



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN ACERO ESTRUCTURAL  
ASTM A-36 CON RECUBRIMIENTO ORGÁNICO, EMPLEANDO  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA  
(Modalidad: Investigación)

Jacinto Rafael Rosas Lugo

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

Cumaná, 2012

## INDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
LISTA DE TABLAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
RESUMEN .....	viii
INTRODUCCIÓN .....	1
MARCO TEÓRICO .....	4
EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN ACUOSA .....	4
ACERO ESTRUCTURAL ASTM A 36.....	5
Preparación superficial del acero estructural .....	7
PINTURAS ANTICORROSIVAS .....	8
Sistemas de pinturas .....	8
Resinas epóxicas.....	9
Resinas alquídicas.....	9
Recubrimientos ricos en zinc .....	10
Poliuretanos.....	10
EL CLORURO DE SODIO (NaCl) COMO MEDIO CORROSIVO .....	11
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA .....	12
Fundamento de la técnica de impedancia electroquímica .....	14
Los datos experimentales .....	15
Procesamiento de los datos.....	16
Resultados finales.....	27
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN EL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS .....	28
METODOLOGÍA .....	30
Preparación de las muestras .....	30
Montaje de la celda electroquímica.....	35
Realización de los ensayos.....	36
Determinación del circuito equivalente.....	38
Cálculo de la velocidad de corrosión .....	38
Observación del daño en las películas de recubrimiento .....	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41

Probeta Poliuretano-epóxico-rico en zinc.....	41
Probeta Fondo alquídico y granallado .....	48
Probeta A 36 sin recubrimiento.....	56
Análisis comparativo de los sistemas estudiados .....	61
Verificación de la propiedad de protección galvánica del recubrimiento Sigmazinc 102 .....	68
Influencia del tratamiento superficial en la capacidad del sistema Fondo alquídico para proteger de la corrosión al acero A 36: chorro de granalla metálica presurizada versus cepillado con cepillo de alambre convencional..	80
CONCLUSIONES .....	94
RECOMENDACIONES .....	95
BIBLIOGRAFÍA .....	96
APÉNDICES Y ANEXOS .....	101
LISTA DE TABLAS .....	102
LISTA DE FIGURAS .....	103
APÉNDICES .....	105
Apéndice A. Determinación de la composición química del acero A 36 por medio de dispersión de la energía por rayos X (EDX) .....	105
Apéndice B. Validación de la data: transformada de Kramers – Kronig.....	110
Apéndice C. Cálculo del valor de la capacitancia a partir de un elemento de fase constante (CPE).....	117
Apéndice D. Deducción de las ecuaciones de impedancia para el circuito tipo Randles.....	123
ANEXOS .....	131
Anexo I. Fichas técnicas de los recubrimientos comerciales estudiados .....	131
Anexo II. Certificados de suministro de muestras emitidos por COMMETASA .....	137
HOJA DE METADATOS .....	140

## DEDICATORIA

*A Samuel y Familia*

## **AGRADECIMIENTOS**

A las siguientes instituciones por su cooperación en el desarrollo de este trabajo de investigación: Laboratorio de Corrosión del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai” de la Universidad de Oriente (IIBCAUDO), Complejo Metalúrgico de Cumaná, S.A. (COMMETASA), Taller de Vidrio del Departamento de Química de la Universidad de Oriente (UDO), Laboratorio del Grupo de Metales del Departamento de Física de la UDO, Taller de Electrónica del Departamento de Física de la UDO.

A las siguientes personas, las cuales contribuyeron de una forma u otra al éxito de este trabajo: Prof. Yelitza Figueroa de Gil, Ing. Rubén Briceño, Prof. Francisco Alfonso Pérez, Prof. Víctor Yzava y finalmente al personal del IIBCAUDO.

## LISTA DE TABLAS

	Pg.
Tabla 1. Elementos de circuitos equivalentes.....	20
Tabla 2. Significado físico del coeficiente $q$ en un CPE. ....	22
Tabla 3. Materiales empleados en el estudio.....	31
Tabla 4. Tipos de probetas preparadas .....	31
Tabla 5. Valores de los elementos de circuito equivalente para: Poliuretano-epóxico-rico en zinc.. .....	48
Tabla 6. Valores de los elementos de circuito equivalente para: Fondo alquídico y granallado .....	54
Tabla 7. Valores de los elementos de circuito equivalente para: A 36 sin recubrimiento.....	60
Tabla 8. Valores de los elementos de circuito equivalente para: SIGMAZINC 102.....	75
Tabla 9. Valores de los elementos de circuito equivalente para: Fondo alquídico con cepillado .....	87

## LISTA DE FIGURAS

	Pg.
Fig. 1. Gráfico de impedancia .....	13
Fig. 2. Representación esquemática de un electrodo corroyéndose.....	14
Fig. 3. Circuito de Randles .....	14
Fig. 4. Representación esquemática de la instrumentación utilizada en ensayos de EIS. ....	16
Fig. 5. Diagrama de Nyquist para un circuito tipo Randles .....	17
Fig. 6. Diagrama de Bode para un circuito tipo Randles .....	18
Fig. 7. Diagrama de Bode $\theta$ para un circuito tipo Randles .....	19
Fig. 8. Diagrama de Nyquist para un CPE .....	22
Fig. 9. Circuito equivalente para un recubrimiento perfecto .....	24
Fig. 10. Circuito equivalente para un recubrimiento desarrollando baja resistencia del poro .....	25
Fig. 11. Circuito equivalente para un recubrimiento con defectos.....	26
Fig. 12. Preparación superficial de las probetas de acero ASTM A 36 empleando granalla metálica presurizada .....	33
Fig. 13. Equipo para pintura por atomizado sin aire.....	34
Fig. 14. Montaje de la celda electroquímica .....	35
Fig. 15. Potenciostato Gamry Reference 600 S/N 04080. ....	36
Fig. 16. Diagrama de bloque simplificado del potenciostato Reference 600 .....	37
Fig. 17. Conexión de un circuito eléctrico tipo Randles al potenciostato Reference 600 .....	38
Fig. 18. Circuito equivalente tipo Randles con CPE.....	42
Fig. 19. Diagrama de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 1 h de inmersión .....	42
Fig. 20. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 1 h de inmersión.....	43
Fig. 21. Diagrama de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 24 h de inmersión .....	43
Fig. 22. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 24 h de inmersión.....	44
Fig. 23. Diagramas de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión .....	44
Fig. 24. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión .....	45
Fig. 25. Diagramas de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión.....	45
Fig. 26. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión .....	46

Fig. 27. Diagramas de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión.....	47
Fig. 28. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión .....	47
Fig. 29. Circuito equivalente tipo Pintura con CPE.....	49
Fig. 30. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a 1 h de inmersión.....	50
Fig. 31. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Fondo alquídico y granallado a 1 h de inmersión.....	50
Fig. 32. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión.....	51
Fig. 33. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión.....	51
Fig. 34. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión.....	52
Fig. 35. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión.....	52
Fig. 36. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión .....	53
Fig. 37. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión.....	53
Fig. 38. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión.....	54
Fig. 39. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión.....	54
Fig. 40. Diagrama de Nyquist para A 36 sin recubrimiento a diferentes tiempos de inmersión .....	57
Fig. 41. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para A 36 sin recubrimiento a diferentes tiempos de inmersión.....	58
Fig. 42. Diagrama de Nyquist para A 36 sin recubrimiento a 48 h de inmersión.....	59
Fig. 43. Diagramas de Bode y Bode $\theta$ para A 36 sin recubrimiento a 48 h de inmersión.....	59
Fig. 44. Gráfica de resistencia del poro ( $R_{po}$ ) contra el tiempo de inmersión.....	61
Fig. 45. Probeta Poliuretano-epóxico-rico en zinc.....	64
Fig. 46. Probeta Fondo alquídico y granallado.....	65
Fig. 47. Probeta A 36 sin recubrimiento.....	66
Fig. 48. Efecto del tiempo de exposición sobre la capacitancia del recubrimiento.....	67
Fig. 49. Diagrama de Nyquist para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión.....	69



Fig. 50. Diagrama de Bode y Bode $\theta$ para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión .....	70
Fig. 51. Diagrama de Nyquist para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión .....	70
Fig. 52. Diagrama de Bode y Bode $\theta$ para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión .....	71
Fig. 53. Diagrama de Nyquist para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión .....	72
Fig. 54. Diagrama de Bode y Bode $\theta$ para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión .....	72
Fig. 55. Diagrama de Nyquist para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión .....	73
Fig. 56. Diagrama de Bode y Bode $\theta$ para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión .....	74
Fig. 57. Resistencia del poro ( $R_{po}$ ) y resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) contra el tiempo de inmersión para la probeta Sigmazinc 102 .....	76
Fig. 58. Ruptura de la película de recubrimiento rico en zinc tras 24 h de inmersión en el electrolito .....	77
Fig. 59. Probeta Sigmazinc 102 .....	78
Fig. 60. Efecto del tiempo de exposición sobre la capacitancia del recubrimiento y de la doble capa para la probeta Sigmazinc 102 .....	79
Fig. 61. Circuito equivalente tipo Recubrimiento perfecto. ....	80
Fig. 62. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a 1 h de inmersión .....	81
Fig. 63. Diagrama de Bode y Bode $\theta$ para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a 1 h de inmersión .....	81
Fig. 64. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión .....	82
Fig. 65. Diagrama de Bode y Bode $\theta$ para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión....	82
Fig. 66. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión .....	83
Fig. 67. Diagrama de Bode y Bode $\theta$ para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado para diferentes tiempos de inmersión .....	1
Fig. 68. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión .....	85
Fig. 69. Diagrama de Bode y Bode $\theta$ para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión....	86
Fig. 70. Resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) .....	88
Fig. 71. Velocidad de corrosión ( $v_{corr}$ ) .....	90

Fig. 72. Probeta Fondo alquídico y cepillado en los distintos estadios del ensayo.....	91
Fig. 73. Capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_{dl}$ ) .....	92

## RESUMEN

Se evaluó por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, la corrosión del acero ASTM A 36 protegido con recubrimientos orgánicos comerciales. El estudio se basó en ensayos de inmersión en una solución de NaCl al 3% m/v. Se estudiaron dos sistemas de recubrimientos: uno compuesto por un *primer* epóxico rico en zinc, un intermedio epóxico y acabado de poliuretano alifático y el otro consistió en una película de Fondo alquídico pigmentado naranja. Como muestra de referencia se utilizó el acero A 36 sin ningún tipo de recubrimiento. Adicionalmente, se buscó verificar la propiedad de protección galvánica del *primer* epóxico rico en zinc y se estudió, en el caso del recubrimiento Fondo alquídico, la influencia que sobre el proceso de corrosión debajo de la película de recubrimiento tiene la preparación superficial del sustrato. El sistema Poliuretano-epóxico-rico en zinc resultó efectivo para proteger de la corrosión al A 36. Su efectividad es superior si se compara con la demostrada por Fondo alquídico. Este último, aunque en menor medida, también aporta protección al A 36. Esto se pone en valor al contrastar sus resultados con los obtenidos para el acero A 36 sin recubrimiento. La propiedad de protección galvánica característica de los recubrimientos ricos en zinc fue verificada en el caso del *primer* epóxico rico en zinc. La velocidad de corrosión del acero ASTM A 36 recubierto con Fondo alquídico es menor cuando la preparación superficial del sustrato, previo a la aplicación del recubrimiento se realiza por medio de cepillado con cepillo de alambre convencional en vez de granallado. Finalmente, este trabajo constituye una prueba más de la factibilidad de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en el estudio y mejora de los recubrimientos orgánicos anticorrosivos.

## INTRODUCCIÓN

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es una técnica que permite evaluar la corrosión de un material metálico en un determinado medio electrolítico. La corrosión, en términos generales, se entiende como el deterioro de las propiedades y características de un material debido a la acción del medio ambiente (Evans, 1986). Evaluar la corrosión significa, entre otras cosas, determinar la rapidez con la cual el material metálico se disuelve electroquímicamente en el medio corrosivo o lo que es lo mismo, su velocidad de corrosión.

El fundamento de EIS yace en que un electrodo corroyéndose puede interpretarse como un circuito eléctrico. La técnica consiste en aplicar a una celda electroquímica una señal alterna,  $a(t)$ , y medir la impedancia del sistema,  $Z(\omega)$ , conforme se varía la frecuencia de la señal aplicada desde valores muy altos hasta valores próximos a cero. Una vez obtenidos los espectros de impedancia se procede a modelarlos por medio de un circuito eléctrico equivalente, es decir, un circuito cuyos espectros de impedancia se ajusten a los registrados experimentalmente y sus componentes puedan ser interpretados en término de variables pertenecientes al sistema en estudio. Entre dichas variables se encuentra la resistencia de transferencia de carga a través de la interfase electroquímica, la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

El método de EIS fue propuesto por J. E. Randles en 1947 (Randles, 1947), pero no comenzó a aplicarse sino hasta los años setenta, gracias a la aparición de dispositivos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia variable (Rodríguez, 1999).

Por otra parte, el empleo de estructuras metálicas como soporte de variados géneros de edificaciones es un método cada vez más extendido en Venezuela. Esto se debe a que representa una opción económica y segura, que a la vez cumple con ciertos requisitos funcionales y estéticos. Esta modalidad de construcción posee una larga data en el país. El primer edificio en Venezuela que contó con estructura metálica (armazón de acero), fue el Teatro Principal de Caracas, diseñado por el arquitecto Gustavo Wallis Legórburu (1897 - 1979), e inaugurado el 18 de abril de 1931 (Teatroccs, 2011).

Entre los principales problemas que afrontan las construcciones con estructura metálica destaca, el deterioro por corrosión. Este, si bien es un proceso natural, puede verse acelerado por factores, tales como, la existencia de una capa de humedad sobre el metal, la presencia de contaminantes, el régimen de vientos, la temperatura, etc. (Estanga, 2008). En tal sentido, uno de los métodos más utilizados para evitar la corrosión de dichas estructuras es la aplicación de películas de recubrimientos orgánicos, la cuales aíslan física y eléctricamente al metal de medio corrosivo. De esta manera, al reducir a un mínimo el ataque químico y electroquímico del medio ambiente sobre el metal, se ralentiza su velocidad de corrosión y se prolonga con ello la vida útil de las edificaciones que emplean estructuras metálicas como soporte.

El objetivo de este trabajo fue estudiar, por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, la capacidad de dos (02) sistemas de recubrimientos orgánicos comerciales empleados por la empresa Complejo Metalúrgico de Cumaná, S. A. para proteger de la corrosión al acero ASTM A 36, uno de los materiales más utilizados en Venezuela para la construcción de estructuras metálicas destinadas a ser soporte de edificaciones. Con este trabajo se espera contribuir a un mayor conocimiento de

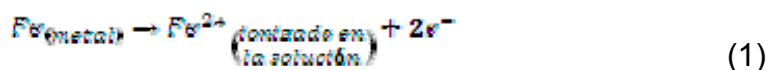
la corrosión de este material y de la capacidad de los recubrimientos anticorrosivos comerciales para evitarla. Esto, en aras de apoyar a los sectores de la industria nacional relacionados con el tema, y también de beneficiar, en alguna medida, a los consumidores de dicho productos.

## MARCO TEÓRICO

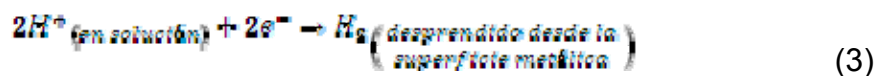
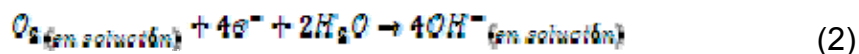
### EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN ACUOSA

La corrosión metálica en medios acuosos ocurre a través de un mecanismo electroquímico (Scully, 1975), y puede tener lugar de muchas formas, desde la corrosión generalizada de la superficie del metal hasta la corrosión localizada en forma de picaduras.

La teoría electroquímica describe el proceso de corrosión metálica como la combinación de una oxidación anódica, la disolución del metal, por ejemplo:



y una reducción catódica, la ionización del oxígeno o la descarga del ión hidrógeno (Sato, 1989):



Otras reacciones de reducción pueden ocurrir, pero dependen de que estén presentes las especies requeridas para ello o del potencial electroquímico del metal. En todo caso, lo que es esencial es la existencia de reacciones catódicas y anódicas en proceso y que ambas ocurran simultáneamente, como en una celda electroquímica (Scully, 1975).

En el caso específico de la corrosión acuosa del acero estructural en una solución de cloruro de sodio (NaCl), esta ocurre a través de un proceso de disolución anódica del hierro (ecuación 1), y de la reducción catódica del oxígeno disuelto en la solución (ecuación 2). Otras reacciones de reducción tienen lugar cuando se trata de medios acidificados o en condiciones más complejas (Scully, 1975).

## ACERO ESTRUCTURAL ASTM A 36

El uso más temprano del hierro, el principal componente del acero, fue para pequeñas herramientas, aproximadamente hacia el año 4000 A.C. Este material fue en la forma de hierro forjado, producido por calentamiento del mineral de hierro en fuego de carbón vegetal. En la última parte del siglo XVIII y en la primera parte del IXX, el hierro fundido y el hierro forjado fueron usados en varios tipos de puentes. Por su parte, el acero, una aleación de hierro y carbono, con pocas impurezas y menos carbono que hierro fundido, fue primero usado en pesadas construcciones en el siglo IXX. Con el advenimiento del convertidor Bessemer en 1855, el acero comenzó a desplazar al hierro forjado y al hierro fundido en las construcciones (Segui, 2007).

Las características del acero de mayor interés en el ámbito de la ingeniería de estructuras son: la resistencia al soportar grandes cargas y la capacidad de recuperar su forma inicial después de una deformación provocada por la carga. Las diversas propiedades del acero estructural, incluyendo las anteriores, vienen determinadas por su composición química. El acero es una aleación, su principal componente es hierro. Otro componente de todo acero estructural, aunque en pequeña cantidad es el carbono, el cual contribuye a darle



resistencia y ductibilidad. Otros componentes que puede incluir el acero son: manganeso, níquel, cromo, molibdeno, cobre y silicio (Segui, 2007).

Los aceros estructurales pueden agruparse de acuerdo a su composición como sigue:

- Aceros al carbono simples: mayormente hierro y carbono, con menos de 1% de carbono
- Aceros poco aleados: hierro y carbono más otros componentes (usualmente menos del 5%). Los componentes adicionales son para incrementar la resistencia, lo cual es acometido a expensas de una reducción en la ductibilidad
- Aceros altamente aleados o especiales: similares en composición a los aceros poco aleados pero con un porcentaje más alto de los componentes añadidos. Estos aceros tienen mayor resistencia que los simples y también cualidades especiales como resistencia a la corrosión

El acero estructural en sus distintas formas se identifica mediante siglas asignadas por la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés).

Uno de los aceros más comúnmente usados es el acero dulce designado como ASTM A 36, el cual tiene un límite de fluencia de 250 MPa y una tensión de rotura de entre 400 a 550 MPa. El A 36 es clasificado como un acero al carbono simple y tiene los siguientes componentes (además de hierro):

- Carbono: 0,26 % (máximo)
- Manganeso: 0,85 – 1,35 %

- Fósforo: 0,04 % (máximo)
- Azufre: 0,05 % (máximo)
- Silicio: 0,40 % (máximo)

Estos porcentajes son aproximados y dependen del producto de acero terminado. Otros aceros estructurales de uso común son el ASTM A 572 grado 50 y el ASTM A 992. Los cuales poseen una composición química y propiedades de tensión muy similares, con un contenido máximo de carbono de 0,23 % (Segui, 2007).

#### Preparación superficial del acero estructural

Entre los diversos métodos empleados para el acondicionamiento de la superficie del acero, previo a la aplicación de un recubrimiento se encuentran:

- El cepillado con alambre
- La limpieza por chorro de arena o granalla metálica presurizada

Ambos métodos permiten remover de la superficie del metal: cascarillas, herrumbre y otras suciedades. En el primer caso, el tratamiento deja una superficie con un débil brillo metálico, mientras que en el segundo el resultado es una superficie con un color metálico uniforme (HMG Paints Ltd, 2009). La diferencia fundamental entre ambos métodos radica en las características morfológicas finales de la superficie. En el primer caso predominan los surcos, mientras que en el segundo los cráteres. Estas características morfológicas tienen mucha influencia sobre el grado de adherencia del recubrimiento al sustrato y sobre la dinámica de los procesos de corrosión bajo la película de recubrimiento.

Estos procedimientos de preparación superficial se encuentran estandarizados bajo la norma ISO 8501.

## PINTURAS ANTICORROSIVAS

En términos generales se entiende por pintura un recubrimiento líquido aplicado a una superficie que luego seca o se cura para formar una película protectora estéticamente agradable. El espesor de la película puede situarse en un rango desde unas pocas decenas de micrómetros hasta unidades de miles de micrómetros, aunque los más comunes son los espesores entre 50 y 1000 micrómetros. La pintura consiste de varios pigmentos, un sistema de resina, aditivos especiales de varios tipos, y usualmente, agua o un solvente que se evapora rápidamente después de la aplicación (Kennet, 1989).

### Sistemas de pinturas

Un sistema de pinturas consiste de la preparación de la superficie, el pretratamiento, y si es el caso, un primero y subsecuentes recubrimientos. En términos más específicos, un sistema de pintura es una buena práctica para obtener ciertos requerimientos de protección de acuerdo a determinadas condiciones de servicio. En ambientes benignos tales como el interior de edificios, se requiere menos preparación de la superficie y sistemas de recubrimientos menos resistentes en comparación con la preparación de la superficie y los tipos de recubrimientos requeridos para ambientes más severos (Kennet, 1989).

Entre los recubrimientos anticorrosivos de mayor empleo y fuerte comercialización a nivel global, se encuentran: los basados en resinas epóxicas, los elaborados a partir de resinas alquídicas, los recubrimientos ricos en zinc y los de poliuretano alifático.

### Resinas epóxicas

Las resinas epóxicas son un producto común de la condensación de epiclorhidrina y bisfenol acetona.

Por sí solas las resinas epóxicas no son factibles como recubrimientos protectores. Esto se debe a que una vez pigmentadas y aplicadas, la película, después de secarse, resulta ser dura, quebradiza y de muy pobre resistencia química. Sin embargo, cuando están adecuadamente co-polimerizadas con otras resinas (por lo general de la familia de aminas o poliamidas) o esterificadas con ácidos grasos, las resinas epóxicas forman una película protectora duradera (Kennet, 1989).

### Resinas alquídicas

Las resinas alquídicas son poliésteres de bajo peso molecular formadas cuando alcoholes polihídricos reaccionan con ácidos polibásicos y monobásicos. Inicialmente como resinas alquídicas se denominó a los productos de la reacción de alcoholes polihídricos con ácidos polibásicos. Los productos inmediatos de esta reacción eran un material duro, quebradizo e insoluble, y no tenían una utilidad obvia. Sin embargo, cuando los ácidos grasos monobásicos fueron incluidos en la mezcla de la reacción, los productos se convirtieron en una película soluble formando lo que se denominó alquidos modificados con aceites o simplemente alquidos (Elliott, 1993). Los recubrimientos alquídicos

son de los más comercializados para el ámbito doméstico, sus diversas pigmentaciones les ha valido la denominación popular de fondo rojo, fondo blanco, fondo gris, etc.

#### Recubrimientos ricos en zinc

A diferencia de la mayoría de los recubrimientos anticorrosivos, los cuales deben las propiedades finales de sus películas protectoras en mayor parte a la composición orgánica de sus resinas constituyentes, que aíslan física y eléctricamente al metal del medio circundante y donde el rol del pigmento en la protección contra la corrosión es secundario, en los recubrimientos ricos en zinc el papel del pigmento predomina y la alta cantidad de polvo de zinc metálico en la película seca determina la propiedad fundamental de estos recubrimientos: la protección galvánica. El pigmento de zinc se sacrifica preferentemente en la reacción de corrosión electroquímica para proteger el sustrato de acero subyacente, el cual es catódico para zinc en la serie electromotriz (Kennet, 1989).

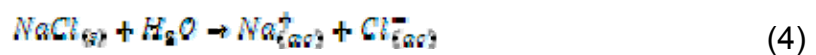
Los recubrimientos ricos en zinc son comúnmente sub-categorizados tanto orgánicos como inorgánicos. Los recubrimientos orgánicos ricos en zinc tienen liantes orgánicos, con epoxies poliamidas y caucho clorado siendo las más comunes. Los recubrimientos ricos en zinc con liantes inorgánicos están basados en soluciones de silicatos, los cuales después del proceso de curado y de secado, cristalizan y forman una matriz inorgánica manteniendo las partículas de zinc juntas y adheridas al sustrato de acero (Kennet, 1989).

#### Poliuretanos

Los poliuretanos son polímeros que se obtienen a partir de un proceso de poliadición de un poli-isocianato con un poliol (poli-alcohol), bajo la presencia de catalizadores u otros aditivos. Un poli-isocianato es una molécula que posee dos o más grupos funcionales isocianatos, mientras que un poliol es una molécula con dos o más grupos funcionales hidroxílicos. Los recubrimientos de poliuretano no difieren demasiado de otros recubrimientos anticorrosivos comunes. Ellos consisten de liantes, pigmentos, co-resinas, aditivos y solventes. Su aplicación puede llevarse a cabo empleando técnicas convencionales, tales como: brochado, rodillado o atomizado (Miers-Westhnes, 2007)

## EL CLORURO DE SODIO (NaCl) COMO MEDIO CORROSIVO

El cloruro de sodio es un compuesto iónico de color blanco y presenta una estructura cristalina cúbica de iones de sodio y cloruro alternados. Su forma mineral es halita y se encuentra en depósitos naturales en diversas partes del mundo (Myers, 2007). Cuando se disuelve en agua, el NaCl se disocia en iones sodio cargados positivamente,  $\text{Na}^+_{(ac)}$ , e iones cloruro cargados negativamente,  $\text{Cl}^-_{(ac)}$  (Freeman, 1987):



La solución acuosa de NaCl simula, en buena medida, las condiciones de servicio de los productos de acero A 36 en la región costera nororiental de Venezuela. El NaCl es una de las soluciones acuosas de mayor conductividad eléctrica (Shakhashiri, 1989), por lo que representa un medio electrolítico que facilita el proceso de corrosión. A la concentración de 3% m/v, hay la mayor cantidad de oxígeno disuelto en una solución acuosa de NaCl (Scully, 1975). Lo anterior significa que 3% m/v es la concentración de NaCl que mejor simula la

corrosión en atmósfera marina. La cual se caracteriza por la presencia, en la capa de humedad que cubre las infraestructuras cercanas a la costa, del cloruro de sodio procedente del agua de mar y del abundante oxígeno contenido en el aire.

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La impedancia ( $Z$ ), es una medida de la oposición de una red eléctrica al paso de corriente y se considera como un concepto más general de resistencia. De acuerdo con la ley de Ohm, la impedancia es la relación entre la tensión ( $E$ ) y la intensidad de corriente ( $I$ ) en un circuito eléctrico de corriente alterna (Kerchner y Corcoran, 1974):

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (5)$$

La impedancia es una cantidad vectorial-compleja, cuya magnitud varía con la frecuencia de la señal aplicada al circuito, y que puede graficarse tanto en el plano con coordenadas rectangulares como en el plano con coordenadas polares, esto se ilustra en la siguiente figura:

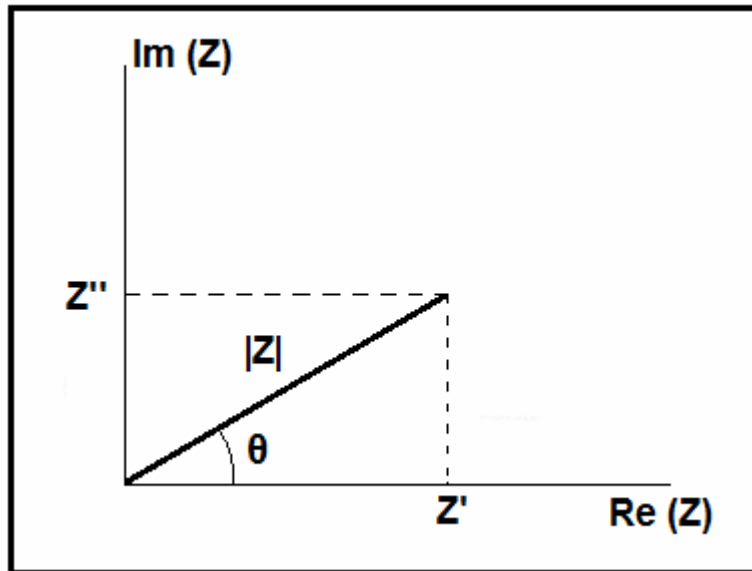


Fig. 1. Gráfico de impedancia, Z. Tomada de López, 1991

En coordenadas rectangulares, el término  $Z'$  representa la impedancia debida a los componentes resistivos del circuito, mientras que  $Z''$  la impedancia debida a los componentes capacitivos e inductivos. Ambas están relacionadas por medio de la ecuación 6:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (6)$$

La forma como  $Z'$  y  $Z''$  varían con la frecuencia de la señal aplicada depende de los componentes que integren el circuito en cuestión. En el Apéndice D se muestran estas relaciones para el caso de un circuito tipo Randles.

La forma polar de la impedancia viene dada por:

$$Z = |Z|e^{j\theta} \quad (7)$$



donde  $|Z|$  representa el módulo del vector impedancia y  $\theta$  el ángulo de desfasaje, tal como se indica en la figura 1. Tanto el módulo de la impedancia como el ángulo de desfasaje varían con la frecuencia de la señal aplicada.

### Fundamento de la técnica de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica tiene su fundamento en que un electrodo corroyéndose (figura 2) puede interpretarse como un circuito eléctrico (figura 3).

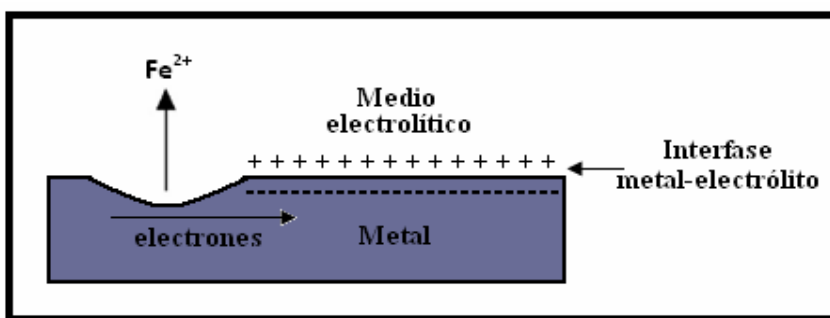


Fig. 2. Representación esquemática de un electrodo corroyéndose

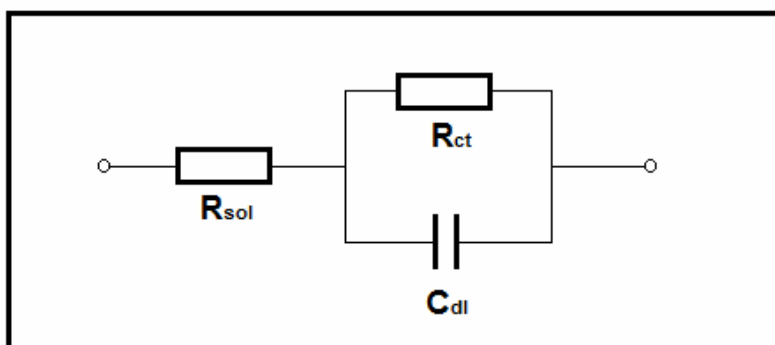


Fig. 3. Circuito de Randles

La combinación en paralelo de  $R_{ct}$  y  $C_{dl}$  representa la interfase metal – electrolito o de corrosión.  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa electroquímica

resultante de los iones y moléculas adsorbidos a la superficie del electrodo. Mientras que  $R_{ct}$  es la resistencia de transferencia de carga a través de la interface electroquímica o resistencia de Faraday, y determina la rapidez de la reacción de corrosión. En un proceso controlado por activación esta cantidad es medida por la técnica de Polarización lineal, es decir, que  $R_{ct}$  es equivalente a la resistencia de polarización,  $R_p$ .

El elemento  $R_{sol}$ , por su parte, es la resistencia no compensada entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, donde se incluye: la resistencia del electrólito o solución, de los cables, del metal, etc. (López, 1991).

Los datos experimentales

En el método de Impedancia Electroquímica lo que se hace experimentalmente es analizar la respuesta de la interfase metal-electrólito al ser excitada por una señal alterna de baja amplitud (5 - 10 mV, pico-pico), en una gama de frecuencias lo más próximo posible a cero y frecuencia infinita ( $10^{-5} - 10^5$ ) Hz.

La respuesta que se considera es la variación de impedancia que experimenta el electrodo durante el barrido de frecuencia (Mendoza *et ál.*, 2007). En este sentido, los datos experimentales que reportan los equipos comerciales típicos en ensayos de EIS son:

- Módulo de la impedancia total  $|Z|$  y ángulo de fase  $\theta$
- Componente real ( $Z'$ ) de la impedancia total y componente imaginaria ( $Z''$ ) de la impedancia total.

La figura 4 es una representación esquemática de la instrumentación utilizada en ensayos de EIS.

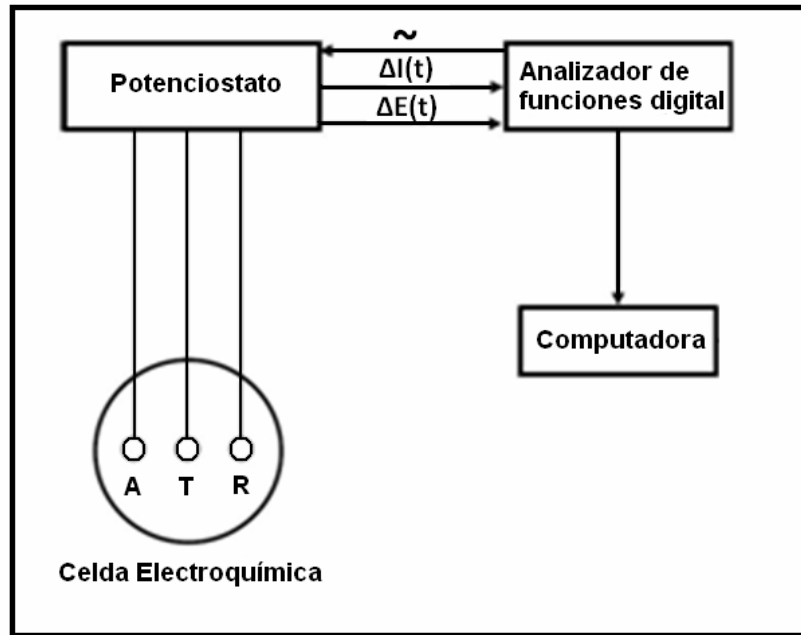


Fig. 4. Representación esquemática de la instrumentación utilizada en ensayos de EIS. A: electrodo auxiliar, T: electrodo de trabajo y R: electrodo de referencia. Tomada de Mendoza *et ál.*, 2007

#### Procesamiento de los datos

El procesamiento de los datos de un estudio de Impedancia Electroquímica consiste en la elaboración de los llamados diagrama de Nyquist y diagrama de Bode, y en el ajuste de dichos diagramas a un circuito eléctrico equivalente que los modele.

El diagrama de Nyquist (figura 5), está constituido por un conjunto de puntos donde cada uno representa la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia particular.

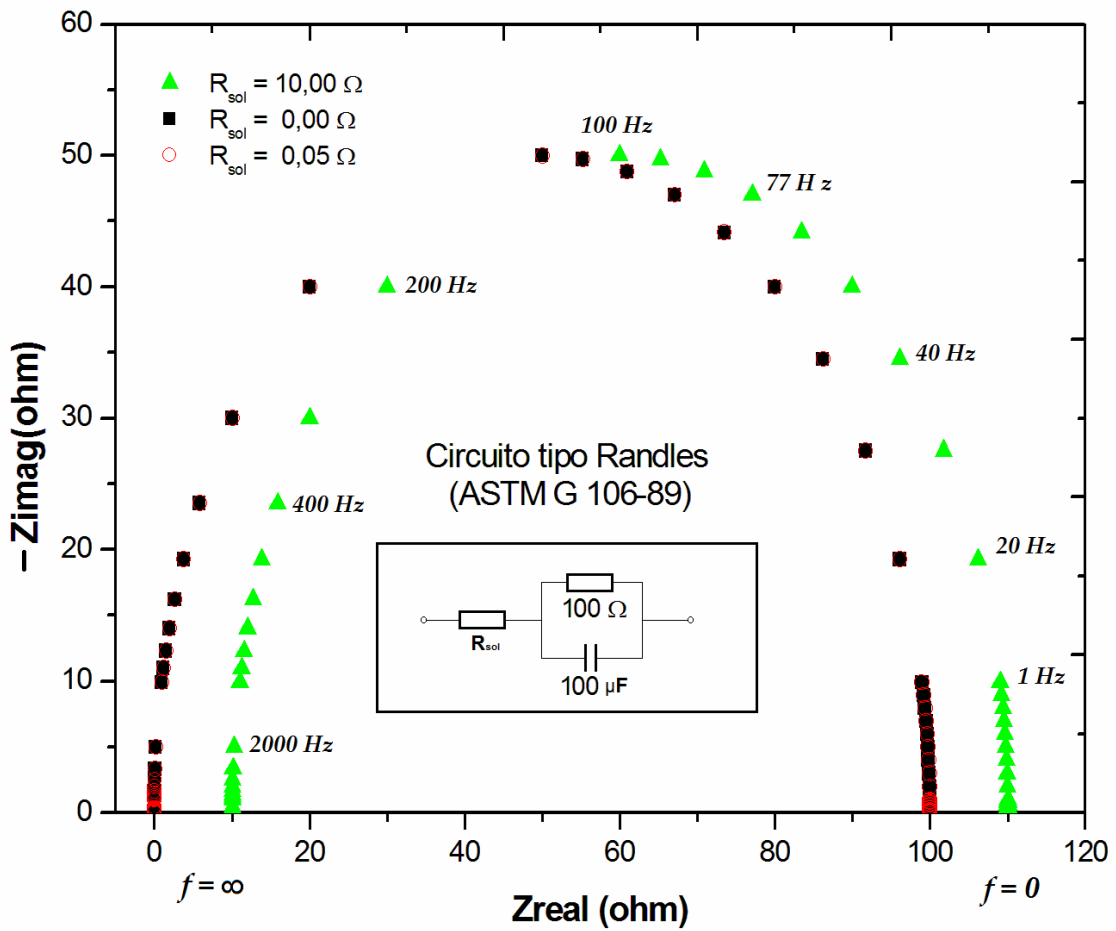


Fig. 5. Diagrama de Nyquist para un circuito tipo Randles

El diagrama de Bode (figura 6), por su parte, se obtiene graficando el módulo o el logaritmo del módulo de la impedancia,  $\log |Z|$ , contra el logaritmo de la frecuencia,  $\log f$ , (Mendoza *et ál.*, 2007).

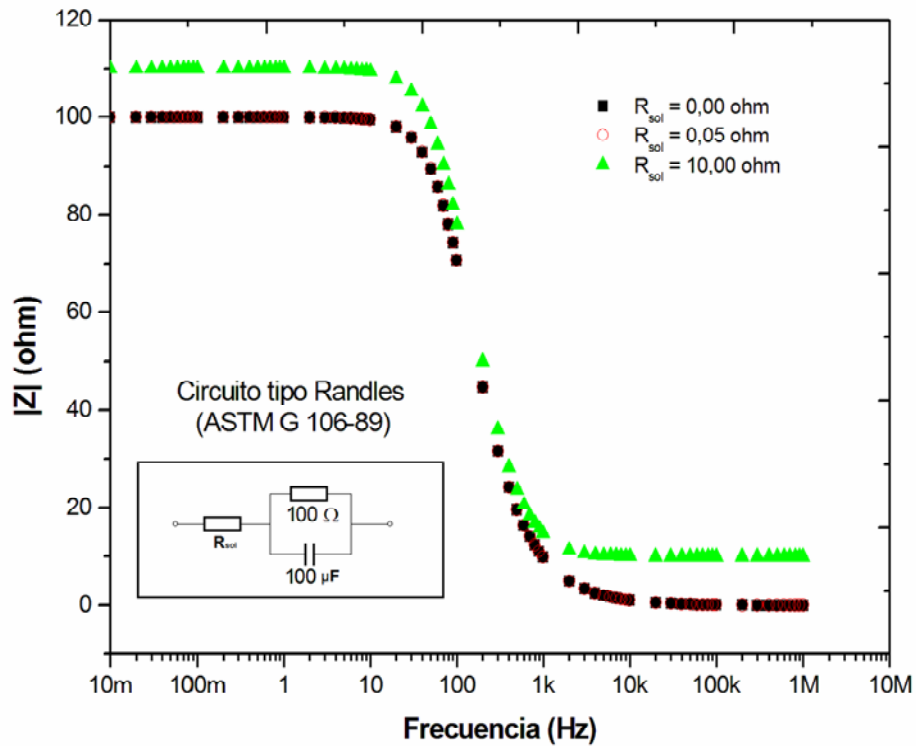


Fig. 6. Diagrama de Bode para un circuito tipo Randles

Otra forma de representar el diagrama de Bode es graficando el ángulo de desfase entre la corriente y el voltaje,  $\theta$ , en función del  $\log f$  (figura 7).

En el diagrama de Nyquist, el límite de  $Z'$  cuando  $f$  tiende a infinito es igual a la resistencia de la solución (Apéndice D):

$$\lim_{f \rightarrow \infty} Z' = R_{sol} \quad (8)$$

El límite de  $Z'$  cuando  $f$  tiende a cero, proporciona,

$$\lim_{f \rightarrow 0} Z' = R_{sol} + R_{ct} \quad (9)$$

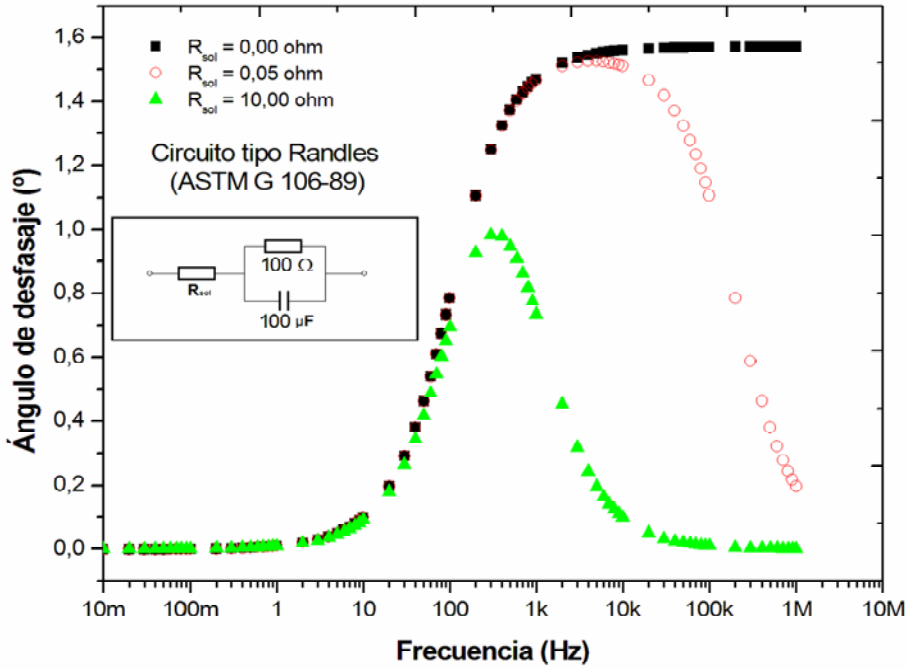


Fig. 7. Diagrama de Bode  $\theta$  para un circuito tipo Randles

Mientras que el punto donde el diagrama de Nyquist tiene un máximo da una frecuencia característica que está relacionada con la capacitancia de la doble capa por medio de la ecuación (Apéndice D):

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_{ct} f_{max}} \quad (10)$$

Por otro lado, en el diagrama de Bode (figura 6), el límite del módulo de la impedancia cuando la frecuencia tiende a cero proporciona,

$$\lim_{f \rightarrow 0} |Z| = R_{sol} + R_{ct} \quad (11)$$

Al tiempo que el límite del módulo de la impedancia cuando la frecuencia tiende a infinito proporciona la resistencia de la solución,

$$\lim_{f \rightarrow \infty} |Z| = R_{sol} \quad (12)$$

El diagrama de Bode  $\theta$  (figura 7), por su parte, permite obtener la capacitancia de la doble capa, a través de la ecuación (Apéndice D):

$$C_{dl} = \frac{1}{R_{sol} R_{ct} 2\pi f_{max}} (R_{sol}^2 + R_{sol} R_{ct})^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

donde  $f_{max}$ , es la frecuencia del punto donde la curva  $\theta$  vs  $\log f$  tiene un máximo.

El circuito equivalente

Como ya se ha mencionado anteriormente, la interfase metal-electrolito asociada a los procesos de corrosión puede ser tratada como un circuito eléctrico constituido por componentes, tales como: resistencias, capacitores, inductores, etc. (Zi Yuan, *et. ál.*, 2010). La selección o concepción de un circuito equivalente para el modelado de los datos experimentales, está basada tanto en el hecho que los diagramas de impedancia calculados para el circuito equivalente se ajusten a los obtenidos experimentalmente, como también que el circuito equivalente tenga significado físico, es decir, que sus componentes puedan ser interpretados en relación a variables o a fenómenos vinculados al sistema en estudio (Silverman, 1991). La tabla 1 muestra una lista de los elementos típicos que constituyen los circuitos equivalentes.

Especial mención merece el Elemento de Fase Constante, CPE, por sus siglas en inglés. Este es un elemento de circuito no intuitivo que fue desarrollado en el Tabla 1. Elementos de circuitos equivalentes.

Elemento	Nombre	Parámetros	Unidades
R	Resistencia	R	$\Omega$
C	Capacitancia	C	F

L	Inductancia	L	H
W	Resistencia de Warburg	$\sigma$	$\Omega s^{-1/2}$
BW	Resistencia de Warburg finita	$\sigma$	$\Omega s^{-1/2}$
		$R_0$	$\Omega$
CPE	Elemento de fase constante	q	$\Omega^{-1} s^n$
		n	adimensional
BCPE	Elemento de fase constante finito	q	$\Omega^{-1} s^n$
		n	adimensional
		$R_0$	$\Omega$

Tomada de Zi Yuan *et. ál.*, 2010

curso de investigaciones sobre respuestas de sistemas reales. La importancia de la respuesta en fase constante fue probablemente enfatizada primero por H. Fricke en 1932, mientras que el CPE fue mencionado explícitamente por Kenneth y Robert Cole en 1941 (Raistrick, *et ál.*, 2005).

En general un diagrama de Nyquist sería un semicírculo con su centro sobre el eje x. Sin embargo, los diagramas que se observan en algunos sistemas reales son semicírculos pero con su centro localizado en algún lugar por debajo del eje x. La figura 7 muestra el espectro de impedancia para un circuito: resistor en paralelo con un CPE. El centro del semicírculo está localizado a  $(1-n) \times 90^\circ$  por debajo del eje real.



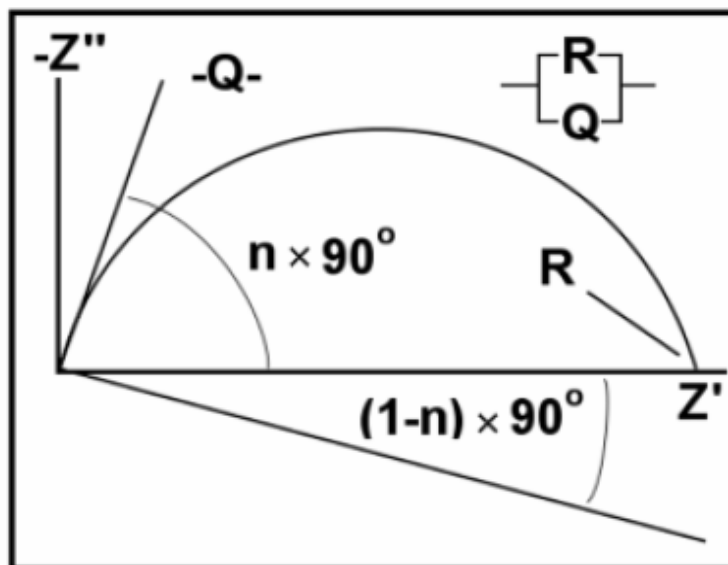


Fig. 8. Diagrama de Nyquist para un CPE. Tomada de Zi Yuan et ál., 2010

La impedancia de un CPE viene dada por:

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(\omega)^{-n} \quad (14)$$

donde  $q$  es un factor de proporcionalidad que tiene valores numéricos y  $n$  es el exponente del CPE que caracteriza el cambio de fase. Para valores enteros de  $n$  ( $n = 1, 0, -1$ ), el CPE representa  $C$ ,  $R$  y  $L$ , respectivamente. Para valores no enteros de  $n$  y comprendidos dentro de ciertos rangos, el CPE representa resistores, capacitores o inductores distorsionados. La tabla 2 expone el significado físico del coeficiente  $q$  en los distintos casos.

El CPE es por lo tanto, un elemento generalizado. Varios factores pueden contribuir al CPE: rugosidad de la superficie, variación del grosor o composición, no uniformidad de la distribución de corriente, o una distribución

Tabla 2. Significado físico del coeficiente  $q$  en un CPE.

$n$	Designación del	Significado de $q$	Unidades
-----	-----------------	--------------------	----------

<b>CPE</b>			
1	Capacitancia	C	$F = \Omega^{-1}s$
0	Resistencia	$R^{-1}$	$\Omega^{-1}$
-1	Inductancia	$L^{-1}$	$H^{-1} = \Omega^{-1}s^{-1}$
0,5	Resistencia de Warburg	$\sigma^{-1}$	$\Omega s^{-1/2}$

Tomada de Zi Yuan et ál., 2010

no homogénea de las velocidades de reacción sobre la superficie del electrodo (Zi Yuan et ál., 2010).

Circuitos equivalentes típicos en estudios de pinturas

### Recubrimiento perfecto

Un metal con un recubrimiento perfecto, es decir, sin ningún tipo de defectos, generalmente tiene una impedancia muy alta. El circuito equivalente para esta situación es el mostrado en la figura 8a. El modelo consiste en un resistor en serie con un capacitor. El resistor representa la resistencia del electrólito, mientras que el capacitor la capacitancia del recubrimiento.

Las figuras 8b, 8c y 8d muestran los típicos diagramas de Nyquist y de Bode, para un recubrimiento perfecto. (Gamry Instruments, Inc., 2011).

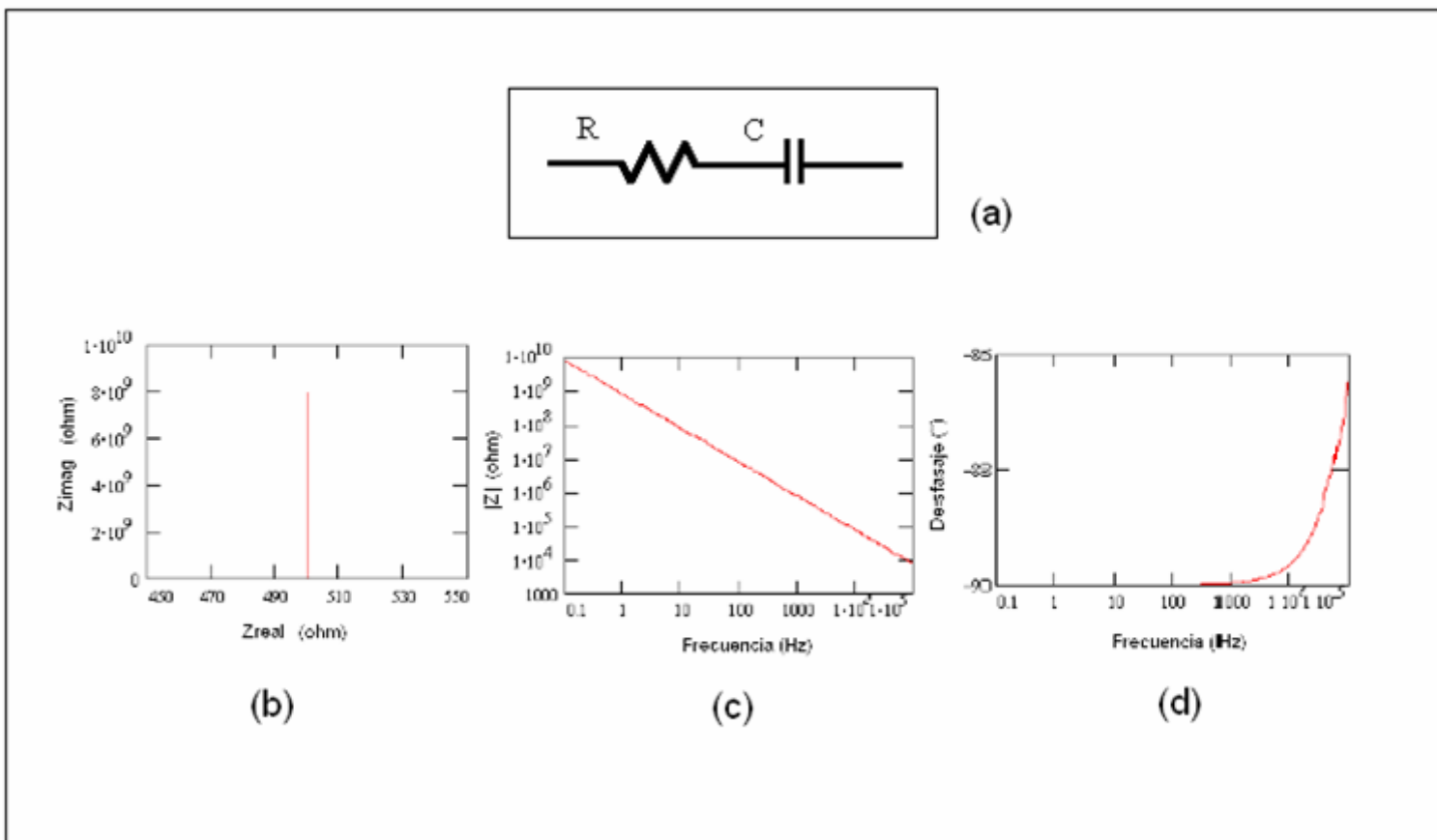


Fig. 9. a) Circuito equivalente para un recubrimiento perfecto, b) Diagrama de Nyquist, c) Diagrama de Bode y d) Diagrama de Bode  $\theta$ . Tomada de Gamry Instruments, Inc., 2011

## Recubrimiento desarrollando baja resistencia del poro

El circuito equivalente para esta situación es el mostrado en la figura 9a. El modelo consiste de dos (02) mallas. La malla II representa los procesos de difusión del electrólito a través de los poros del recubrimiento, al tanto que la malla I la resistencia no compensada. Las figuras 9b y 9c muestran los típicos diagramas de Nyquist y de Bode, para un recubrimiento con defectos (Lovely, *et al.*, 2004). En este caso los valores de resistencia y de capacitancia que se obtienen a partir de los diagramas corresponden a los del recubrimiento, puesto que todavía no existe corrosión debajo de la película de recubrimiento.

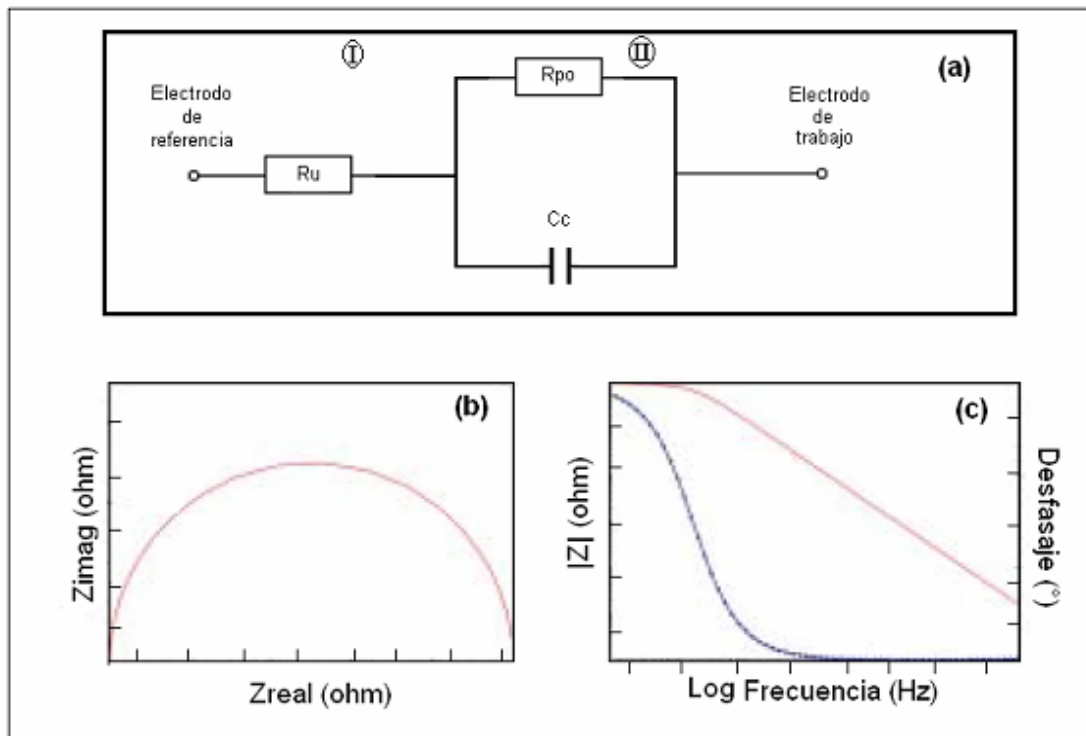


Fig. 10. a) Circuito equivalente para un recubrimiento desarrollando baja resistencia del poro, b) Diagrama de Nyquist, c) Diagramas de Bode. Tomada de Lovely, *et. al.*, 2004

La mayoría de las pinturas presentan valores altos de resistencia del poro ( $R_{po}$ ) al inicio de los ensayos de inmersión. El valor de  $R_{po}$  disminuye conforme el electrólito penetra el recubrimiento y crea un camino hacia la superficie del sustrato.

### Recubrimiento con defectos

Los defectos en un recubrimiento generalmente corresponden a porciones de área deslaminadas, las cuales quedan directamente en contacto con el electrólito.

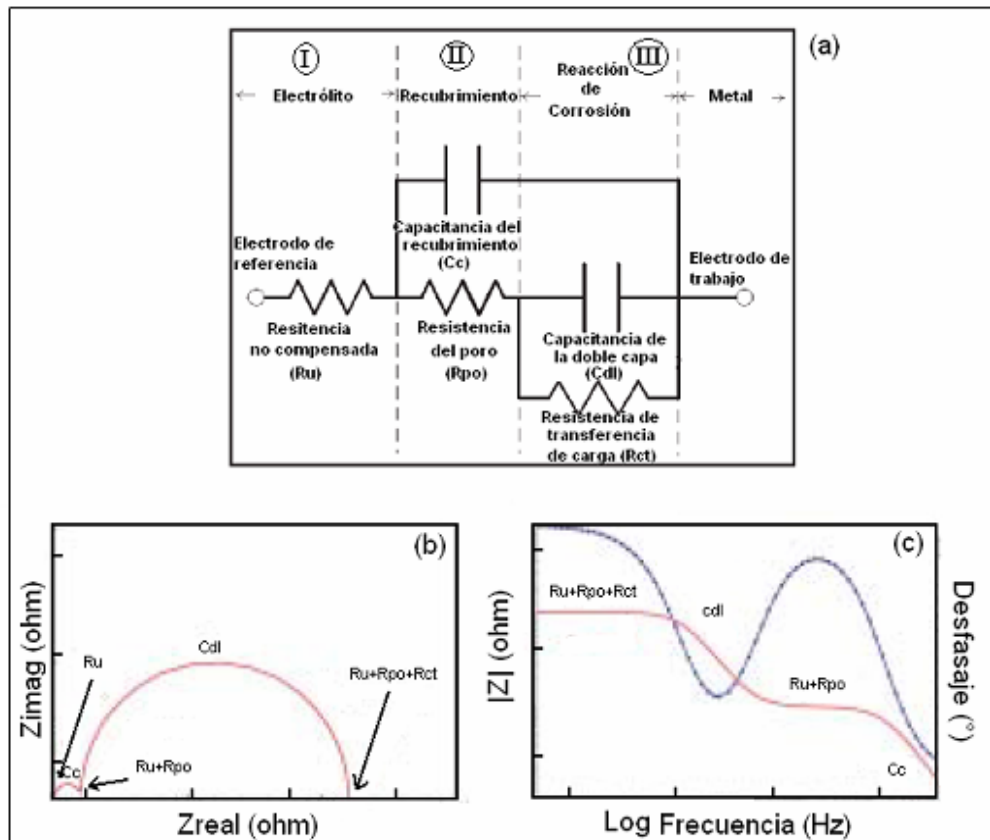


Fig. 11. a) Circuito equivalente para un recubrimiento con defectos, b) Diagrama de Nyquist, c) Diagramas de Bode. Tomada de Lovely, *et. al.*, 2004

El circuito equivalente para esta situación es el mostrado en la figura 10a. El modelo consiste de tres (03) mallas. La malla III representa la reacción de corrosión bajo la película de recubrimiento, la malla II los procesos de difusión del electrólito a través de los poros de la película, al tanto que la malla I representa la resistencia no compensada.

Las figuras 10b y 10c muestran los típicos diagramas de Nyquist, Bode y Bode  $\theta$ , respectivamente, para un recubrimiento con defectos (Lovely, *et. al.*, 2004).

Los diagramas muestran la existencia de dos (02) constantes de tiempo ( $\tau$ ), las cuales están asociadas, una a la capacitancia del recubrimiento ( $C_c$ ) y la otra a la capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_{dl}$ ) correspondiente al proceso de corrosión bajo la película.

### Resultados finales

En lo que se refiere al estudio de recubrimientos anticorrosivos, la espectroscopia de impedancia caracteriza dos fenómenos básicos: el deterioro de la película de recubrimiento por acción del medio electrolítico y el incremento de la velocidad de corrosión en el sustrato (Guzmán, 2011). El deterioro de la película de recubrimiento es descrito por las curvas de resistencia del poro y capacitancia del recubrimiento *versus* el tiempo de inmersión en el electrolito. Mientras que el incremento de la velocidad de corrosión en el sustrato se identifica por medio de las curvas de resistencia de transferencia de carga y capacitancia de la doble capa electroquímica contra el tiempo de inmersión en el electrolito.

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN EL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS

Es bien conocida la utilidad de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para estudiar sistemas de protección contra la corrosión basados en recubrimientos. Esto, debido no sólo a su ventaja sobre otras técnicas sino también a su idoneidad para el estudio de este tipo de sistemas. Son muchos los trabajos realizados y que en estos momentos se realizan empleando EIS en el estudio de diversidad de recubrimientos anticorrosivos, tanto los tradicionales y comercialmente posicionados como los innovadores (recubrimientos nano-estructurados, o basados en productos ecológicos, etc.), que buscan hacerse espacio en el mercado mundial de recubrimientos anticorrosivos.

En el caso de las resinas de poliuretanos alifáticos, diversos estudios han sido realizados para evaluar sus propiedades como recubrimiento anticorrosivo (Zhu, *et. ál.* 2010; González, *et. ál.* 2007; Yang *et. ál.*, 2003). En general los estudios reportan una alta capacidad de las películas obtenidas a partir de estas resinas para proteger de la corrosión al acero estructural. Los valores de resistencia del poro ( $R_{po}$ ) para dichas películas se sitúan en el orden de los mega-ohms.

Respecto a las resinas epóxicas, multitud de estudios han sido llevados a cabo para estudiar su comportamiento como películas anticorrosivas (Beaunier *et ál.* 1976, Geenen, 1991; O'Donoghue *et ál.*, 2003; Masadeh, 2005; Ramírez *et ál.*, 2005, Rae Kim *et ál.* 2007; Valera *et ál.* 2010), en los cuales existen reportes de valores de resistencia del poro ( $R_{po}$ ) que van del rango de los kilo-ohms para probetas evaluadas con defectos artificiales, hasta más allá de los mega-ohms para probetas en las cuales el recubrimiento epóxico se ha aplicado por medio de electrodeposición.

En lo referente a las resinas alquídicas otro tanto ha sido hecho (Geenen, 1991; González, *et ál.* 2001; O'Donoghue *et ál.*, 2003), en este caso han sido reportados valores para la resistencia de poro ( $R_{po}$ ) que van desde unos cuantos ohms en probetas sometidas a ensayos de corrosión acelerados hasta centenas de kilo-ohms para ensayos de EIS en probetas intactas.

En cuanto a los recubrimientos ricos en zinc y más específicamente epóxicos ricos en zinc, diversos trabajos han sido llevados a cabo para evaluar sus propiedades de protección galvánica bajo distintas condiciones (Guzmán, 2011; Hammouda, *et ál.*, 2011). Los valores reportados para  $R_{po}$  se encuentran en el orden de las centenas de ohms y tienden a aumentar con el tiempo de exposición de la película al medio electrolítico. Esto de acuerdo con la propiedad de protección galvánica de este tipo de recubrimiento anticorrosivo.



## METODOLOGÍA

En este trabajo se evaluaron dos (02) sistemas de recubrimientos anticorrosivos para proteger de la corrosión al acero estructural ASTM A 36 inmerso en una solución de NaCl al 3% m/v: uno compuesto por un *primer* epóxico rico en zinc, un intermedio epóxico y acabado de poliuretano alifático, mientras que el otro consistió de una película de Fondo alquídico pigmentado naranja.

Los sistemas fueron evaluados por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, por un tiempo de inmersión de 360 horas. Adicionalmente, para el sistema con acabado de poliuretano alifático se verificó la propiedad de protección galvánica de la primera capa de pintura, el recubrimiento rico en zinc. Mientras que para el sistema de Fondo alquídico pigmentado naranja, se estudió el efecto que sobre su eficiencia en la protección contra la corrosión tiene el acondicionamiento de la superficie del sustrato previo a la aplicación del recubrimiento. En este caso se consideraron dos (02) tratamientos superficiales distintos.

El acero A 36 sin ningún tipo de recubrimiento también fue evaluado bajo las mismas condiciones experimentales que los sistemas antes mencionados. Los resultados obtenidos para los sistemas de recubrimientos fueron valorados respecto a los arrojados por el acero A 36 sin recubrir.

### Preparación de las muestras

La tabla 3 describe los materiales empleados en la preparación de las probetas estudiadas.

Tabla 3. Materiales empleados en el estudio

	<b>Nombre</b>	<b>Marca comercial</b>	<b>Descripción</b>
<b>Recubrimientos</b>	Monprotec Fondo alquídico anticorrosivo (379-301)	MONTANA	Resina: alquídico modificado, pigmentos: metaborato de bario, óxido de hierro, cargas inertes, solventes: hidrocarburos alifáticos (fig. I, anexo I).
	SIGMAZINC 102	SIGMA	Fondo epóxico rico en zinc (orgánico) de dos componentes (fig. II, anexo I)
	SIGMACOVER 256 gris	SIGMA	Fondo epoxi – poliamida pigmentado con fosfato de zinc (fig. III, anexo I)
	SIGMACOVER 280	SIGMA	Fondo epoxi – poliamida de dos componentes (fig. IV, anexo I)
	SIGMADUR 550	SIGMA	Acabado de poliuretano alifático (fig. V, anexo I)
<b>Sustrato</b>	Acero ASTM A 36/A 36 M		Acero al carbono simple. Es un acero dúctil y tiene los siguientes componentes (además de hierro): C (0,26%), Mn, P, S y Si
<b>Medio</b>	Solución de NaCl al 3% m/v en agua desionizada		Cloruro de sodio grado analítico, reuniendo las especificaciones de la Sociedad Americana de Química. Suministrado por <i>Sigma Chemical co.</i>

Se procedió a la preparación de cinco (05) tipos de probetas, los cuales se describen en la tabla 4.

Tabla 4. Tipos de probetas preparadas

<b>Nombre</b>	<b>Sustrato</b>	<b>Forma</b>	<b>Dimensiones (mm)</b>	<b>Preparación superficial</b>	<b>Recubrimiento</b>
---------------	-----------------	--------------	-------------------------	--------------------------------	----------------------

Poliuretano-epóxico-rico en zinc	Acero ASTM A 36	Lámina	L: (120 ± 1) A: (80 ± 1) E: (1,97 ± 0,01)	Limpieza por chorro de granalla metálica presurizada. Grado comercial C SA 2	Una primera capa de Sigmazinc 102, segunda capa: Sigmacover 256 gris, tercera capa: Sigmacover 280, última capa: Sigmadur 550. Cada capa con un espesor de aprox. (38 ± 10)µm
SIGMAZINC 102	Acero ASTM A 36	Lámina	L: (120 ± 1) A: (80 ± 1) E: (1,97 ± 0,01)	Limpieza por chorro de granalla metálica presurizada. Grado comercial C SA 2	Capa de recubrimiento epóxico rico en zinc orgánico, Sigmazinc 102, de aprox. (80 ± 10)µm de espesor
Fondo alquídico y granallado	Acero ASTM A 36	Lámina	L: (120 ± 1) A: (80 ± 1) E: (1,97 ± 0,01)	Limpieza por chorro de granalla metálica presurizada. Grado comercial C Sa 2	Capa de recubrimiento alquídico de aprox. (60 ± 10)µm de espesor
Fondo alquídico y cepillado	Acero ASTM A 36	Lámina	L: (120 ± 1) A: (80 ± 1) E: (1,97 ± 0,01)	Cepillado con alambre empleando un cepillo de alambre convencional. Grado comercial C St 3	Capa de recubrimiento alquídico de aprox. (70 ± 10)µm de espesor
A 36 sin recubrimiento	Acero ASTM A 36	Lámina	L: (120 ± 1) A: (80 ± 1) E: (1,97 ± 0,01)	Granulometría decreciente, grados 400, 600 y 800 (ASTM E 3-11)	Ninguno

Las probetas se extrajeron de una lámina de acero ASTM A 36 empleando una cizalla. La composición química del acero estudiado se verificó por medio de un análisis semi-cuantitativo usando la técnica Dispersión de la Energía por Rayos X (Apéndice A).

Para garantizar la adherencia de los recubrimientos, se llevó a cabo un acondicionamiento de la superficie de las probetas: Poliuretano-epóxico-rico en zinc, Fondo alquídico y granallado y SIGMAZINC 102, empleando un chorro de granalla metálica presurizada aplicada por medio de una tolva, hasta el grado

comercial C Sa 2, como se muestra en la figura 12. Previo a la aplicación del recubrimiento las probetas fueron desengrasadas con Solvente Universal marca Montana.

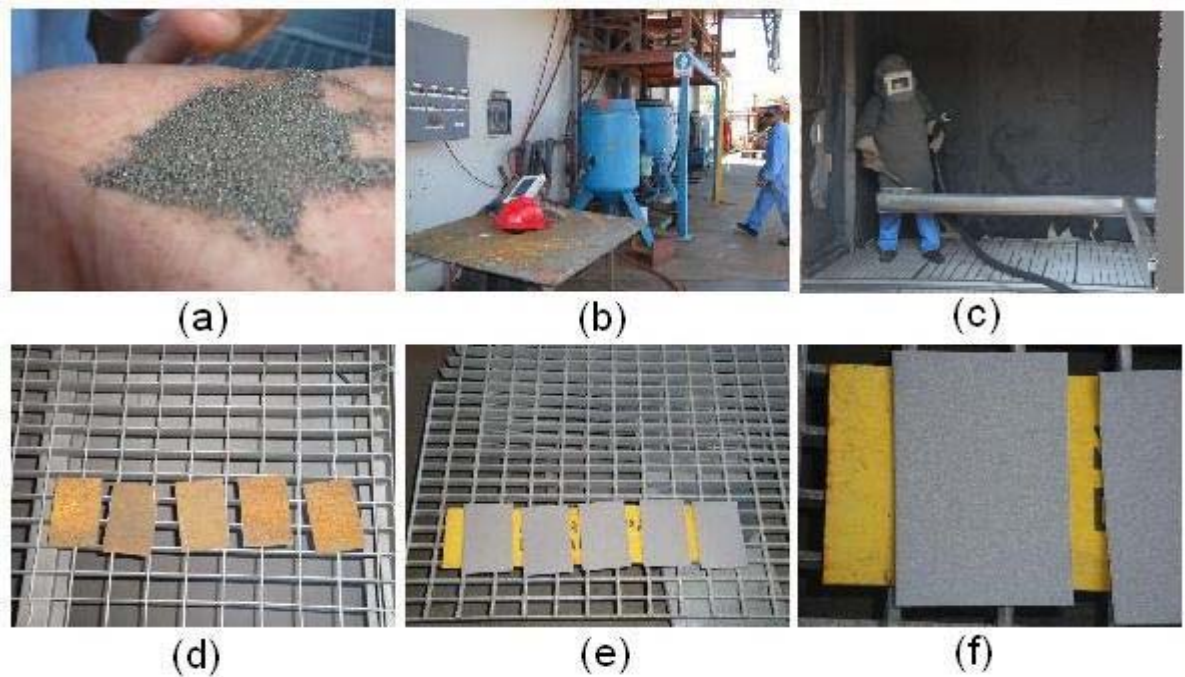


Fig. 12. Preparación superficial de las probetas de acero ASTM A 36 empleando granalla metálica presurizada. a) Granalla metálica, b) Tolva, c) Cabina de aplicación de la granalla presurizada, d) Probetas antes del granallado, e) Probetas después del granallado, f) Detalle de probetas después del granallado

El proceso de aplicación de los recubrimientos se desarrolló por medio de la técnica de pintura atomizada sin aire (McElroy, 2002), haciendo uso de un dispensador manual (figura 13) y en condiciones ambientales adecuadas (humedad no mayor de 85 % y temperatura entre 25 y 30 °C). Una vez pintadas, las probetas se dejaron secar a temperatura ambiente.



Fig. 13. Equipo para pintura por atomizado sin aire. Planta COMMETASA

En el caso de la probeta Fondo alquídico con cepillado, la preparación de esta se realizó de la misma forma que en los casos anteriores, salvo en los referido a la preparación superficial que consistió en un devastado la superficie metálica por medio de un cepillo de alambre convencional, hasta el grado comercial C St 3. En todos los casos el espesor de los recubrimientos se midió empleando un tornillo micrométrico y aplicando el método estadístico.

Respecto a la probeta A 36 sin recubrimiento, su acondicionamiento superficial previo a ser sometida a ensayos consistió en un tratamiento de su superficie por medio de granulometría decreciente empleando papel de carburo de silicio (SiC) grados 400, 600 y 800, de acuerdo a la norma ASTM E 3-11. Una vez preparada la superficie, se procedió a lavar la probeta con detergente, metanol grado analítico y agua desionizada.

## Montaje de la celda electroquímica

Se empleó una celda electroquímica tipo plato de tres (03) electrodos, con un área de exposición de  $18,86 \text{ cm}^2$  y un volumen de solución de  $40 \text{ cm}^3$  de cloruro

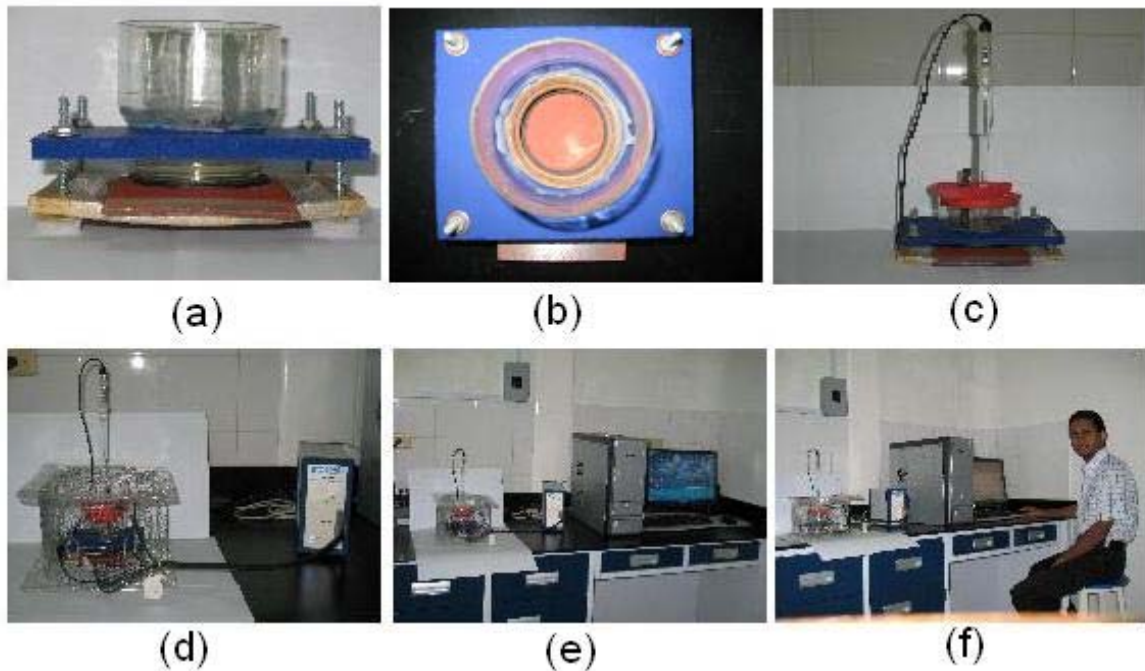


Fig. 14. Montaje de la celda electroquímica. a) Celda tipo plato, b) Detalle de celda tipo plato, c) Celda con electrodos de Calomel Saturado y barra de grafito, d) Celda dentro de jaula de Faraday, e) Celda conectada a potenciostato, f) Puesta en marcha de los ensayos

de sodio (NaCl), al 3% m/v (figura 14). Como electrodo de trabajo se utilizó la muestra objeto de estudio, como electrodo de referencia se usó un electrodo de Calomel Saturado marca GAMRY y como electrodo auxiliar una barra de grafito. Se empleó, adicionalmente, una jaula de Faraday para aislar la celda de perturbaciones externas. Esto, para prevenir la aparición de las señales espurias que introducen errores en las mediciones.

## Realización de los ensayos

Las probetas fueron sometidas a un proceso de inmersión en la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% m/v durante un período de 360 horas. Las espectroscopias de impedancia se realizaron de forma consecutiva cada 24



Fig. 15. Potenciostato Gamry Reference 600 S/N 04080. Laboratorio de Corrosión, IIBCAUDO.

horas, comenzando a 1 hora de inmersión y finalizado una vez cumplidas las 360 horas. Se aplicó un barrido de frecuencia comprendido entre  $10^6$  y  $10^{-2}$  Hz, y una amplitud de la señal de 8,48 mV pico-pico (3 mV rms). Para esto, se empleó un potenciostato Reference 600<sup>TM</sup> marca GAMRY (figura 15) con capacidad para realizar ensayos EIS y operado por medio del software GAMRY FRAMEWORK.

La conexión de la celda electroquímica al potencioestado es de la forma como se muestra en la figura 16, mientras que si se trata de un circuito eléctrico esta se realiza tal como se muestra en la figura 17.

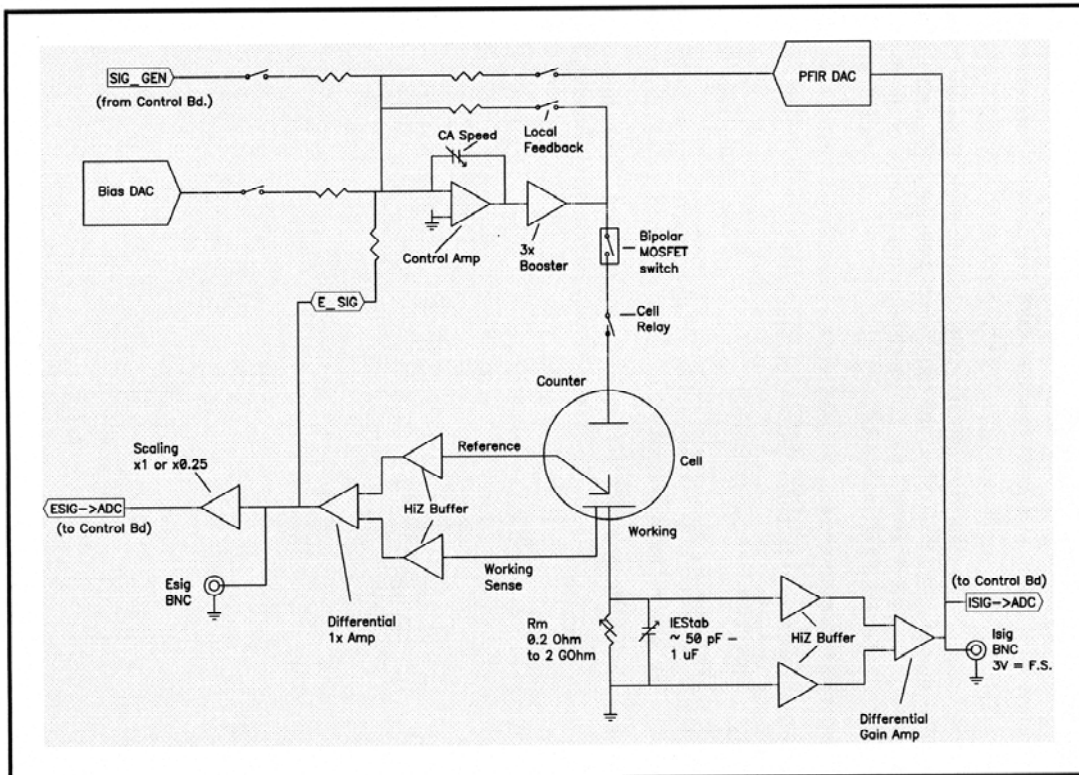


Fig. 16. Diagrama de bloque simplificado del potencioestado Reference 600



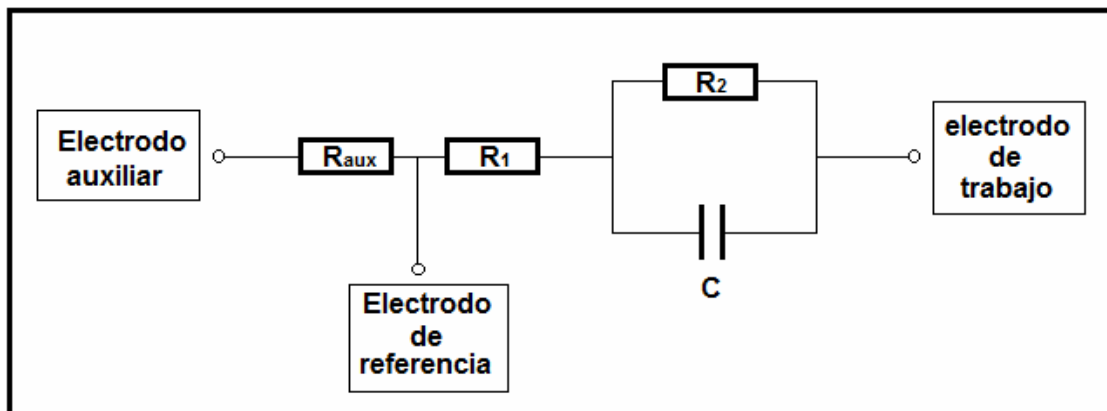


Fig. 17. Conexión de un circuito eléctrico tipo Randles al potenciostato Reference 600

#### Determinación del circuito equivalente

La determinación de los circuitos equivalentes que modelaron las curvas obtenidas en los ensayos de EIS se realizó por medio del software GAMRY Echem Analyst<sup>TM</sup>, específicamente diseñado para el análisis de datos obtenidos por EIS. En cada uno de los casos, previo al cálculo del circuito equivalente, se verificó la validez de la data obtenida respecto al cumplimiento de las restricciones impuestas por la Teoría de Sistemas Lineales (Apéndice B). Esto se hizo aplicando la transformada de Kramers – Kronig, y seleccionando para el análisis sólo aquella data ajustada a la curva de la transformada. El apéndice B muestra ejemplos ilustrativos del ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para los distintos sistemas estudiados en este trabajo.

#### Cálculo de la velocidad de corrosión

El cálculo de la velocidad de corrosión en los casos que presentaron corrosión

debajo de la película de recubrimiento se realizó de acuerdo a la norma ASTM G 102-89, empleando la ecuación:

$$v_{corr} = \frac{K M i_{corr}}{n \rho} \quad (15)$$

donde:

$v_{corr}$ : velocidad de corrosión en términos de velocidad de penetración, mm/año

K:  $3,27 \times 10^{-3}$  mm g /  $\mu A$  cm año (es una constante de conversión de unidades, su valor depende del sistema de unidades empleado)

M: masa molar del hierro (Fe) en g/mol: 55,85. Es considerado adimensional en estos cálculos, las unidades correspondientes se encuentran integradas en la constante K

$i_{corr}$ : densidad de corriente de corrosión en  $\mu A/cm^2$

n: número de electrones requeridos para oxidar un átomo del elemento en el proceso de corrosión, es decir, la valencia del elemento. En este caso  $Fe^{2+}$ : 2. Es considerado adimensional en estos cálculos

$\rho$ : densidad del hierro (Fe):  $7,86 \text{ g/cm}^3$

La densidad de corriente de corrosión se obtuvo a partir de la ecuación:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (16)$$

donde:

$R_p$ : resistencia a la polarización

B: constante de Tafel, dada por la ecuación 17

$$B = \frac{\beta_a \beta_b}{2,303(\beta_a + \beta_b)} \quad (17)$$

$\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes anódica y catódica de Tafel, que se obtienen por medio de las curvas de Tafel. En este caso las constantes de Tafel no se obtuvieron experimentalmente, en su lugar se tomó un valor de 120 mV para ambas pendientes siguiendo las recomendaciones de Rodríguez, 2007 para cálculos de velocidad de corrosión a partir de valores de  $R_p$  obtenidos por medio de EIS:

*... la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así se obtiene una  $B = 26$  mV que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso si se aplica este valor de constante  $B$  a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y estos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales. (Rodríguez, 2007).*

#### Observación del daño en las películas de recubrimiento

Una vez concluidos los ensayos de inmersión, el daño ocasionado por el proceso de corrosión a la película de recubrimiento de las probetas evaluadas se observó empleando una lupa marca ZEISS, modelo Discovery V8 adaptada a una cámara digital marca Canon, modelo PowerShot A640 de 10 megapíxeles. Las condiciones de las películas de recubrimiento antes de poner en marcha los ensayos fueron también observadas por medio de la herramienta mencionada. En todos los casos se realizó un registro fotográfico de las observaciones hechas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Probeta Poliuretano-epóxico-rico en zinc

Las figuras 19 a 26 muestran los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente para la probeta Poliuretano-epóxico-rico en zinc. Como se explicó en la tabla 4, esta probeta consistió en una lámina de acero A 36 protegida por un sistema de recubrimientos anticorrosivos de cuatro (04) capas: Sigmazinc 102, Sigmacover 256 gris, Sigmacover 280 y Sigmadur 550. Las películas de recubrimiento se aplicaron en el orden mencionado y presentaron un espesor de aproximadamente  $(38 \pm 10)$   $\mu\text{m}$  cada una.

Los espectros obtenidos describen un sistema de alta impedancia, con valores iniciales en el orden de las decenas de mega-ohms (figuras 19 y 20), lo cual sugiere una buena capacidad del recubrimiento para evitar la corrosión del metal protegido. Sin embargo, conforme transcurre el tiempo de inmersión, el valor de la impedancia medida para el sistema sufre una disminución importante, cayendo hasta valores tan alejados de la impedancia inicial como por ejemplo:  $50 \text{ k}\Omega$  (figuras 25 y 26). Este comportamiento en la impedancia del sistema, es propio de un deterioro gradual de la película de recubrimiento anticorrosivo conforme el electrólito difunde hacia el sustrato.

Por otro lado, la existencia de una sola constante de tiempo, como se evidencia tanto en el diagrama de Nyquist como en los de Bode, indica la no existencia de procesos de corrosión significativos debajo de la película de recubrimiento para el período de inmersión estudiado.

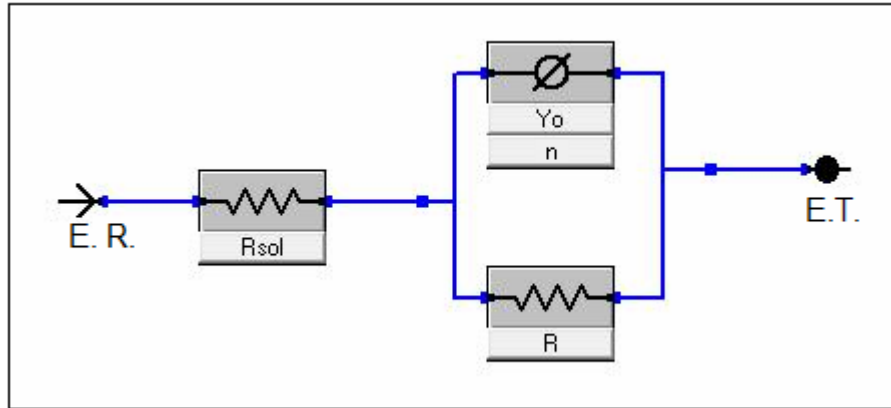


Fig. 18. Circuito equivalente tipo Randles con elemento de fase constante (CPE).  $Y_0$  y  $n$  son los parámetros del CPE. E.R.: electrodo de referencia, E.T.: electrodo de trabajo.

Los espectros obtenidos para la probeta Poliuretano-epóxico-rico en zinc se ajustaron a un circuito equivalente tipo Randles, el cual está representado en la figura 18.

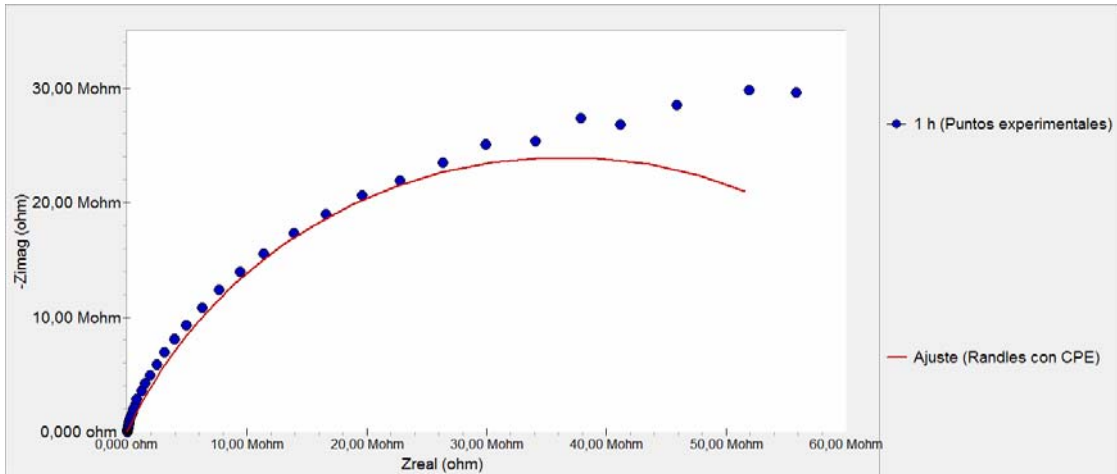


Fig. 19. Diagrama de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 1 h de inmersión

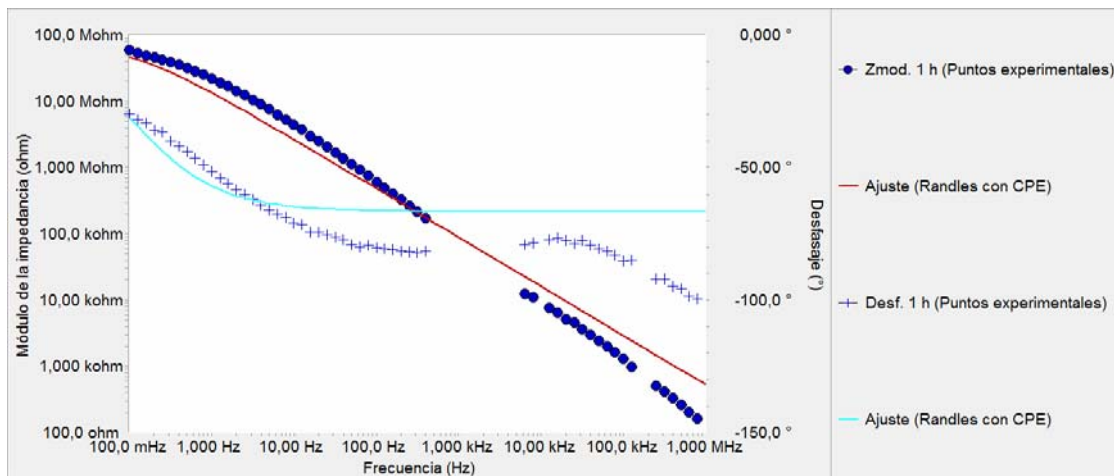


Fig. 20. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 1 h de inmersión

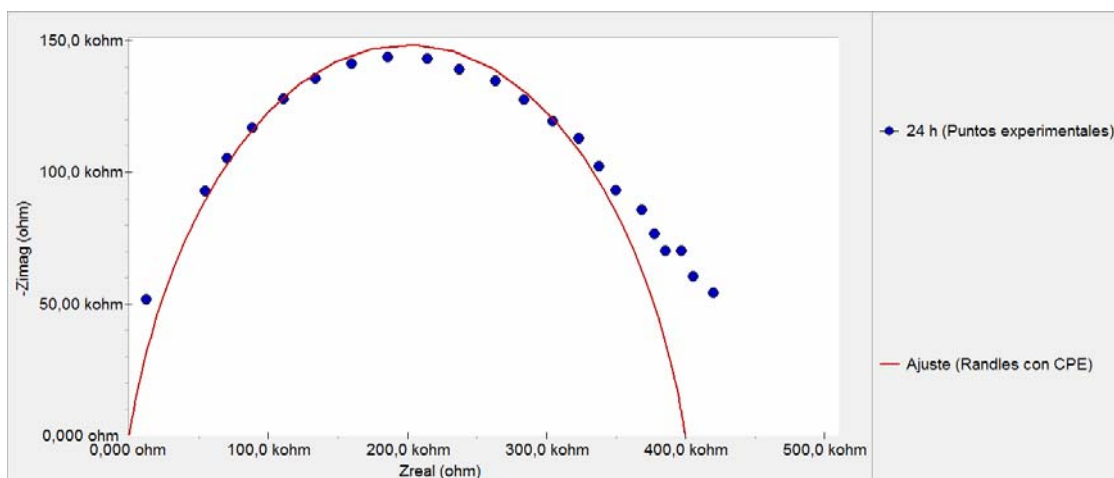


Fig. 21. Diagrama de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 24 h de inmersión

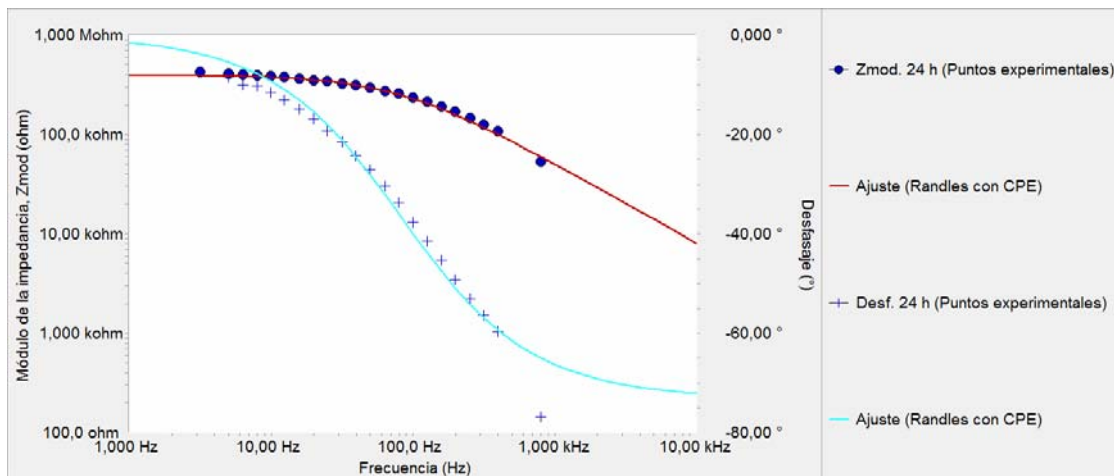


Fig. 22. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 24 h de inmersión

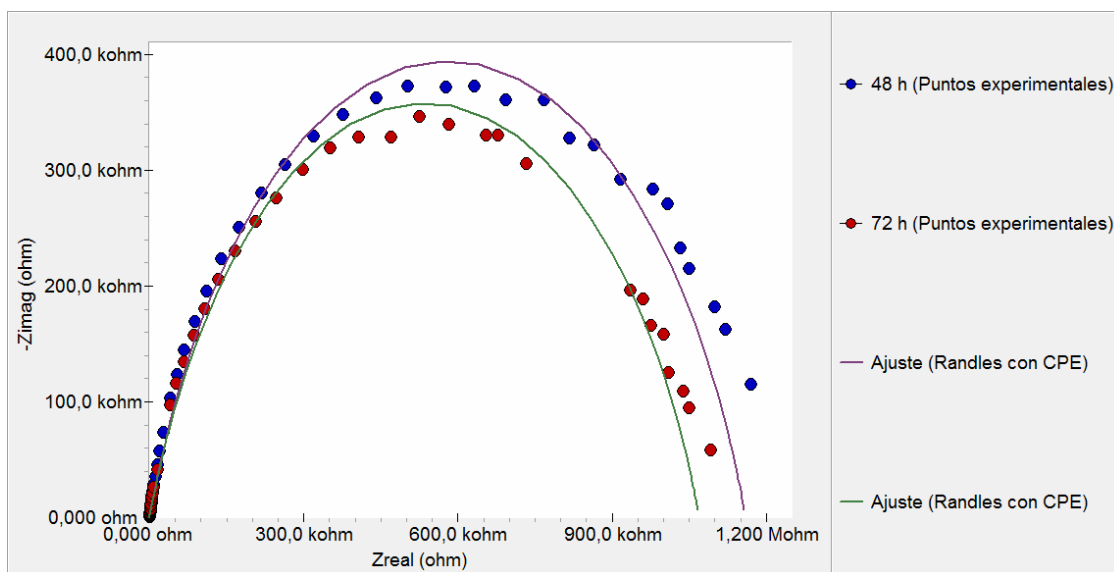


Fig. 23. Diagramas de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión

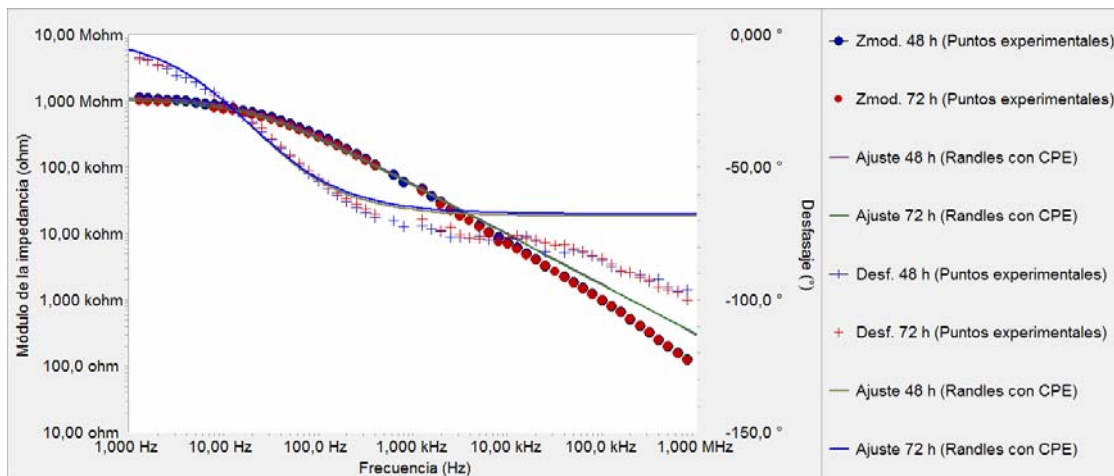


Fig. 24. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión

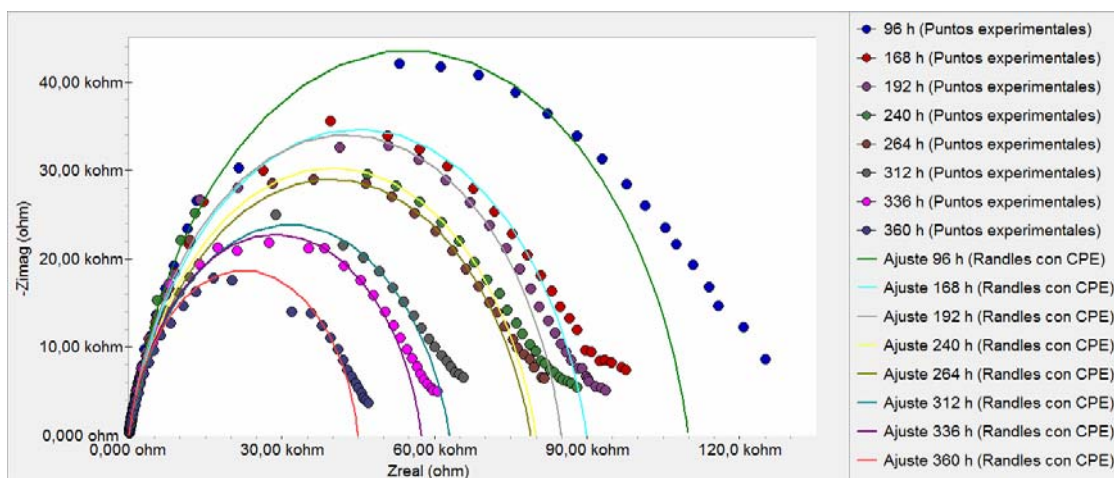


Fig. 25. Diagramas de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión



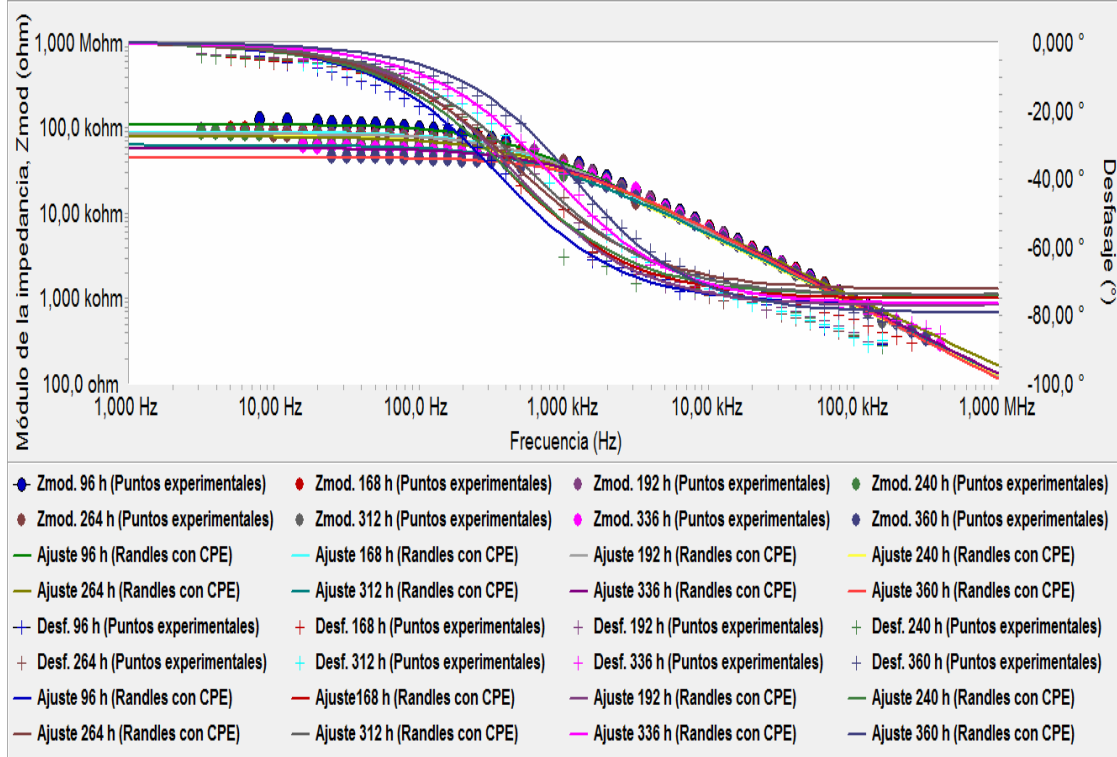


Fig. 26. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión

Las figuras 27 y 28 muestran espectros de impedancia obtenidos también para Poliuretano-epóxico-rico en zinc, pero que no fueron colocados en las figuras 25 y 26 para facilitar su lectura. En estos espectros se observa que la impedancia del sistema presenta caídas bruscas y no continuadas de su valor, y en consecuencia, no sigue la tendencia general ya observada a disminuir gradualmente conforme transcurre el tiempo de inmersión. Este resultado puede asociarse a la dinámica de la difusión del electrólito a través de los poros del recubrimiento, y pone de manifiesto que dicho proceso encuentra obstáculos en su desarrollo, probablemente vinculados a las características morfológicas de la película.

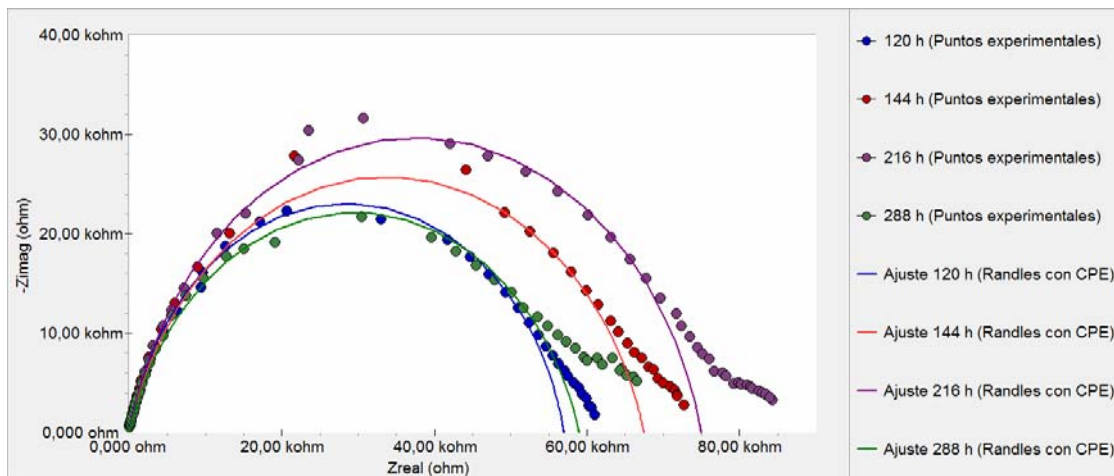


Fig. 27. Diagramas de Nyquist para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión

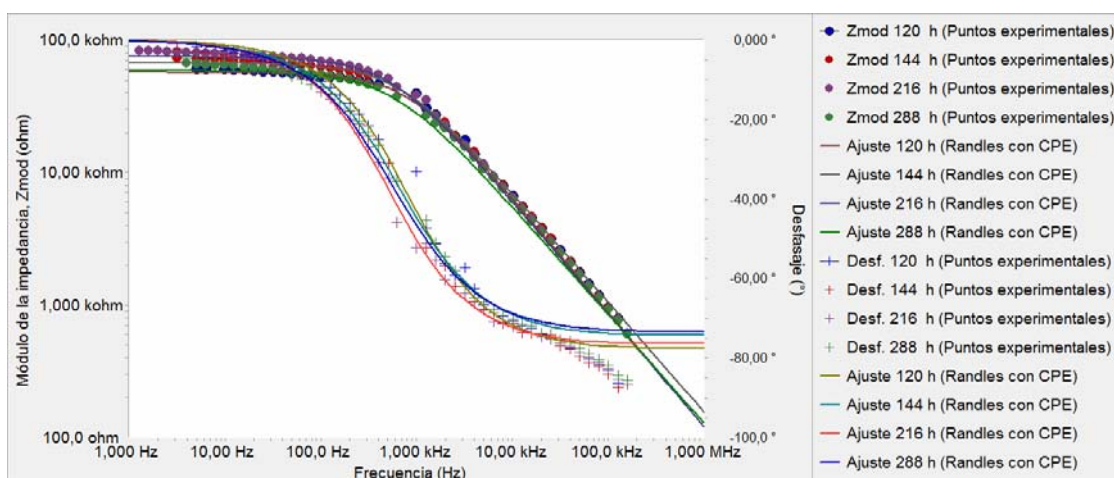


Fig. 28. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Poliuretano-epóxico-rico en zinc a diferentes tiempos de inmersión

Como se demuestra en las figuras 19 a 28, el circuito seleccionado modela suficientemente bien los resultados experimentales. Los valores numéricos de los elementos de circuito correspondientes a cada ajuste se encuentran registrados en siguiente tabla.

Tabla 5. Valores de los elementos de circuito equivalente para: Poliuretano-epóxico-rico en zinc.  $Y_0$  y  $n$  son los parámetros del CPE.

POLIURETANO-EPOXICO RICO EN ZINC			RANDLES CON CPE	
TIEMPO INMERSIÓN (h)	$R_{sol}$ ( $\Omega$ )	$R_{po}$ (k $\Omega$ )	$Y_0 C$ ( $\Omega^{-1} s^n$ ) $\times 10^{-9}$	$n_c \times 10^{-3}$
1	1,000	73000,0	17,36	740,6
24	1,000	400,0	15,53	813,1
48	1,000	1160,0	22,63	760,0
72	1,000	1070,0	25,82	750,8
96	1,000	110,0	12,72	853,6
120	1,000	57,0	10,81	865,7
144	1,000	67,5	14,59	830,0
168	1,000	90,0	15,47	836,3
192	1,000	85,0	12,10	859,8
216	1,000	75,0	13,22	852,7
240	1,000	80,0	19,13	825,9
264	1,000	79,0	19,86	807,2
288	1,000	59,0	20,68	820,0
312	1,000	63,0	18,48	825,8
336	1,000	57,5	11,88	853,6
360	1,000	45,0	8,62	882,9

Probeta Fondo alquídico y granallado

Las figuras 30 a 39 muestran los espectros medidos para la probeta Fondo alquídico y granallado. Esta probeta consistió en una película de fondo alquídico

pigmentado naranja de aproximadamente  $(60 \pm 10)$   $\mu\text{m}$  de espesor, depositada sobre una lámina de acero A 36. Los espectros son modelados por un circuito equivalente de dos (02) constantes de tiempo, con CPE, el cual se encuentra representado en la figura 29.

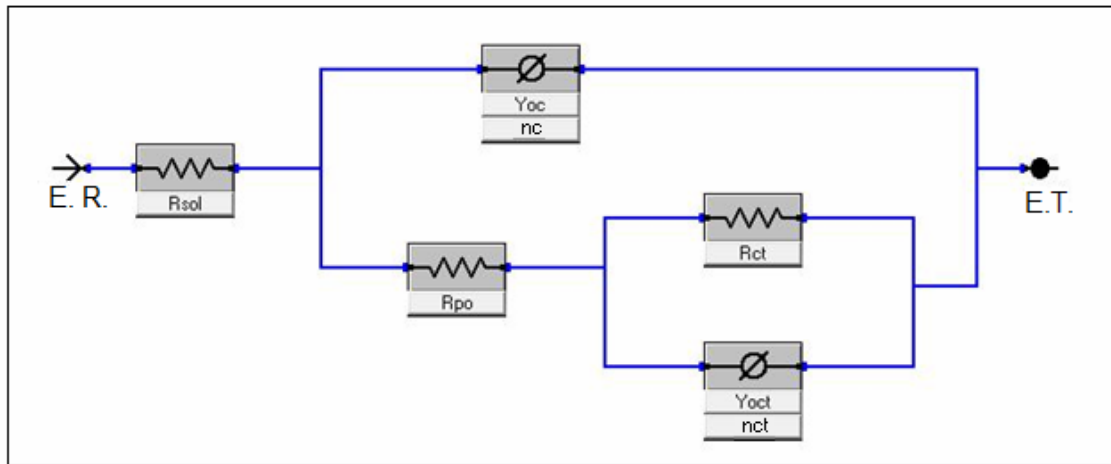


Fig. 29. Circuito equivalente tipo Pintura con elemento de fase constante (CPE).  $Y_0$  y  $n$  son los parámetros del CPE. E.R.: electrodo de referencia. E.T.: electrodo de trabajo.

Existe una excepción para la medición a 48 h de inmersión, que es modelada por un circuito equivalente tipo Randles (figura 18).

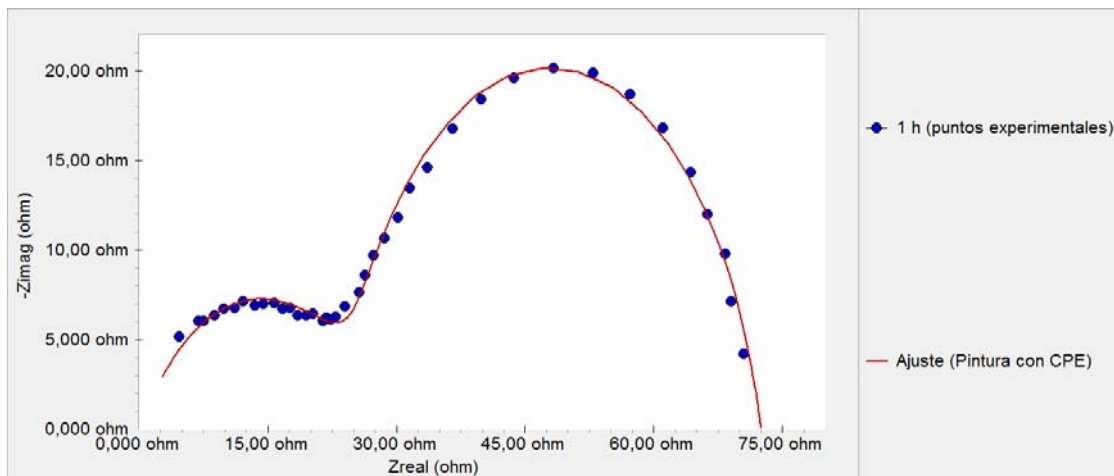


Fig. 30. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a 1 h de inmersión

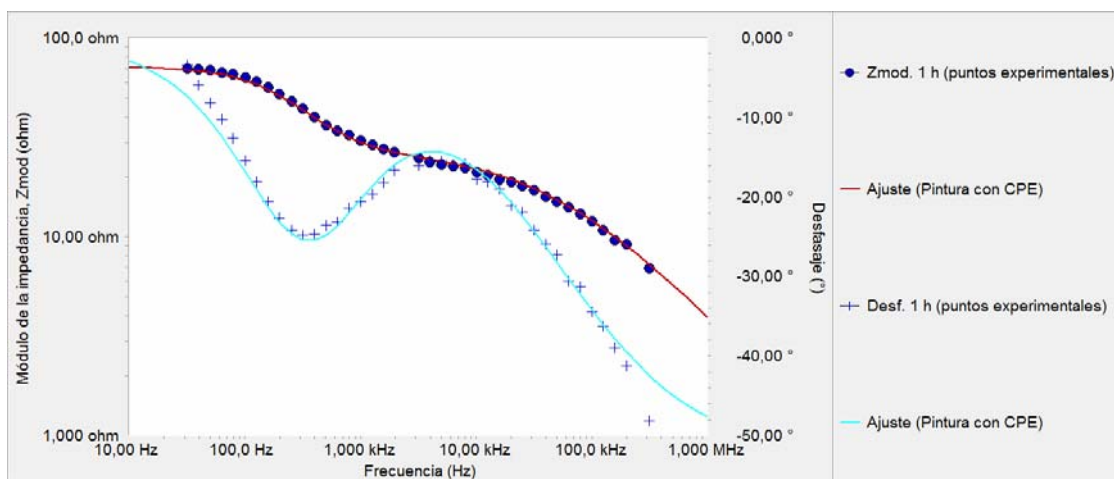


Fig. 31. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Fondo alquídico y granallado a 1 h de inmersión

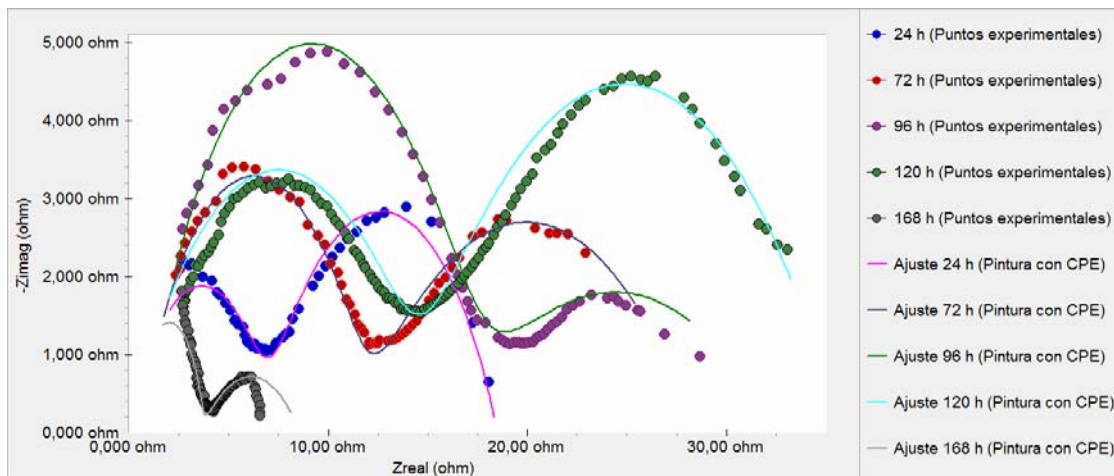


Fig. 32. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión

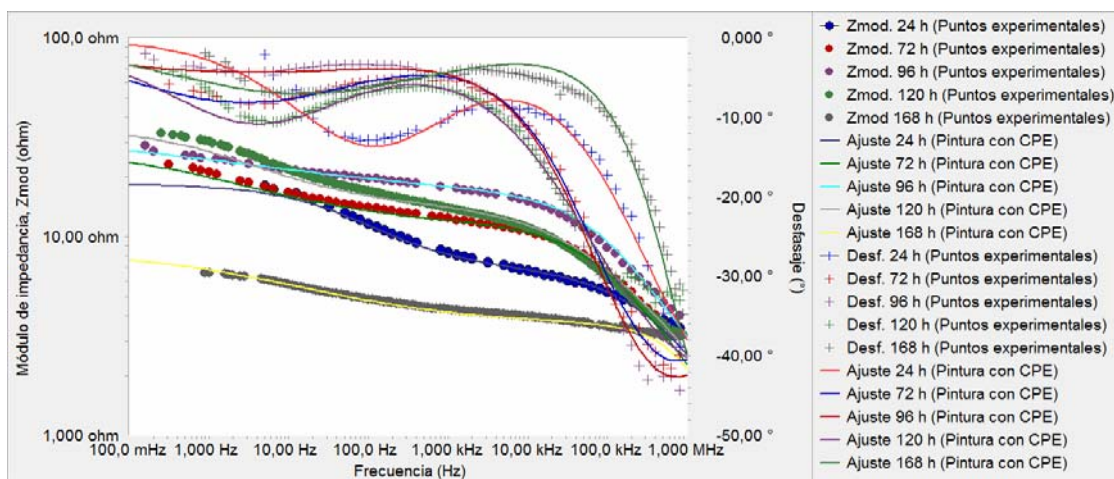


Fig. 33. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión

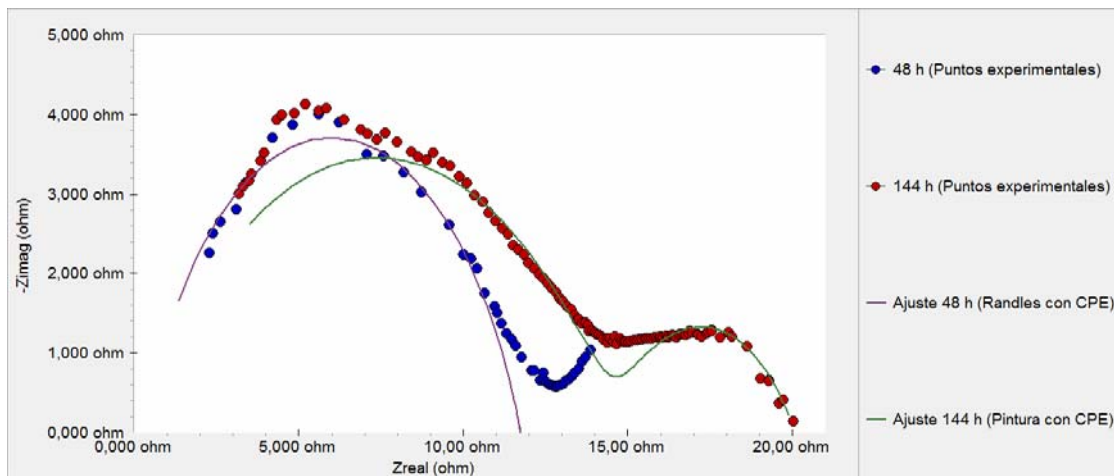


Fig. 34. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión

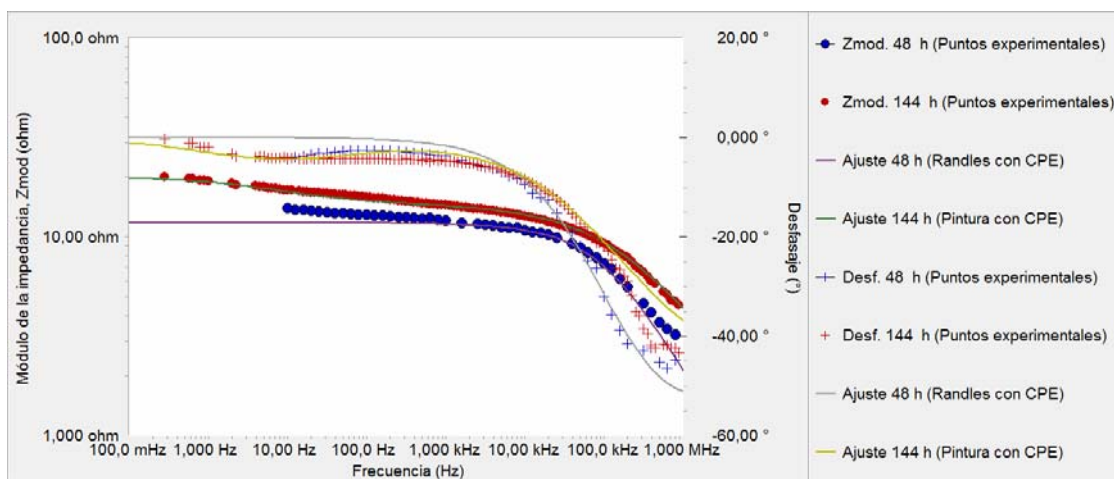


Fig. 35. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión

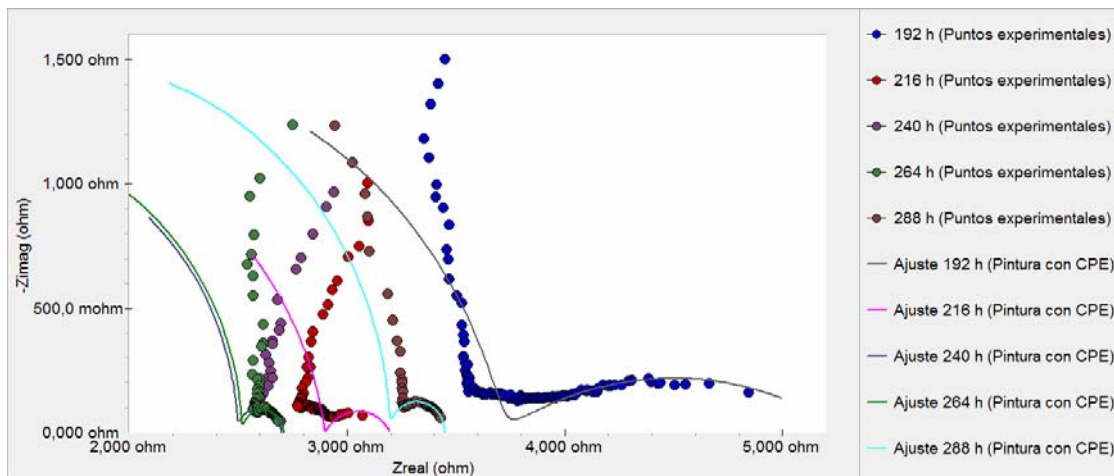


Fig. 36. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión

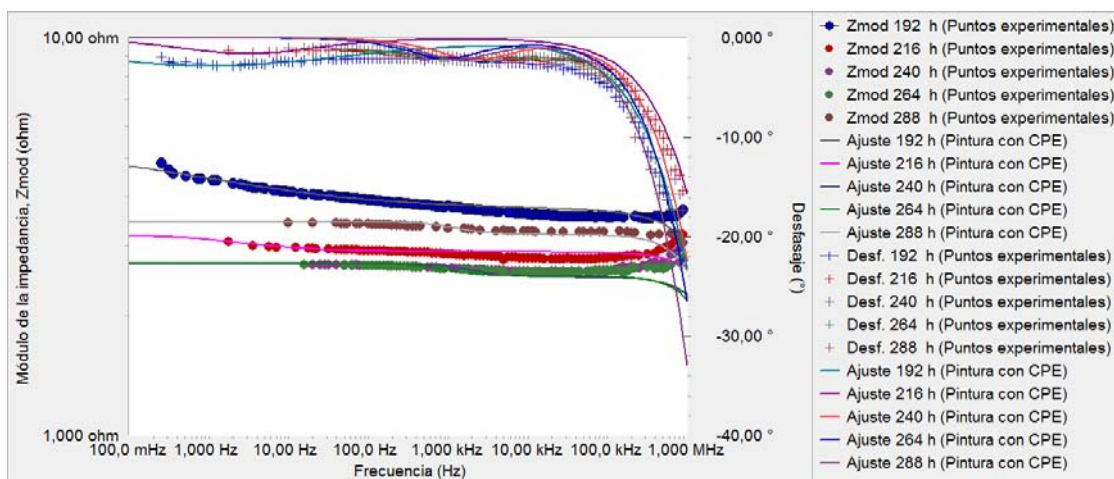


Fig. 37. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión



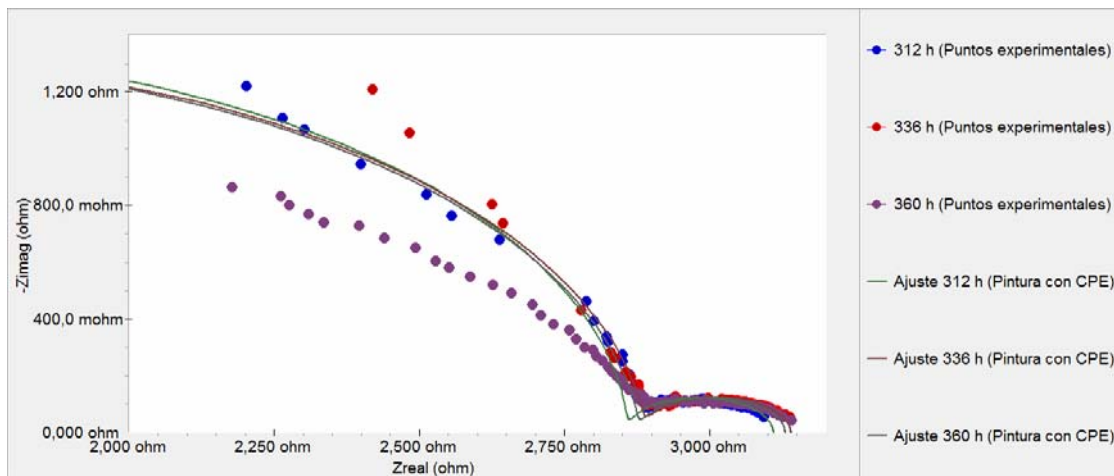


Fig. 38. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión

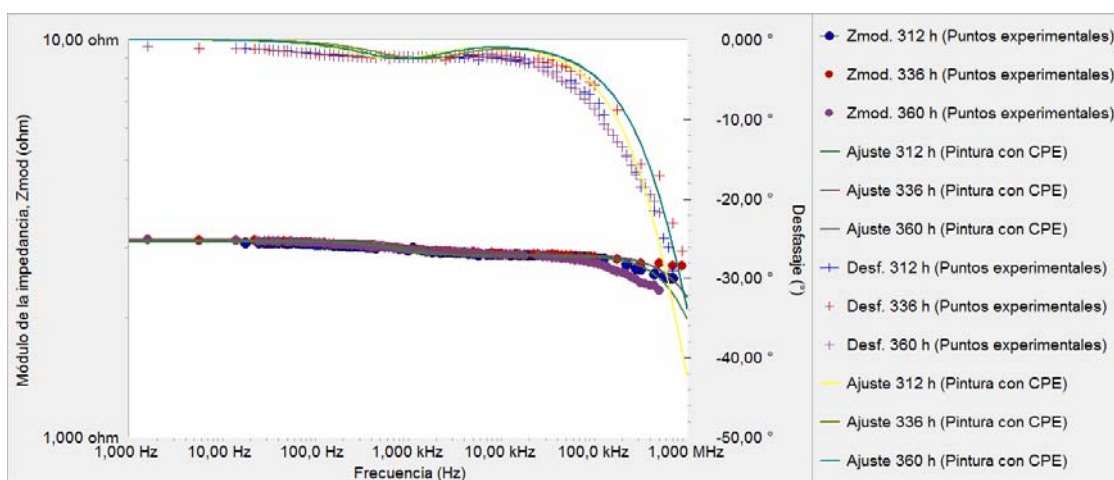


Fig. 39. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para Fondo alquídico y granallado a diferentes tiempos de inmersión

En este caso, la existencia de dos (02) constantes de tiempo, como evidencian los espectros, señala el desarrollo de procesos de corrosión bajo la película de

Tabla 6. Valores de los elementos de circuito equivalente para: Fondo alquídico y granallado

FONDO ALQUÍDICO Y	PINTURA CON CPE
-------------------	-----------------

GRANALLADO							
TIEMPO INMERSIÓN (h)	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$R_{sol}$ (m $\Omega$ )	$Y_{oc}$ ( $\Omega^{-1}S^n$ ) $\times 10^{-6}$	$n_c$ $\times 10^{-3}$	$Y_{oct}$ ( $\Omega^{-1}S^n$ ) $\times 10^{-3}$	$n_{ct}$ $\times 10^{-3}$
1	27,50	45,00	100,0	15,50	615,0	0,03	910,0
24	6,90	11,50	100,0	16,26	628,9	3,30	575,0
48	11,50	---	250,0	5,00	730,0	---	---
72	11,00	16,80	600,0	12,16	676,4	30,49	395,0
96	15,70	16,00	800,0	6,58	695,5	38,43	280,6
120	14,50	21,00	100,0	62,44	549,0	14,77	505,6
144	14,50	5,50	100,0	25,99	566,1	23,92	557,6
168	3,30	5,00	300,0	0,33	890,0	61,70	356,1
192	3,60	1,60	100,0	0,178	866,6	393,40	340,0
216	2,80	0,30	100,0	0,084	900,0	501,50	660,0
240	2,40	0,20	100,0	0,040	980,0	0,50	970,0
264	2,42	0,19	100,0	0,048	980,0	1,20	970,0
288	3,10	0,25	100,0	0,048	980,7	0,60	980,0
312	2,76	0,25	100,0	0,078	980,7	1,10	980,0
336	2,79	0,25	100,0	0,078	960,7	0,60	980,0
360	2,78	0,25	100,0	0,078	960,7	0,90	980,0

recubrimiento. Los diagramas muestran también una disminución progresiva de la impedancia del sistema conforme transcurre el tiempo de inmersión.

Según puede notarse en las figuras anteriores, la mayoría de los espectros son modelados muy bien por el circuito seleccionado (figura 29). Alguna excepción se observa para la medición a 360 h de inmersión, en este caso, el circuito equivalente no modela suficientemente bien los datos a frecuencias altas.

Respecto a la medición a 48 h de inmersión, la cual es modelada por un circuito tipo Randles (figura 18), esto no significa necesariamente la inexistencia de procesos de corrosión bajo la película, los cuales se evidenciaron en mediciones anteriores y posteriores a esta.

Los valores de los elementos de circuito que modelan los espectros están registrados en la tabla 6.

#### Probeta A 36 sin recubrimiento

Los espectros de impedancia electroquímica medidos para la probeta acero estructural ASTM A 36 expuesto al medio electrolítico sin ningún tipo de recubrimiento, se muestran en las figuras 40 a 43. Los diagramas obtenidos son modelados por el circuito equivalente representado en la figura 29, con algunas excepciones.

Los diagramas describen un sistema de muy baja impedancia, lo cual significa una alta velocidad de los procesos electroquímicos que tienen lugar sobre su superficie, tales como la transferencia electrónica para la reducción de especies iónicas en solución.

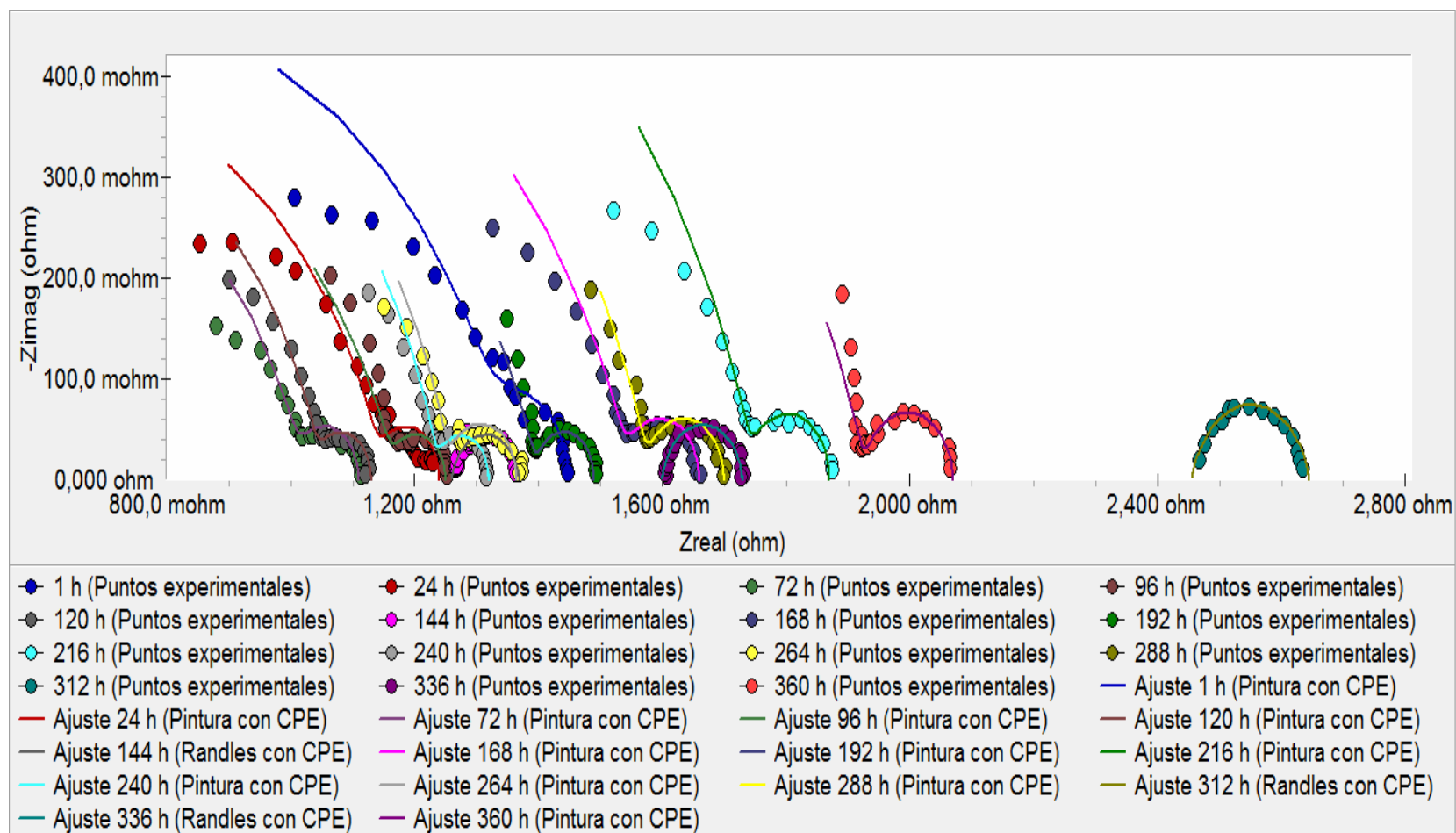


Fig. 40. Diagrama de Nyquist para A 36 sin recubrimiento a diferentes tiempos de inmersión

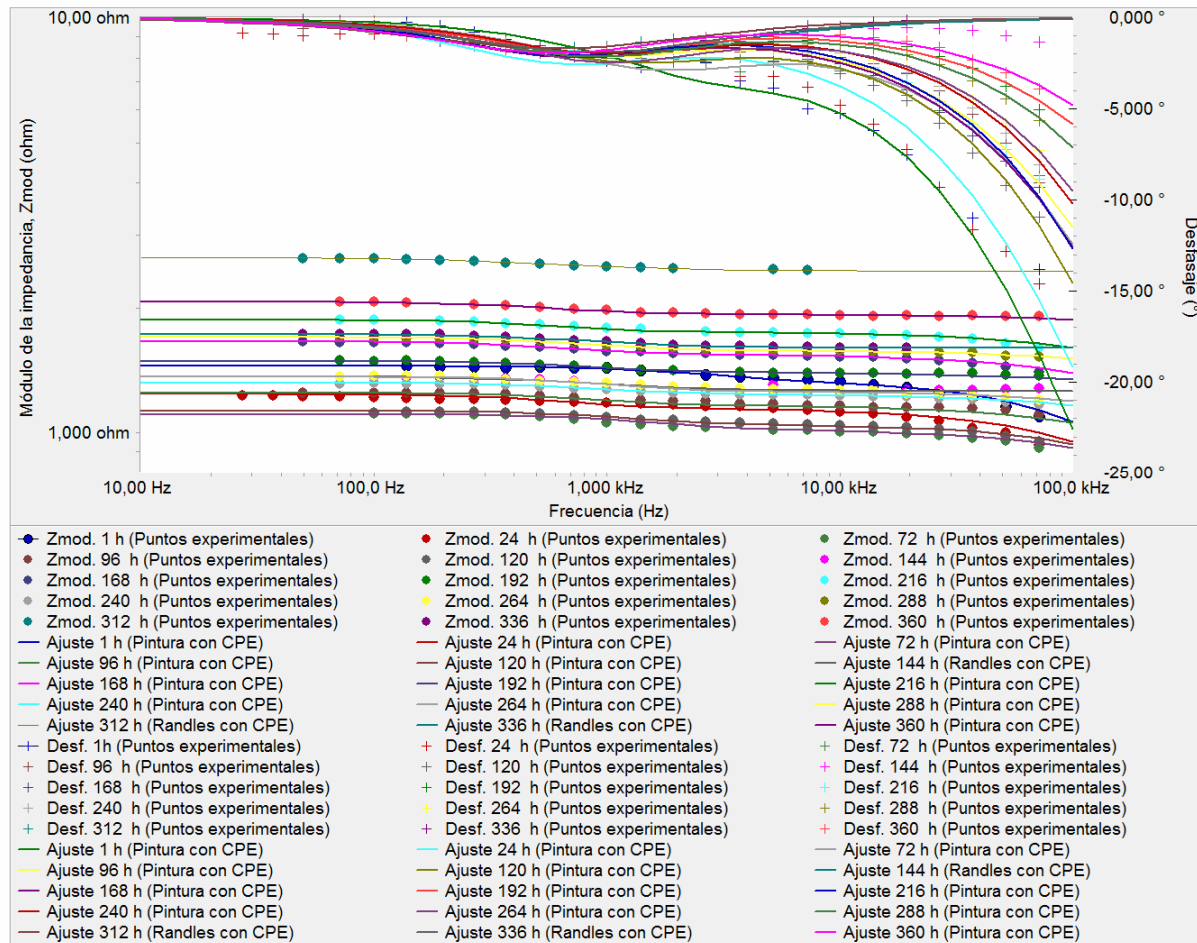


Fig. 41. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para A 36 sin recubrimiento a diferentes tiempos de inmersión

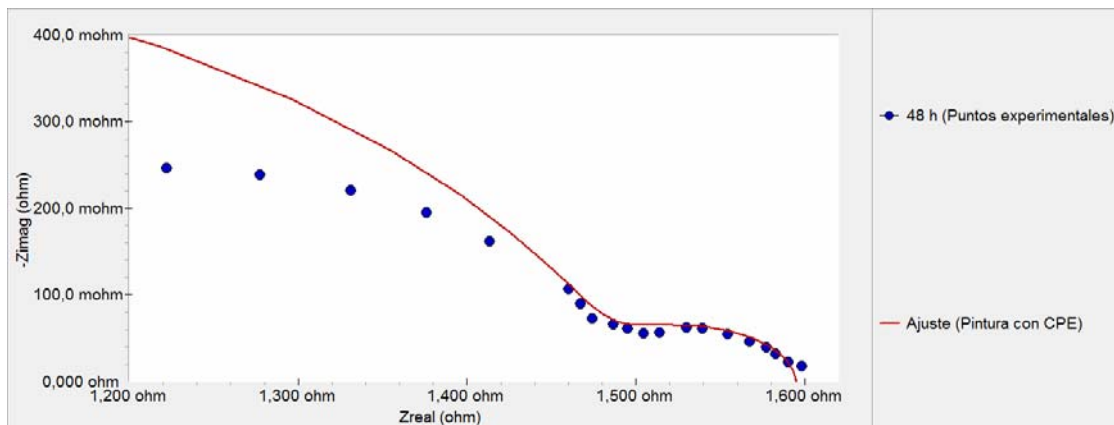


Fig. 42. Diagrama de Nyquist para A 36 sin recubrimiento a 48 h de inmersión

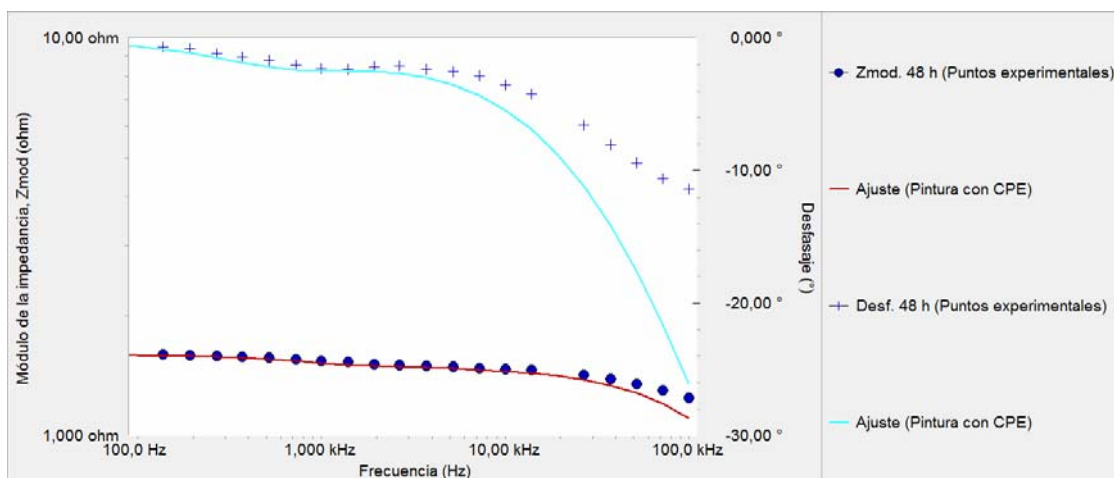


Fig. 43. Diagramas de Bode y Bode  $\theta$  para A 36 sin recubrimiento a 48 h de inmersión

Las figuras anteriores muestran además, los ajustes de los espectros medidos al circuito equivalente que los modela. Existe una particularidad para las mediciones a 144, 312 y 336 horas de inmersión, las cuales son modeladas por el circuito equivalente tipo Randles (figura 18) y no por el circuito equivalente de dos (02) constantes de tiempo (figura 29). El acuerdo entre los espectros obtenidos y los circuitos propuestos para su modelaje fue bastante satisfactorio.

Tabla 7. Valores de los elementos de circuito equivalente para: A 36 sin recubrimiento

A 36 SIN RECUBRIMIENTO				PINTURA CON CPE			
TIEMPO INMERSIÓN (h)	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ ) $\times 10^{-3}$	$R_{sol}$ (m $\Omega$ )	$Y_{oc}$ ( $\Omega^{-1}s^n$ ) $\times 10^{-6}$	$n_c \times 10^{-3}$	$Y_{oct}$ ( $\Omega^{-1}s^n$ ) $\times 10^{-3}$	$n_{ct} \times 10^{-3}$
1	1,200	100,0	150,0	8,691	820,0	0,655	999,0
24	1,000	90,0	150,0	8,690	820,0	2,900	999,0
48	1,350	95,0	150,0	9,390	820,0	2,500	999,0
72	0,870	90,0	150,0	6,000	820,0	1,300	990,0
96	1,020	80,0	150,0	7,000	790,0	2,700	990,0
120	0,900	80,0	150,0	4,500	850,0	1,900	990,0
144	---	110,0	1260,0	---	---	4,731	870,9
168	1,400	110,0	150,0	4,700	800,0	2,500	990,0
192	1,250	90,0	150,0	2,300	800,0	2,350	990,0
216	1,600	120,0	150,0	2,300	840,0	2,350	990,0
240	1,090	80,00	150,0	2,100	860,0	2,350	990,0
264	1,110	105,0	150,0	1,900	860,0	1,750	990,0
288	1,430	120,0	150,0	1,600	830,0	2,100	970,0
312	---	190,0	2455,0	---	---	4,900	850,0
336	---	130,0	1600,0	---	---	3,595	894,1
360	1,780	140,0	150,0	1,100	810,0	3,000	955,0

En la mayoría de los espectros el ajuste al circuito equivalente en el rango de las altas frecuencias no fue del todo exacto, esto pudiera estar asociado a

características particulares del sistema. Los valores de los elementos de circuito que modelan los espectros están registrados en la tabla 7.

#### Análisis comparativo de los sistemas estudiados

La Figura 44 muestra gráficas de resistencia del poro ( $R_{po}$ ) contra el tiempo de inmersión para las probetas de acero A-36 estudiadas: Poliuretano – epóxico-rico en zinc, Fondo alquídico con granallado y acero A 36 sin recubrimiento.

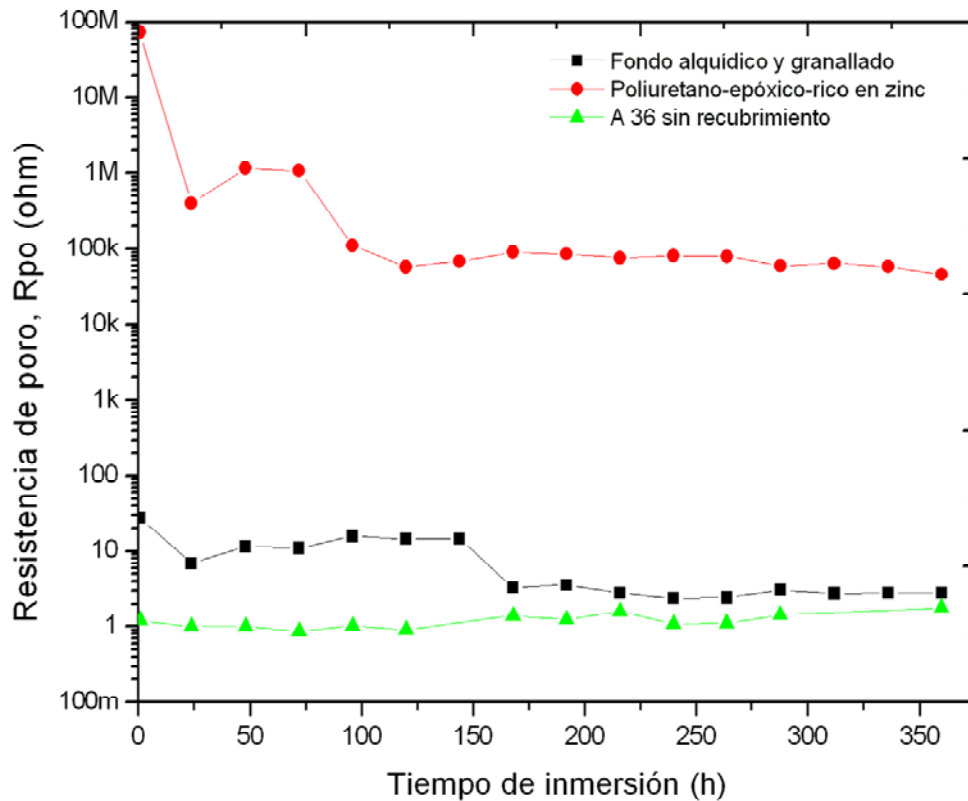


Fig. 44. Gráfica de resistencia del poro ( $R_{po}$ ) contra el tiempo de inmersión. Como puede apreciarse en la gráfica anterior, el sistema Poliuretano-epóxico-rico en zinc presentó valores altos, del orden de las centenas de kilo-ohms, para la resistencia del poro ( $R_{po}$ ), es decir, la oposición que ofrecen los poros del



recubrimiento a la difusión de iones. El sistema Fondo alquídico y granallado, por su parte, los presentó en el orden de las decenas de ohms y el acero sin ningún tipo de recubrimiento en torno a  $1 \Omega$ . Es importante aclarar que en el caso de la probeta sin recubrimiento, cuando se hace referencia a resistencia del poro se alude a la película de óxido formada sobre el metal a causa de su exposición al medio electrolítico, y que se comporta como un recubrimiento tal como ponen de manifiesto los diagramas obtenidos. En este caso  $R_{po}$  representa también la oposición que ofrecen los poros de la película de óxido a la difusión de iones del electrolito.

Los valores de  $R_{po}$  obtenidos en cada sistema están de acuerdo con la apreciación cualitativa del estado de las probetas posterior a la realización de los ensayos de inmersión y que se observa en los registros fotográficos (figuras 45, 46 y 47).

La figura 45b muestra una probeta Poliuretano-epóxico-rico en zinc con muy pocos productos de corrosión sobre su superficie tras 360 h de inmersión en el electrolito. Sólo algunos puntos de corrosión localizada pueden observarse sobre esta, tal como muestran los detalles de las figura 45b, 45c y 45d.

La figura 46b, por su parte, muestra una probeta Fondo alquídico y granallado presentando una distribución uniforme de productos de corrosión sobre la superficie expuesta a la acción del electrolito, tras 360 h de inmersión en el mismo. Los detalles de la figura 46c muestran algunos daños en la película de recubrimiento una vez retirados los productos de corrosión que yacían sobre esta.

Por otra parte, la figura 47b muestra una probeta A 36 sin recubrimiento cuya superficie se encuentra seriamente afectada por la corrosión en comparación

con el estado de la superficie de la probeta antes del ensayo (figura 47a), presentando sobre su superficie variados relieves formados a partir de los productos de corrosión.

Los resultados obtenidos por medio de EIS para el sistema Poliuretano-epóxico-zinc son coherentes con los reportados por Oliveira *et. ál.*, 2009 en el caso de ensayos de corrosión atmosférica para este tipo de sistemas. Esto, en lo referente a su alta capacidad para proteger de la corrosión al acero estructural. Los resultados concatan también con los reportados por Zhu *et. ál.*, 2010; González *et. ál.*, 2007 y Yang *et. ál.*, 2003 en el caso de ensayos de EIS.

Respecto al sistema Fondo alquídico y granallado, los valores obtenidos de  $R_{po}$  (figura 44), aunque resultaron inferiores a los reportados en la literatura para este tipo de sistemas (González *et. ál.*, 2001; Geenen, 1991), concuerdan en lo referente a su evolución en el tiempo. Esto es, se verifica una disminución gradual de  $R_{po}$  conforme la película se deteriora.

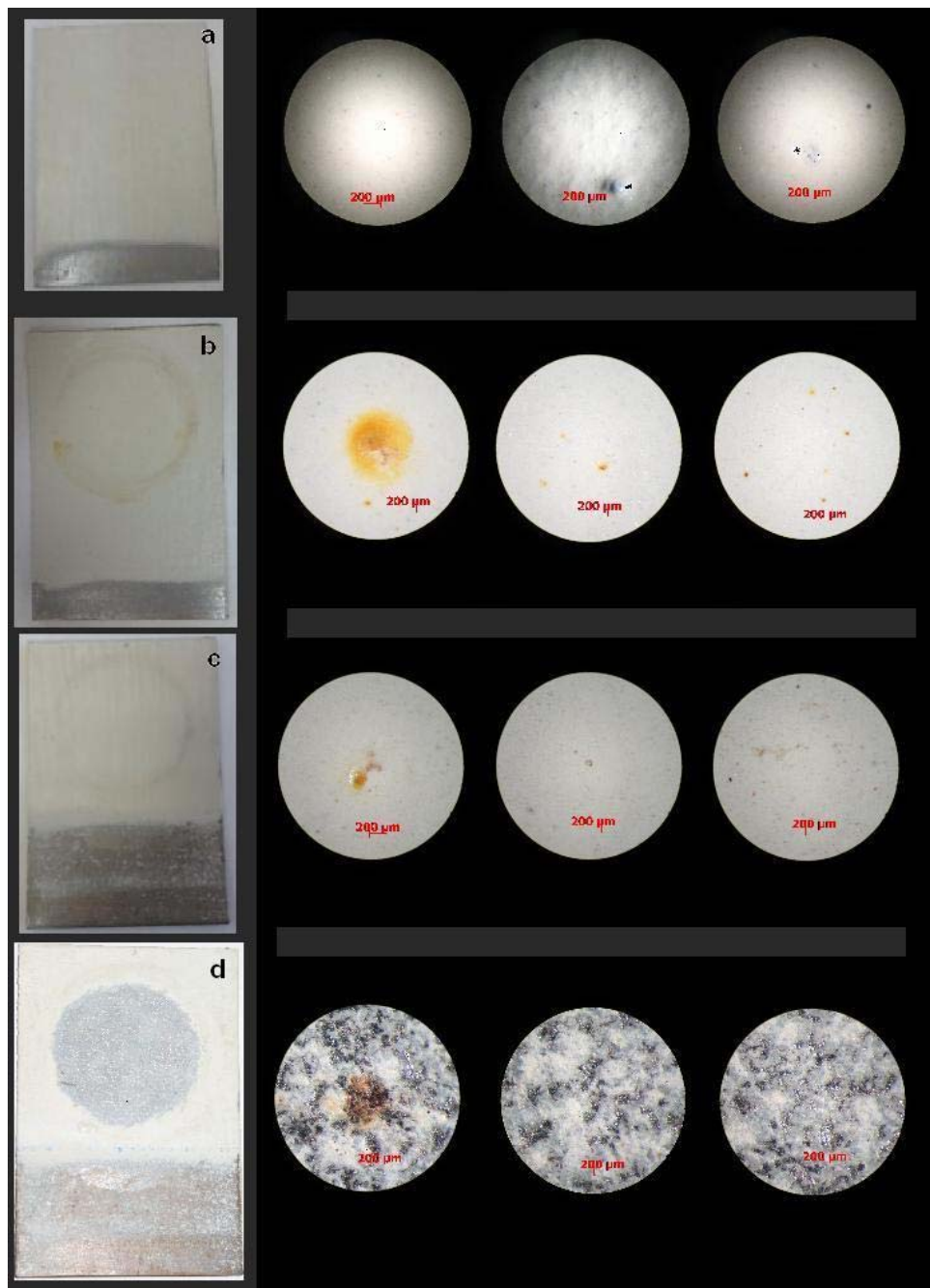


Fig. 45. Probeta Poliuretano-epóxico-rico en zinc. a) Antes del ensayo, b) Posterior al ensayo (360 h), c) Una vez retirados los productos de corrosión empleando una solución de HCl al 20%, d) Una vez retirado el recubrimiento con un removedor de pintura comercial.

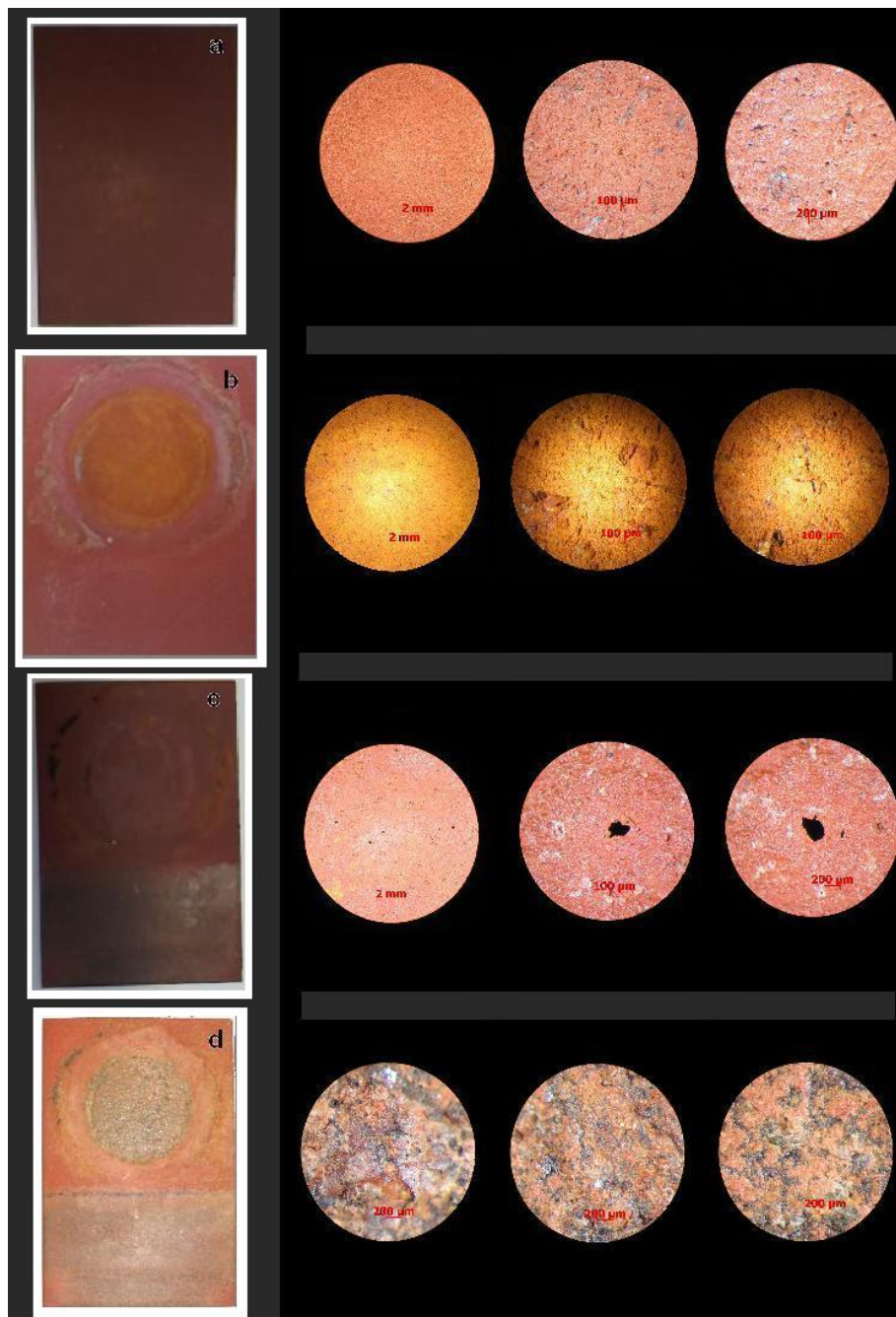


Fig. 46. Probeta Fondo alquídico y granallado. a) Antes del ensayo, b) Posterior al ensayo (360 h de inmersión), c) Una vez retirados los productos de corrosión empleando una solución de HCl al 20%, d) Una vez retirado el recubrimiento con un removedor de pintura comercial.

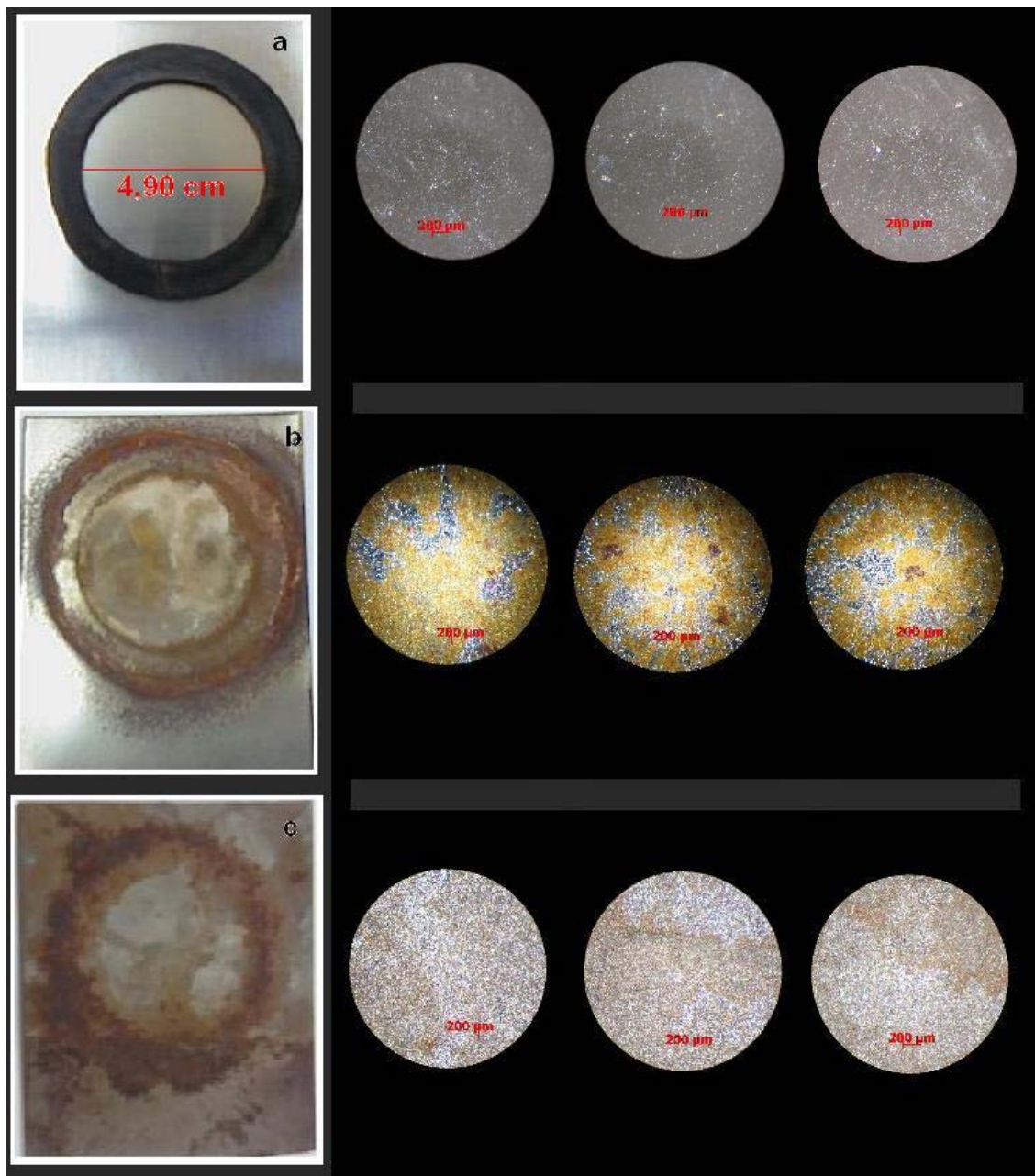


Fig. 47. Probeta A 36 sin recubrimiento. a) Antes del ensayo, b) Posterior al ensayo (360 h de inmersión), c) Una vez retirados los productos de corrosión empleando una solución de HCl al 20%.

Por otro lado, la figura 48 muestra el efecto del tiempo de exposición sobre la capacitancia de los recubrimientos. Los valores de capacitancia mostrados

fueron calculados a partir del ajuste con CPE, tal como se explica en el Apéndice C.

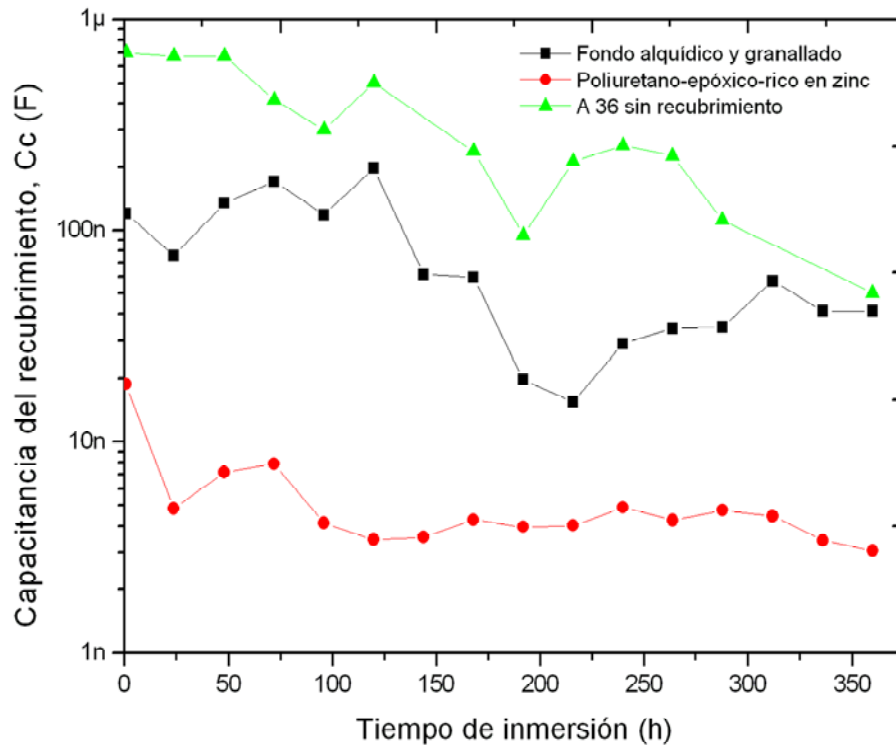


Fig. 48. Efecto del tiempo de exposición sobre la capacitancia del recubrimiento

En el caso de Poliuretano-epóxico-rico en zinc la capacitancia de la película se situó en el rango de las unidades de nano-farads, en el de las decenas de nano-farads para Fondo alquídico y granallado y en el de las centenas de nano-farads para el acero sin recubrir.

Como se observa en la gráfica, los valores de  $C_c$  obtenidos para Fondo alquídico con granallado se mantuvieron en todo momento del monitoreo por encima de los valores de  $C_c$  obtenidos para Poliuretano-epóxico-rico en zinc. Tomando en cuenta que por la alta constante dieléctrica que posee el agua, el

electrólito aumenta la capacitancia del recubrimiento al difundirse a través de sus poros, el hecho que los valores de  $C_c$  para Fondo alquídico con granallado sean superiores a los presentados por Poliuretano-epóxico-rico en zinc, sugiere la presencia de una mayor cantidad de agua permeada en el interior de los poros del recubrimiento Fondo alquídico.

Por otra parte, dado que la aparición del proceso de corrosión en el sustrato requiere de una solución electrolítica ocluida debajo de la película de recubrimiento, la diferencia en los valores de  $C_c$  para Fondo alquídico con granallado y Poliuretano-epóxico-rico en zinc, explica, en el caso del primero, la presencia de corrosión debajo de la película y su ausencia en el del segundo, dado que valores superiores de  $C_c$  indican mayor cantidad de electrolito dentro de los poros del recubrimiento.

#### Verificación de la propiedad de protección galvánica del recubrimiento Sigmazinc 102

En las figuras 49 a 56 se muestran los espectros de impedancia obtenidos para la probeta Sigmazinc 102. En este caso, se buscó verificar a través de mediciones de impedancia la propiedad de protección galvánica característica de los recubrimientos ricos en zinc, como es el caso del recubrimiento Sigmazinc 102. La composición de esta probeta se describió en la tabla 4 y consistió en una película del recubrimiento mencionado de aproximadamente  $(80 \pm 10)$   $\mu\text{m}$  de espesor, depositada sobre una lámina de acero ASTM A 36.

Los espectros mostrados en las figuras 49 a 52 revelan un aumento de la impedancia del sistema en los primeros estadios del ensayo. Este comportamiento en el valor de impedancia, es propio de un efecto de protección

galvánica de la película de recubrimiento rica en zinc, la cual se sacrifica preferentemente para proteger al sustrato de acero de la corrosión.

A partir de 48 h de inmersión, el valor de impedancia medido para el sistema comienza a disminuir progresivamente. Esto sugiere la ruptura de la capa de óxido de zinc, una vez que el efecto galvánico ha cesado.

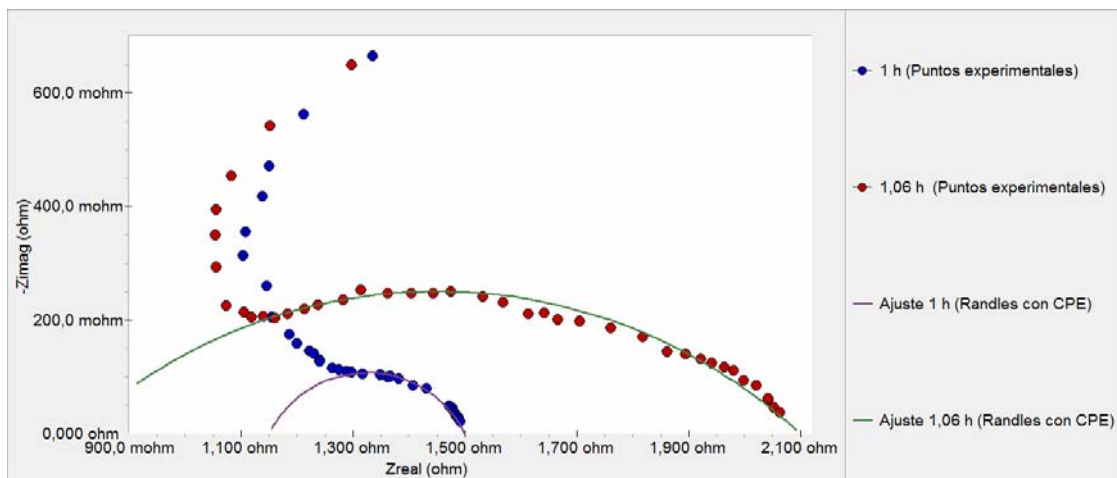


Fig. 49. Diagrama de Nyquist para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión



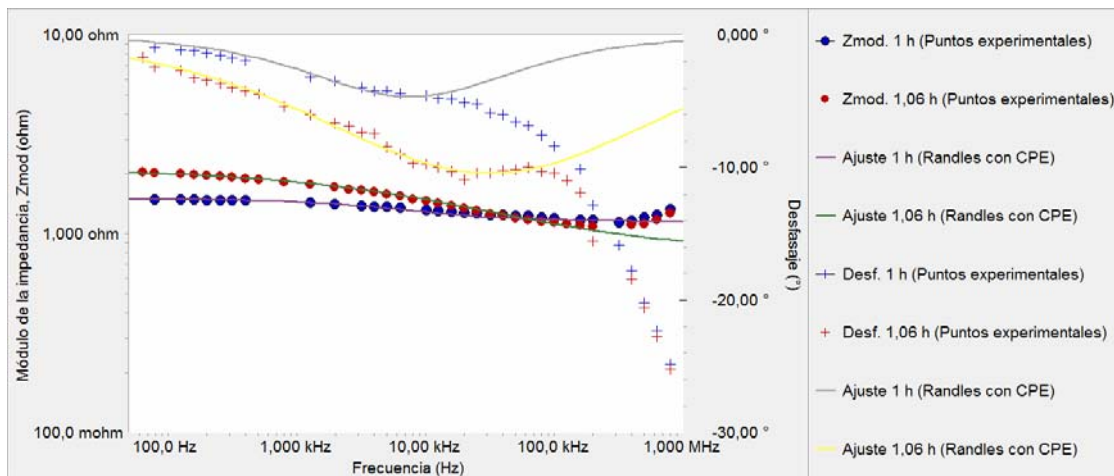


Fig. 50. Diagrama de Bode y Bode  $\theta$  para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión

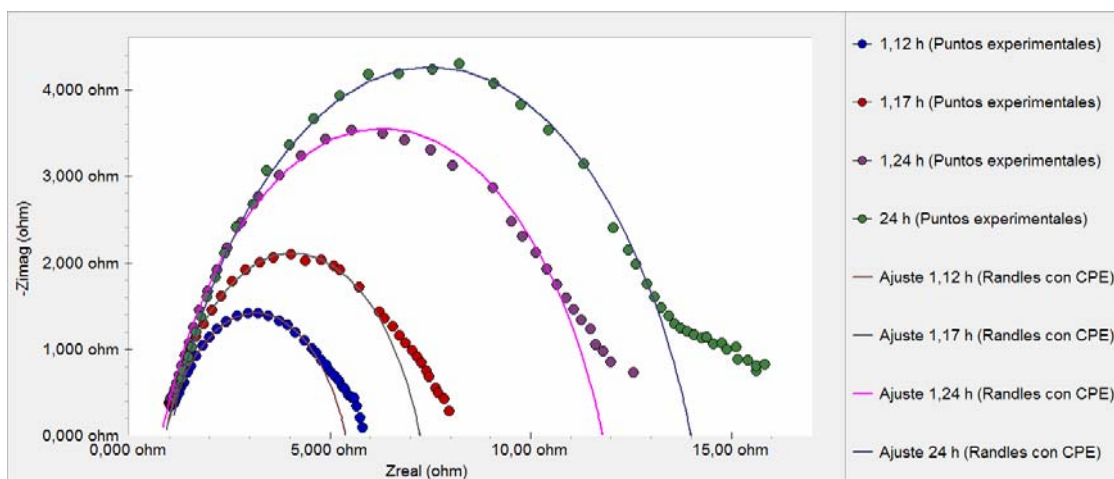


Fig. 51. Diagrama de Nyquist para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión

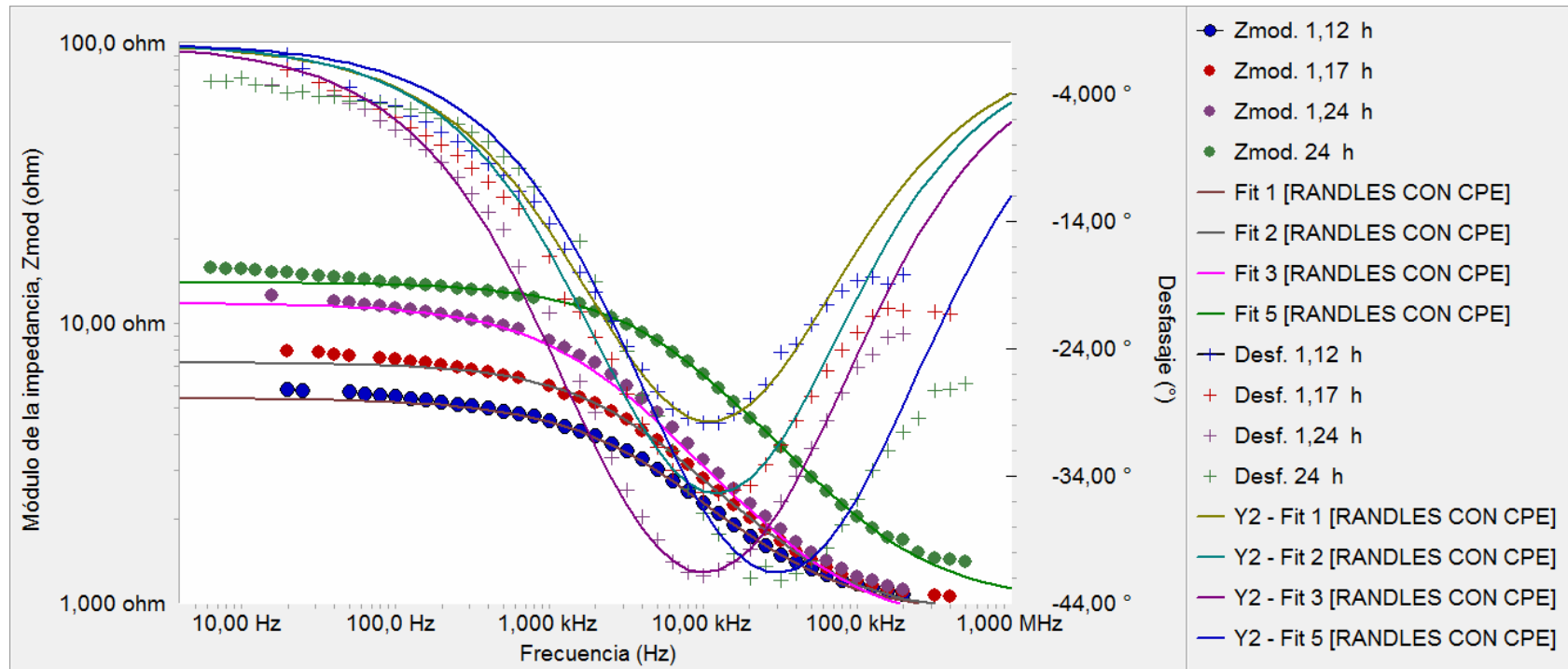


Fig. 52. Diagrama de Bode y Bode  $\theta$  para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión

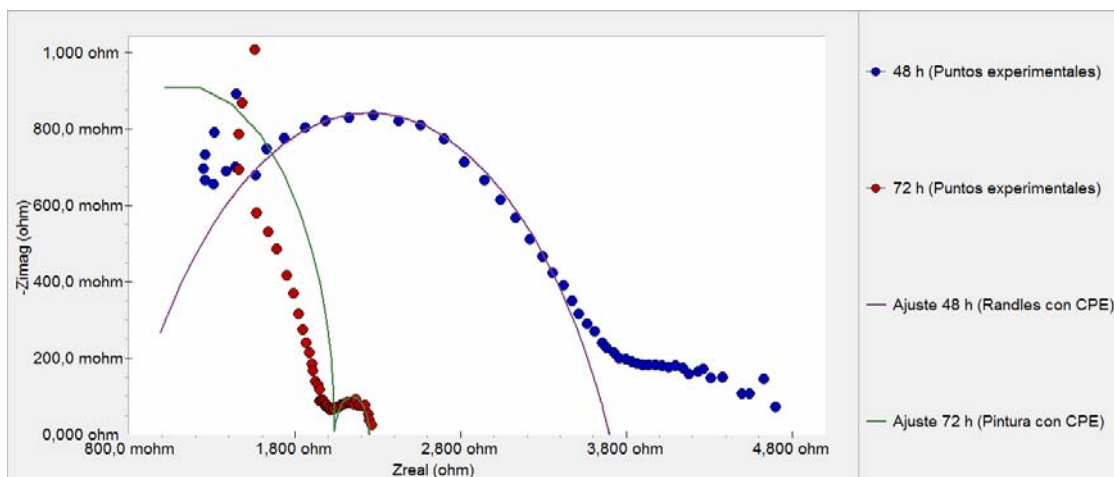


Fig. 53. Diagrama de Nyquist para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión

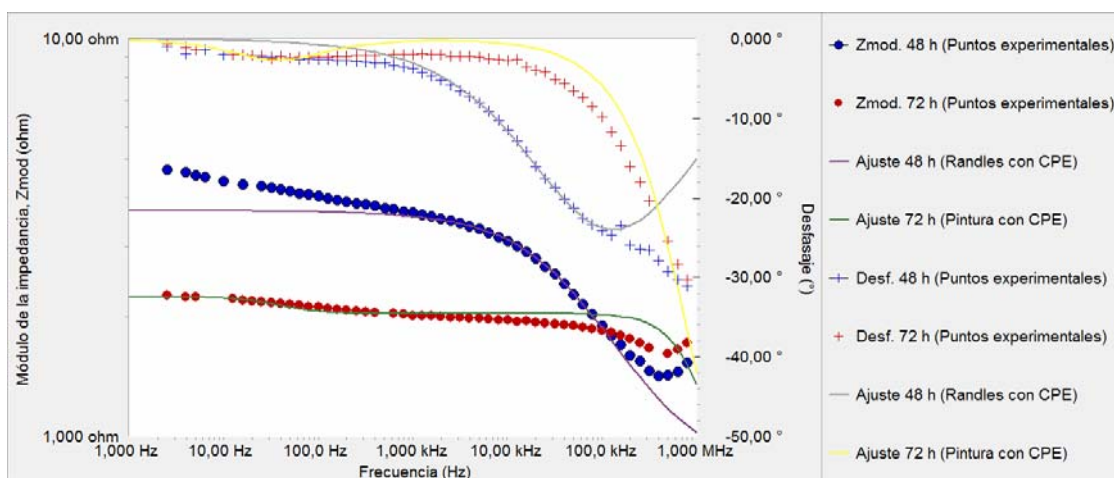


Fig. 54. Diagrama de Bode y Bode  $\theta$  para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión

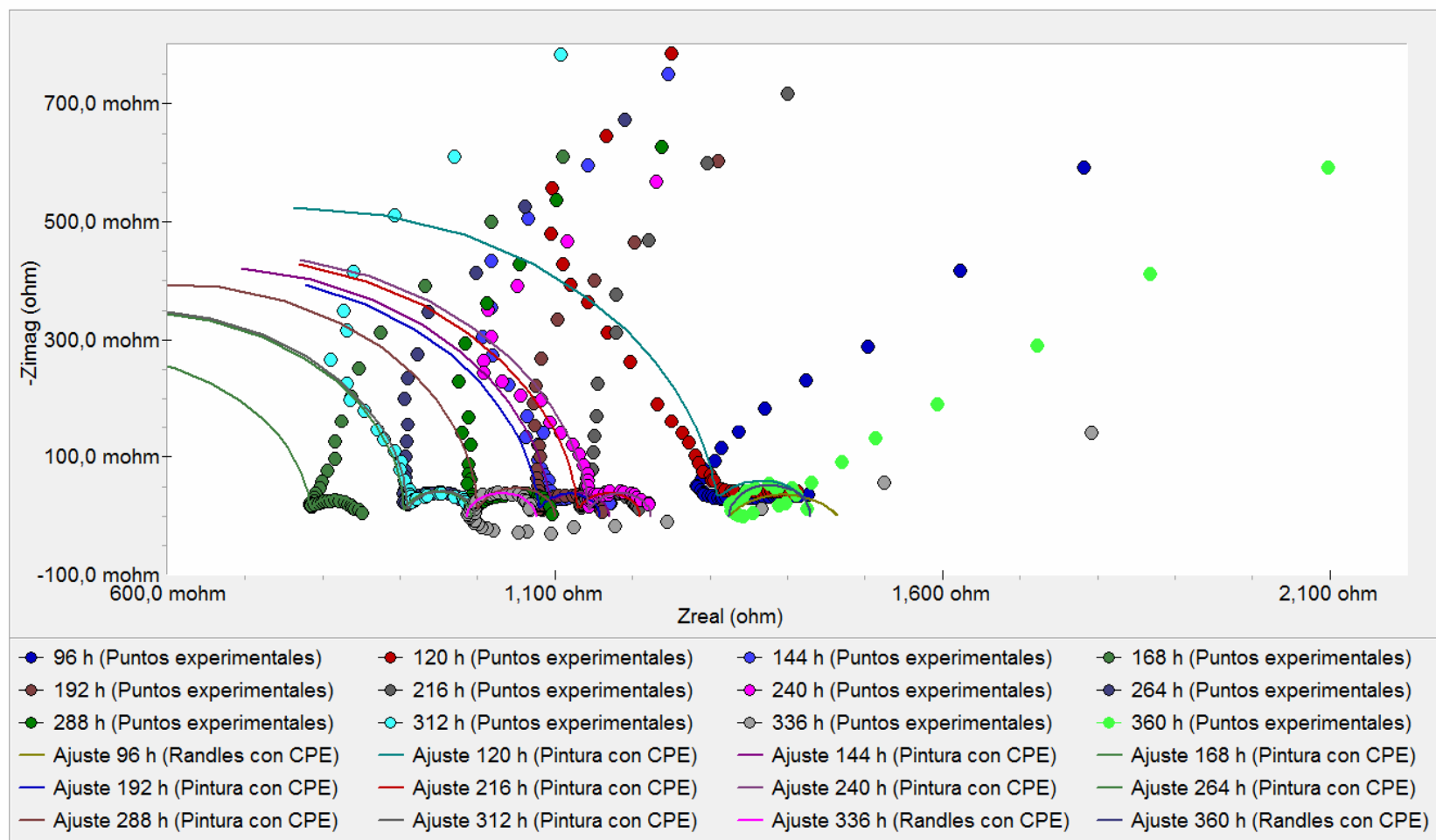


Fig. 55. Diagrama de Nyquist para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión

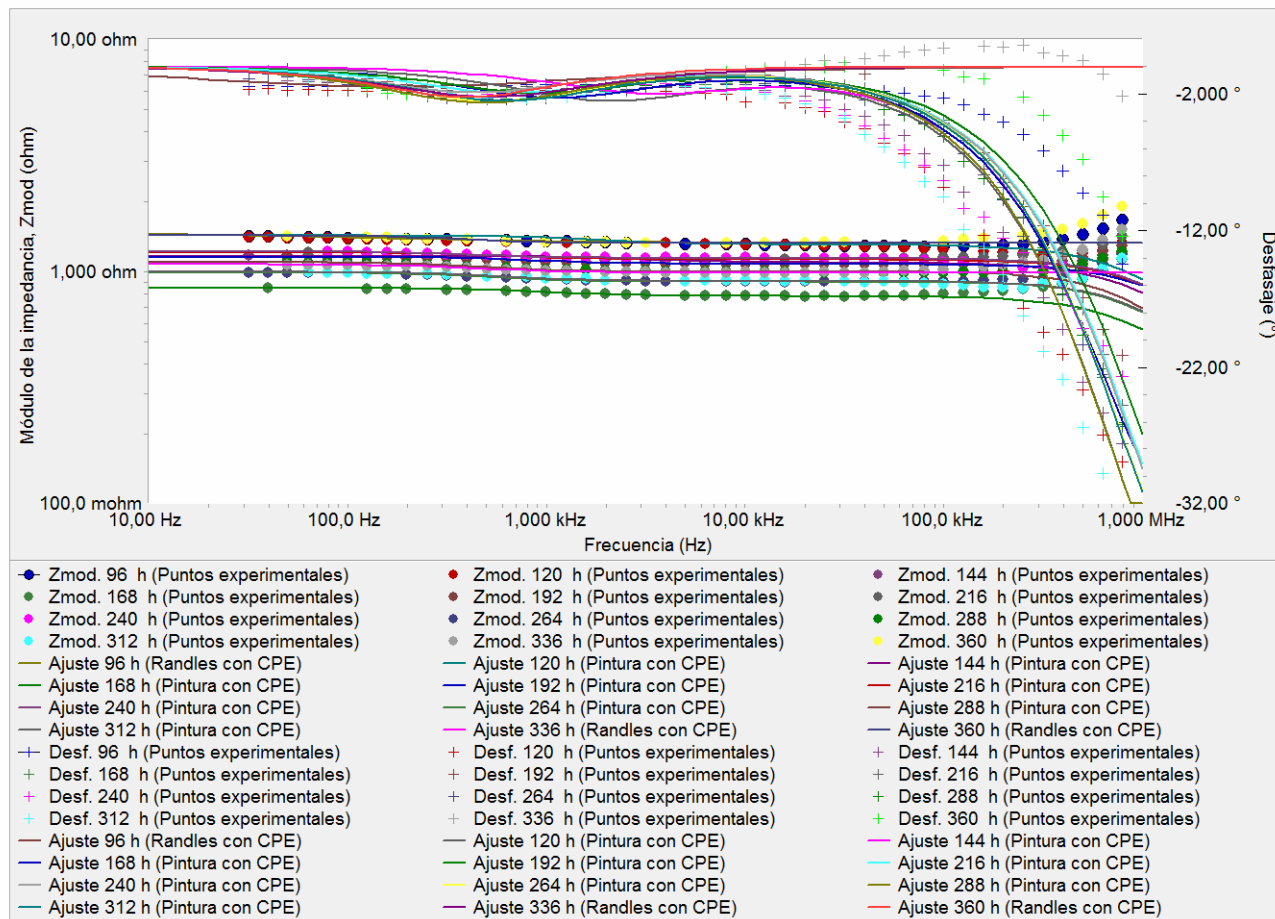


Fig. 56. Diagrama de Bode y Bode  $\theta$  para Sigmazinc 102 a diferentes tiempos de inmersión

Como muestran las gráficas anteriores, los circuitos equivalentes seleccionados

Tabla 8. Valores de los elementos de circuito equivalente para: SIGMAZINC 102

SIGMAZINC 102				PINTURA CON CPE			
TIEMPO INMERSIÓN (h)	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ (m $\Omega$ )	$R_{sol}$ (m $\Omega$ )	$Y_{pc}^{-1}$ ( $\Omega^{-1}s^n$ ) $\times 10^{-6}$	$n_c \times 10^{-3}$	$Y_{pct}^{-1}$ ( $\Omega^{-1}s^n$ ) $\times 10^{-3}$	$n_{ct} \times 10^{-3}$
1 (Randles)	0,350	---	1150,0	1729,0	700,0	---	---
1,06(Randles)	1,300	---	800,0	4100,0	469,0	---	---
1,12(Randles)	4,500	---	900,0	184,0	717,3	---	---
1,17(Randles)	6,350	---	900,0	100,9	747,3	---	---
1,24(Randles)	11,00	---	800,0	107,0	731,0	---	---
24(Randles)	13,00	---	1000,0	35,80	740,1	---	---
48(Randles)	2,900	---	800,0	80,01	670,0	---	---
72	1,830	210,0	210,0	0,100	999,0	25,00	970,0
96(Randles)	0,140		1325,0	0,116	600,0	---	---
120	1,100	120,0	210,0	0,230	970,0	0,90	970,0
144	0,885	75,0	210,0	0,260	970,0	0,90	970,0
168	0,575	66,0	210,0	0,450	970,0	3,00	970,0
192	0,870	78,0	210,0	0,210	970,0	3,00	970,0
216	0,920	80,0	210,0	0,220	970,0	4,00	970,0
240	0,934	80,0	210,0	0,220	970,0	6,00	970,0
264	0,695	87,0	210,0	0,220	999,0	4,50	970,0
288	0,790	100,0	210,0	0,220	999,0	4,50	970,0
312	0,700	87,0	210,0	0,310	999,0	4,00	970,0
336(Randles)	---	90,0	986,0	---	---	7,00	915,7
360(Randles)	---	105,0	1,325	---	---	3,950	999,7

modelan suficientemente los espectros medidos, con excepción de aquellos correspondientes a los últimos estadios del ensayo de inmersión, donde el

acuerdo entre el espectro del circuito equivalente propuesto y el espectro medido es poco. Los valores de los elementos de circuito que modelan los espectros están registrados en la tabla 8.

Por otra parte, la figura 57 muestra la gráfica de resistencia del poro ( $R_{po}$ ) y resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) contra el tiempo de inmersión para la probeta Sigmazinc 102.

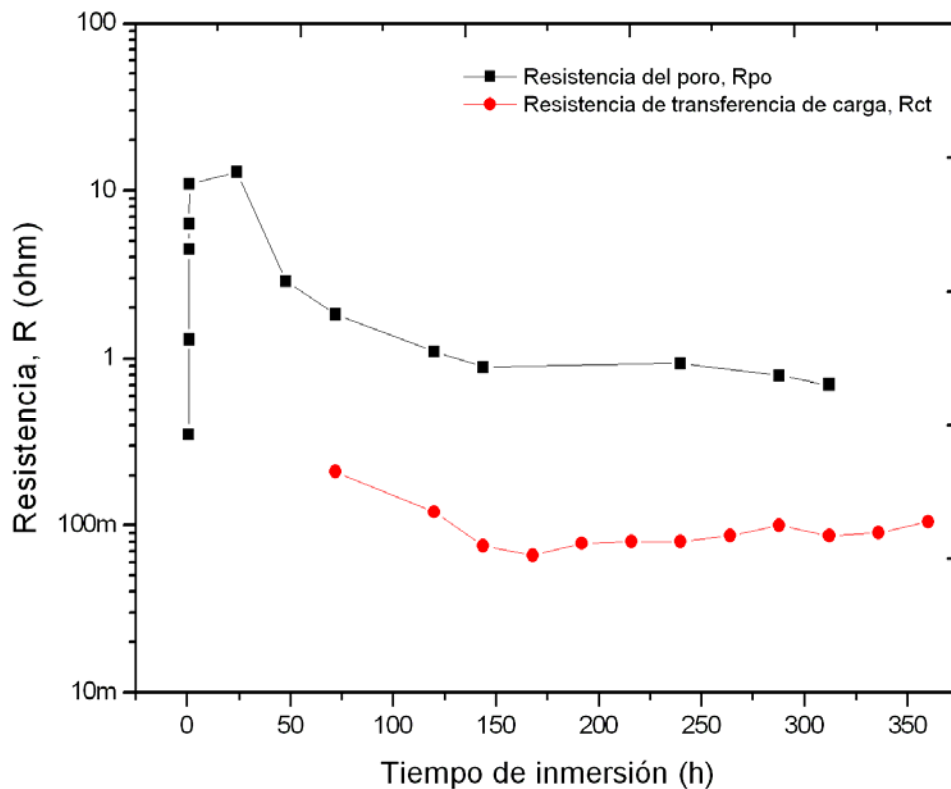


Fig. 57. Resistencia del poro ( $R_{po}$ ) y resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) contra el tiempo de inmersión para la probeta Sigmazinc 102. En ella se observa un aumento gradual del valor de  $R_{po}$  durante las primeras horas de exposición al medio corrosivo. Este comportamiento de  $R_{po}$  es inverso al observado en las probetas anteriormente estudiadas, donde la tendencia en

el valor de  $R_{po}$  era a disminuir con el tiempo de inmersión. Con este resultado se pone de manifiesto la característica fundamental de este tipo de recubrimiento: la protección galvánica. El pigmento de zinc en el recubrimiento se sacrifica en la reacción de corrosión electroquímica para proteger el sustrato de acero subyacente, el cual es catódico para zinc en la serie electroquímica (Kennet, 1989).

Adicionalmente, puede observarse que posterior a 24h de inmersión el valor de  $R_{po}$  disminuye considerablemente, lo cual coincidió con una ruptura de la película de recubrimiento que fue registrada fotográficamente. Esto se muestra en la figura 58. Posterior a la ruptura de esta película los diagramas evidencian la aparición de una segunda constante de tiempo que puede vincularse a corrosión debajo de la película residual de óxido de zinc (figura 59c).

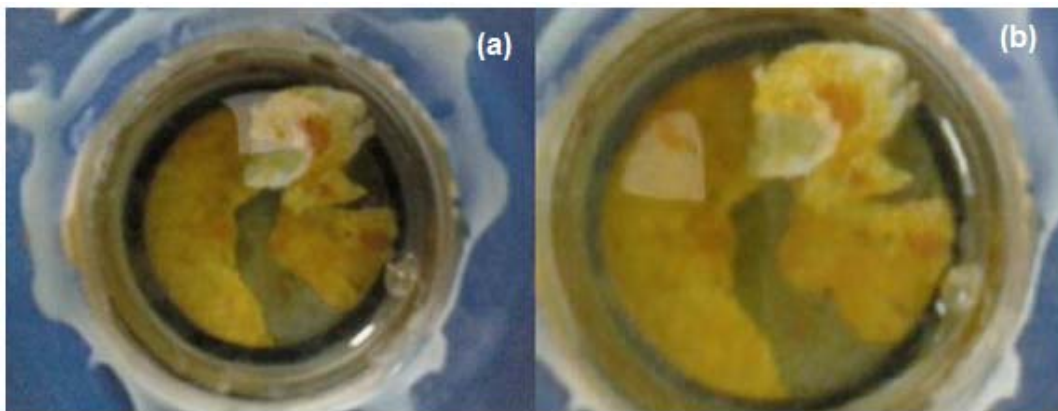


Fig. 58. a) Ruptura de la película de recubrimiento rico en zinc tras 24 h de inmersión en el electrólito. b) acercamiento. Probeta Sigmazinc 102



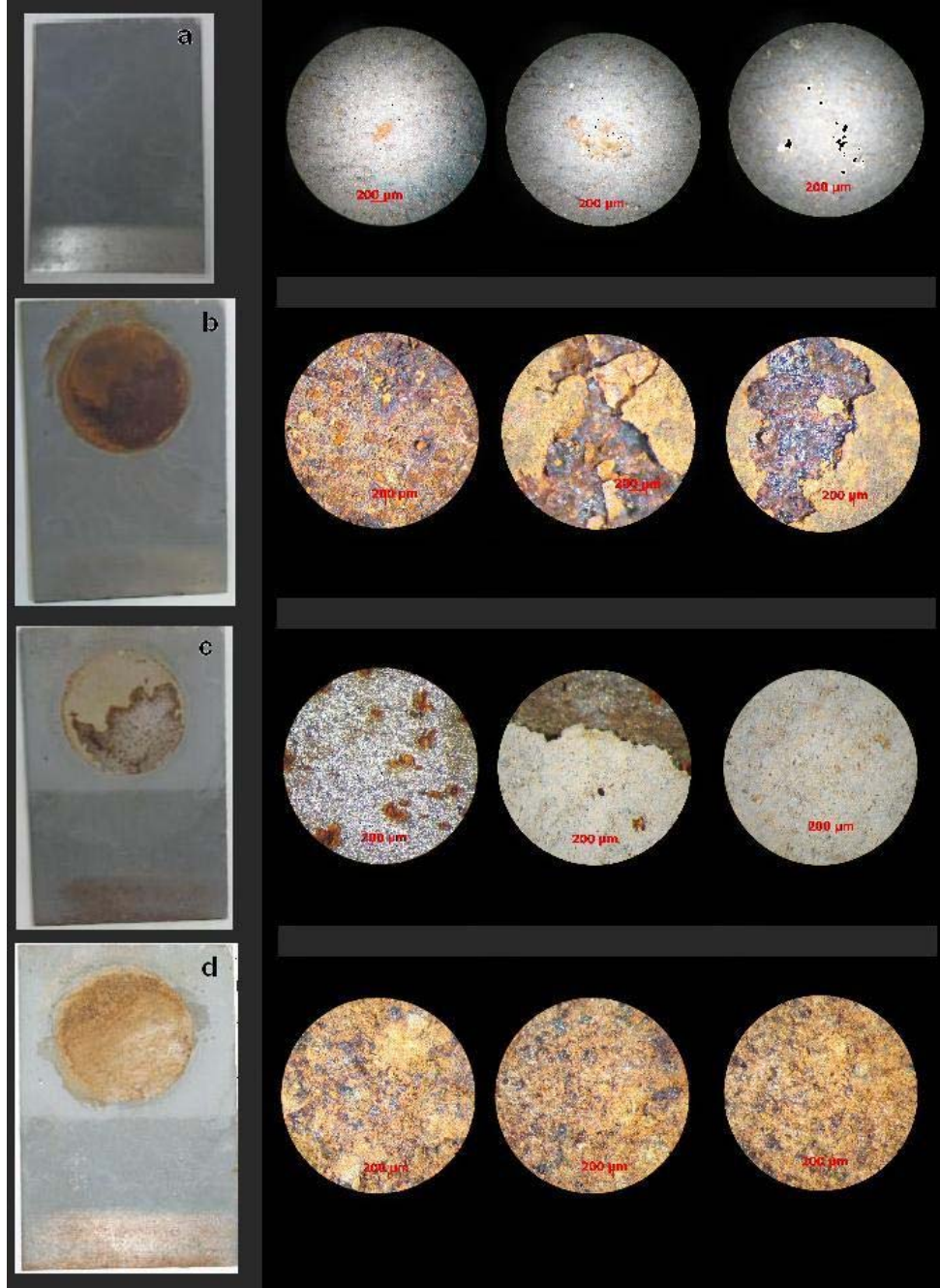


Fig. 59. Probeta Sigmazinc 102. a) Antes del ensayo, b) Posterior al ensayo (360 h de inmersión), c) Una vez retirados los productos de corrosión empleando una solución de HCl al 20%, d) Una vez retirado el recubrimiento con un removedor de pintura comercial.

La figura 60, por su parte, muestra el efecto del tiempo de exposición sobre la capacitancia del recubrimiento y de la doble capa, para la probeta en cuestión. En este caso, la forma de las gráficas de  $C_c$  y  $C_{dl}$ , indica que el monitoreo se inició cuando la película había alcanzado ya su estado de saturación.

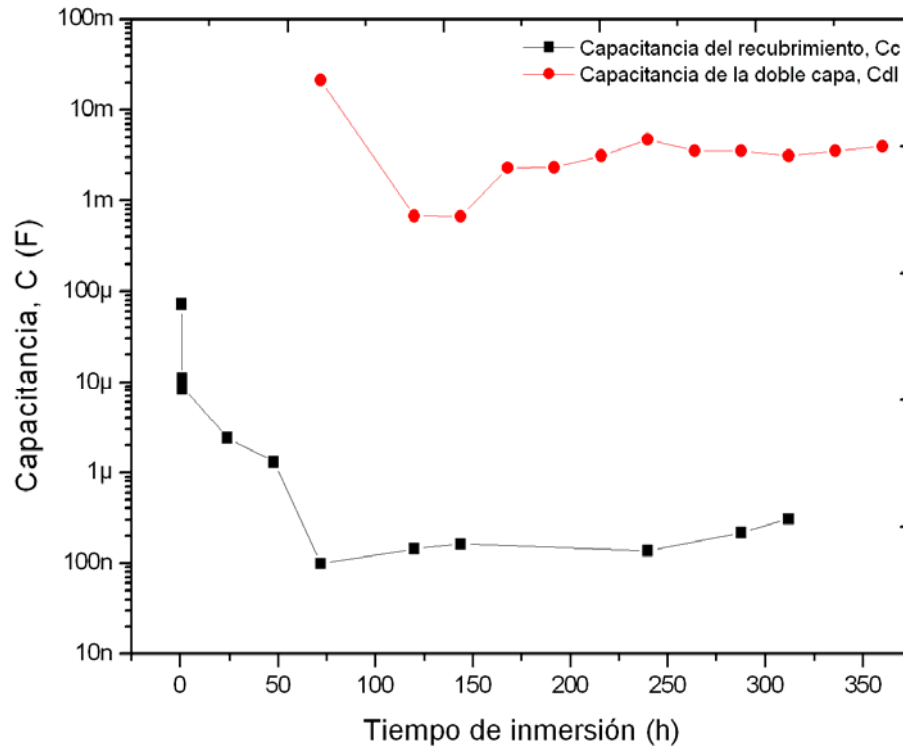


Fig. 60. Efecto del tiempo de exposición sobre la capacitancia del recubrimiento y de la doble capa para la probeta Sigmazinc 102

En lo que se refiere a  $C_{dl}$ , su valor inicial alto es coherente con la presencia de mucha área deslaminada debido a la ruptura de la capa de óxido resultante de la corrosión galvánica del zinc. La subsecuente disminución de  $C_{dl}$  acusa la formación de productos de corrosión sobre la superficie del metal, lo cual reduce las áreas deslaminadas.

Influencia del tratamiento superficial en la capacidad del sistema Fondo alquídico para proteger de la corrosión al acero A 36: chorro de granalla metálica presurizada *versus* cepillado con cepillo de alambre convencional

Las figuras 62 a 69 muestran los diagramas de Nyquist y de Bode obtenidos para la probeta Fondo alquídico y cepillado. Este sistema, como se describió en la tabla 4, consistió en una película de Fondo alquídico pigmentado naranja de aproximadamente  $(70 \pm 10) \mu\text{m}$  de espesor, depositada sobre una lámina de acero A 36, con la diferencia que el acondicionamiento de la superficie del acero se llevó a cabo empleando un cepillo de alambre convencional en lugar de un chorro de granalla metálica presurizada.

Los diagramas obtenidos en el caso de 1 h de inmersión (figuras 62 y 63) son modelados por un circuito tipo Randles (figura 18) en el rango de altas frecuencias y por un circuito tipo Recubrimiento Perfecto (figura 61) en el rango de bajas frecuencias. Los restantes espectros son modelados por circuitos tipo Randles (figura 18) en las regiones de alta y de baja frecuencia. Estos son un tipo de diagramas que consisten de semicírculos solapados en vez de claramente diferenciados, los cuales ya han sido reportados en la literatura (Ramírez *et. al.*, 2005).

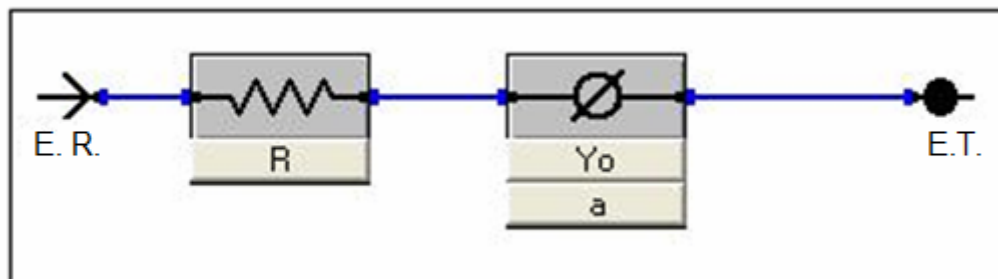


Fig. 61. Circuito equivalente tipo Recubrimiento perfecto.

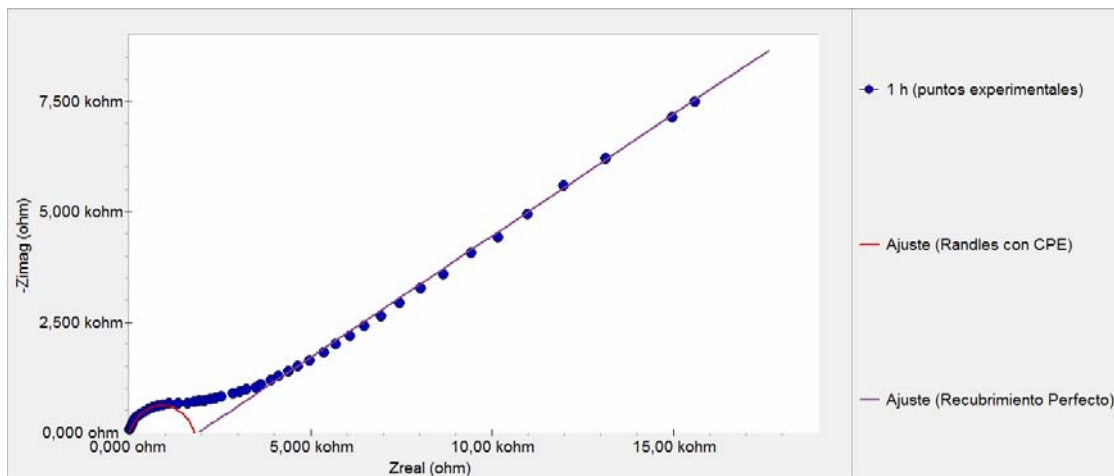


Fig. 62. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a 1 h de inmersión

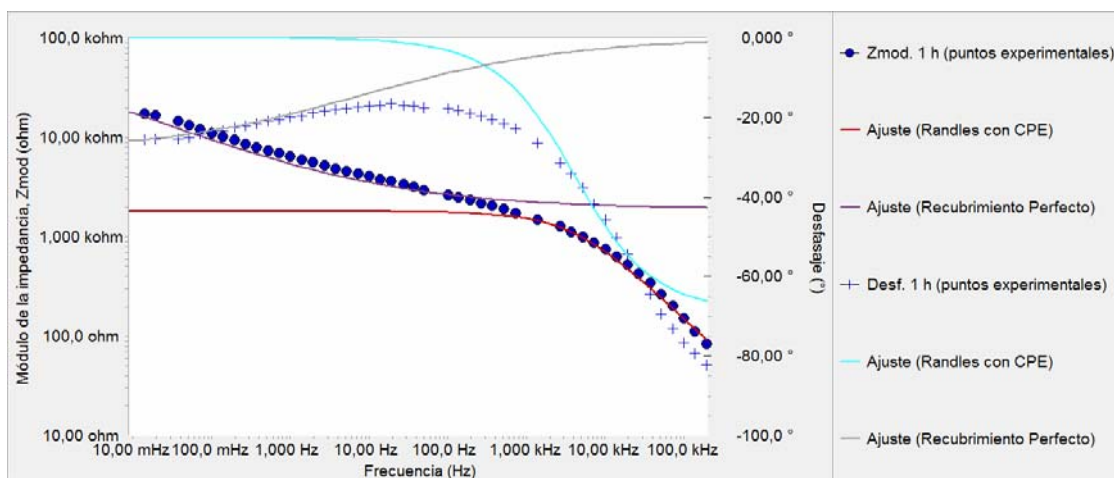


Fig. 63. Diagrama de Bode y Bode  $\theta$  para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a 1 h de inmersión

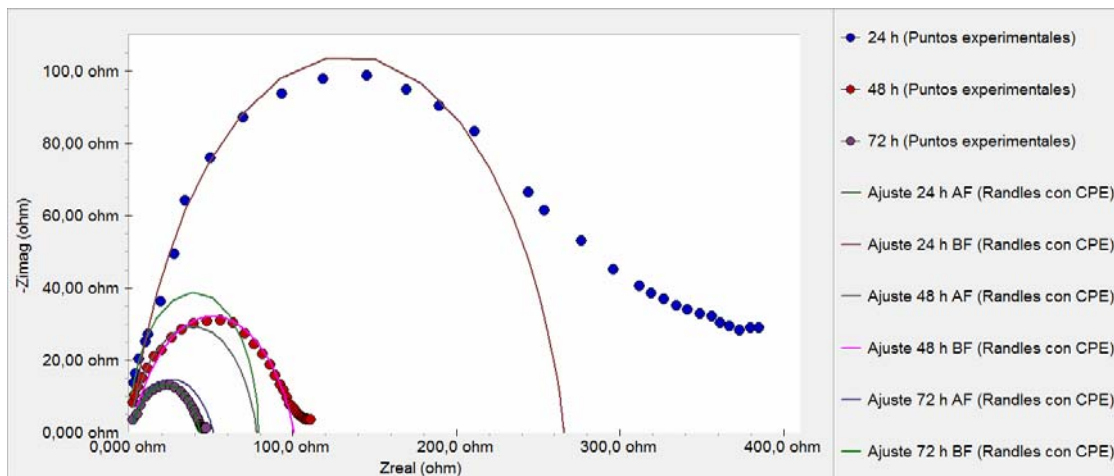


Fig. 64. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión

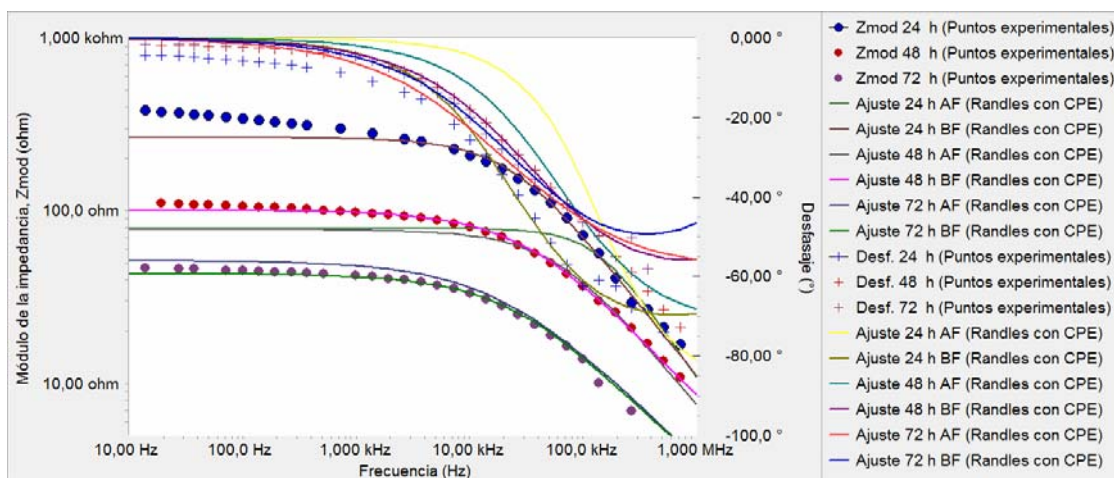


Fig. 65. Diagrama de Bode y Bode  $\theta$  para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión

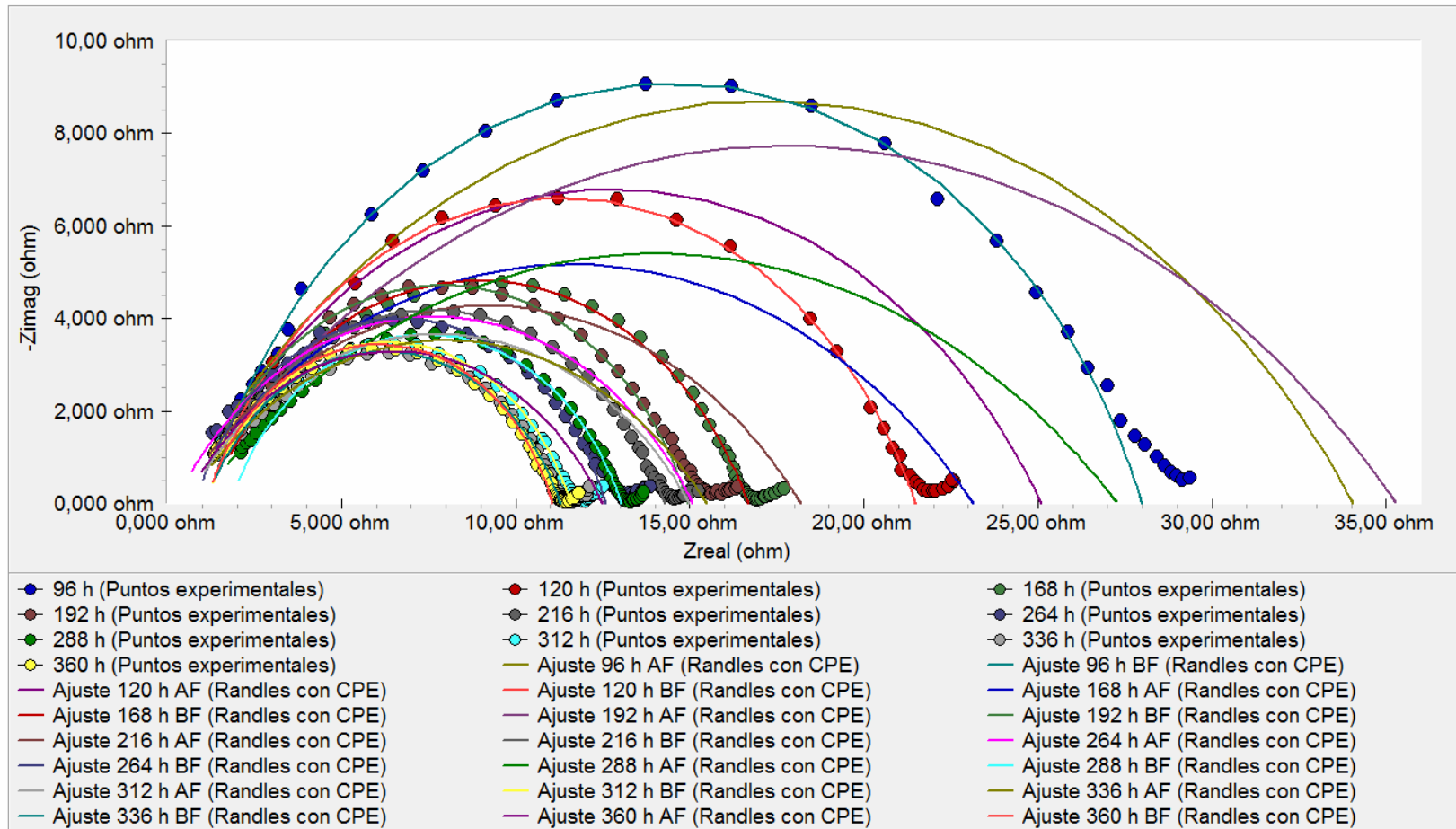


Fig. 66. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión

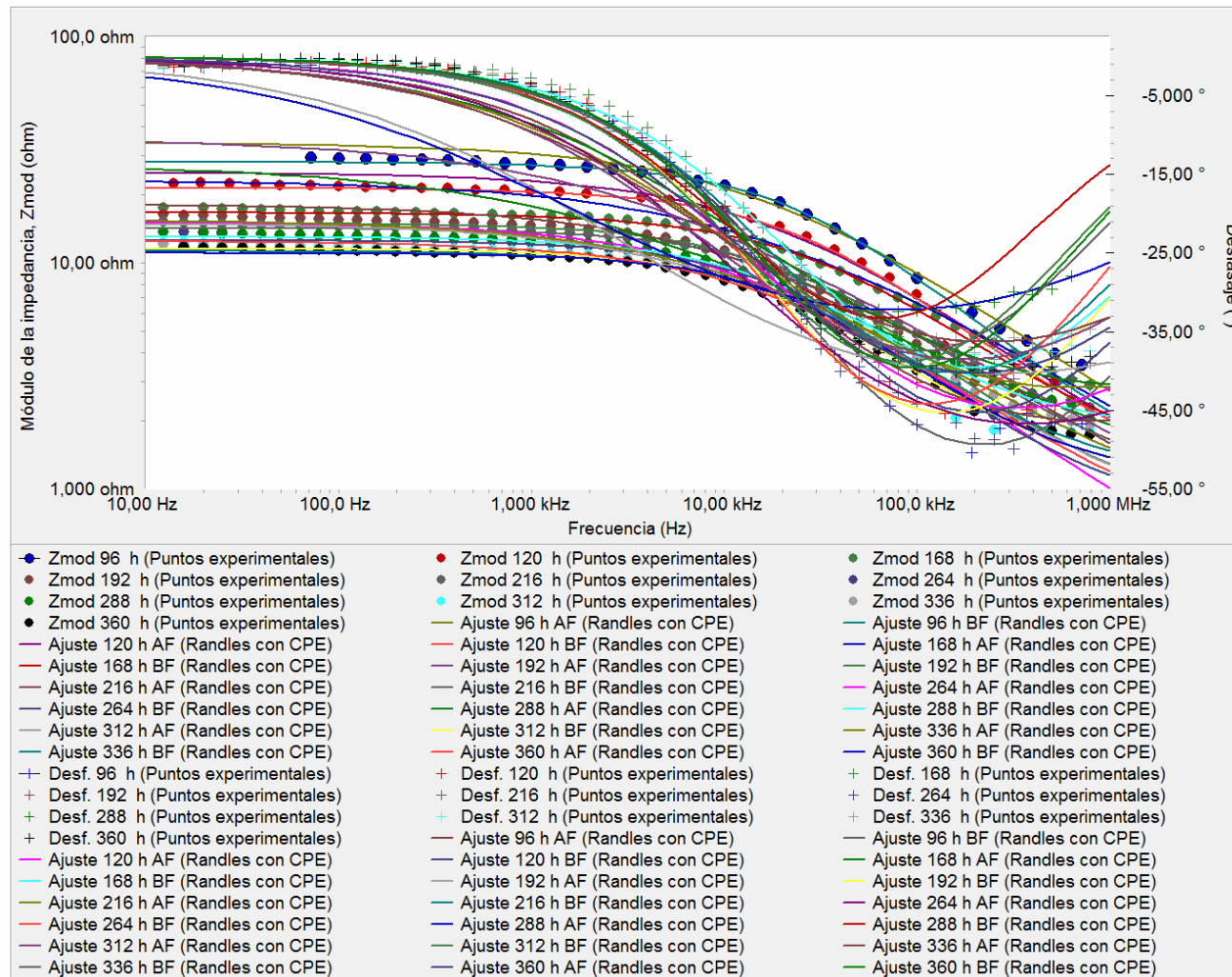


Fig. 67. Diagrama de Bode y Bode  $\theta$  para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado para diferentes tiempos de inmersión

Las figuras 68 y 69 muestran espectros de impedancia obtenidos también para Fondo Alquídicó con cepillado, pero que no fueron colocados en las figuras 66 y 67 para facilitar su lectura. En estos espectros se observa que la impedancia del sistema presenta caídas bruscas y no continuadas de su valor, y en consecuencia, no sigue la tendencia general ya observada a disminuir gradualmente conforme transcurre el tiempo de inmersión. Este resultado, como se mencionó anteriormente, puede asociarse a la dinámica de la difusión del electrólito a través de los poros del recubrimiento, y pone de manifiesto que dicho proceso encuentra obstáculos en su desarrollo, probablemente vinculados a las características morfológicas de la película.

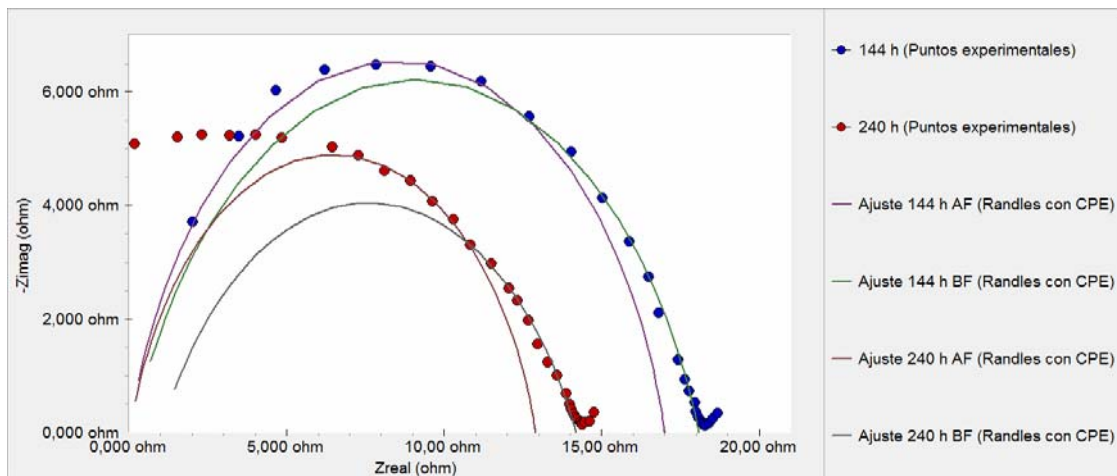


Fig. 68. Diagrama de Nyquist para Fondo alquídicó con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión



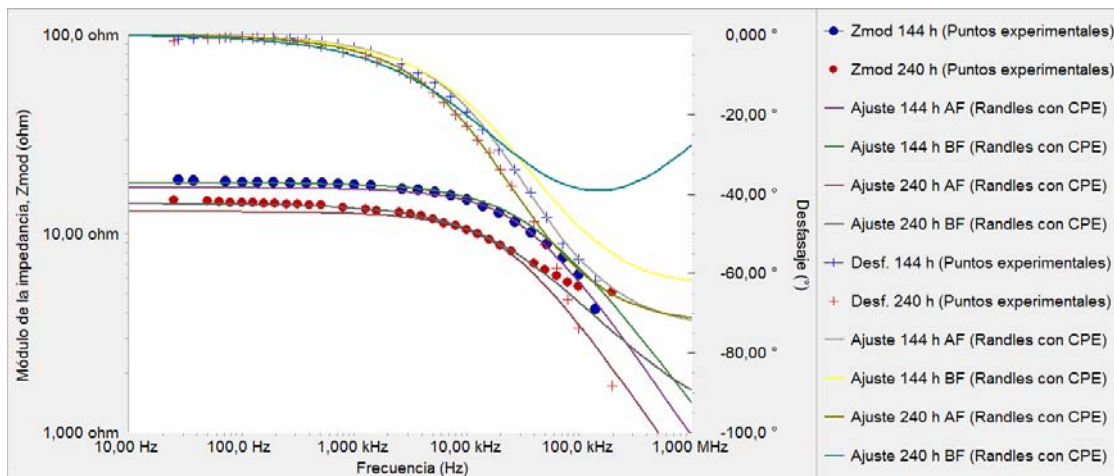


Fig. 69. Diagrama de Bode y Bode  $\theta$  para Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado a diferentes tiempos de inmersión

Semejante al caso de la probeta Fondo alquídico y granallado, los espectros (figuras 62 a 67), muestran una disminución progresiva del valor de la impedancia conforme transcurre el tiempo de inmersión. Esto, como se ha mencionado, está asociado a un deterioro gradual de película de recubrimiento debido al proceso de difusión del electrólito a través de sus poros.

Los diagramas develan también, la existencia de dos constantes de tiempo, lo cual señala la ocurrencia de procesos de corrosión debajo de la película de recubrimiento.

El ajuste de los circuitos equivalentes propuestos a los espectros de impedancia medidos fue bastante satisfactorio. Los valores de los elementos de circuito que modelan los espectros están registrados en la siguiente tabla.

Tabla 9. Valores de los elementos de circuito equivalente para: Fondo alquídico con tratamiento de cepillado

FONDO ALQUÍDICO CON TRATAMIENTO DE CEPILLADO								
TIEMPO INMERSIÓN (h)	RANDLES CON CPE ALTA FRECUENCIA				RANDLES CON CPE BAJA FRECUENCIA			
	$R_{sol}$ ( $\Omega$ ) $\times 10^{-3}$	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$Y_{oc}$ ( $\Omega^{-1} s^n$ ) $\times 10^{-6}$	$n_c$ $\times 10^{-3}$	$R_{sol}$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$Y_{oct}$ ( $\Omega^{-1} s^n$ ) $\times 10^{-6}$	$n_{ct}$ $\times 10^{-3}$
1 <sup>1</sup>	1,0	1800,00	0,235	765,0	---	1900,0	150,0	320,0
24	50,0	79,00	0,017	990,0	1,000	265,0	0,155	849,0
48	50,0	78,00	0,334	821,7	1,000	100,0	1,300	730,0
72	50,0	51,58	8,000	665,0	1,000	42,50	4,700	710,0
96	300,0	33,76	28,62	606,3	1,000	27,00	4,500	755,6
120	550,0	24,56	23,27	644,3	1,000	20,50	7,800	730,0
144	10,0	17,00	2,100	837,0	0,100	18,00	4,100	770,0
168	150,0	23,00	92,15	538,0	1,200	15,50	11,50	710,0
192	300,0	35,00	157,0	529,9	0,800	14,17	10,67	750,1
216	200,0	18,00	94,69	564,8	1,000	13,30	14,50	715,0
240	10,0	12,90	4,100	827,0	1,000	13,20	19,10	700,0
264	200,0	14,90	53,53	634,2	0,800	11,80	11,70	760,0
288	800,0	26,50	342,0	493,0	1,800	11,25	17,50	735,5
312	500,0	14,50	95,00	595,8	1,100	10,50	16,00	748,0
336	500,0	15,00	130,0	560,6	1,100	10,20	17,50	730,7
360	500,0	12,00	51,48	640,0	1,100	9,970	11,19	770,0

En base a los diagramas correspondientes a Fondo alquídico con acondicionamiento superficial por granalla presurizada y Fondo alquídico con

acondicionamiento superficial por cepillado, se evidencia en ambos casos la existencia de corrosión debajo de la película de recubrimiento.

Como puede verse en la figura 70,  $R_{ct}$  para Fondo alquídico con tratamiento de cepillado se situó a lo largo del transcurso del monitoreo en valores siempre superiores a los de  $R_{ct}$  para Fondo alquídico con tratamiento de granallado, y ambos por encima de  $R_{ct}$  para el acero A 36 sin recubrimiento.

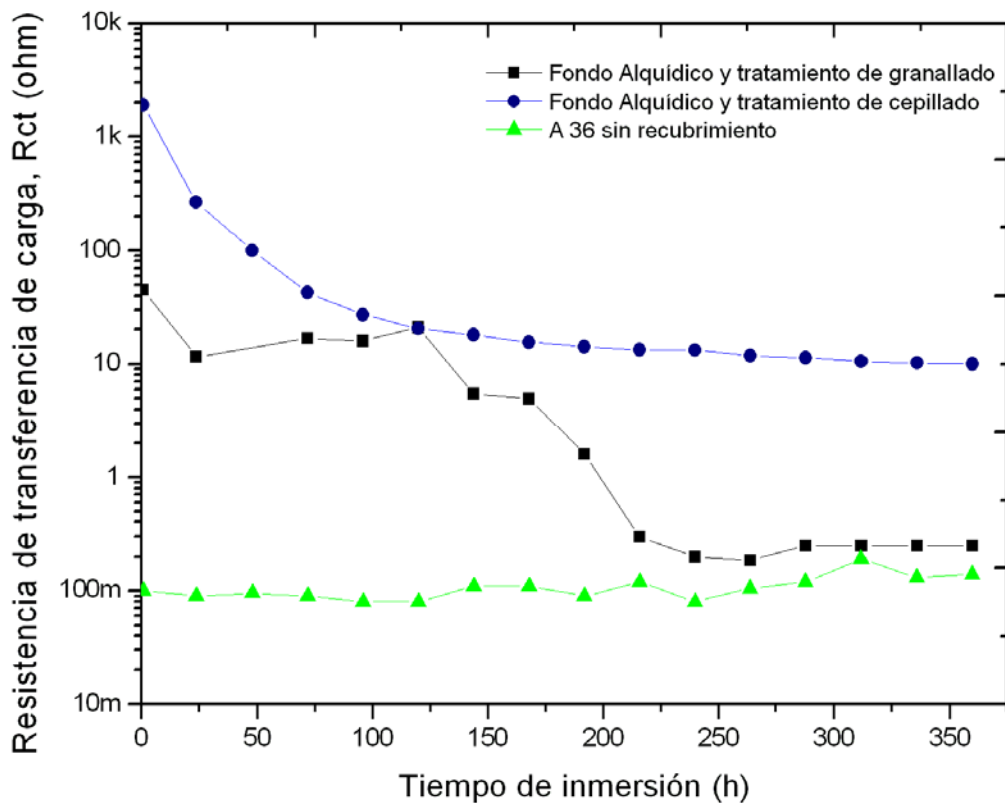


Fig. 70. Resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ )  
 Resulta interesante comentar por separado la evolución de  $R_{ct}$  en el tiempo para cada uno de los tres sistemas indicados en la figura 70.

<sup>1</sup> Para el caso de la medición a 1 h de inmersión el circuito equivalente que modela los datos en el rango de las bajas frecuencias es del tipo recubrimiento perfecto.

El sistema Fondo alquídico y tratamiento de cepillado se caracteriza por una evolución de  $R_{ct}$  gradualmente decreciente, esto sugiere un aumento progresivo de la velocidad de los procesos de transferencia electrónica que tienen lugar sobre la superficie del sustrato, a saber, la reducción de especies iónicas presentes en la solución ocluida debajo de la película de recubrimiento en las áreas catódicas y la disolución del metal en las áreas anódicas.

Por otro lado, y de forma distinta, en el sistema Fondo alquídico y tratamiento de granallado la evolución de  $R_{ct}$  en el tiempo se caracteriza por una caída dramática de su valor a partir de 120 h de inmersión y que sólo se estabiliza posterior a un tiempo de inmersión de 216 h, a partir del cual mantiene un valor relativamente constante.

En lo referente al acero A 36 sin ningún tipo de recubrimiento, la formación de la película de óxido sobre su superficie deriva en un aumento, aunque poco significativo, de la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ). Esto señala una disminución de la velocidad de los procesos de corrosión que tienen lugar bajo la película de óxido, y por ende un ligero efecto de pasivación.

La figura 71, por su lado, muestra los valores de velocidad de corrosión para los tres sistemas discutidos en esta parte. En ella se pone de manifiesto que los procesos de corrosión bajo la película que se producen en la probeta Fondo alquídico con acondicionamiento por granallado son más acelerados que esos que ocurren en Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado, pero ambos menos acelerados que los producidos bajo la capa de óxido formada en el acero expuesto al medio electrolítico sin ningún recubrimiento.

Las figuras 46d y 72d están de acuerdo con los valores de  $R_{ct}$  obtenidos para Fondo alquídico con acondicionamiento por granallado y Fondo alquídico con acondicionamiento por cepillado. Comparando ambas figuras y sus detalles se observa que la superficie bajo la película en el caso de Fondo alquídico con tratamiento de granallado presenta un estado de corrosión mayor al observado en el caso de Fondo alquídico con tratamiento de cepillado.

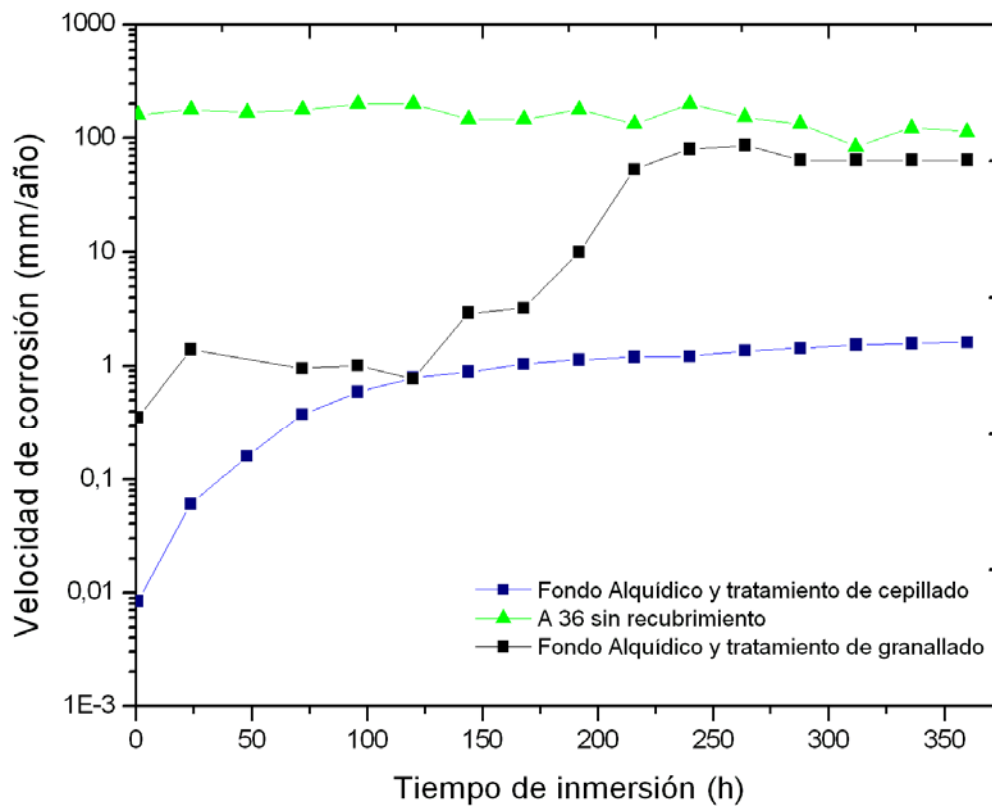


Fig. 71. Velocidad de corrosión ( $v_{corr}$ )



Fig. 72. Probeta Fondo alquídico y cepillado en los distintos estadios del ensayo. a) Antes del ensayo, b) Posterior al ensayo, c) Una vez retirados los productos de corrosión empleando una solución de HCl al 20%, d) Una vez retirado el recubrimiento con un removedor de pintura comercial.

En lo que respecta a la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ), la figura 73 muestra que los valores de  $C_{dl}$  para Fondo alquídico con tratamiento de granallado y A 36 sin recubrimiento se ubicaron en todo momento del monitoreo por encima de los valores de  $C_{dl}$  para Fondo alquídico con tratamiento de cepillado. Esto sugiere que en los casos anteriores existió una mayor cantidad de área deslaminada expuesta al electrólito, lo cual produce un incremento de la capacitancia del sistema debido al alto valor que posee la constante dieléctrica del agua.

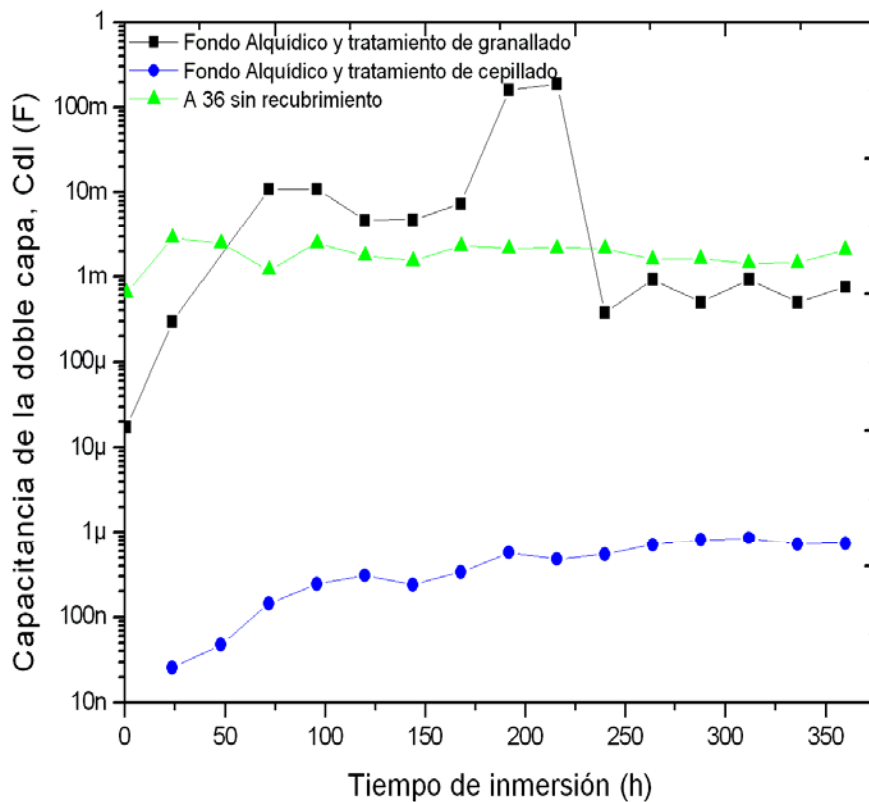


Fig. 73. Capacitancia de la doble capa electroquímica ( $C_{dl}$ )

Es de importancia tomar en cuenta también la dinámica de  $C_{dl}$  respecto al tiempo para cada una de las probetas en cuestión. En el caso de Fondo alquídico con tratamiento de cepillado,  $C_{dl}$  aumenta de valor gradualmente lo cual señala una moderada progresión del proceso de corrosión bajo el recubrimiento. En el caso de Fondo alquídico con tratamiento de granallado se observan saltos y caídas a lo largo de la gráfica. Esto indica la ruptura o formación de películas de productos de corrosión sobre la superficie de la probeta inmersa. Respecto al acero A 36 sin recubrimiento, el valor de  $C_{dl}$  se mantiene relativamente constante. De esto se infiere que el total de las áreas deslaminadas varía muy poco durante el transcurso del ensayo.



## CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados de este estudio se derivan las siguientes conclusiones:

El sistema Poliuretano-epóxico-rico en zinc resultó bastante efectivo para proteger de la corrosión al acero ASTM A 36 en el medio estudiado. Su efectividad es superior si se compara con la demostrada por el sistema Fondo alquídico y granallado.

La propiedad de protección galvánica característica de los recubrimientos ricos en zinc fue verificada en el caso del recubrimiento comercial SIGMAZINC 102.

El sistema Fondo alquídico y granallado, aunque en menor medida, también aporta protección contra la corrosión al acero A 36 en el medio estudiado. Esto se pone en valor al comparar sus resultados con los obtenidos para el acero A 36 sin recubrimiento.

El proceso de corrosión debajo de la película de recubrimiento Fondo alquídico es menos acelerado cuando la preparación superficial del sustrato previo a la aplicación del recubrimiento se realiza por medio de cepillado con cepillo de alambre convencional que cuando se lleva a cabo por medio de granallado.

Finalmente, este trabajo constituye una prueba más de la factibilidad de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en el estudio y mejora de los recubrimientos orgánicos anticorrosivos.

## RECOMENDACIONES

Este trabajo puede ser mejorado en adelante en relación a los siguientes aspectos:

Llevar a cabo mediciones de impedancia de los sistemas estudiados entre 0 y 1 hora de inmersión en el electrólito. Esto aportaría información más detallada sobre los procesos de difusión del electrólito a través de los poros del recubrimiento en los primeros estadios del ensayo.

Extender o prolongar el tiempo de inmersión del sistema Poliuretano-epóxico-zinc hasta evidenciarse en los espectros de impedancia la ocurrencia de fenómenos de corrosión bajo la película.

Sería interesante además, realizar un estudio semejante al llevado a cabo en este trabajo que incluya el espectro de marcas comerciales presentes en el mercado venezolano para cada uno de los sistemas de recubrimientos orgánicos anticorrosivos estudiados. Esto pudiera sentar las bases para una medición periódica de la calidad y eficiencia de los productos mencionados, con lo cual se estaría, desde el ámbito científico, beneficiando a los consumidores de dichos productos y apoyando a los sectores de la industria nacional vinculados al tema.

## BIBLIOGRAFÍA

American Society of Metals (ASM). 1985. Metals handbook. Vol. 9. 9ª edición. USA.

ASTM A 36/A 36M – 91. Standard Specification for Structural Steel. Book of Standards vol. 01.04. American Society for Testing and Materials. USA.

ASTM G 102 – 89. Standard Practice for Calculation of corrosión rates and related information from electrochemical measurements. Book of Standards vol. 03.02. American Society for Testing and Materials. USA.

ASTM G 106 – 89. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. Book of Standards vol. 03.02. American Society for Testing and Materials. USA.

ASTM E 3 - 11. Standard Methods of Preparation of Metallographic Specimens. Book of Standards vol. 03.01. American Society for Testing and Materials. USA.

Elliott, W. 1993. Alkyds Resins. En: Surface Coatings. Parson, P. (ed). Chapman & Hall. Págs. 76-109.

Estanga, C. 2008. Plan de Mantenimiento Preventivo para las Estructuras Metálicas de las viviendas de la OCV Villa Delicia, Sector El Peñón, Cumaná Estado Sucre. Trabajo de pregrado. Facultad de Ingeniería, Universidad Gran Mariscal de Ayacucho, Cumaná.

Evans, U. 1986. Corrosiones Metálicas. Reverté. Madrid.

Ferrer, C y Amigó, V. 2003. Tecnología de Materiales. Editorial Universidad Politécnica de Valencia. España.

Freeman, W. (ed). 1987. Química: una ciencia experimental. Reverté. España.

Gamry Instruments, Inc. 10/05/2011. "EIS of Organic Coatings and Paints". <http://www.gamry.com/Application-Notes/EIS-of-Organic-Coatings-and-Paints.pdf> (03/10/2011).

Geenen, F. 1991. Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements. Trabajo de postgrado. Universidad Tecnológica de Delft. Países Bajos.

González, S.; Mirza Rosca, I. y Souto, R. 2001. Investigation of the corrosion resistance characteristics of pigments in alkyd coatings on steel. Progress in Organic Coatings, 43: 282–285.

González, Y.; González, S. y Souto, R. 2007. Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection. Corrosion Science, 49: 3514-3526.

Guzmán, A. 2011. Evaluacion de la resistencia a la corrosion del sistema primer epoxico rico en zinc/acabado polisiloxano por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica. Dyna, 167: 87-95.

Hammouda, N.; Chadli, H.; Guillemot, G. y Belmokre, K. 2011. The Corrosion Protection Behaviour of Zinc Rich Epoxy Paint in 3% NaCl Solution. Advances in Chemical Engineering and Science, 1: 51-60.

HMG Paints Ltd. 20/05/2009. "Pictorial Surface Preparation. Standards for painting steel surface". <http://www.hmgpaint.com/knowledge-base/pdf/KNB0026>. (18/03/2011)

ISO 8501. 2007. Preparation of steel substrate before application of paints and related products. International Organization for Standarization. Suiza.

Jovic, V. 25/11/2003. "Determination of the correct value of  $C_{dl}$  from the impedance results fitted by the commercially available software". <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Determination-of-Double-Layer-Capacitance-from-a-CPE.pdf> (03/10/2011)

Kennet, B.1989. Coatings. En: Corrosion and corrosion protection handbook. Schweitzer, P. (ed). Marcel Dekker, inc. Págs. 453-489. USA.

Kerchner, R y Corcoran, G. 1974. Circuitos de Corriente Alterna. C.E.C.S.A. México.

López, M. 1991. Aplicación de la técnica de impedancia electroquímica en el estudio de corrosión de una emulsión de crudo en agua. Trabajo para ascender a la categoría de Profesor Asociado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

Loveday, D.; Peterson, P. y Rodgers, B. 2004. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 2: Application of EIS to Coatings. JCT Coatings Tech.: 88-94.

Masadeh, S. 2005. Electrochemical Impedance Spectroscopy Of Epoxy-Coated Steel Exposed To Dead Sea Water. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 4, No. 2: 75-84.

McElroy, W. 2002. Painter's handbook. Craftsman. USA.

Mendoza, J.; Durán, R y Genescá, J. 2007. Manual de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en corrosión. Laboratorio de Corrosión. Facultad de Química. UNAM, México D.F. <http://www.depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/> (15/01/2011).

Miers-Westhnes, M. 2007. Polyurethanes: coatings, adhesives and sealants. Vincentz. Alemania.

Myers, R. 2007. The 100 most important chemical compounds. A reference guide. Greenwood press. USA.

O'Donoghue, M.; Garrett, R.; Datta, V.; Aben, T. y Hare, C. 2003. EIS investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels. NACE Corrosión 2003, artículo No. 03057. San Diego. California. USA.

Oliveira, E.; Carneiro, J. y Cunha, V. 2009. Evaluation of the atmospheric corrosion resistance of AISI A-36 steel painted with coatings base on epoxy and poly(urethane) resins using semi-accelerated testing. Journal of Coatings Technology and Research, vol. 6, No. 2: 213-219.

Rae Kim, G.; Hyeok Lee, S.; Yeon Song, H. y Man Han, J. 2007. Electrochemical characterization of epoxy coated steel under cathodic protection. NACE Corrosion 2007, artículo No. 07013. Marzo 11 – 15, Nashville, Tennessee. USA.

Raistrick, I.; Franceschetti, D. y Macdonald, J. 2005. The constant phase element and its simple combinations. En: Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. Barsoukov, E. y Macdonald, J. (ed). Wiley - Interscience. Págs. 87 - 91. USA.

Ramírez, D.; Vera, R.; Gómez, H. y Coñajagua, C. 2005. Evaluation of Protecting Properties of Epoxy Coatings on Navy Steel by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Journal of the Chilean Chemical Society, Vol. 50, No. 2: 489-494

Randles, J. E. 1947. Kinetics of rapid electrode reactions. Discuss Faraday Society, 1: 11.

Rodríguez, D. 1999. Obtención de capa de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V y caracterización de sus propiedades biomédicas. Tesis de postgrado. Universidad Politécnica de Cataluña. España.

Rodríguez, F. 2007. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión. Laboratorio de Corrosión. Facultad de Química. UNAM, México D.F. <http://www.depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/>. (15/01/2011).

Sato, N. 1989. Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes. Corrosion vol. 45, No. 5: 354-368.

Scully, J. 1975. The Fundamentals of Corrosion. 2da edición. Pergamon Press. UK.

Segui, W. 2007. Steel desing. 4ta. edición. Thomson. USA.

Shakhashiri, B. 1989. Chemical demonstrations. A handbook for teachers of chemistry. Vol. 3. The University of Wisconsin Press. USA.

Silverman, D. 1991. On ambiguities in modeling electrochemical impedance spectra using circuits analogues. Corrosion, vol. 47, No. 2: 87-89.

Teatroccs. 13/10/2011. "Teatro Principal de Caracas". <http://www.teatroccs.org.ve/ciudad-teatro/179-teatro-principal-de-caracas>. (29/08/2012).

Varela, J.; Rodríguez, V. y Rubio, E. 2010. Recubrimientos anticorrosivos epoxi-sílice dopados con polianilina sobre acero al carbón. Superficies y Vacío, 23: 114-118.

Yang, X.; Li, J.; Croll, S.; Tallman, D. y Bierwagen, G. 2003. Degradation of low gloss polyurethane aircraft coatings under UV and prohesion alternating exposures. Polymer Degradation and Stability, 80: 51-58.

Zi Yuan, X.; Song, C.; Wang, H. y Zhang, J. 2010. Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. Springer. Canadá.

Zhu, Y.; Xiong, J.; Tang, Y. y Zou, Y. 2009. EIS study on failure process of two polyurethane composite coatings. Progress in organic coatings, 69: 7 – 11.

## APÉNDICES Y ANEXOS

	Pg.
LISTA DE TABLAS .....	102
LISTA DE FIGURAS .....	103
APÉNDICES .....	105
Apéndice A. Determinación de la composición química del acero A 36 por medio de dispersión de la energía por rayos X (EDX) .....	105
Apéndice B. Validación de la data: transformada de Kramers – Kronig.....	110
Apéndice C. Cálculo del valor de la capacitancia a partir de un elemento de fase constante (CPE) .....	117
Apéndice D. Deducción de las ecuaciones de impedancia para el circuito tipo Randles .....	123
ANEXOS .....	131
Anexo I. Fichas técnicas de los recubrimientos comerciales estudiados .....	131
Anexo II. Certificados de suministro de muestras emitidos por COMMETASA .....	137



## LISTA DE TABLAS

	Pg.
Tabla A-1. Valores porcentuales de los elementos presentes en la composición química del acero A 36, muestreo 1 .....	105
Tabla A-2. Valores porcentuales de los elementos presentes en la composición química del acero A 36, muestreo 2 .....	106
Tabla A-3. Valores porcentuales de los elementos presentes en la composición química del acero A 36, muestreo 3 .....	107
Tabla C-1. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE. Poliuretano-epóxico-rico en zinc .....	118
Tabla C-2. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE. Fondo alquídico y granallado .....	119
Tabla C-3. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE. A 36 sin recubrimiento.....	120
Tabla C-4. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE para: SIGMAZINC 102 .....	121
Tabla C-5. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE. Fondo alquídico y cepillado.....	122

## LISTA DE FIGURAS

	Pg.
Fig. A-1. Composición química del acero A 36, muestreo 1 .....	105
Fig. A-2. Composición química del acero A 36, muestreo 2 .....	106
Fig. A-3. Composición química del acero A 36, muestreo 3 .....	106
Fig. A-4. Micrografía de la superficie del acero. Magnificación: 500 X.....	108
Fig. A-5. Micrografía de la superficie del acero A 36. Magnificación: 1000 X .	109
Fig. B-1. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 48 h de inmersión. ....	112
Fig. B-2. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 48 h de inmersión. ....	112
Fig. B-3. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de Fondo alquídico con granallado a 1 h de inmersión. ....	113
Fig. B-4. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de Fondo alquídico con granallado a 1 hora de inmersión. ....	113
Fig. B-5. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta A 36 sin recubrimiento a 48 h de inmersión. ....	114
Fig. B-6. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta A 36 sin recubrimiento a 48 h de inmersión. ....	114
Fig. B-7. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Sigmazinc 102 a 120 h de inmersión. ....	115
Fig. B-8. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Sigmazinc 102 a 120 h de inmersión. ....	115
Fig. B-9. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Fondo alquídico con tratamiento de cepillado a 1 h de inmersión.....	116
Fig. B-10. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de Fondo alquídico con tratamiento de cepillado a 1 h de inmersión.....	116
Fig. D-1. Circuito eléctrico tipo Randles .....	123
Fig. D-2. Circuito eléctrico tipo Randles en términos de la impedancia .....	123
Fig. D- 3. Diagrama de Nyquist.....	127
Fig. D- 4. Diagrama de Bode.....	128
Fig. D- 5. Diagrama de Bode.....	129
Fig. I. Ficha técnica de Fondo alquídico y granallado .....	132
Fig. II. Ficha técnica de SIGMAZINC 102 .....	133
Fig. III. Ficha técnica de SIGMACOVER 256 .....	134
Fig. IV. Ficha técnica de SIGMACOVER 280.....	135
Fig. V. Ficha técnica de SIGMADUR 550 .....	136
Fig. VI. Certificado de suministro de muestras, lote 1 .....	138
Fig. VII. Certificado de suministro de muestras, lote 2 .....	139



## APÉNDICES

Apéndice A. Determinación de la composición química del acero A 36 por medio de dispersión de la energía por rayos X (EDX)

Se llevó a cabo un análisis semi-cuantitativo de la composición química del acero estudiado. Este análisis se realizó por medio de un detector de dispersión de la energía por rayos X (EDX), marca THERMO SCIENTIFIC ULTRA DRY con una resolución de 129 eV acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI modelo S-800 FE.

Muestreo 1

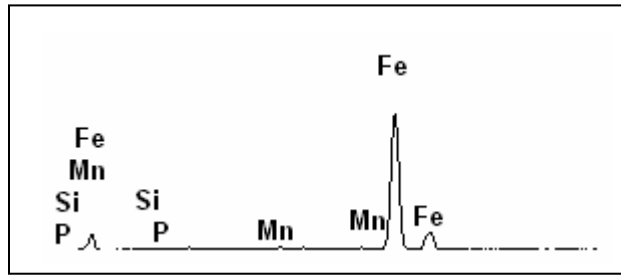


Fig. A-1. Composición química del acero A 36, muestreo 1

Tabla A-1. Valores porcentuales de los elementos presentes en la composición química del acero A 36, muestreo 1

Elemento	Conteos netos	Masa %
Si	16	0,17
P	22	0,22
Mn	13	0,17
Fe	7285	99,43
<b>Total</b>		<b>100,00</b>

Muestreo 2

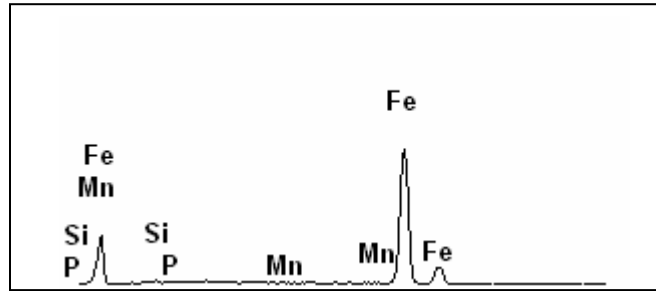


Fig. A-2. Composición química del acero A 36, muestreo 2

Tabla A-2. Valores porcentuales de los elementos presentes en la composición química del acero A 36, muestreo 2

Elemento	Conteo neto	Masa %
Si	20	0,34
P	0	0,00
Mn	19	0,39
Fe	4516	99,27
<b>Total</b>		<b>100,00</b>

Muestreo 3

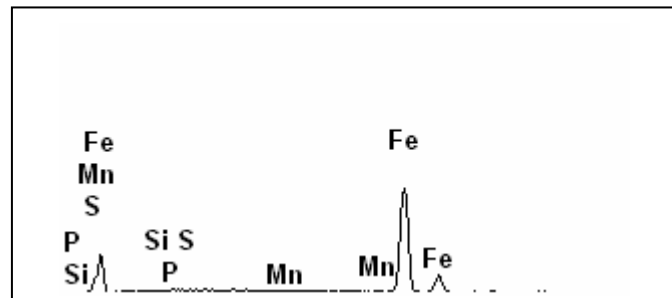


Fig. A-3. Composición química del acero A 36, muestreo 3

Tabla A-3. Valores porcentuales de los elementos presentes en la composición química del acero A 36, muestreo 3

<b>Elemento</b>	<b>Conteos netos</b>	<b>Masa %</b>
Si	1	0,01
P	0	0,00
S	0	0,00
Mn	29	0,70
Fe	3865	99,28
<b>Total</b>		<b>100,00</b>

Los muestreos realizados revelan que el acero objeto de estudio es un acero poco aleado y con contenidos de manganeso (Mn) y silicio (Si). En el caso de manganeso el porcentaje medido es inferior al estandarizado para el acero ASTM A 36. Mientras que el porcentaje de silicio medido se encuentra dentro de la normativa del acero mencionado.

Por otro lado, las figuras A-4 y A-5 muestran micrografías obtenidas para las muestras de acero A 36. Estas develan una microestructura del tipo ferrítica-perlítica para el acero estudiado (ASM, 1985; Ferrer y Amigó, 2003). Este tipo de microestructura es característico de los aceros poco aleados que han sido sometidos al tratamiento industrial de normalizado. Las micrografías muestran una estructura equiaxial de ferrita y perlita de láminas finas (Ferrer y Amigó, 2003).

Micrografías de la superficie del acero objeto de estudio obtenidas por medio de Microscopía electrónica de electrones secundarios empleando un microscopio electrónico marca Hitachi modelo S 800 FE

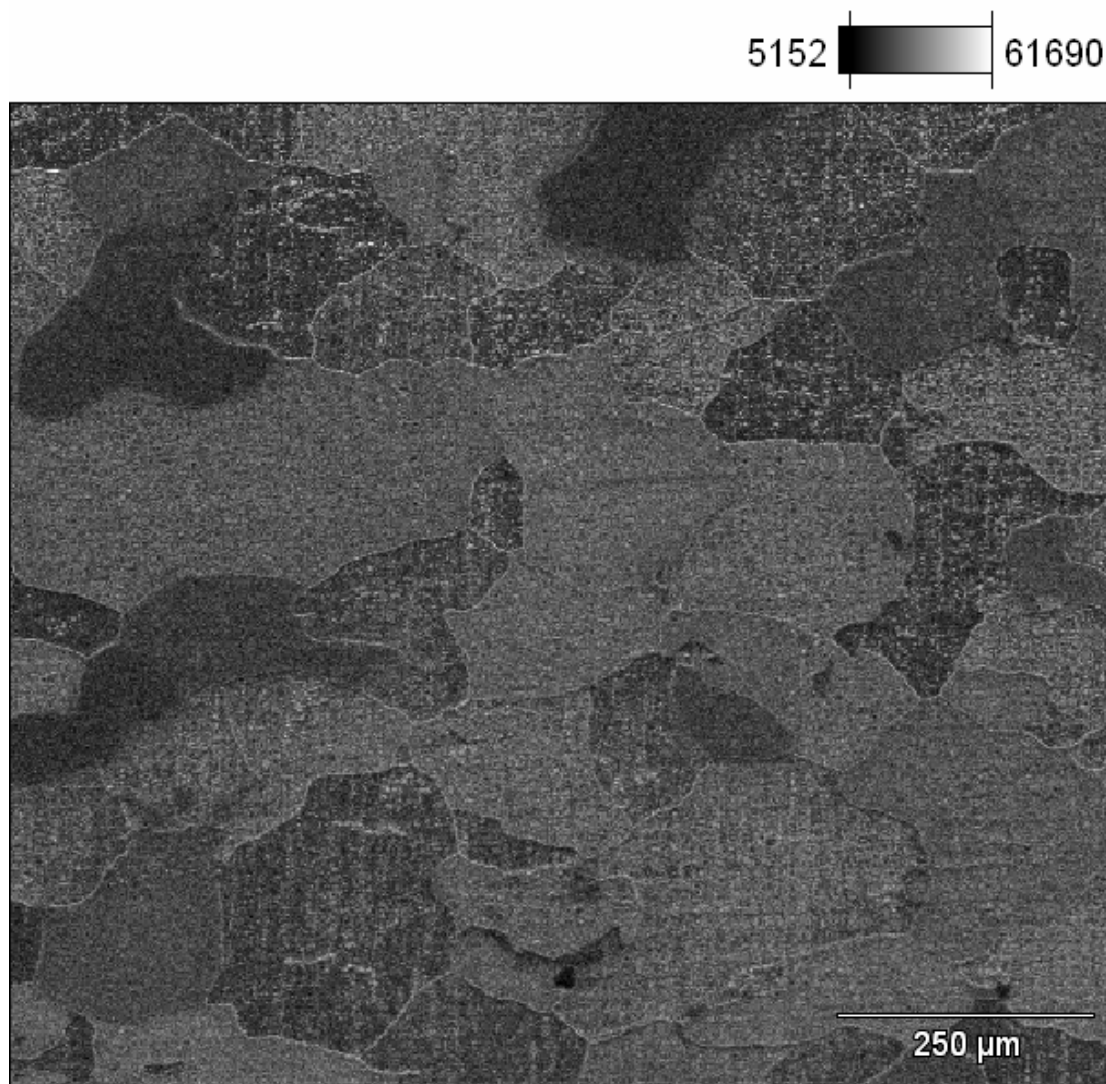


Fig. A-4. Micrografía de la superficie del acero A 36 Voltaje de aceleración: 25.0 kV. Magnificación: 500 X

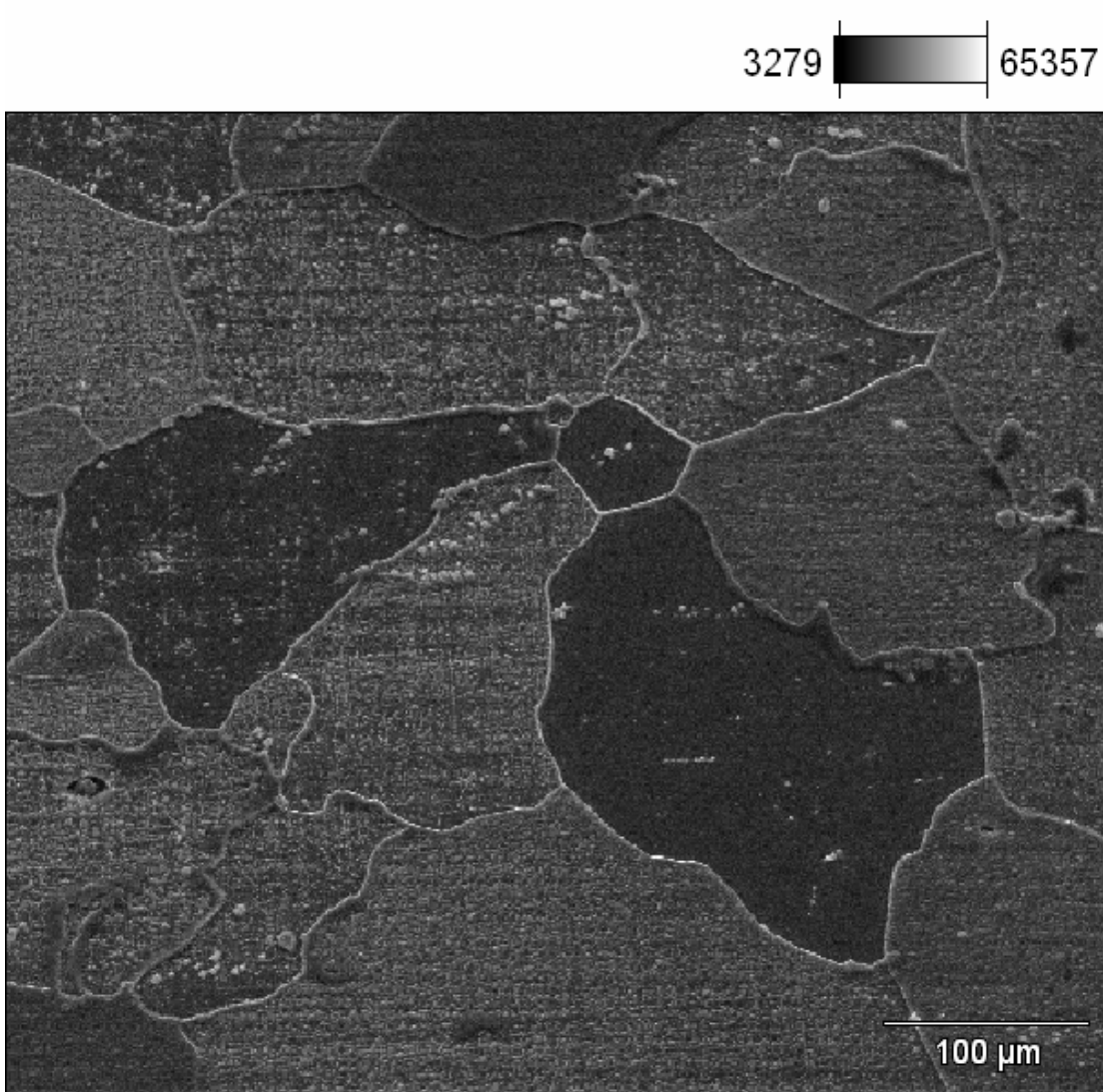


Fig. A-5. Micrografía de la superficie del acero A 36. Voltaje de aceleración: 25.0 kV. Magnificación: 1000 X



## Apéndice B. Validación de la data: transformada de Kramers – Kronig

La transformada de Kramers – Kronig fue originalmente desarrollada en la segunda década del siglo XX para tratar con data obtenida en experimentos de óptica. Muchos años después los investigadores comenzaron a aplicarla en estudios provenientes de ensayos de electroquímica y corrosión. Las transformadas de Kramers – Kronig pueden ser usadas en la validación de data de espectroscopia de impedancia debido a que la relación de Kramers – Kronig vincula las partes reales e imaginaria de la impedancia. La relación de Kramers – Kronig indica que la parte imaginaria de una dispersión está completamente determinada por la parte real de la dispersión en el rango de frecuencia  $\omega = 0$  hasta  $\omega = \infty$ , y viceversa. Esto siempre que el sistema estudiado cumpla con las siguientes condiciones (Zi Yuan *et ál.*, 2010):

- Causalidad: la respuesta medida es simplemente debida a la señal perturbativa aplicada
- Linealidad: esto implica un voltaje pequeño para la señal de excitación (típicamente menor que 10 mV pico-pico)
- Estabilidad: el sistema no debe cambiar demasiado durante el tiempo que dure la medición, ni continuar oscilando después que la señal de excitación haya cesado
- Finitud: el cálculo debe ser aplicado a todas las frecuencia, incluyendo  $\omega \rightarrow 0$  y  $\omega \rightarrow \infty$ .

La transformación de la parte real de la impedancia,  $Z_{re}(\omega)$ , viene dada por la ecuación (B-1):

$$Z_{rs}(\omega) = Z_{rs}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x Z_{imag}(x) - \omega Z_{imag}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (B-1)$$

Al tanto que la transformada de la parte imaginaria de la impedancia,  $Z_{imag}(\omega)$ , viene expresada por la ecuación (B-2):

$$Z_{imag}(j\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{rs}(x) - Z_{rs}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (B-2)$$

El término  $\omega$  representa la frecuencia angular de la transformada y el término  $x$  la frecuencia de integración.

La transformada de Kramers – Kronig, como se habrá podido notar, es una relación puramente matemática y no depende de ninguna condición física del sistema en estudio (Zi Yuan *et ál.*, 2010).

Las figuras B-1 a B-10 muestran ejemplos ilustrativos del ajuste de la data experimental registrada en este trabajo a la transformada de Kramers – Kronig, para cada uno de los tipos de probetas evaluadas. Estos ejemplos no representan casos especiales sino, la generalidad de la data correspondiente a cada uno de los sistemas estudiados. El ajuste se realizó con ayuda del software GAMRY Echem Analyst.

Tal como se observa en las figuras a continuación, los puntos experimentales coincidieron suficientemente con la curva de la transformada, de esto puede inferirse que los sistemas evaluados se mantuvieron, durante el desarrollo de los ensayos, dentro de las restricciones impuestas por la relación de Kramers – Kronig.

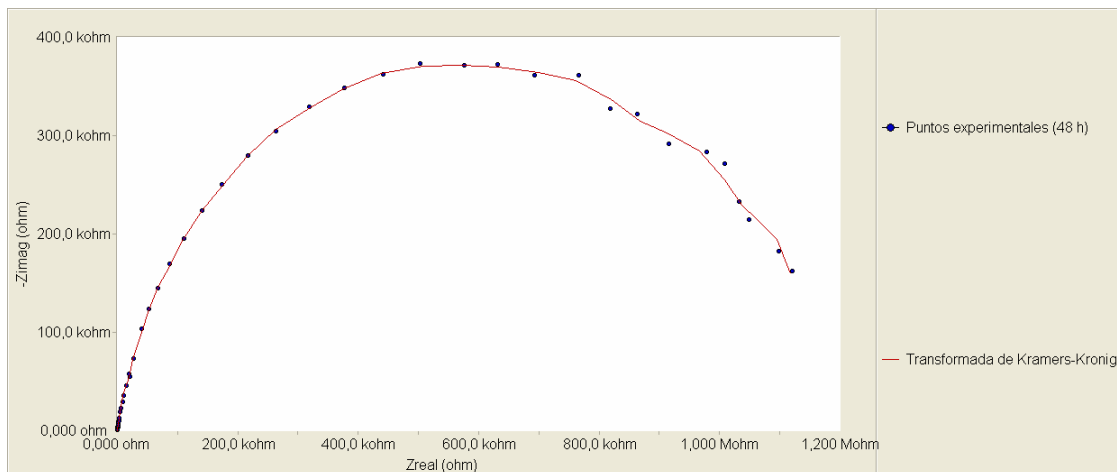


Fig. B-1. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 48 h de inmersión.

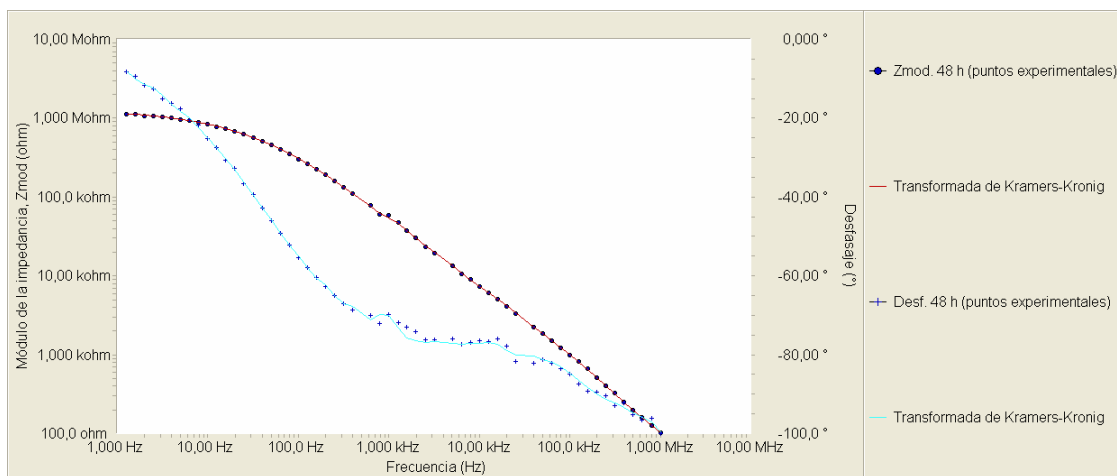


Fig. B-2. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Poliuretano-epóxico-rico en zinc a 48 h de inmersión.

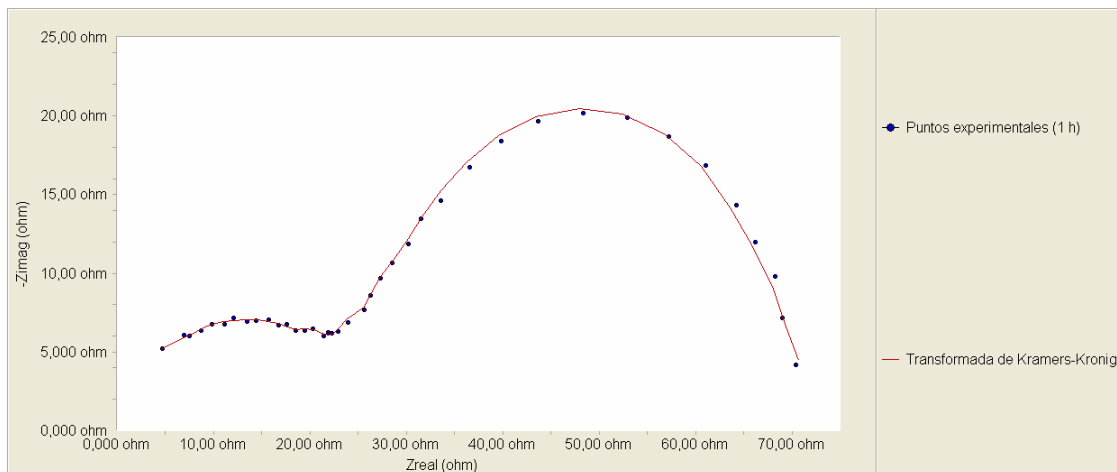


Fig. B-3. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Fondo alquídico con tratamiento de granallado a 1 h de inmersión.

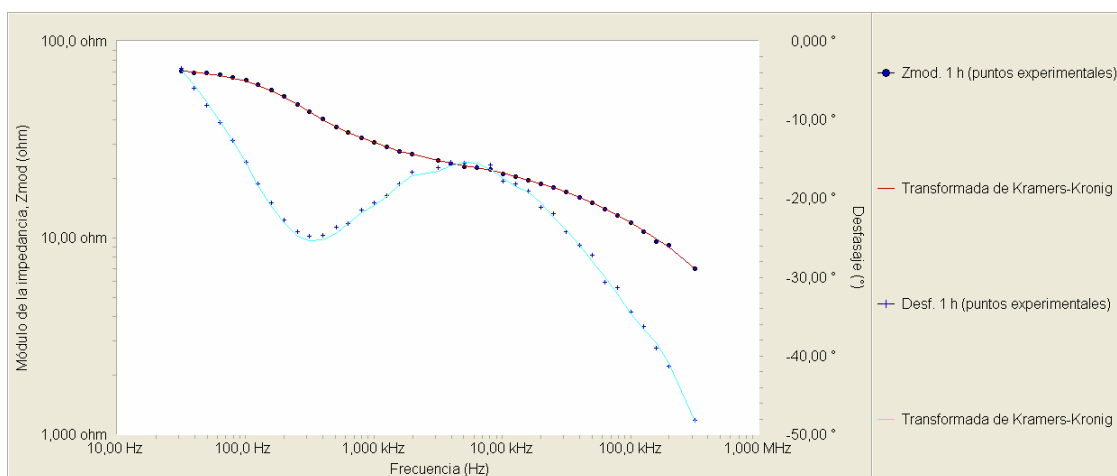


Fig. B-4. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Fondo alquídico con tratamiento de granallado a 1 hora de inmersión.

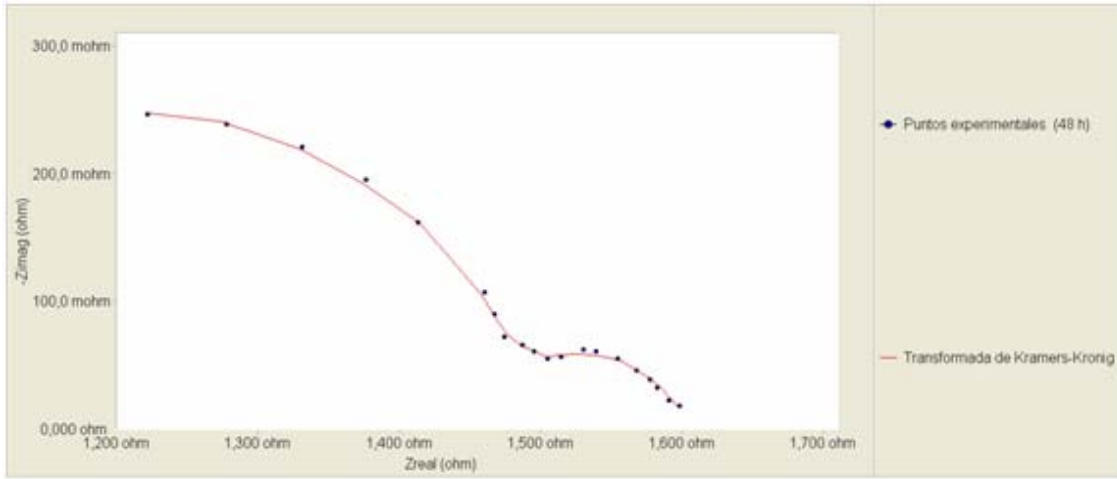


Fig. B-5. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta A 36 sin recubrimiento a 48 h de inmersión.

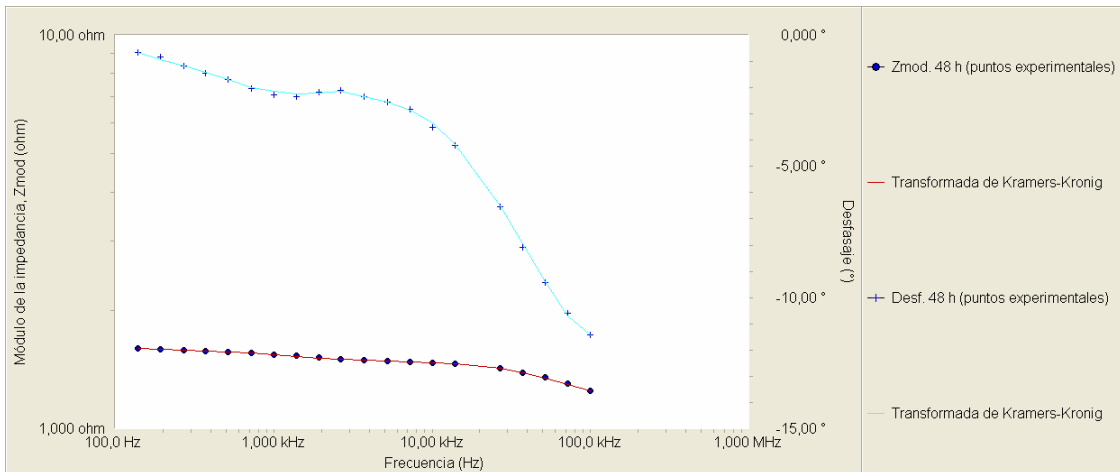


Fig. B-6. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta A 36 sin recubrimiento a 48 h de inmersión.

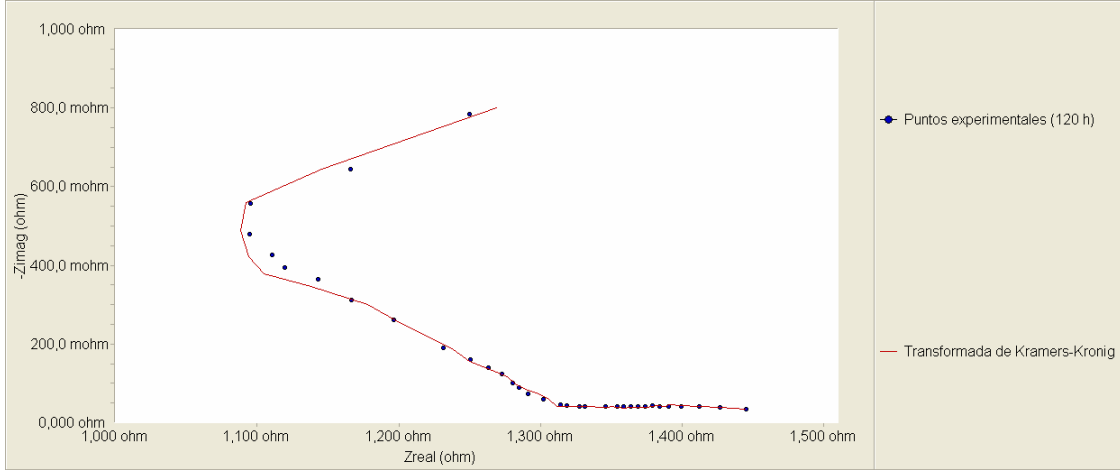


Fig. B-7. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Sigmazinc 102 a 120 h de inmersión.

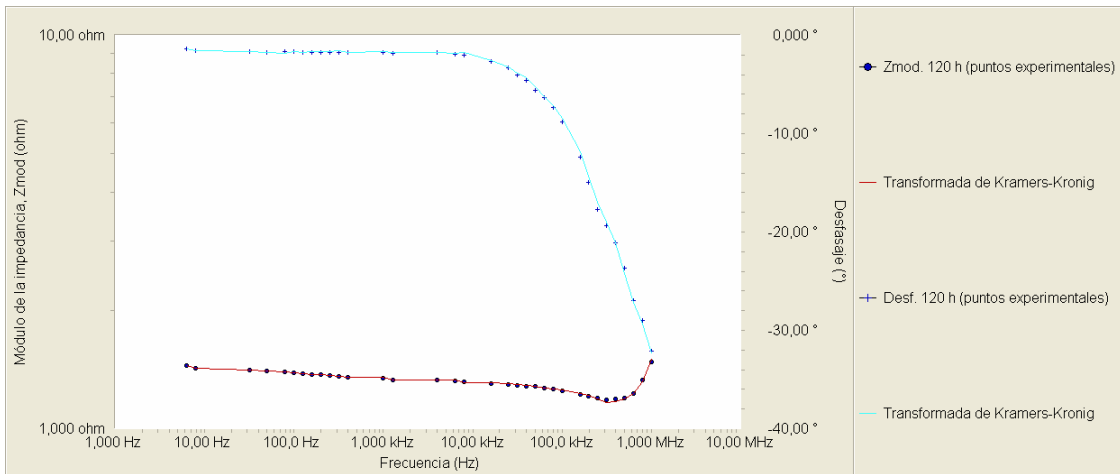


Fig. B-8. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Sigmazinc 102 a 120 h de inmersión.

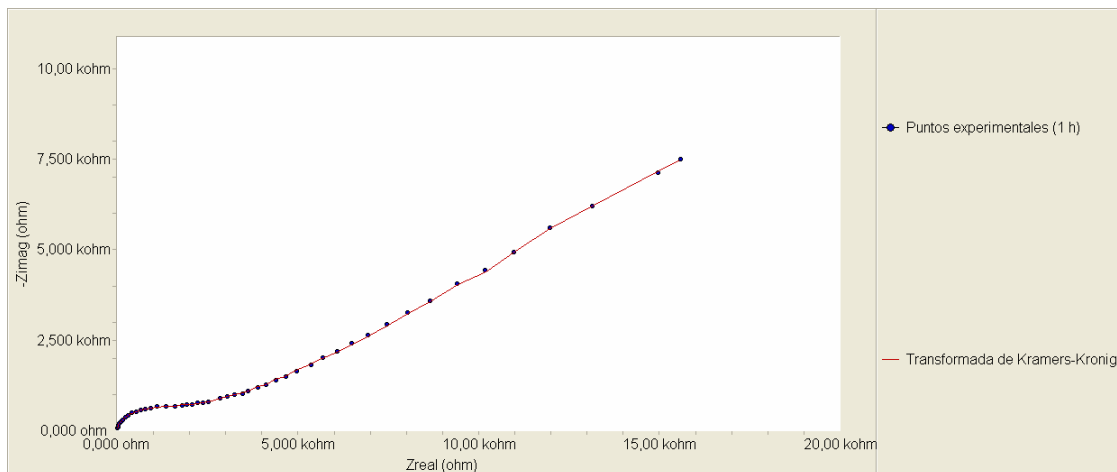


Fig. B-9. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Fondo alquídico con tratamiento de cepillado a 1 h de inmersión.

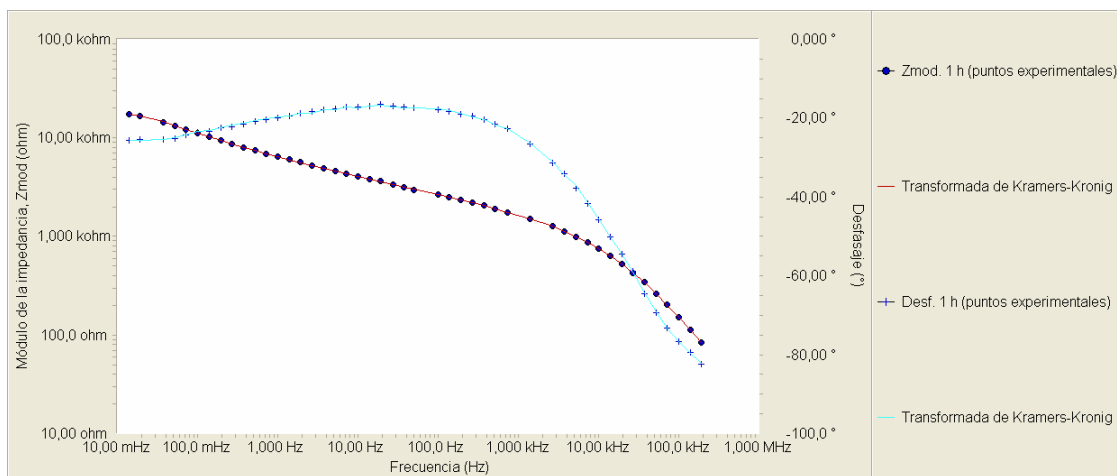


Fig. B-10. Ajuste a la transformada de Kramers – Kronig para la data de la probeta Fondo alquídico con tratamiento de cepillado a 1 h de inmersión.

## Apéndice C. Cálculo del valor de la capacitancia a partir de un elemento de fase constante (CPE)

Como es ya conocido, el CPE es una generalización de los elementos de circuito equivalente empleados en EIS. La impedancia de un CPE viene dada por la ecuación:

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (C-1)$$

donde  $q$  es un factor de proporcionalidad que tiene valores numéricos y  $n$  es el exponente del CPE que caracteriza el cambio de fase. En el caso particular cuando  $n=1$ , el significado físico de  $q$  es el de capacitancia, con sus unidades en farads (F). Sin embargo, en los sistemas reales no siempre el valor de  $n$  es exactamente 1. Se define entonces una “capacitancia distorsionada” (que deriva producto de rugosidad en la superficie del electrodo o una distribución no homogénea de los portadores de carga), para la cual  $n = 1 - \epsilon$ , donde  $0 < \epsilon \leq 0,2$  (Zi Yuan, *et. ál.*, 2010). El detalle con esta capacitancia distorsionada es que las unidades de  $q$  no son  $\Omega^{-1}s = F$  (farads), sino  $\Omega^{-1}s^n$  donde  $n$  es el exponente del CPE en la ecuación C-1. Este problema ha sido bastante discutido y en 2001 Hsu y Mansfeld desarrollaron una ecuación para la corrección de la capacitancia a su valor real en el caso de un CPE en paralelo con un resistor:

$$C = q(\omega_{max})^{1/n} \Gamma(n-1) \quad (C-2)$$

donde  $\omega_{max}$  representa la frecuencia del máximo en la curva  $-Z_{imag}$  versus  $\omega$ , la cual es independiente del exponente  $n$ , al tanto que  $q$  es la capacitancia resultante del ajuste (Jovic, 2003).

Las tablas a continuación muestran los valores de capacitancia calculados a partir del CPE para cada uno de los sistemas estudiados en este trabajo. Estos cálculos se llevaron a cabo por medio del software GAMRY Echem Analyst.



Tabla C-1. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE. Poliuretano-epóxico-rico en zinc

POLIURETANO-EPOXICO RICO EN ZINC				RANDLES CON CPE
TIEMPO DE INMERSIÓN (h)	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$n_c \times 10^{-3}$	$Y_{oc} (\Omega^{-1} s^n) \times 10^{-9}$	$C_c$ (nF)
1	73000,0	740,6	17,36	18,86
24	400,0	813,1	15,53	4,83
48	1160,0	760,0	22,63	7,17
72	1070,0	750,8	25,82	7,84
96	110,0	853,6	12,72	4,12
120	57,0	865,7	10,81	3,43
144	67,5	830,0	14,59	3,53
168	90,0	836,3	15,47	4,27
192	85,0	859,8	12,10	3,94
216	75,0	852,7	13,22	4,00
240	80,0	825,9	19,13	4,88
264	79,0	807,2	19,86	4,25
288	59,0	820,0	20,68	4,74
312	63,0	825,8	18,48	4,44
336	57,5	853,6	11,88	3,40
360	45,0	882,9	8,615	3,04

Tabla C-2. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE. Fondo alquídico y granallado

FONDO ALQUÍDICO Y GRANALLADO				PINTURA CON CPE				
TIEMPO (h)	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$n_c \times 10^{-3}$	$Y_{pc} (\Omega^{-1} s^n) \times 10^{-6}$	$C_c$ (nF)	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$n_{ct} \times 10^{-3}$	$Y_{pct} (\Omega^{-1} s^n) \times 10^{-3}$	$C_{dl}$ ( $\mu F$ )
1	27,50	615,0	15,50	120,35	45,00	910,0	0,03	17,32
24	6,900	628,9	16,26	75,91	11,50	575,0	3,30	294,01
48	11,50	730,0	5,000	135,09		---		---
72	11,00	676,4	12,16	170,49	16,80	395,0	30,49	10943,68
96	15,70	695,5	6,583	118,42	16,00	280,6	38,43	11045,18
120	14,50	549,0	62,44	197,48	21,00	505,6	14,77	4701,56
144	14,50	566,1	25,99	61,74	5,50	557,6	23,92	4784,91
168	3,300	890,0	0,327	59,95	5,00	356,1	61,70	7357,94
192	3,600	866,6	0,177	19,73	1,60	340,0	393,40	160165,60
216	2,800	900,0	0,084	15,45	0,30	660,0	501,50	189018,10
240	2,400	980,0	0,040	29,23	0,20	970,0	0,50	376,06
264	2,420	980,0	0,047	34,39	0,19	970,0	1,20	925,09
288	3,100	980,7	0,047	34,95	0,25	980,0	0,60	501,32
312	2,755	980,7	0,077	57,38	0,25	980,0	1,10	930,52
336	2,785	960,7	0,077	41,43	0,25	980,0	0,60	501,32
360	2,780	960,7	0,077	41,43	0,25	980,0	0,90	758,22

Tabla C-3. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE. A 36 sin recubrimiento

A 36 SIN RECUBRIMIENTO					PINTURA CON CPE			
TIEMPO (h)	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$n_c$ $\times 10^{-3}$	$Y_{oc}$ ( $\Omega^{-1} s^n$ ) $\times 10^{-6}$	$C_c$ (nF)	$R_{ct}$ ( $\Omega$ ) $\times 10^{-3}$	$n_{ct}$ $\times 10^{-3}$	$Y_{oct}$ ( $\Omega^{-1} s^n$ ) $\times 10^{-3}$	$C_{dl}$ (mF)
1	1,200	820,0	8,691	700,67	100,0	999,0	0,655	0,65
24	1,000	820,0	8,690	673,09	90,00	999,0	2,900	2,88
48	1,350	820,0	9,390	790,16	95,00	999,0	2,500	2,48
72	0,870	820,0	6,000	415,54	90,00	990,0	1,300	1,19
96	1,020	790,0	7,000	299,98	80,00	990,0	2,700	2,48
120	0,900	850,0	4,500	503,02	80,00	990,0	1,900	1,74
144	---	---	---	---	110,0	870,9	4,731	1,54
168	1,400	800,0	4,700	238,04	110,0	990,0	2,500	2,30
192	1,250	800,0	2,300	94,71	90,00	990,0	2,350	2,16
216	1,600	840,0	2,300	212,15	120,0	990,0	2,350	2,16
240	1,090	860,0	2,100	253,52	80,00	990,0	2,350	2,15
264	1,110	860,0	1,900	226,34	105,0	990,0	1,750	1,60
288	1,430	830,0	1,600	111,90	120,0	970,0	2,100	1,62
312	---	---	---	---	190,0	850,0	4,900	1,43
336	---	---	---	---	130,0	894,1	3,595	1,45
360	1,780	810,0	1,100	50,40	140,0	955,0	3,000	2,08

Tabla C-4. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE para: SIGMAZINC 102

TIEMPO (h)	SIGMAZINC 102				PINTURA CON CPE			
	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$n_c$ $\times 10^{-3}$	$Y_{pc}$ ( $\Omega^{-1} s^n$ ) $\times 10^{-6}$	$C_c$ ( $\mu F$ )	$R_{ct}$ ( $m\Omega$ )	$n_{ct}$ $\times 10^{-3}$	$Y_{pct}$ ( $\Omega^{-1} s^n$ ) $\times 10^{-3}$	$C_{dl}$ ( $mF$ )
1 (Randles)	0,350	700,0	1729,0	72,20	---	---	---	---
1,06(Randles)	1,300	469,0	4100,0	10,99	---	---	---	---
1,12(Randles)	4,500	717,3	184,0	11,22	---	---	---	---
1,17(Randles)	6,350	747,3	100,9	8,40	---	---	---	---
1,24(Randles)	11,00	731,0	107,0	8,94	---	---	---	---
24(Randles)	13,00	740,1	35,80	2,42	---	---	---	---
48(Randles)	2,900	670,0	80,01	1,30	---	---	---	---
72	1,830	999,0	0,100	0,10	210,0	970,0	25,00	21,25
96(Randles)	0,140	600,0	0,116	0,007	---	---	---	---
120	1,100	970,0	0,230	0,14	120,0	970,0	0,90	0,68
144	0,885	970,0	0,260	0,16	75,0	970,0	0,90	0,67
168	---	---	---	---	66,0	970,0	3,00	2,30
192	---	---	---	---	78,0	970,0	3,00	2,32
216	---	---	---	---	80,0	970,0	4,00	3,12
240	0,934	970,0	0,220	0,14	80,0	970,0	6,00	4,74
264	---	---	---	---	87,0	970,0	4,50	3,53
288	0,790	999,0	0,220	0,22	100,0	970,0	4,50	3,54
312	0,700	999,0	0,310	0,30	87,0	970,0	4,00	3,13
336(Randles)	---	---	---	---	90,0	915,7	7,00	3,55
360(Randles)	---	---	---	---	105,0	999,7	3,950	3,94

Tabla C-5. Cálculo de los valores de capacitancia a partir del CPE. Fondo alquídico y cepillado

FONDO ALQUÍDICO CON TRATAMIENTO DE CEPILLADO								
TIEMPO (h)	RANDLES CON CPE ALTA FRECUENCIA				RANDLES CON CPE BAJA FRECUENCIA			
	$R_{po}$ ( $\Omega$ )	$n_c$ $\times 10^{-3}$	$Y_{oc}^{oc}$ ( $\Omega^{-1}S^n$ ) $\times 10^{-6}$	$C_c$ (nF)	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	$n_{ct}$ $\times 10^{-3}$	$Y_{oc}^{oc}$ ( $\Omega^{-1}S^n$ ) $\times 10^{-6}$	$C_{dl}$ (nF)
1	1800,00	765,0	0,235	21,72	1900,0	320,0	150,0	---
24	79,00	990,0	0,017	14,89	265,0	849,0	0,155	25,75
48	78,00	821,7	0,334	33,86	100,0	730,0	1,300	47,49
72	51,58	665,0	8,000	157,82	42,50	710,0	4,700	144,89
96	33,76	606,3	28,62	315,45	27,00	755,6	4,500	243,65
120	24,56	644,3	23,27	377,09	20,50	730,0	7,800	307,64
144	17,00	837,0	2,100	285,85	18,00	770,0	4,100	239,09
168	23,00	538,0	92,15	466,04	15,50	710,0	11,50	338,40
192	35,00	529,9	157,0	1552,08	14,17	750,1	10,67	569,32
216	18,00	564,8	94,69	696,83	13,30	715,0	14,50	479,35
240	12,90	827,0	4,100	522,59	13,20	700,0	19,10	548,11
264	14,90	634,2	53,53	874,13	11,80	760,0	11,70	706,74
288	26,50	493,0	342,0	2712,0	11,25	735,5	17,50	813,50
312	14,50	595,8	95,00	1088,53	10,50	748,0	16,00	855,92
336	15,00	560,6	130,0	976,93	10,20	730,7	17,50	727,07
360	12,00	640,0	51,48	806,26	9,970	770,0	11,19	738,28

Apéndice D. Deducción de las ecuaciones de impedancia para el circuito tipo Randles

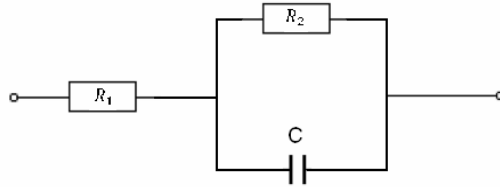


Fig. D-1. Circuito eléctrico tipo Randles

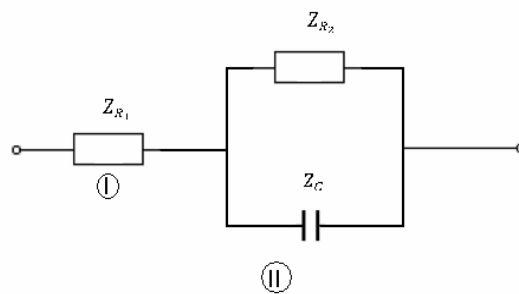


Fig. D-2. Circuito eléctrico tipo Randles en términos de la impedancia

Dado el circuito de la figura D-1 este puede representarse en términos de la impedancia como se muestra en la figura D-2. Donde:

$$Z_{R_1} = R_1 + j0 \quad (D-1)$$

$$Z_{R_2} = R_2 + j0 \quad (D-2)$$

$$Z_C = 0 - jX_C \quad (D-3)$$

$X_C$  en la ecuación D-3 representa la reactancia capacitiva.

La impedancia total de la rama II del circuito de la figura D-2 viene dada por la ecuación D-4:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_{R_2}} + \frac{1}{Z_C} \quad (D-4)$$

La ecuación (D-4) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$Z = \frac{Z_C Z_{R_2}}{Z_C + Z_{R_2}} \quad (D-5)$$

Sustituyendo las ecuaciones (D-2) y (D-3) en la ecuación (D-5), se obtiene la ecuación (D-6):

$$Z = \frac{(0 - jX_C)(R_2 + j0)}{(0 - jX_C) + (R_2 + j0)} \quad (D-6)$$

La cual tras efectuar las operaciones indicadas queda:

$$Z = \frac{-jX_C R_2}{R_2 - jX_C} \quad (D-7)$$

Aplicando complejo conjugado y simplificando, la ecuación (D-7) puede escribirse así:

$$Z = \frac{R_2 X_C^2}{R_2^2 + X_C^2} - j \frac{X_C R_2^2}{R_2^2 + X_C^2} \quad (D-8)$$

Ahora bien, la impedancia total del circuito de la figura D-2 es:

$$Z_{total} = Z_{R_1} + Z \quad (D-9)$$

Entonces, sustituyendo las ecuaciones (D-1) y (D-8) en la ecuación (D-9) resulta:

$$Z_{total} = \left( R_1 + \frac{R_2 X_C^2}{R_2^2 + X_C^2} \right) - j \left( \frac{X_C R_2}{R_2^2 + X_C^2} \right) \quad (D-10)$$

A partir de la ecuación (D-10) puede verse que las partes real e imaginaria de la impedancia total vienen dadas por:

$$Z_{real} = R_1 + \frac{R_2 X_C^2}{R_2^2 + X_C^2} \quad (D-11)$$

$$Z_{imag} = - \frac{X_C R_2}{R_2^2 + X_C^2} \quad (D-12)$$

De la definición de reactancia capacitiva ( $X_C$ ), se tiene que:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (D-13)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular,  $\omega = 2\pi f$ . Sustituyendo la ecuación (D-13) en las ecuaciones (D-11) y (D-12) y simplificando, resulta:

$$Z_{real} = R_1 + \frac{R_2}{4R_2^2 \pi^2 f^2 C^2 + 1} \quad (D-14)$$

$$Z_{imag} = - \frac{2R_2 \pi f C}{4R_2^2 \pi^2 f^2 C^2 + 1} \quad (D-15)$$

El diagrama de Nyquist se obtiene de graficar  $-Z_{imag}$  vs  $Z_{real}$ . El diagrama de Bode es  $|Z|$  vs  $f$ , donde:



$$|Z| = \sqrt{(Z_{real})^2 + (Z_{imag})^2} \quad (D-16)$$

Por otra parte, el diagrama de Bode  $\theta$  es ángulo de desfase ( $\theta$ ) vs  $f$ , donde:

$$\theta = \arctan \left( \frac{Z_{imag}}{Z_{real}} \right) \quad (D-17)$$

En las ecuaciones (D-14) y (D-15) se puede ver que:

- $Z_{real} \rightarrow (R_1 + R_2)$  cuando  $f \rightarrow 0$
- $Z_{real} \rightarrow R_1$  cuando  $f \rightarrow \infty$
- $Z_{imag} \rightarrow 0$  cuando  $f \rightarrow 0$
- $Z_{imag} \rightarrow 0$  cuando  $f \rightarrow \infty$

Lo cual se aprecia en el siguiente diagrama de Nyquist:

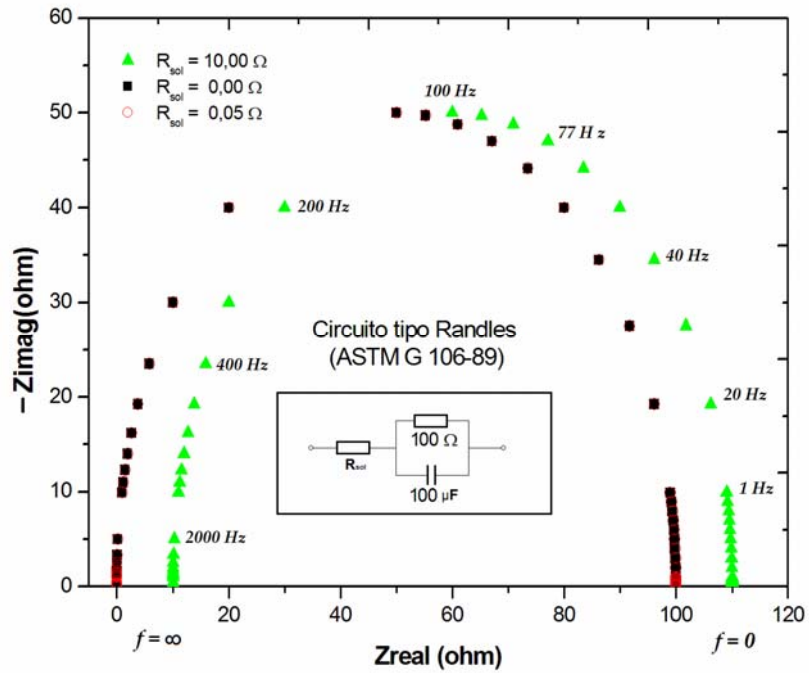


Fig. D- 3. Diagrama de Nyquist

En el caso del circuito de Randles,  $R_2$  representa la resistencia de transferencia de carga, mientras que  $R_1$  representa la resistencia no compensada, esto es: la resistencia del electrolito, de los cables, etc.

De igual forma, se puede ver de las ecuaciones (D-14), (D-15) y (D-16) que:

$$|Z| \rightarrow R_1 \text{ cuando } f \rightarrow \infty$$

$$|Z| \rightarrow (R_1 + R_2) \text{ cuando } f \rightarrow 0$$

Esto se aprecia en el siguiente diagrama de Bode:

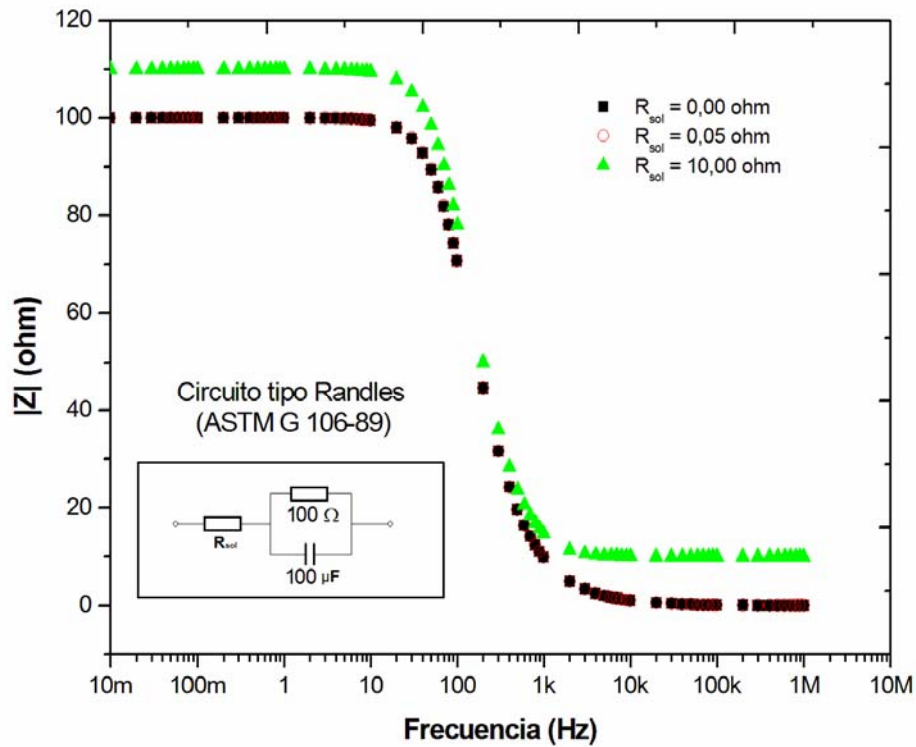


Fig. D- 4. Diagrama de Bode

Cálculo de la capacitancia del circuito a partir de los diagramas de Nyquist y de Bode  $\theta$

En el diagrama de Nyquist hay una frecuencia particular a la cual la curva tiene un máximo. En este punto el valor de  $Z_{real}$  es:

$$Z_{real} = R_1 + \frac{1}{2}R_2 \quad (D-18)$$

Lo cual puede verse en la figura 1. Igualando las ecuaciones (D-14) y (D-18), y simplificado se obtiene:

$$C = \frac{1}{R_s 2\pi f_{max} \omega} \quad (D-19)$$

En el caso del diagrama de Bode  $\theta$ , también hay una frecuencia particular a la cual la curva tiene un máximo. Esto se puede apreciar en el siguiente diagrama de Bode:

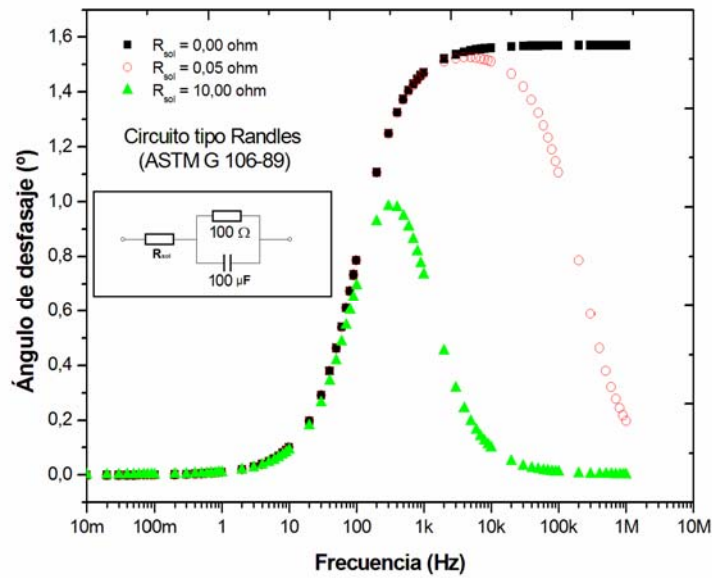


Fig. D- 5. Diagrama de Bode

En este punto se cumple que:

$$\left(\frac{d\theta}{df}\right)_{f_{max}} = 0 \quad (D-20)$$

Sustituyendo las ecuaciones (D-14) y (D-15), sin considerar el signo negativo de la ecuación (D-15), en la ecuación (D-17) y derivando totalmente con respecto a  $f$  (previa simplificación), se obtiene:

$$\frac{d\theta}{df} = \frac{R_1 C (R_1 R_2^2 \omega^2 C^2 + R_1 + R_2) - R_2 \omega C (2R_1 R_2 C^2 \omega)}{(R_1 R_2^2 \omega^2 C^2 + R_1 + R_2)^2 + R_2^2 \omega^2 C^2} \quad (D-21)$$

Recordar que  $2\pi f = \omega$ .

Aplicando la ecuación (D-20) resulta:

$$R_1^2 C (R_1 R_2^2 \omega_{\max}^2 C^2 + R_1 + R_2) - R_2^2 \omega_{\max} C (2R_1 R_2 C^2 \omega_{\max}) = 0 \quad (D-22)$$

Por medio de una sencilla simplificación la ecuación D-22 se convierte en:

$$R_1 R_2^2 C^2 \omega_{\max}^2 = R_1 + R_2 \quad (D-23)$$

Multiplicando la ecuación (D-23) por  $R_1$  y despejando C, se obtiene:

$$C = \frac{1}{R_1 R_2 2\pi f_{\max}} (R_1^2 + R_1 R_2)^{1/2} \quad (D-24)$$

Es preciso aclarar que  $f_{\max}$  en las ecuaciones (D-19) y (D-24) no tienen el mismo valor, es decir no son iguales. Sin embargo, C debe tener el mismo valor en ambas ecuaciones.

## **ANEXOS**

Anexo I. Fichas técnicas de los recubrimientos comerciales estudiados



**MONPROTEC FONDO ALQUIDICO ANTICORROSIVO**  
Fondo Alquídico Libre de Metales Pesados

**CODIGO: 379-301**

**CARACTERISTICAS Y ORIENTACION DE USO**

El **Monprotec Fondo Alquídico Anticorrosivo** es la respuesta a las actuales inquietudes existentes en el mercado, acerca de los altos riesgos de contaminación al medio ambiente, a los aplicadores o a los usuarios finales, al estar en contacto con materiales peligrosos como el plomo, cromatos, etc.. Sus principales características son:

- Libre de metales pesados - no contiene cromatos ni plomo.
- Buena resistencia a la corrosión.
- Fácil aplicación.

Fondo anticorrosivo para ser aplicado sobre superficies metálicas en ambientes interiores o exteriores. Ideal para recubrir estructuras de acero ubicadas en zonas poco corrosivas tales como: Maquinarias y equipos industriales y agrícolas. Marcos y puertas de hierro, postes, exterior de tanques y otras superficies expuestas a condiciones ambientales de poca severidad.

El **Monprotec Fondo Alquídico Anticorrosivo** es la base ideal para todos los acabados de tipo alquídico.

**CARACTERISTICAS TECNICAS**

<b>VEHICULO:</b>	Alquídico modificado.
<b>COLOR:</b>	Anaranjado.
<b>ASPECTO DE LA PELICULA:</b>	Mate.
<b>SOLVENTES:</b>	Hidrocarburos alifáticos.
<b>PIGMENTOS:</b>	Metaborato de bario, óxido de hierro, cargas inertes.
<b>DENSIDAD:</b>	4,45 Kg/gal.
<b>VOC:</b>	463 gr./lt.
<b>FLASH POINT:</b>	38°C.
<b>% SOLIDOS POR VOLUMEN:</b>	43 %.
<b>RENDIMIENTO TEORICO:</b>	65 mt <sup>2</sup> /gal. a 1 mils de espesor de película seca.
<b>ESPESOR DE PELICULA SECA RECOMENDADO:</b>	1,5 a 2 mils (4 a 5 mils de espesor de película húmeda).

<b>SECAMIENTO A 25°C (77°F):</b>			
<b>Al tacto:</b>	2 horas.	<b>Duro:</b>	24 horas.
<b>Para repintar:</b>	12 horas.	<b>Curado completo:</b>	7 días.

El **Monprotec Fondo Alquídico Anticorrosivo** no tiene un tiempo máximo de repintado; sin embargo, en caso de que transcurra mucho tiempo antes de aplicar el acabado, la superficie del recubrimiento se deberá limpiar completamente de todo tipo de contaminantes, para evitar problemas en la adhesión del acabado.

Fig. I. Ficha técnica de Fondo alquídico y granallado. Tomada de [http://www.tiendasmontana.com/ES\\_ProductDetailIndustry.asp?ProductId=1515](http://www.tiendasmontana.com/ES_ProductDetailIndustry.asp?ProductId=1515)  
62

**SIGMAZINC 102**

4 pages

October 2009  
Revision of March 2007

<b>DESCRIPTION</b>	two component polyamide cured zinc epoxy primer
<b>PRINCIPAL CHARACTERISTICS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- economical zinc epoxy primer for various paint systems</li> <li>- good corrosion prevention properties</li> <li>- quick drying, can be overcoated after a short interval</li> <li>- can serve as a holding primer for various maintenance systems for a total repair</li> <li>- the superimposed system must be unsaponifiable</li> <li>- complies with SSPC-Paint 20</li> </ul>
<b>COLOURS AND GLOSS</b>	grey - flat
<b>BASIC DATA AT 20°C</b>	(1 g/cm <sup>3</sup> = 8.25 lb/US gal; 1 m <sup>3</sup> l = 40.7 ft <sup>3</sup> US gal) (data for mixed product)
Mass density	2.1 g/cm <sup>3</sup>
Volume solids	55 ± 2%
VOC (supplied)	max. 193 g/kg (Directive 1999/13/EC, SED) max. 410 g/l (approx. 3.4 lb/gal)
Recommended dry film thickness	25 - 50 µm depending on blasting profile; dfts of more than 50 µm are not recommended
Theoretical spreading rate	22 m <sup>2</sup> /l for 25 µm *
Touch dry after	15 min. at 20°C *
Overcoating interval	min. 6 hours * max. several months *
Curing time	7 days  (data for components)
Shelf life (cool and dry place)	at least 12 months
<b>RECOMMENDED SUBSTRATE CONDITIONS AND TEMPERATURES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- steel; blast cleaned to ISO-Sa2½, blasting profile 40 - 70 µm</li> <li>- substrate temperature should be above 10°C and at least 3°C above dew point</li> </ul>
<b>INSTRUCTIONS FOR USE</b>	<p>mixing ratio by volume: base to hardener 78 : 22</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- the temperature of the mixed base and hardener should preferably be above 15°C, otherwise extra solvent may be required to obtain application viscosity</li> <li>- too much solvent results in reduced sag resistance and slower cure</li> <li>- thinner should be added after mixing the components</li> </ul>
Induction time	none
Pot life	24 hours at 20°C, 6 hours at 35°C

Fig. II. Ficha técnica de SIGMAZINC 102. Tomada de [http://www.sigmacoatings.com/downloads/00\\_7402.pdf](http://www.sigmacoatings.com/downloads/00_7402.pdf)



## SIGMACOVER 256



4 pages

January 2011  
Revision of August 2010

<b>DESCRIPTION</b>	two component high build polyamide cured recoatable zinc phosphate epoxy primer
<b>PRINCIPAL CHARACTERISTICS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- general purpose epoxy primer or build coat for steel and concrete structures</li> <li>- suitable for atmospheric and marine conditions</li> <li>- can be recoated with various two component and conventional coatings even after long weathering periods</li> <li>- lead- and chromate free</li> <li>- excellent rust preventing properties in industrial or coastal atmospheres</li> <li>- tough, with long term flexibility</li> <li>- cures even at temperatures down to -10°C</li> <li>- good adhesion to steel, galvanised steel and aged epoxy coatings</li> <li>- easy application, both by airless spray and brush</li> <li>- can be used as epoxy primer/finish (for dry internal areas)</li> </ul>
<b>COLOURS AND GLOSS</b>	cream, pink (other colours on request) - eggshell
<b>BASIC DATA AT 20°C</b>	(1 g/cm <sup>3</sup> = 8.25 lb/US gal; 1 m <sup>3</sup> l = 40.7 ft <sup>3</sup> /US gal) (data for mixed product)
Mass density	1.4 g/cm <sup>3</sup>
Volume solids	63 ± 2%
VOC (supplied)	max. 245 g/kg (Directive 1999/13/EC, SED) max. 338 g/l (approx. 2.8 lb/gal)
Recommended dry film thickness	75 - 150 µm depending on system
Theoretical spreading rate	6.3 m <sup>2</sup> /l for 100 µm *
Touch dry after	2 hours
Overcoating interval	min. 3 hours * max. unlimited
Full cure after	4 days *
	(data for components)
Shelf life (cool and dry place)	at least 12 months * see additional data
<b>RECOMMENDED SUBSTRATE CONDITIONS AND TEMPERATURES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- steel; blast cleaned to ISO-Sa2½, blasting profile 40 - 70 µm</li> <li>- shop primed steel; pretreated to SPSS-Pt3 / SSPC-SP3</li> <li>- galvanised steel; free from any contamination and sweep blasted till an even flat appearance (only for internal dry exposure conditions)</li> <li>- aged suitable coatings; dry and free from any contamination and sufficiently roughened</li> <li>- during application and curing a substrate temperature down to -10°C is acceptable provided substrate is dry and free from ice</li> <li>- substrate temperature at least 3°C above dew point</li> <li>- maximum relative humidity during application and curing is 95%</li> </ul>

Fig. III. Ficha técnica de SIGMACOVER 256. Tomada de [http://www.sigmacoatings.com/downloads/00\\_7412.pdf](http://www.sigmacoatings.com/downloads/00_7412.pdf)

## SIGMACOVER 280

5 pages

November 2010  
Revision of February 2010

<b>DESCRIPTION</b>	two component polyamide cured epoxy primer
<b>PRINCIPAL CHARACTERISTICS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- general purpose epoxy primer in protective coating systems for steel and non ferrous metals</li> <li>- good adhesion to steel and galvanised steel</li> <li>- good adhesion to non ferrous metals</li> <li>- good flow and wetting properties</li> <li>- good water and corrosion resistance</li> <li>- cures at temperatures down to +5°C</li> <li>- suitable for touching up of weld seams and damages of epoxy coatings during construction</li> <li>- excellent recoatability</li> <li>- can be overcoated with most alkyd-, chlorinated rubber-, vinyl-, epoxy- and two component polyurethane coatings</li> <li>- suitable on wet blast cleaned substrates (damp or dry)</li> <li>- compatible with well designed cathodic protection systems</li> </ul>
<b>COLOURS AND GLOSS</b>	yellow/green (red/brown on request) - eggshell
<b>BASIC DATA AT 20°C</b>	(1 g/cm <sup>3</sup> = 8.25 lb/US gal; 1 m <sup>3</sup> l = 40.7 ft <sup>3</sup> US gal) (data for mixed product)
Mass density	1.3 g/cm <sup>3</sup>
Volume solids	57 ± 2%
VOC (supplied)	max. 327 g/kg (Directive 1999/13/EC, SED) max. 432 g/l (approx. 3.6 lb/gal)
Recommended dry film thickness	50 - 100 µm depending on system
Theoretical spreading rate	11.4 m <sup>2</sup> /l for 50 µm, 5.7 m <sup>2</sup> /l for 100 µm *
Touch dry after	1.5 hour
Overcoating interval	min. see tables * max. see tables *
Full cure after	7 days *
	(data for components)
Shelf life (cool and dry place)	at least 24 months * see additional data

Fig. IV. Ficha técnica de SIGMACOVER 280. Tomada de [http://www.sigmacoatings.com/downloads/00\\_7417.pdf](http://www.sigmacoatings.com/downloads/00_7417.pdf)

**SIGMADUR 550**

4 páginas

Diciembre 2010  
Revisión de Noviembre 2006

<b>DESCRIPCION</b>	acabado de dos componentes de poliuretano alifático acrílico
<b>PRINCIPALES CARACTERISTICAS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sin límite de repintabilidad</li> <li>- excelente resistencia a las condiciones de exposición atmosféricas</li> <li>- excelente retención de brillo y color</li> <li>- no calea, ni amarillea</li> <li>- cura a temperaturas de hasta -5°C</li> <li>- resistente a salpicaduras de aceites minerales y vegetales, parafinas, productos de petróleo alifáticos y productos químicos suaves</li> <li>- se puede repintar incluso después de una larga exposición atmosférica</li> <li>- buenas propiedades de aplicación</li> </ul>
<b>COLORES Y BRILLO</b>	blanco y otros colores varios (ver carta de colores SigmaCare de PPG Protective & Marine Coatings) - brillante
<b>DATOS BASICOS A 20°C</b>	(1 g/cm <sup>3</sup> = 8,25 lb/US gal; 1 m <sup>2</sup> l = 40,7 ft <sup>2</sup> US gal) (datos para producto mezclado)
Densidad	1,3 g/cm <sup>3</sup>
Volumen de sólidos	55 ± 2%
VOC (suministro)	máx. 334 g/kg (Directiva 1999/13/EC, SED) máx. 430 g/l (aprox. 3,6 lb/gal)
Espesor de película seca recomendado	50 - 60 micras, dependiendo del sistema
Rendimiento teórico	11,0 m <sup>2</sup> l para 50 micras *
Secado al tacto	1 hora
Intervalo de repintado	min. 6 horas * máx. sin límite
Curado total al cabo de	4 días *
	(datos por componentes)
Estabilidad del envase (lugar frío y seco)	al menos 24 meses * ver datos adicionales
<b>CONDICIONES RECOMENDADAS DEL SUBSTRATO Y TEMPERATURA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- capa anterior; (epoxy o poliuretano) seca y exenta de contaminación y con suficiente rugosidad en caso necesario</li> <li>- durante la aplicación y el curado es aceptable una temperatura de hasta -5°C siempre que el sustrato esté seco y sin hielo</li> <li>- la temperatura del sustrato debe estar al menos 3°C por encima del punto de rocío</li> <li>- la máxima humedad relativa permitida durante la aplicación y curado será del 85%</li> <li>- la exposición antes del curado a la condensación y la lluvia, pueden provocar cambios en el brillo y color</li> </ul>

Fig. V. Ficha técnica de SIGMADUR 550. Tomada de [http://www.sigmacoatings.com/downloads/34\\_7537.pdf](http://www.sigmacoatings.com/downloads/34_7537.pdf)

Anexo II. Certificados de suministro de muestras emitidos por COMMETASA





## HOJA DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	Estudio de la velocidad de corrosión en acero estructural ASTM A-36 con recubrimiento orgánico, empleando espectroscopia de impedancia electroquímica.
---------------	--

### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
ROSAS L., JACINTO R.	<b>CVLAC</b>	17781798
	<b>e-mail</b>	j.rosas.lugo@gmail.com

### Palabras o frases claves:

EIS, recubrimiento, corrosión, ASTM A 36, Poliuretano, Epoxi, alquídico, rico en zinc.

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Física

### Resumen (abstract):

Se evaluó por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, la corrosión del acero ASTM A 36 protegido con recubrimientos orgánicos comerciales. El estudio se basó en ensayos de inmersión en una solución de NaCl al 3% m/v. Se estudiaron dos sistemas de recubrimientos: uno compuesto por un *primer* epóxico rico en zinc, un intermedio epóxico y acabado de poliuretano alifático y el otro consistió en una película de Fondo alquídico pigmentado naranja. Como muestra de referencia se utilizó el acero A 36 sin ningún tipo de recubrimiento. Adicionalmente, se buscó verificar la propiedad de protección galvánica del *primer* epóxico rico en zinc y se estudió, en el caso del recubrimiento Fondo alquídico, la influencia que sobre el proceso de corrosión debajo de la película de recubrimiento tiene la preparación superficial del sustrato. El sistema Poliuretano-epóxico-rico en zinc resultó efectivo para proteger de la corrosión al A 36. Su efectividad es superior si se compara con la demostrada por Fondo alquídico. Este último, aunque en menor medida, también aporta protección al A 36. Esto se pone en valor al contrastar sus resultados con los obtenidos para el acero A 36 sin recubrimiento. La propiedad de protección galvánica característica de los recubrimientos ricos en zinc fue verificada en el caso del *primer* epóxico rico en zinc. La velocidad de corrosión del acero ASTM A 36 recubierto con Fondo alquídico es menor cuando la preparación superficial del sustrato, previo a la aplicación del recubrimiento se realiza por medio de cepillado con cepillo de alambre convencional en vez de granallado. Finalmente, este trabajo constituye una prueba más de la factibilidad de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en el estudio y mejora de los recubrimientos orgánicos anticorrosivos.



## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>ROL / Código CVLAC / e-mail</b>	
MsC. Yelitza Figueroa de Gil	<b>ROL</b>	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	yelidegil@gmail.com
MsC. Francisco A. Pérez	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	Frperez2@hotmail.com
Dr. José Mendoza	<b>ROL</b>	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	<b>CVLAC</b>	
	<b>e-mail</b>	cheche@sucre.udo.edu.ve

Fecha de discusión y aprobación:

<b>Año</b>	<b>Mes</b>	<b>Día</b>
2012	07	19

Lenguaje: SPA \_\_\_\_\_

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis_JacintoRosas.docx	Application/Word

Alcance:

Espacial: Venezuela

Temporal: x

**Título o Grado asociado con el trabajo:**  
**Licenciatura en Física**

**Nivel Asociado con el Trabajo:** **Licenciatura**

**Área de Estudio:**

**Física**

**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:**  
**Universidad de Oriente**

# Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CU Nº 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC Nº 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

RECIBIDO POR *[Firma]*  
FECHA 05/08/09 HORA 5:20

UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
SISTEMA DE BIBLIOTECA

Cordialmente,

*[Firma]*  
**JUAN A. BOLANOS CUNTELO**  
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/marija

Apartado Correos 094 / Telf: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

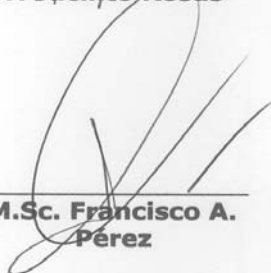
**Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II semestre 2009, según comunicación CU-034-2009):** "Los trabajos de grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y solo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario, para su autorización".



Br. Jacinto Rosas



M.Sc. Yelitza Figueroa  
de Gil



M.Sc. Francisco A.  
Pérez



Dr. José Mendoza

**POR LA COMISIÓN DE TRABAJOS DE GRADO**

