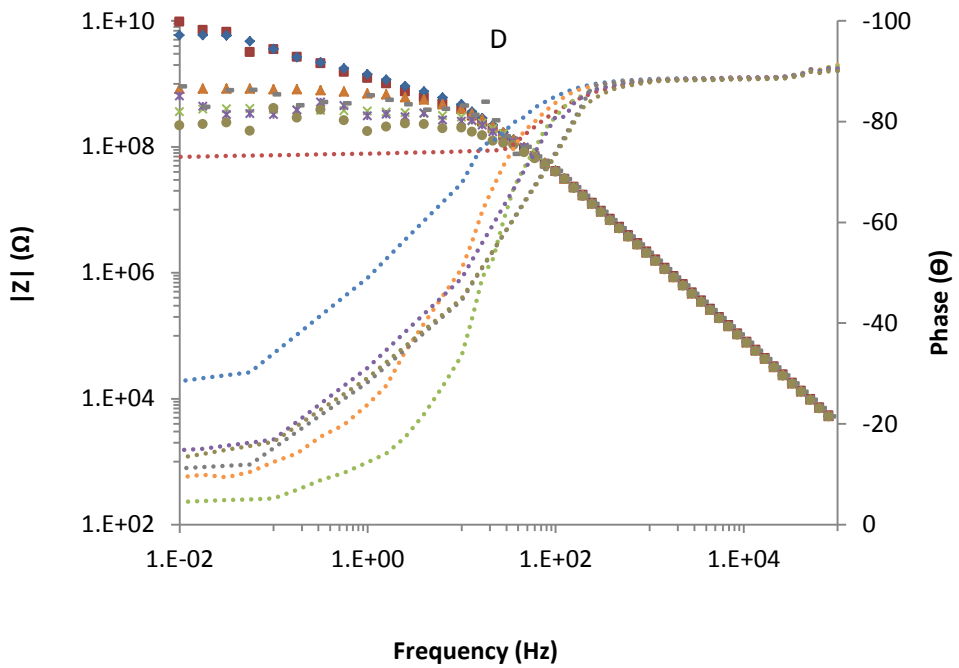
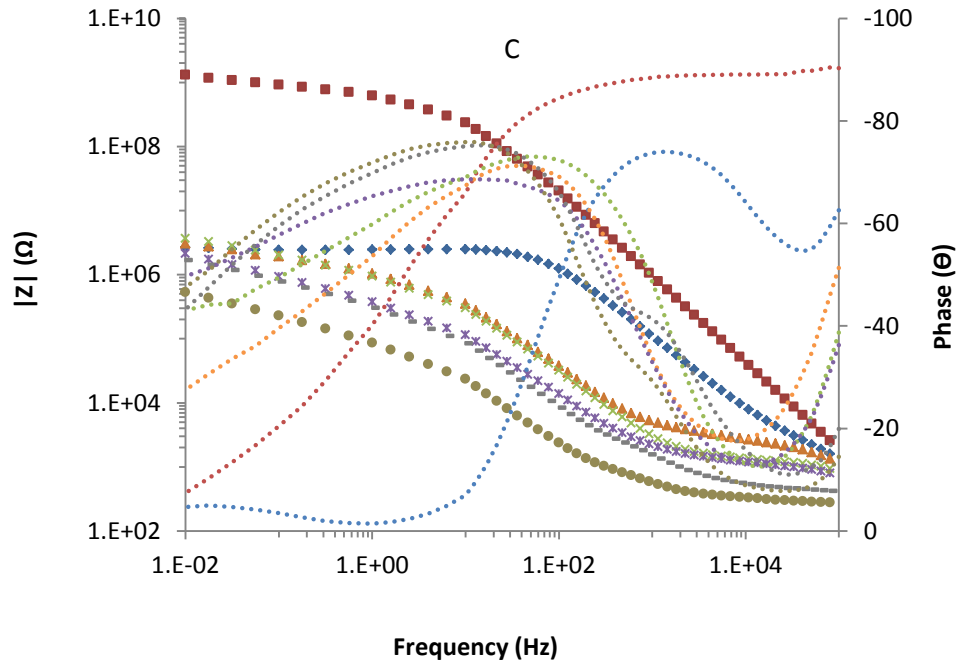


Figura 6.24. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con fosfato microcristalino después de 6 ciclos en la técnica ACET. Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (Δ), 3 (\times), 4 ($-$), 5 ($-$), y 6 (\bullet)

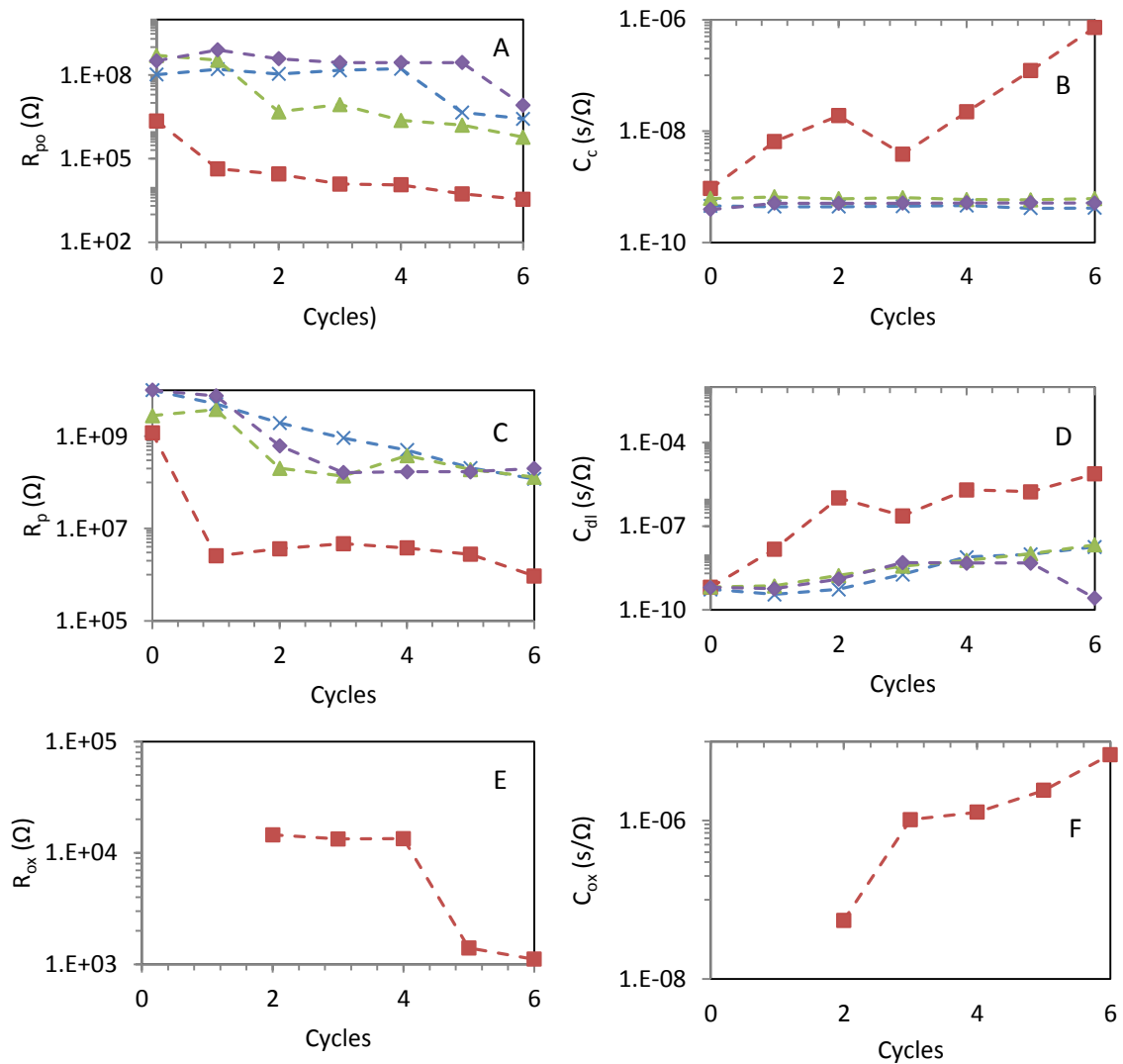


Figura 6.25. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre con fosfatado nanotecnológico después de 6 ciclos en la técnica ACET.

En la figura 6.26 se pueden observar los gráficos de relajación de la técnica ACET para los cuatro recubrimientos evaluados. El recubrimiento que incorpora el pigmento anticorrosivo presenta en todos los ciclos una única relajación a -0V indicando las excelentes prestaciones del mismo. Este espectro se categoriza como tipo A y se considera que no ha existido producción de hidrógeno gaseoso e iones hidroxilo por lo que el sistema rápidamente tiende a la nueva formación de la doble capa.

Sin embargo para el resto de recubrimientos se observa una primera relajación alrededor de -1.4V y siguientes relajaciones a potenciales más altos con distintas variaciones en la tendencia de la curva. Este no es el comportamiento habitual, especialmente para sistemas que se consideran de alta calidad (61% y 55% de resina en sustrato con fosfatado microcristalino) por lo que la idea que la capa ordenada de

iones fosfato en la superficie tengan actividad en la interfase parece ser la justificación por la cual los valores de relajación se presenten anormales. La formación de alguna capa pasivante podría favorecerse a distintos potenciales por lo que la relajación se vería afectada según estas condiciones.

En este sentido, el recubrimiento con 49% de resina, cuya degradación favorecería una mayor presencia de electrolito en la interfase, y por consiguiente una mayor formación de hidrógeno gaseoso e iones hidroxilo durante la polarización catódica, presenta espectros de relajación con un ruido significativo. De esta forma se reforzaría la teoría antes mencionada de una mayor interacción entre las especies activas generadas en la etapa y las que se encuentran en la superficie del sustrato a medida que se realizan los procesos de difusión.

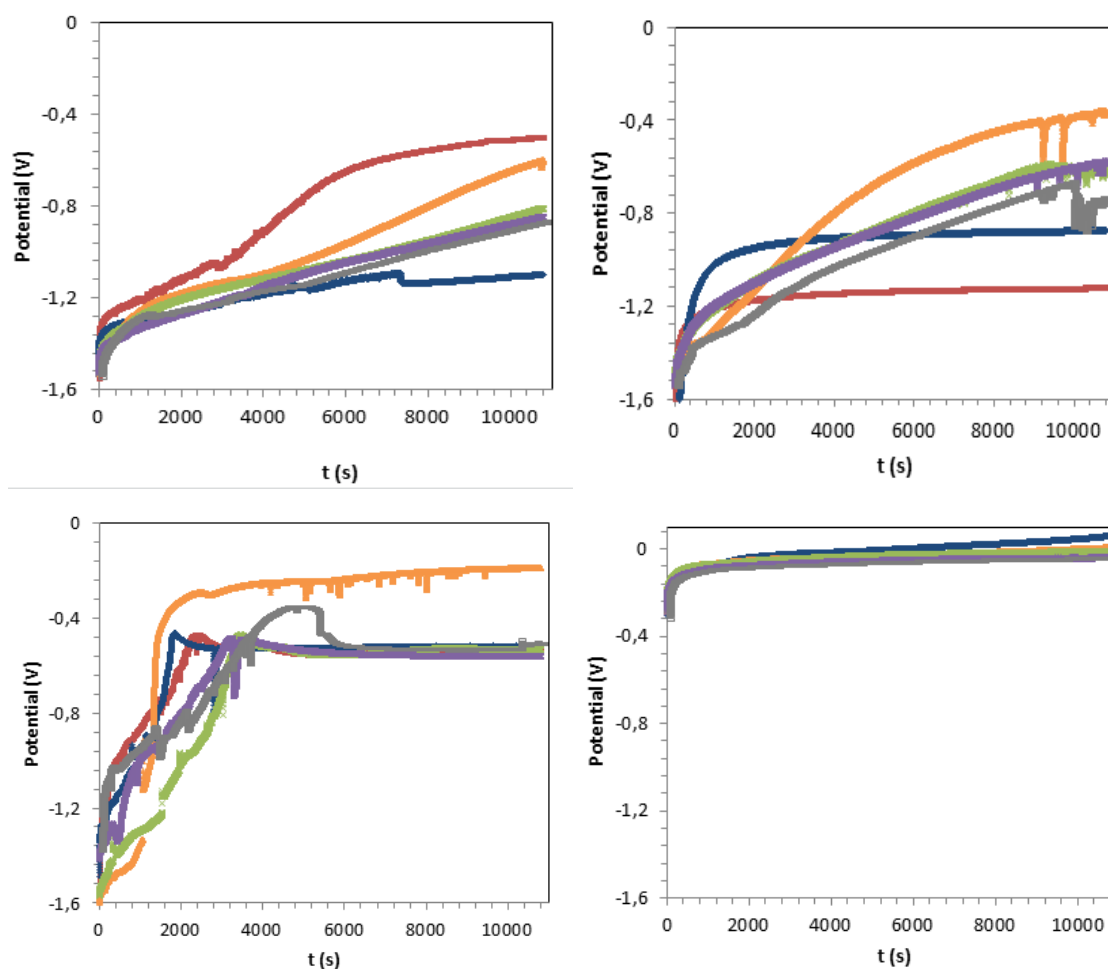


Figura 6.26. Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin C) y con (D) pigmento anticorrosivo) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET: 1(\square), 2(\diamond), 3(Δ), 4(\times), 5($*$), 6(-).

En conclusión, los resultados de la técnica ACET mediante los espectros de impedancia y las etapas de relajación confirman el comportamiento y tendencia a degradación de los recubrimientos cuando son sometidos a un estrés recurrente monitorizado. Se confirma la mejora importante en el

comportamiento del recubrimiento cuando se incorpora el pigmento inhibidor de la corrosión debido al papel activo que tiene cuando el electrolito intenta traspasar el recubrimiento hacia la interfase del sustrato. Por otro lado el sustrato pre-tratado, especialmente si es de carácter microcristalino, presenta propiedades considerablemente mejores ya que favorecen la adherencia del recubrimiento y parece que la capa superficial también participa activamente en procesos de inhibición, los cuáles pueden ser de carácter sinérgico con el fosfomolibdato de zinc, previsiblemente debido a su naturaleza química.

6.7 Comparativa ACET vrs EIS

La Técnica Cíclica Electroquímica Acelerada (ACET) permite obtener información acerca de las propiedades de los recubrimientos y su proceso de degradación en tiempos relativamente cortos. Sin embargo, su correlación con las técnicas convencionales o electroquímicas de mayor uso (como EIS) son vitales para determinar la precisión con que se obtienen estos datos.

En la tabla 6.2 se presenta un resumen del modelo electroquímico identificable de cada uno de los sistemas analizados comparando la técnica EIS con ACET. En todos los sistemas evaluados existe una correspondencia del modelo electroquímico utilizado en ambas técnicas validando una posible comparativa entre ellas.

Recubrimiento	Acero al carbono		Acero con fosfatado amorfo		Acero con fosfatado microcristalino		Acero con pre-tratamiento nanotecnológico	
	EIS	ACET	EIS	ACET	EIS	ACET	EIS	ACET
61% resina	2	2	2	2	2	2	2	2
55% resina	2-3	2-3	2	2	2	2	2	2
49% resina	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3	2-3
49% resina + pigmento	2	2	2	2	2	2	2	2

Tabla 6.2. Comparativa EIS/ACET del modelo de circuito equivalente utilizado

A partir de esto, se procede a realizar un análisis comparativo de los parámetros modelizados obtenidos mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET). Para ilustrarlo de forma didáctica se han utilizado ambos recubrimientos con 49% de resina (con y sin pigmento anticorrosivo) aplicados sobre el sustrato sin pretratamiento y con fosfatado microcristalino de la siguiente forma: (1) figura 6.27 se muestran resultados de EIS y ACET para el recubrimiento con pigmento anticorrosivo en acero al carbono y con pretratamiento microcristalino y (2) figura 6.28 que muestra la misma comparativa solamente que para el recubrimiento de peor calidad (49% de resina)

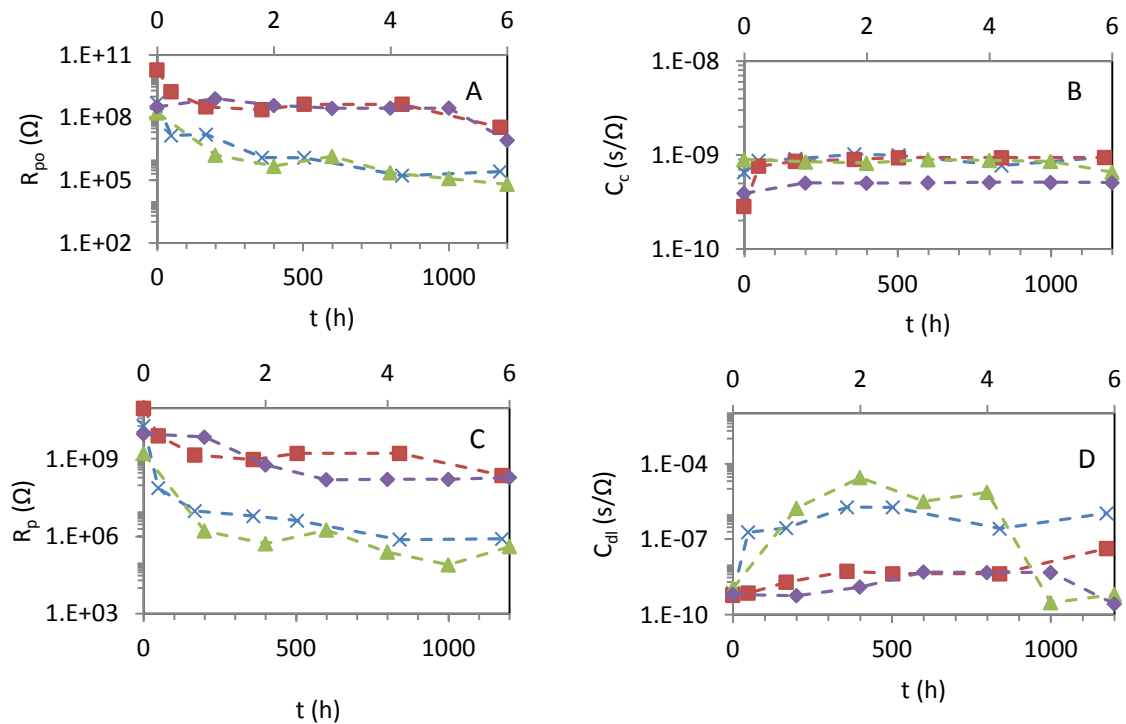


Figura 6.27. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización y (d) Capacitancia de la doble capa, para el recubrimiento con 49% de resina que incorpora el pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero al carbono (X/ Δ) y acero con fosfatado microcristalino (\square/\diamond). Comparativa EIS/ACET

La figura 6.27 revela que los datos obtenidos de la técnica EIS a 1176 horas de contacto con el electrolito se correlacionan perfectamente con los obtenidos por la técnica ACET a 6 ciclos. No solamente las curvas de ambas técnicas presentan la misma tendencia sino que también valores muy similares. Ambas técnicas logran diferenciar la mejora significativa obtenida cuando se aplica un pre-tratamiento de fosfatado (en este caso, microcristalino) al sustrato.

Por otro lado, cuando un recubrimiento de prestaciones muy bajas es analizado comparativamente estas diferencias observadas anteriormente no son lo suficientemente claras en todos los parámetros (figura 6.28). Si se puede observar tendencias iguales en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos pero no exactamente los mismos valores. Los parámetros relativos a la porosidad del recubrimiento (R_{po}) y a la actividad de la interfase y de la doble capa (C_{dl}) son los que presentan mejor correlación entre ambas técnicas.

Sin embargo, cuando evaluamos la tercer constante de tiempo relacionada con la generación de una capa superficial (teóricamente óxidos provenientes de procesos corrosivos) es donde nos encontramos una mayor variación entre las muestras. Esto implica que a medida que el recubrimiento es de peor calidad y la complejidad de las interacciones del mismo con su entorno (procesos de delaminación,

generación de una capa de óxido, etc) aumenta, y por consiguiente la modelización es mucho más difícil e incierta, la correlación entre las técnicas es menos evidente.

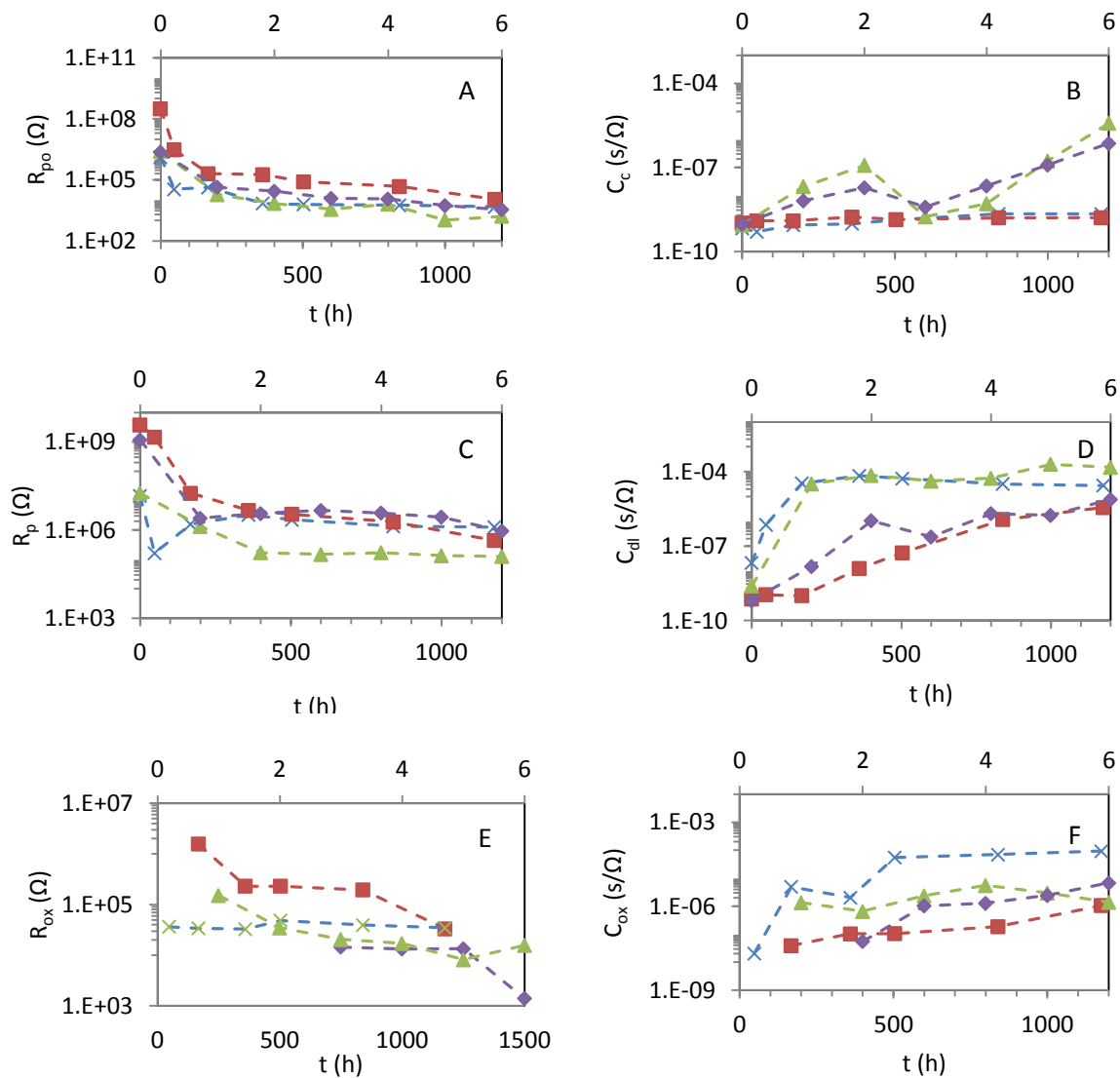


Figura 6.28. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para el recubrimiento con 49% de resina, aplicado sobre acero al carbono (X/Δ) y acero con fosfatado microcristalino (□/◇). Comparativa EIS/ACET

6.8 Comparativa ACET vrs NSS

En el capítulo anterior se introdujo un concepto denominado ΔR_p^* , el cuál es un valor relativo entre el módulo de impedancia máximo y mínimo obtenido al finalizar cada técnica (ver sección 4.4). Como se mencionó, este valor se relaciona con el grado de degradación del sistema. La comparativa entre los resultados electroquímicos y una de las técnicas más convencionales cómo la resistencia en cámara de niebla salina facilitarían la interpretación de los resultados y la integración de la técnica dentro de los estándares habituales de evaluación a nivel industrial.

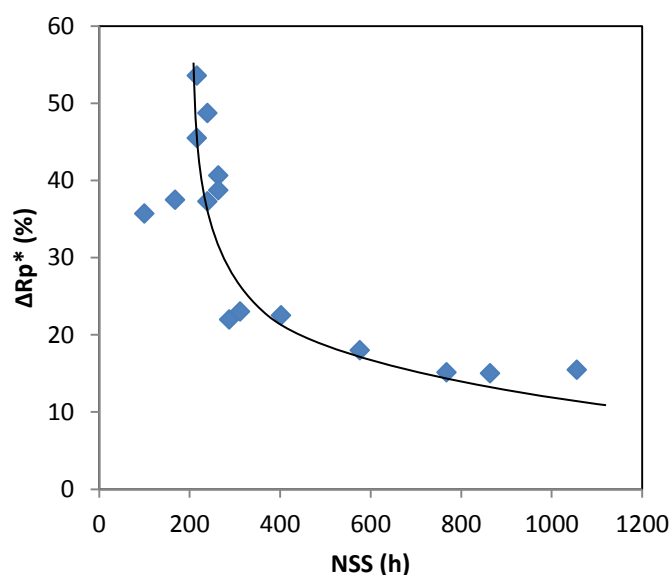


Figura 6.29. ΔR_p^* (%) extraídos de la técnica ACET vs NSS (h)

En la figura 6.29 se observan los resultados de ΔR_p^* obtenidos de la técnica ACET representados en función de la cantidad de horas de niebla salina que soportan los sistemas de forma genérica. Se observa una evidente relación de forma exponencial entre ambos parámetros lo que significa que: A medida que la diferencia relativa entre los valores de impedancia del sistema incrementan, este tiene más probabilidades a soportar menos cantidad de horas en niebla salina. Cuando estos valores son más pequeños (reflejando una menor degradación del sistema) existe una correspondencia exponencial que indica un mejor desempeño en cámara de niebla salina. Este gráfico es de gran utilidad ya que se puede reorganizar para obtener la influencia de los parámetros evaluados en el rendimiento de los sistemas.

La figura 6.30 representa el mismo gráfico solamente que se encuentra dividido entre los sistemas que incorporan el pigmento inhibidor de la corrosión y los sistemas que no lo incorporan. Se puede observar cómo de forma general, la adición de estos compuestos a la formulación del recubrimiento, mejora a los sistemas evaluados aunque no se considere determinante. 6 de las 8 muestras de este recubrimiento

logran sobrepasar la barrera de las 400 horas de niebla salina cuando solamente un 37.5% de todas las muestras logra alcanzar dichos valores.

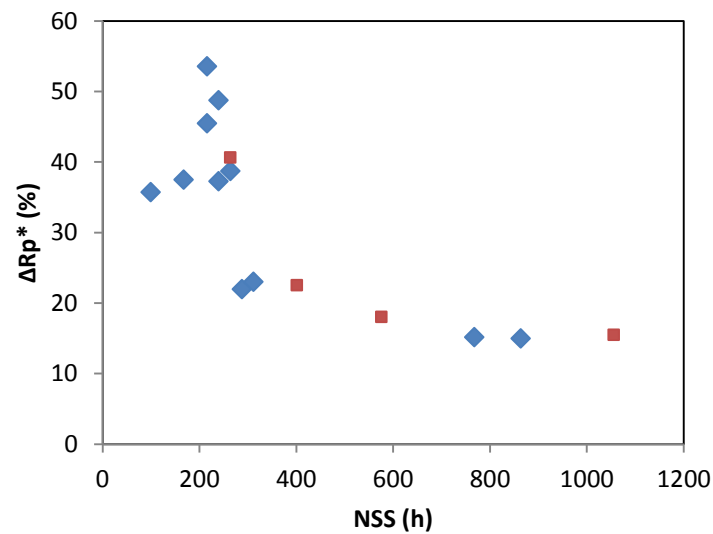


Figura 6.30. ΔR_p^* (%) extraídos de la técnica ACET vs NSS (h). Diferenciación por composición: sin pigmento (\diamond) y con pigmento (\square)

Otro análisis que se puede realizar en base al gráfico de correlación de variables es la influencia del pretratamiento en el rendimiento de los sistemas evaluados (figura 6.31). En este caso se puede considerar determinante el tratamiento superficial del sustrato para la mejora de las propiedades del sistema.

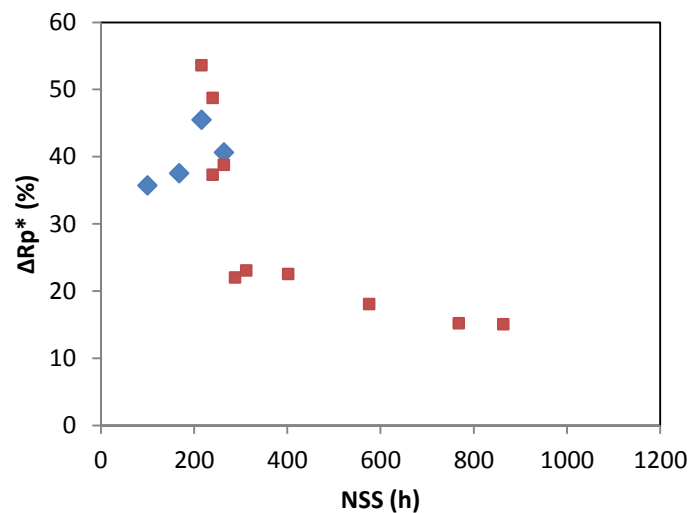


Figura 6.31. ΔR_p^* (%) extraídos de la técnica EIS y ACET vs NSS (h). Diferenciación por pretratamiento: sin pretratamiento (\diamond) y con pretratamiento (\square)

Es evidente cómo existe una clara separación en el gráfico entre las muestras que tuvieron un pretratamiento superficial y aquellas que no. Además de esta diferencia, se observa que cuando el sistema utiliza un sustrato sin pretratamiento, independientemente de la calidad del recubrimiento, se obtienen degradaciones muchísimo más altas y menos tolerancia en niebla salina. Este gráfico puede ser más específico y determinar si existen variaciones según el tipo de pretratamiento utilizado (figura 6.32). Los sistemas con pretratamiento de fosfatado microcristalino son los que claramente presentan mejor rendimiento al tener niveles muy bajos de degradación y poder soportar más horas en niebla salina que ningún otro sistema, independientemente también de la calidad del recubrimiento.

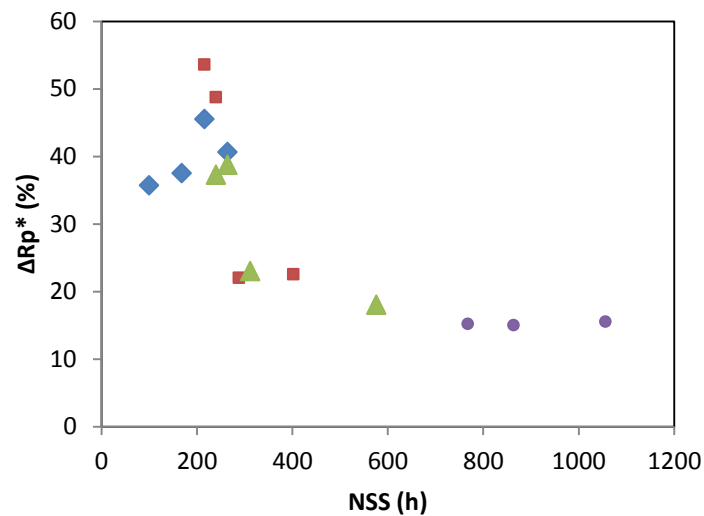


Figura 6.32. ΔR_p^* (%) extraídos de la técnica EIS y ACET vs NSS (h). Diferenciación por sustrato: acero al carbono (◇), acero con fosfatado amorfo (□), acero con fosfatado nanotecnológico (Δ) y acero con fosfatado microcristalino (o)

Con respecto a las diferencias entre los pretratamientos nanotecnológico y de fosfatado amorfo no es tan evidente la superioridad. Las muestras con fosfatado amorfo presentan ligeramente mayores degradaciones mientras que en horas de niebla salina las muestras con pre-tratamiento nanotecnológico son las únicas que superan las 500 horas. Esto, sumado a lo observado en el resto de técnicas del estudio podrían suponer que la aplicación sol-gel del pretratamiento tiene levemente un mejor rendimiento que el fosfatado amorfo derivado a la mejora en las propiedades de adherencia.

En conclusión, las de la técnica ACET con aquellas ampliamente utilizadas en la industria (NSS, EIS, Ensayos mecánicos) evidencian la utilidad de la misma en la predicción de las prestaciones de los recubrimientos en tiempos relativamente cortos. En este sentido, esto representa un avance significativo en las tareas de innovación, desarrollo y optimización ya que permite un ciclo de evaluación continuada de forma muy eficiente. Es importante resaltar que el uso de la misma se considera complementario al resto de técnicas ya que de esta forma se generan resultados integrales para la evaluación de los distintos sistemas.

Referencias bibliográficas

- [1] H. He, J. Duchet, J. Galy, J.F. Gerard, Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane, *J. Colloid Interface Sci.* 288 (2005) 171–176.
- [2] I. Shimizu, A. Yoshino, H. Okabayashi, E. Nishio, C.J. O'Connor, Kinetics of interaction of 3-aminopropyltriethoxysilane on a silica gel surface using elemental analysis and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectra, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 1971–1979.
- [3] L. Pugazhenty, *Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use In Design*, Taylor & Francis, 1991.
- [4] R. Romagnoli, V.F. Vetere, Heterogeneous reaction between steel and zinc phosphate, *Corrosion.* 51 (1995) 116–123.
- [5] B. Del Amo, R. Romagnoli, V.F. Vetere, Performance of zinc molybdenum phosphate in anticorrosive paints by accelerated and electrochemical tests, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 1401–1407.
- [6] J.A. Howarter, J.P. Youngblood, Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane, *Langmuir.* 22 (2006) 11142–11147.

Capítulo 7

Conclusiones

7. Conclusiones

Al evaluar los parámetros de la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET), con el fin de optimizarla y explicar así la influencia en su variación para determinar los procesos de degradación de los recubrimientos y corrosión, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- Respecto al incremento del número de ciclos aplicados en la técnica, se observó la tendencia del sistema a estabilizarse después 6 ciclos ya que los valores de: módulo de impedancia, ángulo de fase, parámetros electroquímicos modelizados y potenciales de relajación convergen. Esto significa que el estado del recubrimiento después de una cantidad determinada de ciclos no varía y que el proceso de degradación del recubrimiento parece estabilizarse sin que las siguientes polarizaciones aplicadas afecten su evolución. En este sentido, se puede extraer la información más valiosa sin necesidad de aumentar el número de ciclos considerando que 6 son la cantidad óptima para evaluar y comparar recubrimientos en la técnica ACET.
- Cuando se disminuyen los tiempos de relajación (10.800 segundos → 500 segundos) la evolución del módulo de impedancia a través de los ciclos no es indicativa de un proceso de degradación como se esperaría. Esto se confirma con el modelo electroquímico utilizado para el tratamiento de datos y los potenciales de relajación que se presentan ya que, indican una baja permeabilidad del recubrimiento y/o alta adherencia al sustrato que previene la entrada del electrolito a la interfase, limitando la reacción catódica y por consiguiente la producción de hidrógeno e iones hidroxilo que desencadenaría en procesos de delaminación y alcalinización respectivamente.
- Cuando se aumentan los tiempos de relajación (10.800 segundos → 30.000 segundos) las muestras presentan, de la misma forma que con tiempos de relajación estándar, una variación significativa en los valores de módulo de impedancia a medida que se van realizando los ciclos, siendo esto indicativo de una degradación del sistema y facilitando la interpretación de los fenómenos que suceden en la interfase. Sin embargo, no se presenta una evolución en su modelo electroquímico similar a cuándo se utilizan 500 o 10.800 segundos como tiempo de relajación.
- En conclusión, al modificar el tiempo de relajación en un mismo sistema, el comportamiento electroquímico varía y por ello se utilizan modelos de circuitos equivalentes diferentes para la interpretación de los resultados. Esto evidencia la importancia del tiempo de relajación en el proceso de degradación del recubrimiento, no solamente para la comprensión de los

fenómenos que suceden sino también para determinar su comportamiento electroquímico y valorar las propiedades fisicoquímicas extraíbles de cada modelo.

- De los resultados obtenidos en la variación de los tiempos de relajación de la técnica ACET se extrae que, la técnica con 10.800 segundos como tiempo de relajación es la única que comparte (para todos los recubrimientos) la evolución de modelo electroquímico observado en la técnica EIS después de 1200 horas de exposición con electrolito, por lo que se considera la única comparativa viable en términos de parámetros modelizados. En esta comparativa se puede observar que dichos parámetros muestran una evolución y valores muy similares en ambas técnicas y se concluye que, los resultados obtenidos en la técnica acelerada (ACET), representan claramente una forma muy precisa de evaluar la degradación del recubrimiento en un tiempo considerablemente inferior comparado con la técnica EIS. Por otro lado, los resultados obtenidos mediante la técnica de Niebla Salina se pueden correlacionar con los resultados electroquímicos obtenidos tanto en EIS como en ACET.
- A través de una amplia base de datos experimental se han logrado diferenciar cualitativamente cuatro tipos de perfiles (A, B, C y D) en la etapa de relajación que representan distintas etapas en la degradación de los recubrimientos.
- Cuantitativamente, se presenta un análisis que pretende determinar la evolución de tres constantes de tiempo asociadas a la: (τ_1) transferencia de carga, (τ_2) relajación dieléctrica y (τ_3) difusión de especies activas; en el perfil de decaimiento exponencial de la etapa de relajación. Relacionado con el análisis cualitativo, las primeras dos constantes de tiempo se encuentran determinadas por el proceso de producción de $H_{2(g)}$ y OH^- derivado de la polarización catódica. El ajuste del modelo matemático al perfil obtenido de la etapa de relajación presenta un coeficiente de regresión (R) mayor a 0.91 en todos los casos.

Al estudiar el mecanismo de acción del pigmento inhibidor a base de fosfato de zinc y molibdeno que se incorporó en los recubrimientos que dan lugar al diseño experimental, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- En el ensayo de polarización potenciodinámica se observaron diferencias entre el extracto de pigmento a evaluar y la muestra control (electrolito). La curva después de 4 horas en contacto con el extracto presentó, en altos potenciales, una tendencia a la pasivación del sustrato lo que indica que las especies activas del pigmento se encuentran en la interfase impidiendo el proceso natural de corrosión. A las 24 horas este comportamiento se acentuó y se observó como la rama anódica de la curva presenta características de pasivación atribuidas a la

formación de una capa protectora derivada de la reorganización de los iones del pigmento en la interfase confirmando. Esto confirma una mejora del sistema evaluado.

- Los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) también fueron muy concluyentes. El extracto de pigmento presentó mayor resistencia al fenómeno de resistencia a la polarización a medida que aumenta el tiempo de contacto. La formación de una capa pasivante en la superficie metálica derivada del pigmento inhibidor se consideró la razón por la cual este valor y la curva de módulo de impedancia aumentó significativamente después de 24 horas de contacto.
- La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue de gran utilidad para determinar el mecanismo de acción del pigmento anti-corrosivo. Las micrografías después de 24 horas de contacto con el extracto de pigmento hicieron evidente la formación una capa de distinta morfología a los óxidos de hierro característicos de los productos de corrosión. El análisis por EDS reflejó la presencia de Zn y P lo que indica la reorganización de las especies activas del pigmento en la superficie, formando un complejo insoluble pasivante inhibidor de la corrosión ($\text{FeZn}_2(\text{PO}_4)_2$). No se detectó la presencia de Mo en la capa (probablemente en un porcentaje inferior al límite de detección), sin embargo se considera importante ya que facilitaría, mediante la interacción entre aniones molibdato y el sustrato, la formación de compuestos intermedios de forma muy rápida al llegar a la interfase.

Al estudiar la influencia la incorporación del pigmento anticorrosivo a un recubrimiento orgánico y la modificación de la superficie metálica mediante un tratamiento previo, sobre la resistencia a la corrosión estudiando las propiedades de los sistemas tanto mediante técnicas convencionales como electroquímicas se llegó a las siguientes conclusiones:

- Los ensayos mecánicos (adherencia por corte enrejado, adherencia por pull-off test, resistencia al impacto) y electroquímicos (EIS y ACET) presentaron resultados similares entre ellos. A medida que la cantidad de resina en los recubrimientos aumenta, se obtienen mejores resultados. El recubrimiento que presenta el peor comportamiento de adherencia es aquel que tiene un menor porcentaje de resina y por consiguiente una mayor cantidad de cargas. Sin embargo, cuando se añade a la formulación el pigmento inhibidor de la corrosión, este favorece las propiedades del sistema mediante el mecanismo observado en el estudio previo.
- La modificación de la superficie metálica influye positivamente en las propiedades del sistema. En este sentido, los pretratamientos de fosfatado microcristalinos y nanotecnológicos son aquellos que favorecen en mayor medida la adherencia al sustrato y la resistencia a la corrosión. En el fosfatado microcristalino se le atribuye a los iones PO_4^{-3} disponibles en la

interfase (los cuáles se encuentran de forma más ordenada en estructuras microcristalinas que amorfas). En el caso del pretratamiento nanotecnológico, los enlaces covalentes generados por la red de silicio y la superficie del sustrato derivados del solgel parecen ser los responsables de este comportamiento. Se le atribuye al grupo amino del precursor APTES (3-aminopropiltriethoxisilano) reaccionar con la resina poliéster para favorecer esta adherencia entre el recubrimiento y la superficie pretratada mejorando sus prestaciones.

- En este tipo de sistemas (con pre-tratamiento superficial) la técnica ACET también se correlaciona con la técnica EIS para determinar las propiedades características del mismo y el proceso de degradación de los recubrimientos. Sin embargo, cuando un recubrimiento de prestaciones muy bajas es analizado comparativamente (y se evalúa la tercer constante de tiempo relacionada con la generación de una capa superficial), existe una mayor variación entre técnicas debido la complejidad de las interacciones del mismo con su entorno (procesos de delaminación, generación de una capa de óxido, etc). En resumen, debido a que la modelización es mucho más difícil e incierta, la correlación entre las técnicas es menos evidente.
- Con el fin de comparar el grado o nivel de degradación del sistema utilizando la técnica ACET y niebla salina se introdujo un nuevo concepto denominado ΔR_p^* el cuál es un valor relativo entre la resistencia a la polarización máxima y mínima. Los resultados de ΔR_p^* obtenidos de la técnica ACET representados en función de la cantidad de horas de niebla salina que soportan los sistemas evidencian una relación de forma exponencial entre ambos parámetros. Esto significa que: a medida que la diferencia relativa entre los valores de impedancia del sistema incrementan, este tiene mas probabilidades a soportar menos cantidad de horas en niebla salina. Sin embargo, Cuando estos valores son más pequeños (reflejando una menor degradación del sistema) existe una correspondencia exponencial que indica un mejor desempeño en cámara de niebla salina.

Capítulo 8

Anexos

Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance by electrochemical means

J. Molina², M. Puig², M.J. Gimeno¹, J.J. Gracenea^{1,2}, J.J. Suay^{1,2}

¹ Mediciones y Corrosión S. L. Avda. Vicente Sos Baynat s/n 12006 Castellón, Spain

² PIMA Research Group, Universitat Jaume I, Avda. Vicent Sos Baynat s/n, 12071 Castellón, Spain.

Correspondences should be addressed J.Molina, molinaj@uji.es

Abstract

The effect of the addition of the zinc molybdenum phosphate pigment, on the corrosion resistance properties of powder coating on steel, has been investigated by means of different electrochemical techniques: electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the accelerated cyclic electrochemical technique (ACET). Anticorrosive properties obtained from both techniques showed similar results. Powder coatings incorporating this pigment have shown better performance which is ascribed to both barrier properties enhancement and inhibition action of the pigment. This behavior can be correlated to the results obtained in the pigment extract study (polarization test and EIS). Finally, salt fog spray test was performed to confirm the electrochemical tests results.

Enviado a: Progress in Organic Coatings

Impact factor: 2.30 / Q1

Fecha: Abril 2015

Decoding the Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET)

J. Molina², M. Puig², M.J. Gimeno¹, R. Izquierdo², J.J. Gracenea^{1,2}, J.J. Suay^{1,2}

¹ MEDCO S. L. Avda. Vicente Sos Baynat s/n 12006 Castellón, Spain

² PIMA Research Group, Universitat Jaume I, Avda. Vicent Sos Baynat s/n, 12071 Castellón, Spain.

Correspondences should be addressed J.Molina, molinaj@uji.es

Abstract

The Accelerated Cyclic Electrochemical Technique (ACET) has been successfully applied to assess the corrosion behavior of organic coatings although the influence of the parameters of the test has not been studied until now. ACET procedure applied to three differentiated coatings on a carbon steel substrate is reported. The procedure was modified to determine the influence of number of cycles (cathodic polarizations) and relaxation time in the coating degradation process. A qualitative and quantitative analysis of the relaxation potential profile that followed the cathodic polarization was performed to address processes of charge transfer, dielectric relaxation and ion transport. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and salt spray fog test were performed to samples to compare results.

Enviado a: Progress in Organic Coatings

Special Issue: AETOC 2015: "Workshop on the Application of Electrochemical Techniques to Organic Coatings"

Impact factor: 2.30 / Q1

Fecha: Mayo 2015

Influence of surface pretreatment on anti-corrosive properties. Correlation between conventional and electrochemical tests.

J. Molina², M. Puig², M.J. Gimeno¹, J.J. Gracenea^{1,2}, J.J. Suay^{1,2}

¹ Mediciones y Corrosión S. L. Avda. Vicente Sos Baynat s/n 12006 Castellón, Spain

² PIMA Research Group, Universitat Jaume I, Avda. Vicent Sos Baynat s/n, 12071 Castellón, Spain.

Correspondences should be addressed J.Molina, molinaj@uji.es

Abstract

One of the most common methods for corrosion protection is surface pre-treatment. This method involves the formation of a physical barrier to protect the metal against the corrosive medium. The influence of three different steel pre-treatments: (1) amorphous phosphate, (2) microcrystalline phosphate and (3) nanotechnological sol-gel based on 3-amino aminopropyltriethoxysilane (APTES); on the corrosion resistance properties was studied by conventional (cross cut test, pull-off test, impact resistance and neutral salt spray) and electrochemical tests (EIS and ACET). Surface pre-treatment enhance the system properties, especially microcrystalline phosphate and nanotechnological sol-gel. In the first one is attributed to PO_4^{-3} ions available in the interface and the second one due to the covalent bonds generated by the network of silicon and the substrate surface. A strong exponential correlation between both types of techniques is presented.

Enviado a: Surface and coatings technology

Impact factor: 2.20 / Q1

Fecha: Mayo 2015

Índice de tablas

Tabla 1.1. Componentes de una pintura en polvo	8
Tabla 1.2. Carácter inhibitor y dependencia de oxígeno	16
Tabla 1.3. Evolución del proceso de fosfatado	29
Tabla 1.4. Métodos de limpieza de superficie metálica	33
Tabla 3.1. Especificaciones técnicas Reafree 8585T	59
Tabla 3.2. Especificaciones técnicas PRIMID XL552	59
Tabla 3.3. Composición del pigmento anticorrosivo	61
Tabla 3.4. Propiedades del pigmento anticorrosivo	61
Tabla 3.5. Composición en peso (%) de las formulaciones utilizadas en la experimentación	62
Tabla 3.6. Condiciones de extrusión	63
Tabla 3.7. Categorías de clasificación de corte enrejado	71
Tabla 4.1 Coeficientes de regresión para el tratamiento de datos	115
Tabla 4.2 Modelo electroquímico. Comparativa EIS/ACET con distintos tiempos de relajación	121
Tabla 4.3. Horas de niebla salina para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina aplicados sobre acero al carbono.	126
Tabla 5.1. Tamaño de partícula del pigmento	130
Tabla 5.2. Intensidades y potenciales de corrosión a distintos tiempos de inmersión	134
Tabla 5.3. Resultados EDS para micrografías de figura 5.9.	137
Tabla 5.4. Análisis elemental de P1 y P2 de la figura	137
Tabla 6.1. Adherencia por corte enrejado de los sistemas	141
Tabla 6.2. Comparativa EIS/ACET del modelo de circuito equivalente utilizado	181

Índice de figuras

Capítulo 1: Introducción

Figura 1.1. Corrosión electroquímica	1
Figura 1.2. Procesos de delaminación y ampollamiento de un recubrimiento	6
Figura 1.3. Pigmentos	10
Figura 1.4. Efecto barrera de los pigmentos	13
Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix del sistema Fe-Zn-H ₂ O-Cl a 25 °C	14
Figura 1.6. Acero	24
Figura 1.7. Etapas de formación de film en el proceso de fosfatado	31
Figura 1.8. Potencial-tiempo del proceso de fosfatado	32
Figura 1.9. Proceso de fosfatado	32
Figura 1.10. Energía de unión para el proceso de fosfatado	35
Figura 1.11. Curva de polarización anódica para acero pre-tratado en nitrato de amonio (0,6 M)	36
Figura 1.12. Diagrama de Nyquist de acero fosfatado en contacto con NaCl al 3,5%	37
Figura 1.13. Resultados de 'Wedge test' para fosfatado convencional y microcristalino.	38
Figura 1.14. Micrografías de fosfatado microcristalino (A) y fosfatado amorfo convencional (B)	39
Figura 1.15. Representación esquemática del proceso sol-gel	41
Figura 1.16. Aplicación de recubrimientos sol-gel	43
Figura 1.17. Enlaces formados en la aplicación sol-gel	43
Figura 1.18. Formación de red sol-gel sobre metal antes y después de condensación	44
Figura 1.19. Molécula de 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES)	44

Capítulo 2: Objetivos y plan de trabajo

Figura 2.1. Fase I del proyecto de investigación	55
Figura 2.2. Fase II del proyecto de investigación	56
Figura 2.3. Tipos de sustratos utilizados en Fase III	56
Figura 2.4. Tipos de recubrimientos utilizados en Fase III	57
Figura 2.5. Fase III del proyecto de investigación	57

Capítulo 3: Materiales y métodos

Figura 3.1. Estructura de la resina Reafree 8585T	59
Figura 3.2. Estructura del entrecruzador PRIMID	59
Figura 3.3. Estructura de la benzoína	60
Figura 3.4. Extrusora monohusillo Haake Rheomex 254	63

Figura 3.5. Equipos de molienda y tamizado para la obtención de pinturas en polvo	64
Figura 3.6. Equipo de pintado electrostático	65
Figura 3.7. Microanálisis químico de una muestra por Rayos X	67
Figura 3.8. Equipo de espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	68
Figura 3.9. Equipo simultáneo TG-STDA Mettler Toledo	69
Figura 3.10. Equipo utilizado para el ensayo de adherencia por tracción	70
Figura 3.11. Equipo utilizado para el ensayo de resistencia al impacto	70
Figura 3.12. Cámara de niebla salina	72
Figura 3.13. Incisión generada para el ensayo	72
Figura 3.14. Diagrama de Evans	74
Figura 3.15. Respuesta sinusoidal de corriente en sistema lineal	76
Figura 3.16. Diagrama de Argand de la impedancia	77
Figura 3.17. Diagrama de Nyquist	78
Figura 3.18. Diagrama de Bode con dos constantes de tiempo	78
Figura 3.19. Evolución típica de los diagramas de Nyquist para un sistema metal/recubrimiento orgánico	
Figura 3.20. Circuito equivalente con dos constantes de tiempo utilizado en la modelización de espectros de impedancia de sistemas recubrimiento orgánico/metal	81
Figura 3.21. Equipo de impedancias y celda de Faraday	84
Figura 3.22. Celda electroquímica de tres electrodos	85
Figura 3.23. Esquema de la técnica ACET	86
Figura 3.24. Efecto físico de la polarización catódica sobre un sustrato recubierto	87

Capítulo 4: Estudio de la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET)

Figura 4.1. Gráfica de Bode de recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 12 ciclos en la técnica ACET. Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (Δ), 3 (x), 4 (*), 5 (-), 6 (\bullet), 7 (\square), 8 (Δ), 9 (x), 10 (*), 11 (-) y 12 (\bullet)	94
--	----

Figura 4.2. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos con 61% (X), 55% (Δ) y 49% (\square) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 12 ciclos en la técnica ACET	95
---	----

Figura 4.3. Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 12 ciclos en la técnica ACET. 1 (\square), 2 (\diamond), 3 (Δ), 4 (x), 5 (*), 6 (-), 7 (\bullet), 8 (\square), 9 (Δ), 10 (x), 11 (* y 12 (-)	97
---	----

Figura 4.4. Gráfica de Bode de recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 500 segundos de relajación. Estado inicial (□), 1 (◇), 2 (Δ), 3 (x), 4 (*), 5 (-), y 6 (●)	100
Figura 4.5. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, para recubrimientos con 61% (X), 55% (Δ) y 49% (□) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 500 segundos de relajación	101
Figura 4.6. Gráficas de relajación a 500 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET. 1 (□), 2 (◇), 3 (Δ), 4 (x), 5 (*), 6 (-)	102
Figura 4.7. Gráfica de Bode de recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10800 segundos de relajación. Estado inicial (□), 1 (◇), 2 (Δ), 3 (x), 4 (*), 5 (-), y 6 (●)	104
Figura 4.8. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido para recubrimientos con 61% (X), 55% (Δ) y 49% (□) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación	105
Figura 4.9 Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET. 1 (□), 2 (◇), 3 (Δ), 4 (x), 5 (*), 6 (-)	106
Figura 4.10 Gráfica de Bode de recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 30.000 segundos de relajación. Estado inicial (□), 1 (◇), 2 (Δ), 3 (x), 4 (*), 5 (-), y 6 (●)	108
Figura 4.11. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido para recubrimientos con 61% (X), 55% (Δ) y 49% (□) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 30.000 segundos de relajación	109
Figura 4.12 Gráficas de relajación a 30.000 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET. 1 (□), 2 (◇), 3 (Δ), 4 (x), 5 (*), 6 (-)	110

Figura 4.13. Tipos de gráficas de relajación	111
Figura 4.14 Ajuste del modelo matemático (-) al perfil de la etapa de relajación (●)	114
Fig. 4.15. Evolución de Y_o , para recubrimientos con 61% (X), 55% (Δ) y 49% (\square) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación	115
Fig. 4.16. Evolución de A_1/τ_1 (\diamond), A_2/τ_2 (\square) y A_3/τ_3 (Δ), para recubrimientos con 61% (A), 55% (B) y 49% (C) de resina aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación	116
Figura 4.17 Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (C) aplicados sobre acero al carbono después de 0 (\square), 48 (\diamond), 168 (Δ), 360 (x), 504 (*), 840 (-), y 1176 (●) horas en contacto con electrolito. EIS	119
Figura 4.18. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% (\square) aplicados sobre acero al carbono después de 1176 horas en contacto con electrolito	120
Figura 4.19. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, para el recubrimientos con 61% de resina aplicados sobre acero al carbono después de 1176 horas en la técnica EIS (X) y después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación (Δ)	122
Figura 4.20. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido para el recubrimiento con 55% de resina aplicado sobre acero al carbono después de 1176 horas en la técnica EIS (X) y después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación (Δ)	123
Figura 4.21. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido para el recubrimiento con 49% de resina aplicado sobre acero al carbono después de 1176 horas en la técnica EIS (X) y después de 6 ciclos en la técnica ACET con 10.800 segundos de relajación (Δ)	124

Figura 4.22. Incremento de R_p^* para los recubrimientos con 61%, 55% y 49% de resina aplicados sobre acero al carbono a distintos tiempos de relajación. Comparativa con EIS y los modelos de circuito equivalente utilizados	125
--	-----

Capítulo 5: Estudio del pigmento inhibidor de la corrosión

Figura 5.1. Micrografía de fosfomolibdato de zinc a 1.000x (A) y 2.500 x (B)	129
Figura 5.2. EDS del pigmento	130
Figura 5.3. Difracción de rayos X del pigmento a base de fosfomolibdato de zinc	131
Figura 5.4. FTIR del pigmento a base de fosfomolibdato de zinc	131
Figura 5.5. TGA del pigmento a base de fosfomolibdato de zinc	132
Figura 5.6. Diagramas de Evans de electrolito (A) y extracto de pigmento (B)	133
Figura 5.7. Diagramas de Bode de electrolito (A) y extracto de pigmento (B)	135
Figura 5.8. Resistencia a la polarización de electrolito (Δ) y extracto de pigmento (\square)	136
Figura 5.9. Micrografía del sustrato después de 24 horas en contacto con electrolito	136
Figura 5.10. Micrografía de sustrato después de 24 h en contacto con extracto de pigmento.	137

Capítulo 6: Estudio del pre-tratamiento superficial al sustrato y la incorporación del pigmento inhibidor de la corrosión.

Figura 6.1. Fallo adhesivo (A) y cohesivo (B) en ensayo de adherencia	142
Figura 6.2. Fuerza de tensión máxima que soporta el sistema previo a fallo	142
Figura 6.3. Porcentaje de desprendimiento en el fallo	143
Figura 6.4. Imágenes del sustrato después que un cabezal semiesférico de 12.5 mm de diámetro y 1 kg de peso se deja caer de una altura de 90 cm.	144
Figura 6.5. Resultados de niebla salina	145
Figura 6.6. Resultados después de 100 horas de niebla salina para los recubrimientos con 49% de resina con (a-b) y sin (c-d) pigmento aplicados sobre acero al carbono. Evaluación de delaminación (a-c) y corrosión (b-d)	146
Figura 6.7. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero al carbono después de 0 (\square), 48 (\diamond), 168 (Δ), 360 (x), 504 (*), 840 (-), y 1176 (\bullet) horas en contacto con electrolito. EIS.	148
Figura 6.8. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la	

capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero al carbono después de 1176 horas en contacto con electrolito. 149

Figura 6.9 Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con fosfatado amorfo después de 0 (\square), 48 (\diamond), 168 (Δ), 360 (x), 504 (*), 840 (-), y 1176 (\bullet) horas en contacto con electrolito. EIS. 152

Figura 6.10. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero con fosfatado amorfo después de 1176 horas en contacto con electrolito. 153

Figura 6.11. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con pre-tratamiento nanotecnológico después de 0 (\square), 48 (\diamond), 168 (Δ), 360 (x), 504 (*), 840 (-), y 1176 (\bullet) horas en contacto con electrolito. EIS. 155

Figura 6.12. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero con pre-tratamiento nanotecnológico después de 1176 horas en contacto con electrolito. 156

Figura 6.13. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con fosfatado microcristalino después de 0 (\square), 48 (\diamond), 168 (Δ), 360 (x), 504 (*), 840 (-), y 1176 (\bullet) horas en contacto con electrolito. EIS. 159

Figura 6.14. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero con fosfatado microcristalino después de 1176 horas en contacto con electrolito. 160

Figura 6.15. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET. Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (Δ), 3 (x), 4 (*), 5 (-), y 6 (\bullet) 163

Figura 6.16. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET.

164

Figura 6.17. Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento anticorrosivo) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET: 1(\square), 2 (\diamond), 3 (Δ), 4 (x), 5 (*), 6 (-).

165

Figura 6.18. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con fosfatado amorfo después de 6 ciclos en la técnica ACET. Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (Δ), 3 (x), 4 (*), 5 (-), y 6 (\bullet)

168

Figura 6.19. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre con fosfatado amorfo después de 6 ciclos en la técnica ACET.

169

Figura 6.20 Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento anticorrosivo) aplicados sobre acero con fosfatado amorfo después de 6 ciclos en la técnica ACET: 1(\square), 2 (\diamond), 3 (Δ), 4 (x), 5 (*), 6 (-).

170

Figura 6.21 Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con pre-tratamiento nanotecnológico después de 6 ciclos en la técnica ACET. Estado inicial (\square), 1 (\diamond), 2 (Δ), 3 (x), 4 (*), 5 (-), y 6 (\bullet)

173

Figura 6.22. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (\square) y con (\diamond) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre con pre-tratamiento nanotecnológico después de 6 ciclos en la técnica ACET.

174

Figura 6.23. Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento anticorrosivo) aplicados sobre acero con fosfatado nanotecnológico después de 6 ciclos en la técnica ACET: 1(\square), 2 (\diamond), 3 (Δ), 4 (x), 5 (*), 6 (-).

175

Figura 6.24. Gráfica de Bode de recubrimientos con distintos porcentajes de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento) aplicados sobre acero con fosfatado microcristalino después de 6 ciclos en la técnica ACET. Estado inicial (□), 1 (◇), 2 (Δ), 3 (x), 4 (*), 5 (-), y 6 (●) 178

Figura 6.25. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para recubrimientos diferentes cantidades de resina: 61% (X), 55% (Δ) y 49% sin (□) y con (◇) pigmento anticorrosivo, aplicados sobre con fosfatado nanotecnológico después de 6 ciclos en la técnica ACET. 179

Figura 6.26. Gráficas de relajación a 10.800 segundos de recubrimientos con diferentes cantidades de resina: 61% (A), 55% (B) y 49% (sin (C) y con (D) pigmento anticorrosivo) aplicados sobre acero al carbono después de 6 ciclos en la técnica ACET: 1(□), 2 (◇), 3 (Δ), 4 (x), 5 (*), 6 (-). 180

Figura 6.27. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización y (d) Capacitancia de la doble capa, para el recubrimiento con 49% de resina que incorpora el pigmento anticorrosivo, aplicados sobre acero al carbono (X/Δ) y acero con fosfatado microcristalino (□/◇). Comparativa EIS/ACET 182

Figura 6.28. Evolución de: (a) Resistencia al poro, (b) Capacitancia del recubrimiento, (c) Resistencia a la polarización, (d) Capacitancia de la doble capa, (e) Resistencia de la capa de óxido (f) Capacitancia de la capa de óxido, para el recubrimiento con 49% de resina, aplicado sobre acero al carbono (X/Δ) y acero con fosfatado microcristalino (□/◇). Comparativa EIS/ACET 183

Figura 6.29. ΔR_p^* (%) extraídos de la técnica ACET vs NSS (h) 184

Figura 6.30. ΔR_p^* (%) extraídos de la técnica ACET vs NSS (h). Diferenciación por composición: sin pigmento (◇) y con pigmento (□) 185

Figura 6.31. ΔR_p^* (%) extraídos de la técnica EIS y ACET vs NSS (h). Diferenciación por pretratamiento: sin pretratamiento (◇) y con pretratamiento (□) 185

Figura 6.32. ΔR_p^* (%) extraídos de la técnica EIS y ACET vs NSS (h). Diferenciación por sustrato: acero al carbono (◇), acero con fosfatado amorfo (□), acero con fosfatado nanotecnológico (Δ) y acero con fosfatado microcristalino (o) 186