

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**CORROSIÓN EN UNIONES SOLAPADAS DE
ACEROS RECUBIERTOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Belén Chico González

Bajo la dirección de los doctores

Manuel Morcillo Morales

Eduardo Otero Soria

Madrid, 2001

ISBN: 84-669-1817-5

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**CORROSIÓN EN UNIONES
SOLAPADAS DE ACEROS
RECUBIERTOS**

TESIS DOCTORAL

BELÉN CHICO GONZÁLEZ



**Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

MADRID, 2001

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

**CORROSIÓN EN UNIONES
SOLAPADAS DE ACEROS
RECUBIERTOS**

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA POR:

BELÉN CHICO GONZÁLEZ
Licenciada en Ciencias Químicas

DIRECTORES:

DR. MANUEL MORCILLO LINARES
DR. EDUARDO OTERO SORIA

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
MADRID, 2001

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento:

A los doctores Manuel Morcillo y Eduardo Otero, Directores de esta Tesis, por su confianza en mí y por su esfuerzo y dedicación prestada en todo momento.

Al doctor José Antonio González, muy especialmente, al que agradezco profundamente su inestimable y desinteresada ayuda a nivel personal, así como su colaboración en la realización del presente trabajo.

A la dirección del CENIM el haber permitido mi estancia en el Departamento de Ingeniería de Materiales, Degradación y Durabilidad, para la realización de esta Tesis. Asimismo, quisiera hacer extensivo mi agradecimiento a todas las personas del Departamento, y en especial a Asunción Bautista, Daniel de la Fuente, Miguel Angel Castadot, Enrique Palma y David Antón, por su valiosa ayuda.

Al doctor Francisco Javier Pérez Trujillo por su colaboración y amistad prestada.

A la doctora Elisabete Almeida y Jose Manuel Puente, por su colaboración en la realización del presente trabajo.

A la doctora Liboria Mariaca† por su ánimo y apoyo durante la etapa que trabajamos juntas. Tuve la suerte de compartir con ella seis años de amistad, agradeciéndole su constante estímulo para lograr alcanzar esta meta.

A mis padres

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Diseño de probetas	6
1.2 Métodos de ensayo	11
1.2.1 Ensayos en campo	11
1.2.2 Ensayos de exposición a la atmósfera	14
1.2.3 Ensayos de laboratorio	15
1.2.3.1 Ensayos de inmersión	16
1.2.3.2 Ensayos en cámaras climáticas	17
1.2.3.3 Ensayos electroquímicos	20
1.3 Comportamiento de materiales	26
1.4 Procesos de corrosión	28
1.4.1 Corrosión en resquicios	28
1.4.2 Corrosión galvánica	29
1.5 Degradación prematura del recubrimiento de pintura en el resquicio	30
2. OBJETIVOS	33
3. TÉCNICA EXPERIMENTAL	39
3.1 Materiales seleccionados	41
3.1.1 Caracterización de materiales	42
3.1.1.1 Recubrimientos metálicos	42
3.1.1.2 Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)	44
3.2 Metodología de los ensayos	53
3.2.1 Ensayos de exposición atmosférica	53
3.2.1.1 Características de las estaciones de ensayo	53

3.2.1.2	Diseño de probetas	54
3.2.2	Ensayos acelerados	56
3.2.2.1	Ensayos acelerados convencionales	56
3.2.2.2	Nuevos ensayos acelerados	57
3.2.2.3	Diseño de probetas	58
3.2.2.4	Métodos de medida	60
3.3.3	Ensayos electroquímicos	61
3.3.3.1	Métodos de medida	61
3.3.3.2	Diseño de probetas	62
3.3.3.3	Condiciones de ensayo	66
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	69
4.1	Ensayos de exposición a la atmósfera	71
4.1.1	Recubrimientos metálicos	71
4.1.2	Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)	79
4.1.3	Sumario relativo a los ensayos atmosféricos	81
4.2	Ensayos acelerados convencionales	84
4.2.1	Ensayo de niebla salina	84
4.2.1.1	Recubrimientos metálicos	84
4.2.1.2	Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)	97
4.2.1.3	Conclusiones generales del ensayo de niebla salina	99
4.2.2	Ensayo Prohesion	101
4.2.2.1	Recubrimientos metálicos	101
4.2.2.2	Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)	106

4.2.2.3	Conclusiones generales del ensayo	
	Prohesion	108
4.2.3	Ensayo Chrysler modificado	112
4.2.3.1	Recubrimientos metálicos	112
4.2.3.2	Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)	115
4.2.4	Sumario relativo a los ensayos acelerados convencionales (niebla salina, Prohesion y Chrysler)....	116
4.3	Nuevos ensayos acelerados	119
4.3.1	Ensayos cíclicos diarios para simular el comportamiento de materiales en uniones solapadas	120
4.3.1.1	Influencia de la relación de áreas zona solapada / zona no solapada en la probeta de ensayo	121
4.3.1.2	Influencia de la abertura de solape en la probeta de ensayo	121
4.3.1.3	Ensayos experimentales con recubrimientos metálicos	124
4.3.2	Ensayos cíclicos semanales para simular el comportamiento de materiales en uniones solapadas	128
4.3.2.1	Ensayos experimentales con recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)	128
4.3.2.2	Diseño de un nuevo ciclo semanal	133
4.3.3	Ensayo cíclico alternativo al ensayo Chrysler modificado	145

4.3.4	Sumario relativo a los nuevos ensayos acelerados	149
4.4	Ensayos electroquímicos	153
4.4.1	Sensores bilaminares	153
4.4.1.1	Recubrimientos metálicos	153
4.4.1.2	Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)	156
4.4.2	Sensores multilaminares	164
4.4.2.1	Sensores multilaminares desnudos	164
4.4.2.2	Sensores multilaminares pintados	167
4.4.2.3	Sensores multilaminres de Zn	178
4.4.3	Sumario relativo a los ensayos electroquímicos	179
4.4.3.1	Sensores bilaminares	179
4.4.3.2	Sensores multilaminares	182
5.	DISCUSION	185
5.1	Consideraciones previas	187
5.2	Mecanismos de corrosión en uniones solapadas	190
5.2.1	Efecto de la retención de humedad	191
5.2.2	Efecto de la contaminación subpelicular	205
5.2.3	Efecto del sustrato	208
5.2.4	Efecto de la presencia de un recubrimiento metálico sobre el acero base	210
5.2.5	Efecto de la presencia de un recubrimiento mixto (metálico + orgánico) sobre el acero base	216
5.3	Desarrollo de ensayos acelerados específicos	217
5.3.1	Diseño de probetas	218
5.3.2	Condiciones de ensayo	219
5.3.3	Evaluación de resultados	221
6.	CONCLUSIONES	223

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	231
--	------------

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de diseños que implican uniones solapadas ha venido adquiriendo en los últimos años un empleo creciente en diversas industrias: automoción, construcción, aeronáutica, etc. Sin embargo, es conocido que éste tipo de uniones provoca en las estructuras metálicas problemas de durabilidad debido a diversos procesos de corrosión iniciados en estas zonas críticas de solapamiento: corrosión en resquicios, corrosión galvánica (en el solape de chapas de metales distintos), etc.

Por otro lado, la tecnología de recubrimientos en la industria del acero ha experimentado en la última década un rápido desarrollo dando lugar a materiales de más alta calidad. Un ejemplo de la aplicación de éstos nuevos materiales lo tenemos en la industria de la automoción, donde se emplean, cada más, aceros protegidos con distintos recubrimientos en diferentes zonas de las carrocerías de los automóviles. No obstante, en ciertas situaciones se presentan problemas de corrosión y deslaminación catódica de la capa de pintura en las zonas de solapamiento entre chapas y en zonas de bordes. El sellado juega un papel importante en este tipo de uniones previniendo la entrada de agua y contaminantes en los resquicios y solapes. Usualmente se utilizan compuestos de caucho, asfálticos, ceras, etc.⁽¹⁾. La elección de uno u otro depende de su aplicación específica.

Considerando el gran interés, tanto en el ámbito técnico como científico, que despierta ésta temática, sorprende que no se hayan encontrado muchos trabajos de investigación que versen sobre la misma. En la revisión bibliográfica llevada a cabo se han recopilado un reducido número de trabajos procedentes en su mayor parte de Japón y Estados Unidos. A su vez, se observa una falta de investigación básica y,

consecuentemente, una carencia de conocimientos sobre los mecanismos de corrosión y principales factores involucrados.

Gran parte del esfuerzo de investigación en ésta temática ha sido dirigido hacia la industria del automóvil. Se considera al fenómeno de corrosión en esta industria como uno de los procesos de degradación más importantes, que limitan de manera considerable la vida de los componentes de los automóviles.

Según un estudio realizado sobre 5000 vehículos en servicio en zonas costeras caracterizadas por una elevada temperatura y humedad, 676 mostraron corrosión, registrándose los principales deterioros en los techos (27,7%), puertas (15,29%) y capós (14,55%)⁽²⁾.

La corrosión frecuentemente comienza en el interior de algún tipo de resquicio, por ejemplo, en las uniones soldadas por puntos o en los rebordes de las secciones inferiores de las puertas, donde se utilizan chapas con zonas metálicas dobladas. A este tipo de corrosión se le denomina corrosión perforante y una de las causas es que éstas zonas no quedan completamente protegidas, debido a que el poder de penetración del recubrimiento de pintura electroforético no es suficiente para cubrir tales áreas. Es precisamente en dichas áreas donde especies corrosivas, como los iones cloruros, tienden a acumularse⁽³⁾. En un estudio inicial de la “Society of Automotive Engineers (SAE)” llevado a cabo sobre vehículos de 5 y 6 años de antigüedad, el 20,2% mostraron perforaciones en las chapas de la carrocería⁽⁴⁾.

Yamamoto y Sakauchi⁽⁵⁾ han llevado a cabo estudios estadísticos de análisis de la corrosión perforante y predicción del “tiempo de vida para la perforación” en diferentes ambientes, en éstas zonas críticas de resquicios existentes en las puertas de los automóviles. Los estudios incluían ensayos cíclicos de laboratorio y ensayos de campo.

En el automóvil se considera también la corrosión cosmética, y comprende aquellos tipos de deterioro tales como ampollamiento, corrosión filiforme, aparición de puntos de herrumbre, etc., que tienen lugar en los desconchados y bordes de la carrocería de los automóviles. Hasta ahora, el mayor énfasis en los ensayos de corrosión de los automóviles, se ha dedicado al comportamiento frente a la corrosión cosmética de las chapas exteriores de la carrocería.

Fujita y Masamura⁽⁶⁾ consideran que el mecanismo de corrosión en los resquicios formados en estas uniones no ha sido todavía establecido debido a la escasa información acerca de la influencia del medio ambiente y sus variaciones sobre la velocidad de corrosión en éstas áreas.

Por otro lado, y como resultado de la preocupación medioambiental y presión gubernamental, los fabricantes de automóviles buscan nuevas vías de ahorro de combustible. La disminución de la masa de los vehículos se encuentra entre las soluciones a este problema, y, en el caso de los aceros, se vienen desarrollando nuevas tecnologías en aceros de alta resistencia. Los proyectos “Ultralight steel Auto Body (ULSAB)” y “Ultralight steel Auto Closure (ULSAC)” llevados a cabo por un consorcio de fabricantes de acero de todo el mundo están dirigidos en este sentido.

También esta recibiendo una considerable atención la utilización de aluminio en la carrocería de los automóviles. Townsend⁽⁷⁾ ha estudiado en el laboratorio el comportamiento de aleaciones de aluminio frente a la corrosión en los resquicios formados por solapes de materiales iguales, y la corrosión galvánica en el caso de unión de materiales diferentes. Moran y Egbert⁽⁸⁾ han comparado el comportamiento frente a la corrosión galvánica de diferentes láminas de aleaciones de aluminio solapadas con chapas de acero desnudo y acero galvanizado.

En la industria aeronáutica, Hamm⁽⁹⁾, haciendo uso de paneles solapados, ha estudiado una variedad de materiales (con diferentes potenciales electroquímicos) utilizados en los depósitos de aviones militares.

Es también conocido el uso cada vez mayor de acero recubierto (pintado o no) en la industria de la construcción, por ejemplo, en fachadas de naves y edificios, donde es común la utilización de chapas solapadas. El problema de la degradación de materiales en la zona de solape en este tipo de aplicaciones no ha recibido, sin embargo, gran atención por parte de los investigadores.

1.1 Diseño de probetas

La “European Coil Coating Association” (ECCA) en su método de ensayo T19⁽¹⁰⁾ para ensayos atmosféricos, utiliza un diseño de probetas basado en uniones solapadas. Así mismo, la especificación alemana VDA 621-415⁽¹¹⁾ basada en ensayos de envejecimiento acelerado de recubrimientos anticorrosivos en la industria del automóvil, utiliza un diseño de probetas que incluye uniones de solape. Sin embargo, en la revisión bibliográfica realizada no se ha encontrado una normativa de ámbito internacional para llevar a cabo este tipo de ensayos; los investigadores han considerado en sus estudios una amplia variedad de probetas de ensayo y condiciones de experimentación, no estandarizadas.

En la figura 1 se muestran diferentes diseños de probetas solapadas utilizadas para el estudio de los procesos de corrosión en resquicios y corrosión galvánica. Estas probetas de ensayo se construyen por el solapamiento de pares de chapas que se unen mediante soldadura por puntos^(7,12,13), remaches⁽⁸⁾ o tornillos⁽⁹⁾. En la figura 2 se esquematiza un

tipo de probetas cuyo diseño esta ideado para simular el comportamiento en estas uniones utilizadas en la fabricación de las puertas de los automóviles. Uno de estos diseños incluye la posibilidad de regulación de la distancia de separación.

En la figura 3 se muestra una sección transversal de la estructura metálica correspondiente a la puerta de un automóvil con las denominaciones de las diferentes zonas de que consta⁽¹⁴⁾.

Para estudios electroquímicos de laboratorio se han utilizado otros diseños como los que se muestran en la figura 4^(6,15).

La necesidad de acudir a probetas específicas para poder simular en el laboratorio las condiciones existentes en el interior de los resquicios es evidente. Como apuntan Wakano y Nishihara⁽¹⁶⁾, el comportamiento de aceros recubiertos en ensayos en los cuales se utiliza un diseño de probeta como la esquematizada en la figura 2 es diferente a ensayar con probetas planas convencionales, las cuales no reproducen exactamente la corrosión perforante en automóviles en servicio⁽¹⁷⁾.

Wakano⁽¹⁸⁾ ha propuesto que para simular adecuadamente la corrosión perforante es mejor utilizar uniones especiales de probetas con bajo espesor de recubrimiento, o sin él, que utilizar probetas planas pintadas y con incisiones. Noumi⁽¹⁹⁾, a su vez, también propone un tipo de probeta sin recubrimiento, pero en éste caso recomienda un diseño plano convencional y sin incisión.

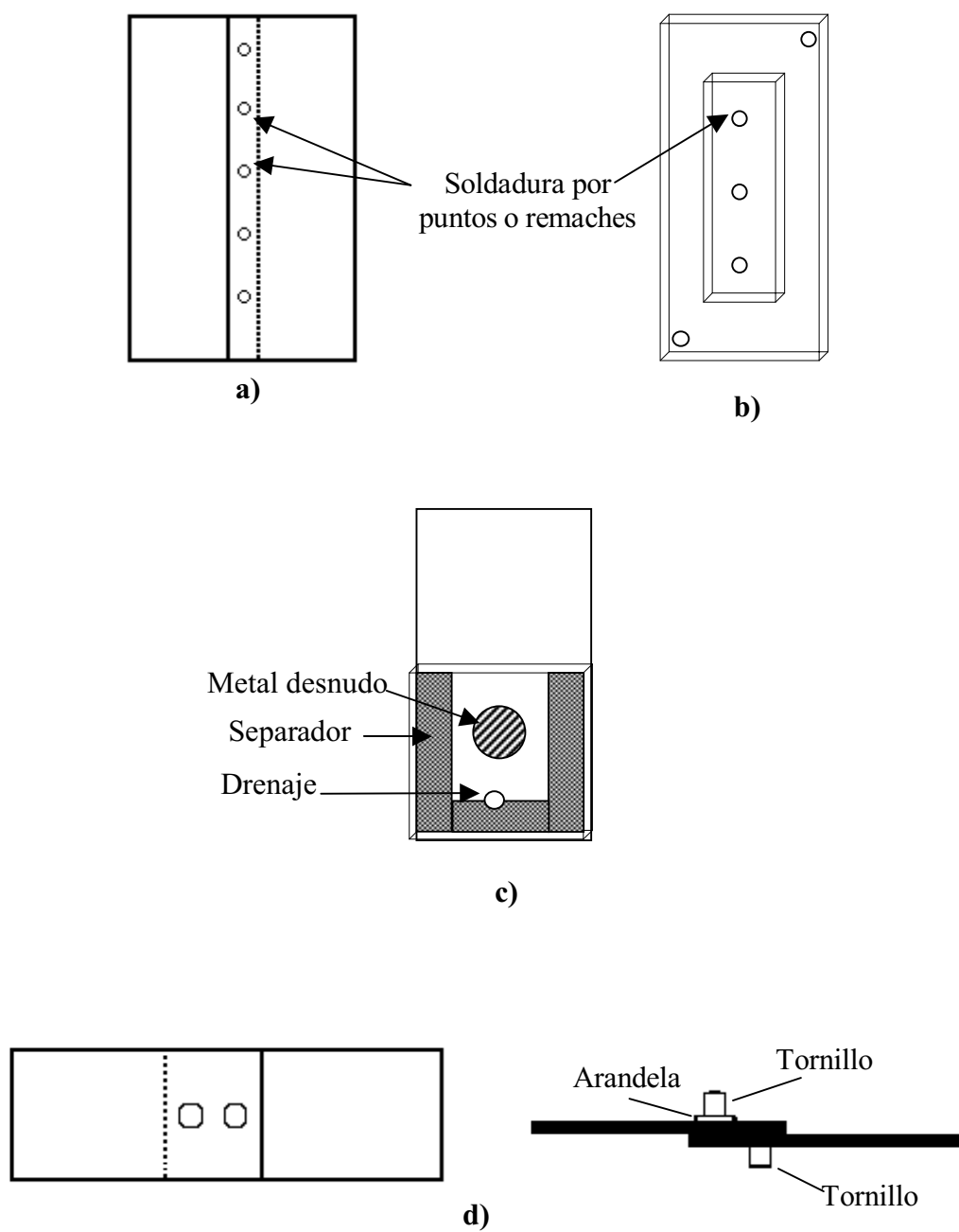


Figura 1. Probetas solapadas utilizadas para los estudios de corrosión en resquicios y corrosión galvánica^(7-9,12,13).

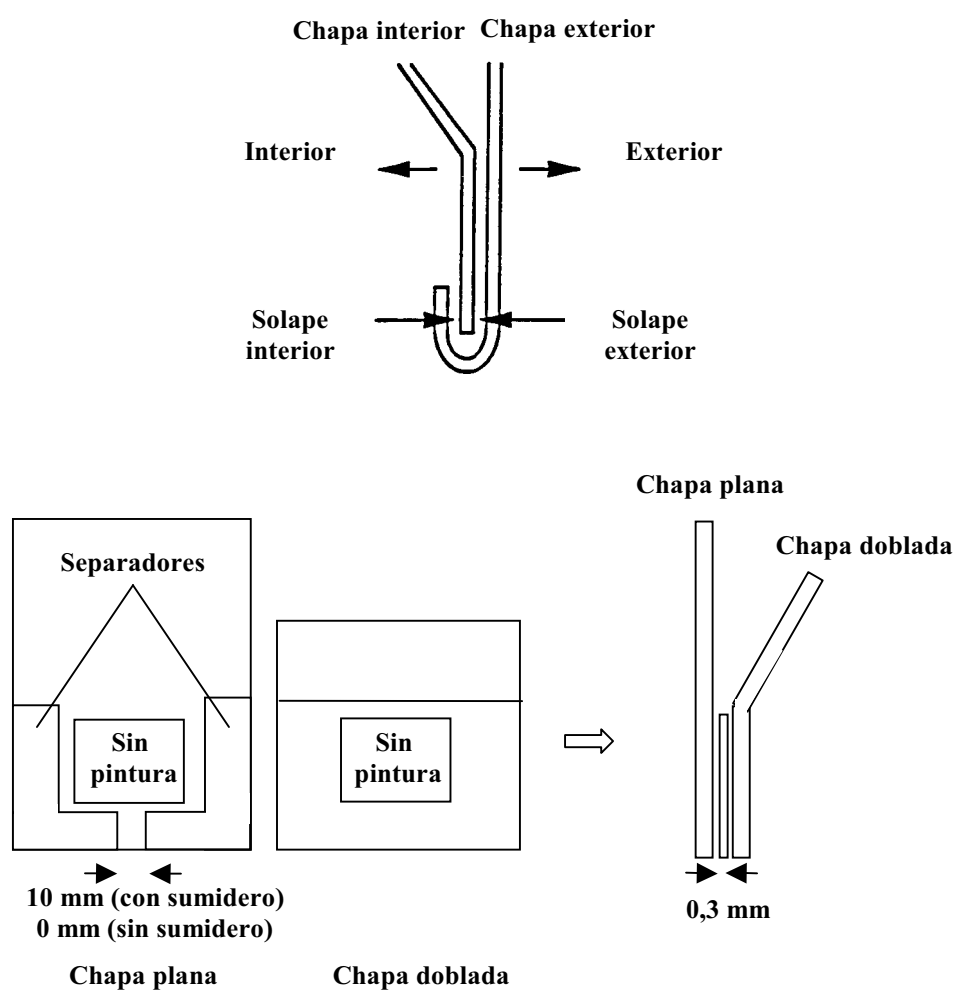


Figura 2. Diseño de probetas solapadas en las que se utilizan chapas metálicas dobladas⁽¹⁴⁾.

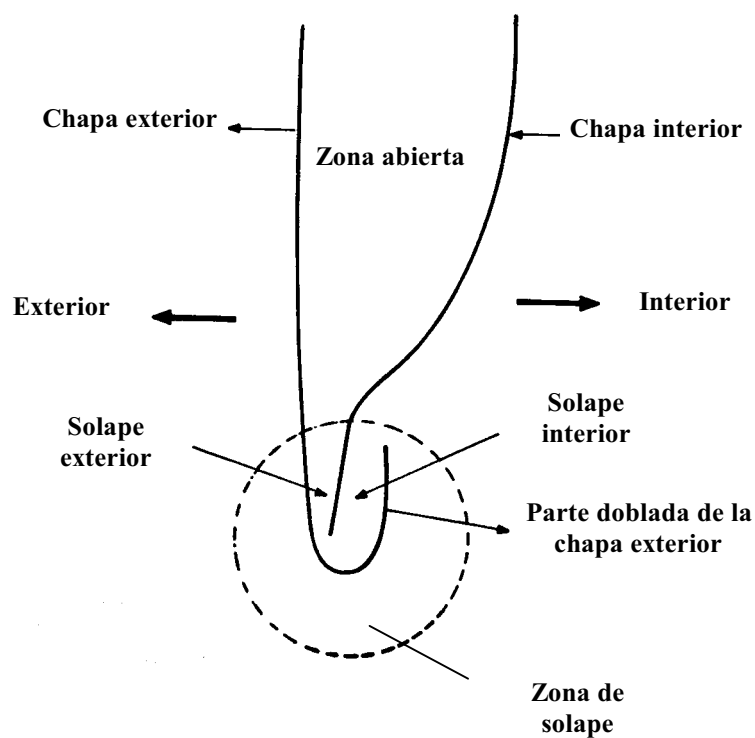


Figura 3. Sección transversal de la estructura metálica correspondiente a la puerta de un automóvil.

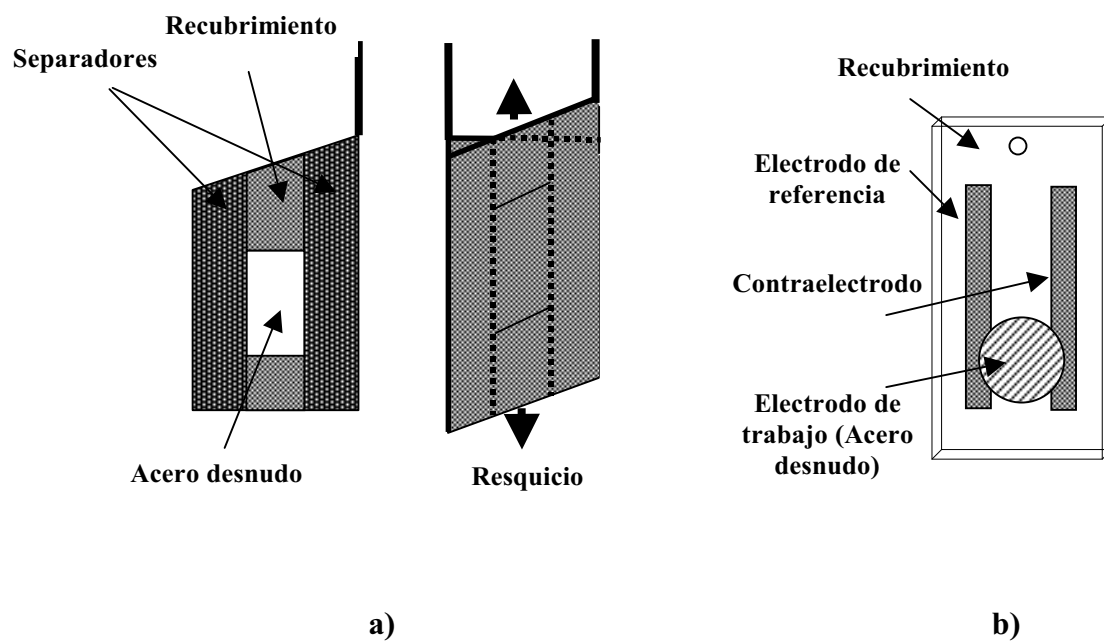


Figura 4. Diseño de probetas solapadas utilizadas para medidas de ganancia de masa e impedancia en el resquicio^(6,15).

1.2 Métodos de ensayo

La máxima garantía en los estudios de corrosión, o de protección contra la corrosión, la ofrecen los métodos directos de evaluación de la corrosión, bien sea a partir de la sintomatología visual, o a partir de la medida de algunos de los efectos de la corrosión como la pérdida de masa, el porcentaje de superficie corroída, la cantidad de iones que pasan al medio corrosivo, etc. Con tales métodos directos la interpretación de los resultados es inmediata, sin posibilidad de inducir a error. Sin embargo, suelen ser procedimientos lentos, como es el caso de la corrosión atmosférica, que requiere para llegar a resultados significativos uno o varios periodos anuales. Más aún en el caso de metales con recubrimientos protectores. Si las medidas individuales son rápidas, por ejemplo la evaluación visual de un daño ya producido, la rapidez de respuesta al cambio es lenta y habría que esperar, quizás, años para encontrar diferencias significativas entre dos evaluaciones visuales. Los ensayos en cámaras climáticas palían en gran parte estas desventajas, siguen proporcionando una medida directa de la corrosión, pero siguen también siendo lentos y, muchas veces, discutibles al poder alterar el mecanismo del proceso natural corrosivo.

En los apartados siguientes se exponen diferentes técnicas experimentales y resultados obtenidos en investigaciones que han abordado la temática de la corrosión en uniones solapadas. La experimentación incluye: ensayos en campo, ensayos de exposición a la atmósfera y ensayos de laboratorio.

1.2.1 Ensayos en campo

Se han realizado diferentes estudios enfocados al análisis del comportamiento de materiales frente al proceso de corrosión perforante.

Así, Ito y Miyoshi⁽²⁰⁾ acudieron a ensayos en campo para evaluar el comportamiento de acero galvanizado en la parte interna de las chapas exteriores de puertas de automóviles que habían estado en servicio durante 8-10 años en distintas zonas de Norteamérica.

Estos autores encontraron la existencia de perforaciones en el interior de los resquicios que se forman en el solapamiento entre las chapas, y concretamente, en la sección inferior de las puertas donde se utilizan chapas metálicas dobladas. Revelaron dos mecanismos de perforación. En uno de ellos la corrosión comenzaba en el recubrimiento de zinc, que protegía la superficie interna de la chapa exterior, perforándose la misma en la zona de solape. En el otro la corrosión también comenzaba en la “parte doblada” de la chapa exterior (ver Fig. 3), propagándose a la superficie interna de la zona de solape. Ambos mecanismos sucedían indistintamente en la zona solapada. Por el contrario, en la zona no solapada (zona abierta) la superficie interna de las chapas exteriores presentaba tan sólo una ligera corrosión, a pesar de la falta de imprimación en esta zona.

Por otro lado, Nakazawa y Nomura⁽²¹⁾ en investigaciones llevadas a cabo en automóviles que habían estado en servicio durante 7,5 años, revelaron que la corrosión en éstas zonas críticas de las puertas puede minimizarse con la utilización de acero galvanizado protegiendo tanto la superficie interna como externa de las chapas que se solapan. No encontraron perforaciones y la degradación fue menor en comparación con otras chapas exteriores en las cuales solamente se había aplicado el recubrimiento de zinc en la superficie interna de las mismas^(20,22). La corrosión se iniciaba en el solape interior propagándose hacia el solape exterior, estando este último protegido mediante la adición de un adhesivo. Estudios por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) demostraron que

el recubrimiento de zinc, en la parte superior del solape, no presentaba ningún deterioro. Ello indica que las especies agresivas quedan atrapadas en el adhesivo, pudiéndose, por tanto, minimizar la corrosión sellando los espacios existentes entre las chapas exterior e interior de las puertas⁽¹⁴⁾. Análisis por Difracción de Rayos-X (DRX) revelaron que los principales productos de corrosión fueron ZnO y $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ⁽²²⁾.

Miyoshi y col.^(23,24) en un estudio detallado de vehículos ya desmontados y que habían estado en servicio, reveló que la corrosión perforante en esta zona metálica doblada de la sección inferior de las puertas no comenzaba en la parte inmediatamente superior de la zona de solape, sino en los resquicios existentes entre las chapas solapadas de la puerta, existiendo una degradación mayor en aquellas zonas que no habían sido cubiertas con pintura o agentes de sellado. Por tanto, la resistencia a la corrosión perforante de los aceros protegidos por recubrimientos dependerá de la resistencia a la corrosión de las zonas desnudas o no pintadas en el interior de los resquicios.

Hedlung⁽²⁵⁾ inspeccionando diferentes vehículos desmontados desde el punto de vista de su resistencia a la corrosión perforante, encontró que los ataques por corrosión más severos se encontraban principalmente en los resquicios existentes en la carrocería. De acuerdo con este investigador, una buena resistencia a la corrosión se podría alcanzar mediante la combinación de una construcción favorable desde el punto de vista de diseño, junto con la utilización de materiales recubiertos con un determinado espesor y el uso de agentes inhibidores de la corrosión con buenas propiedades de penetración.

1.2.2 Ensayos de exposición a la atmósfera

En estudios llevados a cabo por industrias de automoción, las estaciones de ensayos de corrosión se localizan frecuentemente cerca de carreteras donde se adicionan sales anti-hielo, consiguiendo así un ambiente agresivo adecuado.

Sin embargo, la experimentación a la intemperie con los clásicos ensayos de exposición a la atmósfera no parece simular el comportamiento real de los sistemas de protección anticorrosiva de la chapa del automóvil. Así, Wakano y Nishihara⁽²⁶⁾ observaron que ensayos de exposición en una atmósfera corrosiva condujeron a una menor corrosión cosmética que en automóviles que habían estado en servicio en la misma área.

Como alternativa se encuentra el ensayo Volvo. Se trata de un ensayo tradicional de exposición a la atmósfera, en el que las probetas de ensayo reciben periódicamente una pulverización con una solución de NaCl del 5%. Este tipo de ensayo acelerado permitió disminuir el tiempo de aparición de la corrosión cosmética⁽²⁶⁾.

El ensayo Volvo también ha sido utilizado por Miki y col.⁽¹⁷⁾ para evaluar el comportamiento frente a la corrosión perforante de muestras de acero protegido con recubrimientos. Las probetas eran colocadas en el interior de la chapa exterior de la puerta de un automóvil expuesta a la atmósfera, pulverizando, una vez a la semana, con una solución de NaCl del 5%. Los resultados obtenidos indicaron que el nuevo ensayo simulaba bien la corrosión que sufren los automóviles en servicio. Los análisis mediante DRX de la herrumbre formada arrojaron resultados semejantes a los obtenidos con los productos de corrosión formados en automóviles en servicio.

ECCA⁽²⁷⁾ esta actualmente involucrada en un programa de investigación para la industria de la construcción, en el que se llevan a cabo

ensayos atmosféricos de recubrimientos en continuo de banda, utilizándose diseños de probetas (ECCA: método de ensayo T19⁽¹⁰⁾) que incluyen uniones solapadas. No se dispone todavía de información publicada sobre el particular.

1.2.3 Ensayos de laboratorio

Los métodos de ensayo convencionales de laboratorio no simulan con precisión la resistencia a la corrosión perforante, obteniéndose velocidades de corrosión diferentes a las obtenidas en ensayos en campo. Por ello, en los últimos años se han propuesto diferentes métodos de ensayo acelerados de laboratorio para simular el comportamiento frente a la corrosión⁽²⁸⁻³⁰⁾.

Así, para evaluar la resistencia a la corrosión cosmética de los materiales se ha acudido a diferentes ensayos acelerados⁽³¹⁾. A este respecto, en un estudio llevado a cabo por Moran y col.⁽³¹⁾, los resultados obtenidos indicaron que existían diferencias considerables a la hora de correlacionar los distintos métodos de ensayo con la exposición en campo y lo que es más, existían diferencias considerables entre las magnitudes y morfologías de corrosión, dependiendo del método de ensayo utilizado.

Para evaluar la resistencia a la corrosión perforante, los ensayos utilizados por la industria del automóvil tampoco han sido aceptados universalmente. Roudabush y Dorsett⁽³²⁾ han realizado una revisión donde describen diferentes métodos utilizados para evaluar este tipo de corrosión, recomendando el uso de un modelo de probeta como la esquematizada en la figura 1 c)⁽¹³⁾. Los diferentes ensayos descritos consisten en exposiciones a un único ambiente (tales como niebla salina o inmersión), ensayos cíclicos y exposiciones a dos o más ambientes (niebla salina, inmersión, secado, humedad, hielo, etc.)

También ha sido estudiada, mediante ensayos acelerados de laboratorio, la influencia de la abertura del resquicio sobre la corrosión perforante^(20,26,33,34). Los resultados revelaron que diferencias en la abertura influían de manera considerable en el comportamiento frente a este tipo de corrosión. Así Miyoshi⁽³³⁾, en un estudio con probetas solapadas con aberturas de resquicio entre 0 mm y 1 mm, encontró que para 0 mm la corrosión era prácticamente inexistente, debido a que el suministro de oxígeno era insuficiente y se producía una acumulación de productos de corrosión en la abertura del solape⁽²⁶⁾. La corrosión aumentaba a medida que se incrementaba la abertura, hasta llegar a un espesor de 0,5 mm, en el cual la corrosión se estabilizaba en un valor que dependía del material utilizado. Otros estudios han revelado que una abertura del resquicio comprendida entre 0,05 mm y 0,1 mm aceleraba el proceso de corrosión⁽²⁶⁾.

Los ensayos de laboratorio llevados a cabo en la industria del automóvil se agrupan en distintos apartados: ensayos de inmersión, ensayos en cámaras climáticas y ensayos electroquímicos.

1.2.3.1 Ensayos de inmersión

Estos ensayos consisten en sumergir las muestras en distintas soluciones. Se pueden realizar variaciones en éste ensayo en orden a potenciar ciertos efectos como, por ejemplo, una inmersión parcial para crear células de aireación diferencial, y una inmersión cíclica para producir efectos de humedad y secado.

1.2.3.2 Ensayos en cámaras climáticas

□ *Ensayo de niebla salina*⁽³⁵⁾

Los ensayos en cámaras climáticas son los ensayos de laboratorio más comúnmente utilizados en la industria del automóvil. El ensayo de niebla salina, consistente en una pulverización continua con una solución de NaCl del 5% a 40°C, ha sido utilizado casi en exclusiva durante muchos años.

Este ensayo se desarrolló inicialmente para recubrimientos protectores en ambientes marinos. Sin embargo, actualmente se ha extendido su uso al ensayo de componentes de los automóviles o aviones, componentes electrónicos, etc.

Sin embargo, existen controversias sobre la validez de este ensayo debido a que los mecanismos de corrosión pueden diferir de los que ocurren en la práctica⁽³⁶⁾.

Así, Fujita y col.⁽³⁾, utilizando la técnica de DRX para determinar la composición de herrumbres formadas en la superficie de las chapas exteriores de las puertas de los automóviles y en el resquicio de uniones solapadas (Fig. 2), encontraron que la composición de la herrumbre obtenida en ensayos de niebla salina, con un alto contenido de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-FeOOH}$, difería de la encontrada en vehículos que habían estado en servicio, y donde los productos de corrosión formados en los resquicios del solape se correspondían a las condiciones de alta humedad y bajo nivel de oxígeno existentes en el resquicio⁽³⁷⁾.

Para el caso del acero, la correlación de la norma ASTM B117⁽³⁵⁾ con datos obtenidos en exposiciones a la atmósfera era bastante baja, lo que corroboraba resultados anteriores de la “Society of Automotive Engineers (SAE)”^(38,39).

□ *Ensayo cíclico Prohesion – ASTM G85 – A5⁽⁴⁰⁾*

Este ensayo fue desarrollado en la década de los setenta, y estandarizado en 1994 por ASTM G85-A5. Su utilización se extiende a recubrimientos industriales resistentes, recubrimientos de mantenimiento y recubrimientos marinos.

La metodología de este ensayo consiste en ciclos de proyección de niebla salina durante 1 hora, seguido de una etapa de secado de 1 hora de duración. La temperatura de la cámara se mantiene a $30 \pm 5^\circ\text{C}$ y la solución salina contiene 4g/l de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0,5g/l de NaCl.

□ *Ensayo cíclico Chrysler⁽⁴¹⁾*

Este ensayo cíclico acelerado ha sido desarrollado específicamente para evaluar el comportamiento de materiales recubiertos utilizados en la carrocería de los automóviles y está constituido por una serie de etapas que incluyen exposiciones en cámara de niebla salina, humedad y secado.

□ *Ensayos cíclicos “multifunción” (CCT)*

La industria del automóvil durante muchos años guió sus investigaciones mediante la ya mencionada norma ASTM B117⁽³⁵⁾, no obteniendo resultados realistas.

Desde la década de los ochenta, en la industria del automóvil se han venido llevando a cabo estudios enfocados al desarrollo de ensayos más complejos, pero más próximos al ensayo natural^(42,43).

Consecuentemente, cada compañía automovilística ha desarrollado su propio ciclo de corrosión “multifunción” (CCT)⁽⁴⁴⁾, existiendo actualmente una tendencia hacia la sustitución de los ensayos de niebla salina por este tipo de ensayos cíclicos.

Estos ensayos incorporan períodos de exposición a niebla salina según ASTM B117⁽³⁵⁾, etapas de elevada humedad, y períodos de secado a elevadas temperaturas.

La mayoría de los ensayos CCT comienzan con la exposición a niebla salina, cuya duración varía desde 10 minutos a 2/4/6 y 24 horas, seguida de períodos de humedad (95-100%) a elevada temperatura (50°C), y posteriormente un ciclo de secado, en el cual la humedad disminuye a 30% y la temperatura se eleva a 60°C. Esto varía de un ensayo CCT a otro, aunque todos están basados en los mismos principios: ciclos de niebla salina, humedad y secado.

Por tanto, los ensayos cíclicos de corrosión se han desarrollado para simular más adecuadamente el envejecimiento natural. Este tipo de ensayos permite conocer el efecto de los factores ambientales. Existen estudios recogidos de la literatura que abordan esta temática^(16,21,45).

Así, Nakazawa y col.⁽²¹⁾ estudian el efecto, sobre la corrosión perforante, del tiempo de duración de los ciclos humedad/secado, junto con la existencia de una separación y de un sumidero entre las chapas solapadas, utilizando probetas del tipo de las mostradas en la figura 2.

Por otro lado, Townsend y col.⁽³⁹⁾ desarrollaron ensayos cíclicos para simular el comportamiento frente a la corrosión cósmica de productos de acero utilizados en la industria de la automoción. Estos investigadores simulan las condiciones ambientales de los automóviles introduciendo una combinación de condiciones que existen en campo, tales como inmersiones en agua salina, exposiciones a elevada temperatura y humedad, y secado a temperatura ambiente, dando una buena correlación con ensayos realizados sobre vehículos.

Este mismo investigador⁽⁷⁾ encontró que analizando el comportamiento de uniones bimetálicas aluminio/acero protegidas con un

sistema completo de pintura para automóviles, el ensayo cíclico de corrosión (CCT)-IV resultó ser más severo, en cuanto a corrosión cosmética, que el ensayo GM 9540 P(B), mientras que este último fue más agresivo para el proceso de corrosión galvánica. Estas diferencias obtenidas se relacionaron con las soluciones salinas utilizadas en cada ensayo.

Nakazawa y col.⁽¹⁴⁾, en ensayos cíclicos de corrosión (CCT) realizados con un diseño de probeta como la esquematizada en la figura 2, observaron que se obtenía una importante aceleración de la corrosión, a la vez que reproducían bastante bien los resultados obtenidos con puertas de automóviles que habían estado en servicio. Estos investigadores lograron reducir la corrosión perforante al construir de una manera más ajustada la zona metálica doblada de la sección inferior de las mismas. Ello era debido a que los productos de corrosión del zinc, por ejemplo óxidos de zinc, quedaban atrapados dentro del solape, y esta situación permitía que la solución corrosiva en esas zonas críticas fuera alcalina, lo cual ayudaba a prevenir la corrosión por picadura del sustrato.

1.2.3.3 Ensayos electroquímicos

Las técnicas electroquímicas cuantitativas de estudio de la corrosión empezaron a vislumbrarse en 1932⁽⁴⁶⁾, cuando Evans y Hoar fueron capaces de medir la corriente galvánica entre las zonas anódicas y catódicas de una pila de aireación diferencial. Se consolidaron con la teoría de los potenciales mixtos de Wagner y Traud en 1938⁽⁴⁷⁾, y se difundieron rápidamente a partir de los trabajos de Stern sobre la resistencia de polarización, al final del decenio de los 50^(48,49). Siempre que se tengan garantías de que lo que se mide con las técnicas electroquímicas es la velocidad de corrosión, la rapidez de las medidas individuales y de la respuesta al cambio está asegurada. Con ello lo está, así mismo, la adopción de medidas correctoras antes de que se

produzcan degradaciones apreciables por efecto de la corrosión, muchas veces antes de que se llegue a apreciar ningún síntoma visible de deterioro.

La enorme resistividad de muchos de los recubrimientos protectores dificulta, en gran manera, la aplicación de las técnicas electroquímicas de corriente continua, mostrándose mucho más adecuadas para el estudio del sistema metal/pintura las técnicas electroquímicas no estacionarias, en especial la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). La EIE ofrece una información complementaria de la proporcionada por las técnicas tradicionales de evaluación del comportamiento de los recubrimientos protectores sobre metales sometidos a ambientes corrosivos. Sin embargo, la enorme variedad de formas de los diagramas de impedancia unido a los múltiples factores de corrosión que entran en juego en los sistemas metal/recubrimiento orgánico, complica la interpretación de los datos de impedancia. La información suministrada por la EIE ofrece las ventajas de su rapidez y de posibilitar consideraciones sobre el mecanismo de los procesos de deterioro, lo que explica su rápida difusión entre los investigadores desde hace varios decenios a la actualidad⁽⁵⁰⁻⁵⁷⁾.

La espectroscopia de impedancia electroquímica ha sido ampliamente utilizada para el estudio de la corrosión cósmica. Para ello, se han desarrollado varios sensores de corrosión atmosférica^(58,59) utilizados satisfactoriamente para el estudio de la degradación de metales pintados bajo diferentes condiciones atmosféricas^(55,60-62).

Sin embargo, no abundan en la bibliografía trabajos en los que se apliquen las técnicas electroquímicas al estudio de los procesos de corrosión en las uniones solapadas^(6, 63-66), quizás por las dificultades que supone su aplicación en los resquicios que las constituyen y para lo cual se exige la fabricación de sensores electroquímicos adecuados.

Para estudios de la corrosión por perforación, Zhu y col.⁽¹⁵⁾ han desarrollado un sensor (ver Fig. 4 (b)) que permite medidas in situ mediante EIE en el resquicio durante fases de inmersión, así como durante fases de secado.

□ *Diagramas de impedancia del sistema metal/pintura*

La corrosión en la interfase metal/recubrimiento supone la penetración previa de agua, oxígeno y de los iones del medio a través de los defectos del recubrimiento (Fig. 5(a)), o bien por difusión o reacción con el mismo en el caso de recubrimientos sin defectos, incorporándose a su estructura (Fig. 5(b))⁽⁶⁷⁾.

Cuando el electrolito llega a la interfase, la EIE es capaz de suministrar información sobre el comportamiento de la misma, cuya interpretación se realiza basándose en modelos de circuitos equivalentes (CE) que reproducen las posibles respuestas del sistema.

Se admite generalmente que el modelo del circuito equivalente (CE) representado en la figura 6(a) es capaz de suministrar similares espectros de impedancia que los de la mayoría de los sistemas metal / recubrimiento protector / medio agresivo, variando convenientemente los valores de sus elementos⁽⁵⁰⁻⁵³⁾, si bien a partir de él se han derivado gran número de modelos diferentes, para reproducir situaciones particulares. Inversamente, determinando los espectros de impedancia de los sistemas reales y a partir de ellos los valores de los elementos del CE, se pueden evaluar las características protectoras del recubrimiento y obtener información sobre los procesos electroquímicos de interfase, entre ellos el proceso de corrosión. En el CE representado en la figura 6(a), el cual se adapta al esquema de recubrimiento con defectos de la figura 5(a)), R_e es la resistencia del electrolito o solución corrosiva, R_{po} la resistencia de los poros del

recubrimiento orgánico protector, C_c su capacidad, R_t la resistencia de transferencia de carga del proceso corrosivo y otras posibles reacciones que puedan ocurrir en la interfase metal/recubrimiento orgánico, C_{dl} la capacidad de la doble capa en dicha interfase y W la impedancia asociada a la transferencia de masa por difusión (impedancia de Warburg).

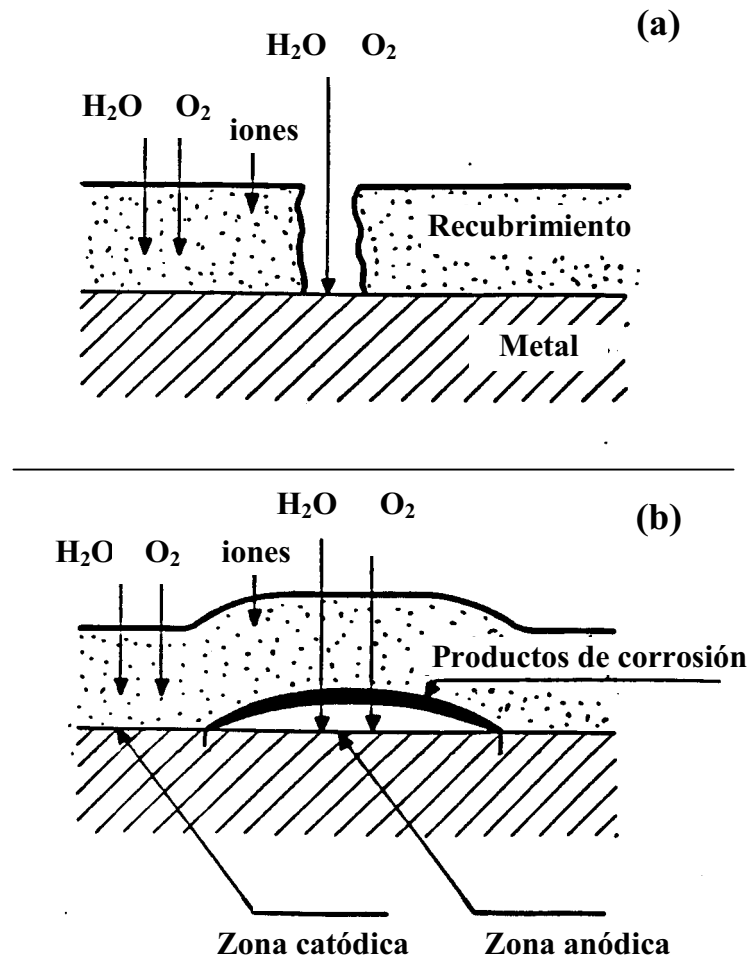


Figura 5. Esquema de recubrimientos orgánicos con y sin defectos.

Al aplicar señales eléctricas a un metal pintado, la corriente puede pasar por los defectos del recubrimiento o bien atravesar las áreas intactas del mismo. En consecuencia, en el modelo de CE, defectos y áreas intactas se disponen en paralelo, y en serie con la fracción defectuosa de la superficie del

recubrimiento, la reacción de corrosión en la interfase, así como los posibles fenómenos de transferencia de masa por difusión, representados por la impedancia de Warburg. Cuando R_{po} , que representa el efecto barrera del recubrimiento, es muy grande, toda la corriente circula por C_c y el CE de la figura 6(a) se reduce al CE simplificado de la figura 6(b).

En recubrimientos sin defectos la corriente debe atravesarlos antes de emplearse en las reacciones de interfase, situación que se simula mejor con un CE como el de la figura 6(c).

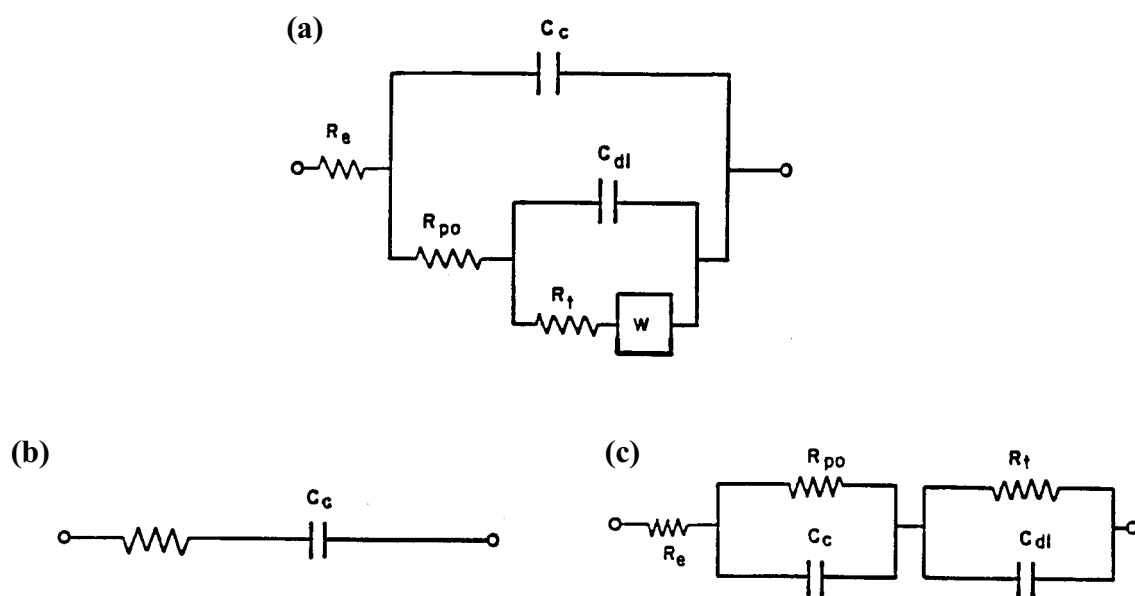


Figura 6. Circuitos equivalentes (CE) representativos de recubrimientos protectores con defectos (a); recubrimientos protectores con un valor de efecto barrera muy alto (b); y recubrimientos sin defectos (c).

En los espectros de impedancia de los metales recubiertos se pueden apreciar de una a tres constantes de tiempo diferentes, apareciendo en los casos más complejos dos semicírculos a frecuencias altas y medias en el diagrama de Nyquist y un trozo de lemniscata a bajas frecuencias, que puede parecerse a un tercer semicírculo deformado, tal como muestra el

diagrama general de la figura 7⁽⁵⁰⁾, atribuible a fenómenos de transporte de cargas por difusión. No obstante, son más frecuentes los casos en que los diagramas de Nyquist se resuelven en uno o dos semicírculos, según que las constantes de tiempo sean próximas o muy diferentes.

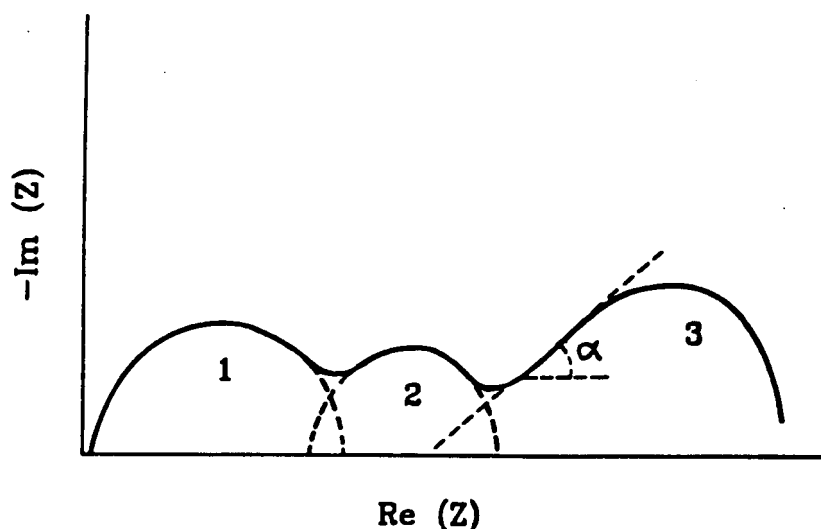


Figura 7. Respuesta general de los metales con recubrimientos protectores en el diagrama de impedancia.

Los parámetros R_{po} y C_c , así como su evolución con el tiempo, suministrarían información sobre las características del sistema protector y sobre su mantenimiento o deterioro, mientras que los parámetros R_t y C_{dl} lo harían sobre el proceso de corrosión en la base de los poros del recubrimiento u otras imperfecciones del mismo (faltas de adherencia, zonas deslaminadas, etc), o bien en toda la superficie metálica si la permeabilidad del recubrimiento, aún carente de macrodefectos, permite la difusión del agua hasta la superficie metálica.

C_c suele ser muy pequeña, del orden de nF y con un margen de variación bastante reducido⁽⁵²⁾, mientras que los valores de C_{dl} suelen ser cuatro órdenes de magnitud mayores. En consecuencia la constante de tiempo relacionada con el recubrimiento $C_c R_{po}$ suele ser inferior a la constante de

tiempo asociada al proceso de corrosión $C_{dl}R_t$. Por tanto, cuando aparecen dos semicírculos, el de elevadas frecuencias contiene información sobre el sistema protector y el de bajas frecuencias sobre el proceso de corrosión en la interfase.

Pero no siempre los espectros de impedancia permiten la estimación de todos los parámetros mencionados y lo habitual es que se obtenga una información parcial que en ocasiones es difícil de valorar.

1.3 Comportamiento de materiales

Las investigaciones sobre procesos de corrosión y comportamiento de materiales en uniones solapadas, no muy abundantes, han arrojado una serie de resultados que se exponen a continuación.

Investigaciones llevadas a cabo por Kobayashi y col.⁽⁶⁸⁾ mostraron que aceros galvanizados (95 y 128 g/m²) y acero galvanneal (59 g/m²) mejoraban la resistencia a la corrosión perforante en comparación con acero dulce laminado en frío, siendo el acero galvanneal el que presentaba la protección más alta.

Miki y col.⁽¹⁷⁾, por su parte, encontraron que la profundidad del ataque era menor con el aumento del peso del recubrimiento de un acero galvanizado. Chapas recubiertas con aleaciones de zinc, tales como Zn-Ni y Zn-Fe electrodepositado y galvanneal, resultaron ser más resistentes que chapas recubiertas con zinc puro, cuando los materiales son comparados con un mismo peso del recubrimiento. La aleación Zn-Ni (20 g/m²) con un recubrimiento orgánico (1 μm) mostró la resistencia a la perforación más alta. En otros estudios⁽¹⁶⁾, este mismo material con un peso de recubrimiento Zn-Ni de 30 g/m² mostró mejor resistencia a la perforación

que el acero galvanneal (60 g/m^2) y que el acero galvanizado por inmersión en caliente (135 g/m^2).

Wakano y Nishihara⁽²⁶⁾ llevaron a cabo ensayos de resistencia a la corrosión perforante acudiendo a probetas, que incluían tanto uniones solapadas como zonas metálicas dobladas, de varios aceros recubiertos utilizados en la industria del automóvil. Comparando dichos materiales con un mismo peso del recubrimiento, se observó que la aleación Zn-Ni pintada mostró la resistencia más alta en ambos tipos de probetas. Por otro lado, si se utiliza acero recubierto con Zn o recubierto con una aleación de Zn, se requieren espesores de recubrimiento superiores a 40 y 30 g/m^2 , respectivamente, para la protección frente a la corrosión cosmética.

Miyoshi y col.⁽²³⁾ apuntan, por otro lado, la buena resistencia frente a la corrosión del acero galvanizado con una aleación Zn-Cr, incluso con bajo peso del recubrimiento. Este buen comportamiento es debido a la acción protectora de los productos de corrosión que se forman sobre la superficie del acero en un ambiente corrosivo, constituidos principalmente por Zn(OH)_2 o $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ en el caso de aceros recubiertos con zinc. La resistencia a la corrosión aumenta al adicionar un porcentaje en Cr superior al 10%. Se ha comprobado que para un mismo peso del recubrimiento, el recubrimiento Zn-Cr tiene un mejor comportamiento que Zn-Ni, Zn-Fe o un recubrimiento de Zn puro⁽⁶⁹⁾.

Choi y Bae⁽⁷⁰⁾ han estudiado el comportamiento frente a la corrosión cosmética de chapas de acero galvanneal pintado, midiendo la aparición y progresión de herrumbre en las incisiones realizadas en probetas expuestas al ensayo de niebla salina. Para un peso del recubrimiento de 45 g/m^2 , la formación de herrumbre comenzó a las 20 horas de iniciarse el ensayo, y al cabo de 480 horas la superficie se encontraba oxidada en un 90-95%. Por otro lado, para un peso de recubrimiento de 90 g/m^2 el inicio de herrumbre

se observó a las 480 horas una vez comenzado el ensayo de niebla salina, llegando a un 20% de superficie oxidada después de 960 horas. Por tanto, mayores espesores del recubrimiento parecen retrasar la progresión de la herrumbre, asumiendo que suministran una protección mayor que los recubrimientos de menor espesor.

1.4 Procesos de corrosión

De la revisión bibliográfica llevada a cabo, se desprende que hay una gran carencia de conocimiento básico sobre los procesos de corrosión que se verifican en el interior del resquicio de las uniones solapadas. Aún así, algunas investigaciones han sido enfocadas a ese fin.

1.4.1 Corrosión en resquicios

Fujita⁽⁷¹⁾ llevó a cabo una investigación en donde probetas solapadas de acero galvanizado y acero desnudo eran periódicamente sumergidas en una solución de NaCl al 5% durante 1 hora y expuestas a continuación a temperatura ambiente durante 23 horas.

El valor del pH del líquido contenido en el resquicio se midió durante ambos procesos de inmersión y secado, y la corrosión en el resquicio fue medida mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. El citado investigador encontró lo siguiente:

- Durante las etapas de inmersión y secado, el interior del resquicio del solape de la chapa galvanizada se encontraba en un medio alcalino. Tanto la resistencia óhmica del electrolito como la resistencia a la corrosión aumentaban con el tiempo de inmersión.

- En el resquicio formado por el solape de chapas no protegidas, el líquido era deficitario en oxígeno.
- La corrosión se desarrollaba más lentamente que sobre una superficie libremente expuesta a la atmósfera.

Este mismo investigador con un diseño especial de probeta (ver Fig. 4) mostró que la técnica de impedancia electroquímica es útil para medir simultáneamente tanto el grado de humedad (impedancia a altas frecuencias por encima de 10 kHz) como la velocidad de corrosión en la unión solapada (impedancia a bajas frecuencias por debajo de 0,01 Hz)⁽⁶⁾.

Un estado de humedad intermedio facilita la entrada de oxígeno, acelerándose la corrosión en el resquicio del solape.

Kobayashi y col.⁽⁶⁸⁾ en ensayos de niebla salina y ciclos CCT con probetas solapadas de acero galvanizado y acero desnudo, comprobaron que existía una mayor corrosión en la zona solapada respecto a la no solapada en el ciclo CCT, mientras que en el ensayo de niebla salina ocurría lo contrario, es decir, se obtenía mayor corrosión en la zona no solapada. Durante el ciclo CCT, los productos de corrosión se acumulan en la abertura del solape debido a las repetidas etapas de secado, aislando el interior del resquicio. Debido a la falta de oxígeno en el resquicio, se forman ZnCl_2 o bien FeCl_2 , los cuales por hidrólisis generan HCl ($\text{MCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$, donde $\text{M} = \text{Zn}$ o Fe), acidificándose el interior del resquicio, y acelerándose la corrosión por perforación.

1.4.2 Corrosión galvánica

Las investigaciones sobre este proceso de corrosión en uniones solapadas han venido de la mano de la posibilidad de emplear aleaciones de

aluminio en las chapas de la carrocería de los automóviles, y con el crecimiento, por tanto, de uniones bimetálicas acero-aluminio.

Moran y Egbert⁽⁸⁾, han intentado comprender los principios electroquímicos que gobiernan la corrosión galvánica de estas uniones acero-aluminio. Los resultados indican que hay muchos parámetros experimentales críticos que pueden influir significativamente en la resistencia a la corrosión galvánica de un material dado.

De acuerdo con estos investigadores, diferentes medidas tales como diferencias en el potencial de corrosión o bien las medidas tradicionales de pérdida de masa puede llevar a información errónea. Según ellos, en el ensayo electroquímico de estos pares galvánicos hay que tener en cuenta ciertos requisitos:

- En los ensayos electroquímicos para aplicaciones automotrices es probablemente mucho más realista un medio de ensayo en reposo.
- El criterio de evaluación que suministra mayor información es la susceptibilidad a la corrosión localizada inherente a las aleaciones, y el grado de aumento de esa susceptibilidad en el par galvánico.
- Las condiciones ambientales deben ser semejantes a las esperadas durante la vida en servicio (soluciones en reposo, baja concentración de cloruro, etc.)

1.5 Degradación prematura del recubrimiento de pintura en el resquicio

Existe una falta de investigación básica sobre los mecanismos de corrosión debajo de los recubrimientos orgánicos en presencia de

resquicios. En la revisión bibliográfica llevada a cabo se han encontrado unos pocos artículos que abordan esta temática^(63,64,72,73).

Kruger y col.⁽⁶³⁾, estudian la disolución de un óxido de Fe en la interfase existente entre el substrato metálico y el recubrimiento orgánico. Aplican técnicas elipsométricas y medidas de la variación de pH en el resquicio formado en la interfase metal/pintura.

Johansson y Rendal⁽⁶⁴⁾ estudian la propagación de la corrosión debajo de la película a partir de las incisiones formadas en el recubrimiento orgánico.

Adachi y col.⁽⁷²⁾ realizan una investigación electroquímica sobre la corrosión subpelicular del acero promovida por la presencia de un resquicio de 0,4mm de anchura sobre el recubrimiento orgánico.

Vincent y Coon⁽⁷³⁾ estudian el efecto relativo del espesor de la capa de pintura sobre la corrosión bimetalica y corrosión en resquicios.

En el esquema de la figura 8 se enumeran los principales factores involucrados en las tres fases que constituyen este sistema: el medio agresivo, el recubrimiento orgánico y el substrato metálico. Hay que considerar, además, los intercambios entre las fases que tienen lugar a través de las dos interfases del sistema heterogéneo.

La situación se complica porque las características de cada fase se influyen mutuamente. Así, el efecto barrera del recubrimiento depende directamente de su espesor y de la estructura y composición del polímero, e indirectamente de la adherencia al substrato y de fenómenos osmóticos. La adherencia a su vez es función de la naturaleza y rugosidad del material metálico y del tipo de recubrimiento, mientras que la intensidad de los fenómenos osmóticos lo es de las características del medio y de la presencia y concentración de iones en el mismo, en el recubrimiento y debajo de él⁽⁶⁷⁾.

La naturaleza electroquímica de la corrosión exige que el medio sea un electrolito permanente, o que actúe ocasionalmente como tal, si tiene componentes condensables como es el caso de la atmósfera. En este último caso la presencia de uniones solapadas puede acelerar el deterioro del sistema protector, al facilitar el proceso de condensación y aumentar considerablemente el tiempo de humectación en el interior de los resquicios.

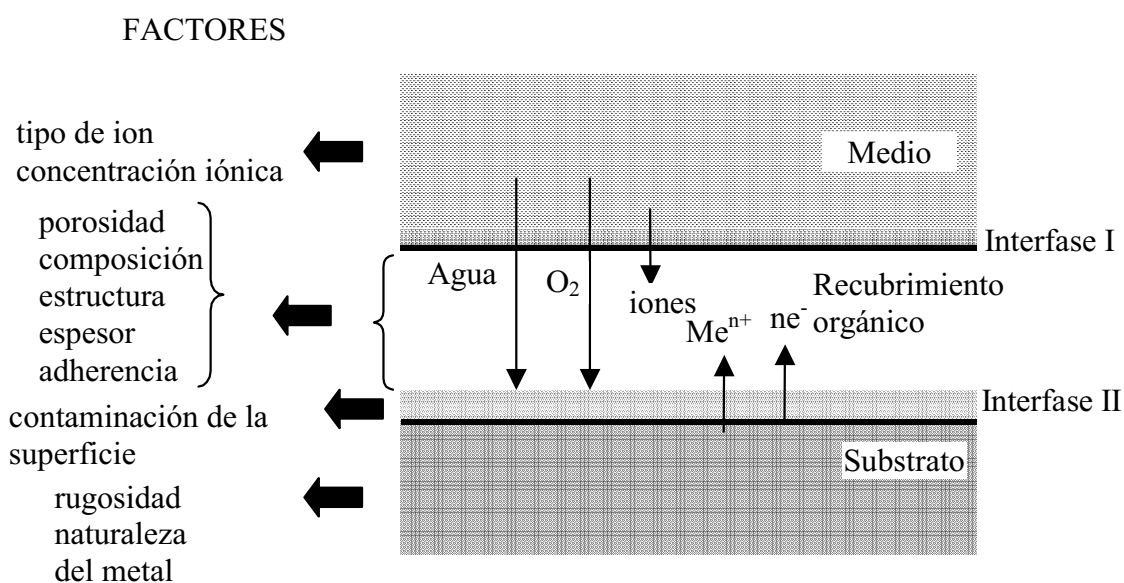


Figura 8. Esquema simplificado del sistema metal/recubrimiento orgánico/medio agresivo.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Como se ha comentado en el apartado de Introducción, la utilización de aceros protegidos con recubrimientos en diseños que incluyen uniones solapadas ha tenido un rápido crecimiento en los últimos años en la industria en general, y muy particularmente en la industria del automóvil. Sin embargo, también son conocidos los problemas de durabilidad asociados a este tipo de uniones, como son el deterioro prematuro del recubrimiento protector (metálico, orgánico) y corrosión acelerada del metal base, como consecuencia de la retención de humedad en estas zonas críticas de solape, corrosión en resquicios, etc.

Como ha sido puesto de manifiesto en la revisión bibliográfica realizada, hay una gran laguna de conocimiento básico sobre los mecanismos de corrosión y principales factores involucrados en el deterioro prematuro de los sistemas de protección en las uniones solapadas.

Por tanto, los primeros objetivos planteados en la presente investigación han sido:

- 1. Adquirir un mejor conocimiento científico de los mecanismos de corrosión acelerada que se verifican en el interior de los resquicios de las uniones solapadas.**
- 2. Determinar el comportamiento de materiales tecnológicamente avanzados en éste tipo de uniones y de empleo creciente en dos grandes sectores industriales: automóvil y construcción.**

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) puede proporcionar una información básica de los mecanismos de corrosión en

éstas zonas de solape. Sin embargo, no se han encontrado en la literatura muchos trabajos que versen sobre la aplicación de ésta técnica por la dificultad que entrañan los resquicios a la hora de realizar estas medidas, y por la imposibilidad de aplicación de la técnica habitual de tres electrodos. Por ello, un tercer objetivo planteado ha sido:

3. La fabricación de sensores electroquímicos adecuados que permitan evaluar el comportamiento en el interior de las uniones solapadas.

Con la aplicación de la EIE mediante sensores electroquímicos especiales se ha pretendido determinar si la información obtenida permite evaluar los efectos del solape, en tiempos considerablemente más reducidos que los ensayos de exposición natural o los ensayos en cámaras climáticas, pues si se necesitaran tiempos comparables, éstos siempre ofrecerían la ventaja de medir efectos directos de la corrosión.

Los ensayos de exposición a la atmósfera tienen el inconveniente de ser procedimientos de evaluación extremadamente lentos en los que se requieren varios periodos anuales para llegar a resultados significativos en el caso de metales recubiertos, mientras que con los ensayos en cámaras climáticas se consigue reducir el tiempo de respuesta. Sin embargo, los ensayos acelerados convencionales no simulan con precisión el comportamiento del material en las uniones solapadas. En estudios sobre el particular, recopilados de la literatura, no se han encontrado unas condiciones de experimentación normalizadas para simular del mejor modo posible, en ensayos acelerados de laboratorio, la situación que se presenta en los resquicios que se originan por el solapamiento de las chapas de acero

protegidas, aunque se revela una tendencia a utilizar ensayos cíclicos incorporando el mayor número de factores de envejecimiento natural en orden a obtener resultados más realistas.

La revisión bibliográfica realizada nos ha ofrecido la problemática de la carencia de una normativa internacional con un diseño estandarizado de probetas de ensayo con uniones solapadas.

Por ello, se ha planteado también como objetivo:

- 4. El desarrollo de nuevos ensayos acelerados para anticipar en laboratorio el comportamiento de materiales en este tipo de uniones.**

TÉCNICA EXPERIMENTAL

3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales seleccionados

Los materiales ensayados se distribuyeron en dos grupos de acuerdo con su utilización en los dos sectores industriales siguientes: Construcción y Automóvil. En la tabla 1 se expone un listado de los recubrimientos sobre acero estudiados, así como sus códigos de identificación y características.

Tabla 1. Características de los materiales estudiados.

Industria	Código	Recubrimiento			
		Metálico		Orgánico*	
		Tipo	Espesor (μm)	Imprimación/Acabado	Espesor (μm)
Construcción	A	55% Al-Zn (150 g m ⁻²)	20	-	
	HDG	Galvanizado por inmersión en caliente (225 g m ⁻²)	20	-	
	CC1	Galvanizado por inmersión en caliente (225 g m ⁻²)	20	Poliuretano/ Poliéster	5/20
	CC2	Galvanizado por inmersión en caliente (225 g m ⁻²)	20	Poliuretano/ poliéster	5/20
	CC3	Galvanizado por inmersión en caliente (225 g m ⁻²)	20	Epoxi/ PVDF	5/20
	GP	55% Al-Zn	25	Epoxi/ Poliéster	5/30
Automóvil	EG	Electrogalvanizado (18 g m ⁻²)	5	-	
	GA	Galvanneal (56 g m ⁻²)	10	-	
	EG/GA	Electrogalvanizado/ Galvanneal**	5/10	-	

* Recubrimientos obtenidos por pintado en continuo de banda

** Formando un par galvánico en la zona solapada

3.1.1 Caracterización de materiales

Antes de someter los distintos materiales a los diferentes ensayos, se realizaron estudios de caracterización.

3.1.1.1 Recubrimientos metálicos

□ *55% Al-Zn*

La superficie del recubrimiento presentó irregularidades geométricas (Fig. 9), a modo de elevaciones (zonas claras) y depresiones (zonas oscuras), correspondientes a brazos dendríticos y regiones interdendríticas, respectivamente. Las dendritas de aluminio se forman durante la solidificación del recubrimiento, constituyendo una matriz rica en aluminio. La composición del recubrimiento (Fig. 9 (b)) era básicamente 55% Al-Zn, junto con Si (en mucha menor proporción). El espesor medio del recubrimiento era de aproximadamente 20 μm (Fig. 9 (c)). Se observan los brazos dendríticos (zonas claras) y los espacios interdendríticos (zonas oscuras).

□ *Galvanizado por inmersión en caliente*

La superficie del recubrimiento galvanizado se reveló relativamente lisa y sin grandes irregularidades (Fig. 10 (a)). Este recubrimiento evidenció una superficie cuyo componente fundamental es el zinc (Fig. 10 (b)), que normalmente constituye la fase η de los revestimientos obtenidos por galvanización por inmersión en caliente. El espesor medio del recubrimiento era de aproximadamente 20 μm (Fig. 10 (c)).

□ *Electrogalvanizado*

El material presentaba en una de las caras un tratamiento de pasivación, a base de Cr y P, de tono verdoso-amarillento, que no ha sido objeto de estudio en este trabajo. A efectos de este estudio únicamente se hará referencia a la cara que no presentaba tratamiento de pasivación.

El espesor del recubrimiento era irregular y de aproximadamente 5 μm (Fig. 11, superior) y la calidad del acero base empleado era de embutición, que inicialmente se presentaba aceitado. En la figura 11 (inferior) se expone una micrografía de la superficie del recubrimiento, así como su correspondiente análisis EDE (espectrómetro de dispersión de energías). Aparece la señal del Fe, debido al bajo espesor del recubrimiento en algunas zonas. Se revelaron claramente las facetas cristalográficas de los cristales hexagonales de zinc, que aparecían en grupos con distintas orientaciones, propias de este material.

□ *Galvanneal*

La superficie del recubrimiento (Fig. 12 (a)) se reveló muy irregular y porosa, constituida por fases intermetálicas Fe-Zn que se forman durante el proceso final de calentamiento inherente al proceso tecnológico que le da origen. En ella es posible observar la presencia de diminutos cristales inherentes a las referidas fases.

El espesor medio del recubrimiento era aproximadamente de 10 μm (Fig. 12 (c)). A lo largo del espesor se pudo observar un gran número de microgrietas, siendo el contenido de Fe en el recubrimiento próximo al 10%.

3.1.1.2 Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)

□ *Galvanizado (por inmersión en caliente) prepintado*

Se ensayaron tres materiales de este tipo (Tabla 1). Una de las caras llevaba únicamente imprimación, mientras que la otra presentaba el sistema completo de pintura (imprimación + acabado). Todos ellos fueron aplicados sobre acero galvanizado con un espesor de recubrimiento de 20 μm aproximadamente.

En las figuras 13-15 se muestran micrografías de secciones transversales de estos materiales y los espectros EDE de las diferentes capas de pintura que integran los recubrimientos orgánicos.

□ *55% Al-Zn prepintado*

Este material presentaba una de las caras imprimada en tanto que la otra presentaba un sistema completo (imprimación + acabado) del tipo epoxi/poliéster. El recubrimiento metálico tenía un espesor aproximado de 25 μm .

En la figura 16 se muestra una micrografía de la sección transversal de este material y los espectros EDE de las diferentes capas de pintura que constituían los recubrimientos orgánicos.

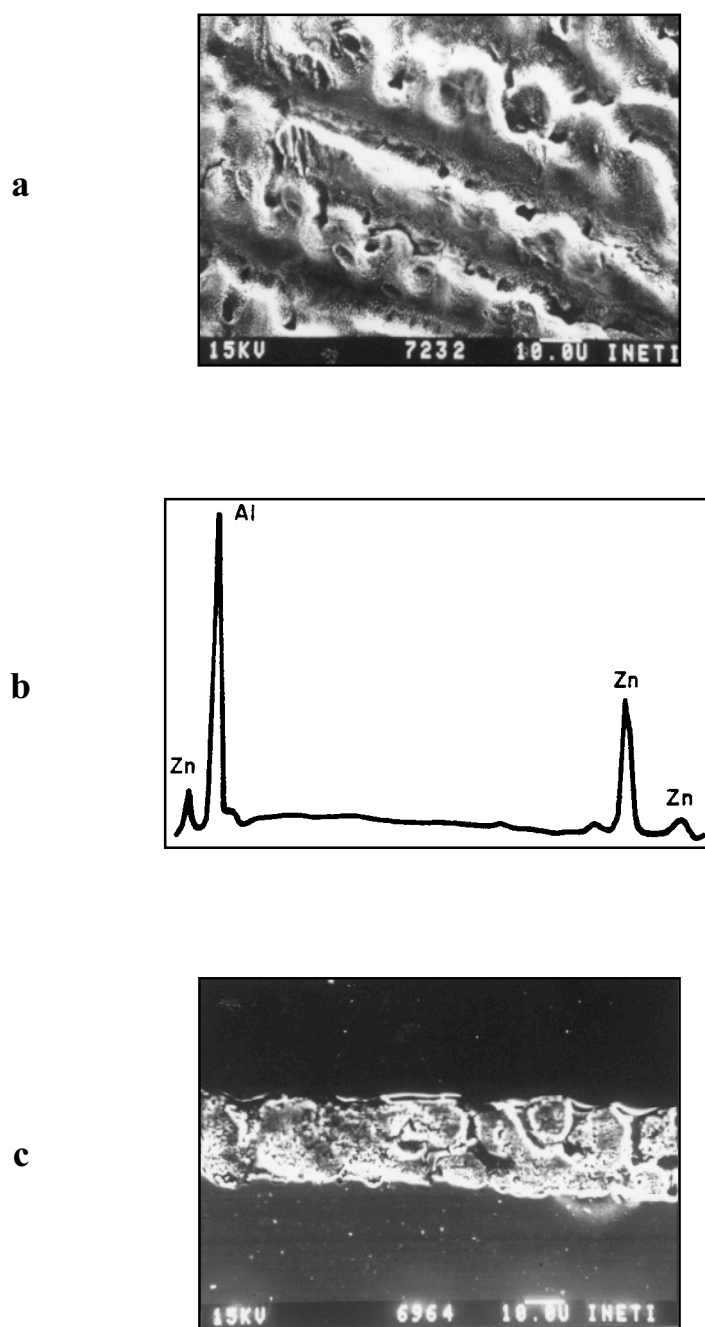


Figura 9. Recubrimiento 55% Al-Zn. (a) Morfología de la superficie; (b) espectro EDE; (c) sección transversal.

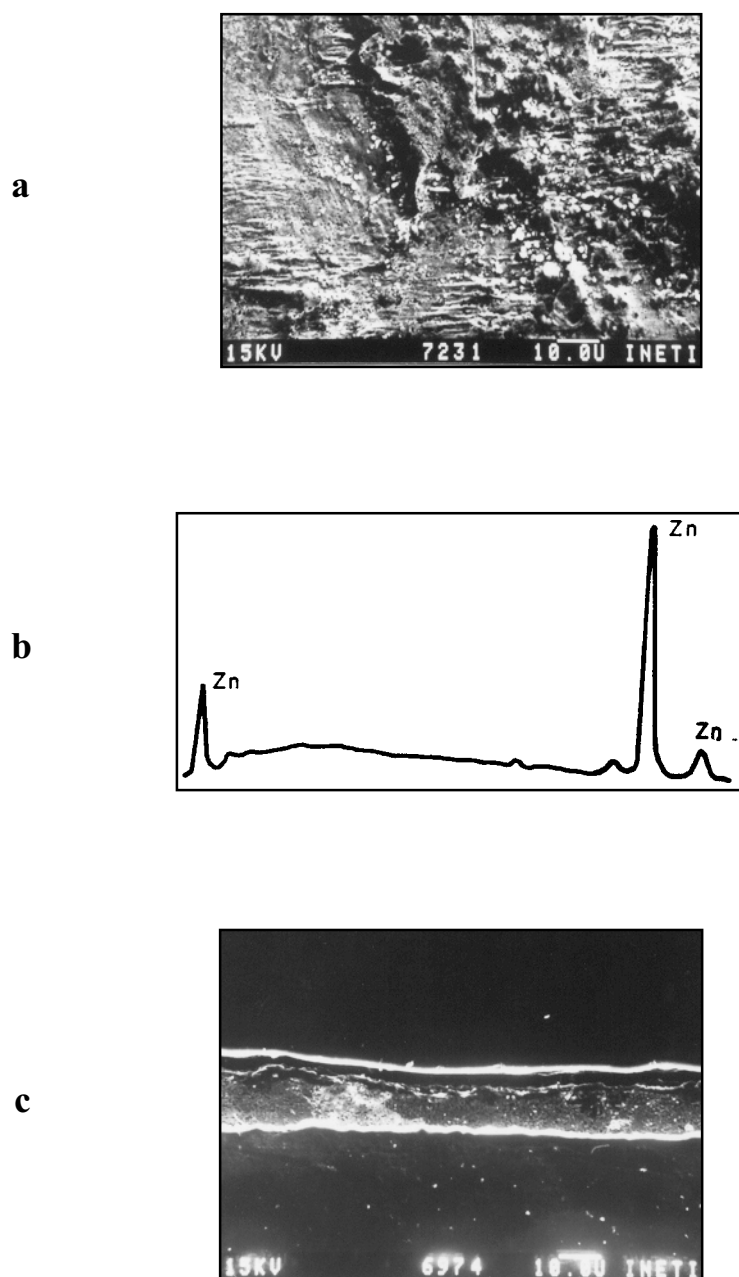


Figura 10. Recubrimiento galvanizado por inmersión en caliente. (a) Morfología de la superficie; (b) espectro EDE; (c) sección transversal.

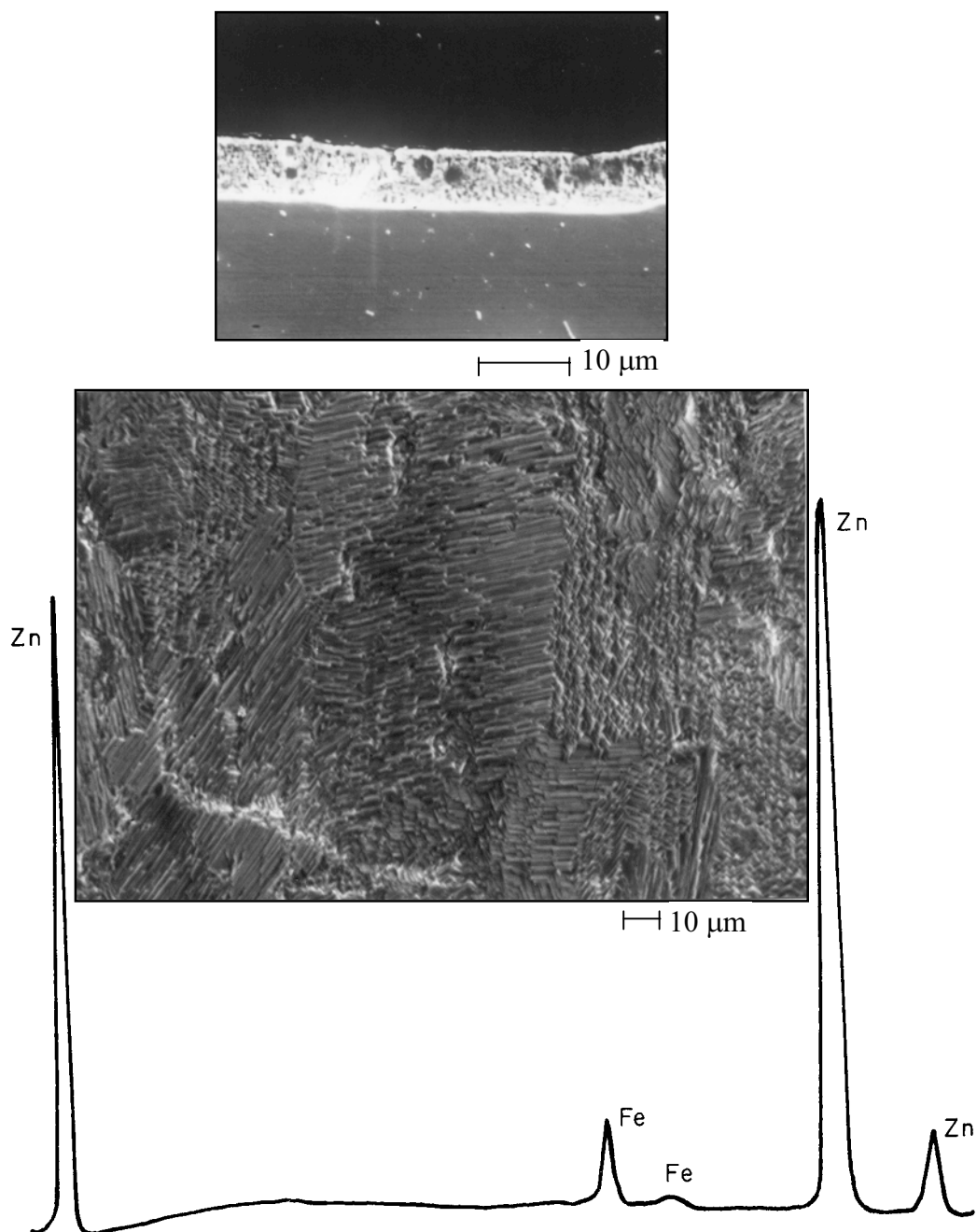


Figura 11. Superior: Corte transversal mostrando el espesor del recubrimiento electrogalvanizado.

Inferior: Micrografía mostrando la estructura del recubrimiento de electrogalvanizado y espectro EDE.

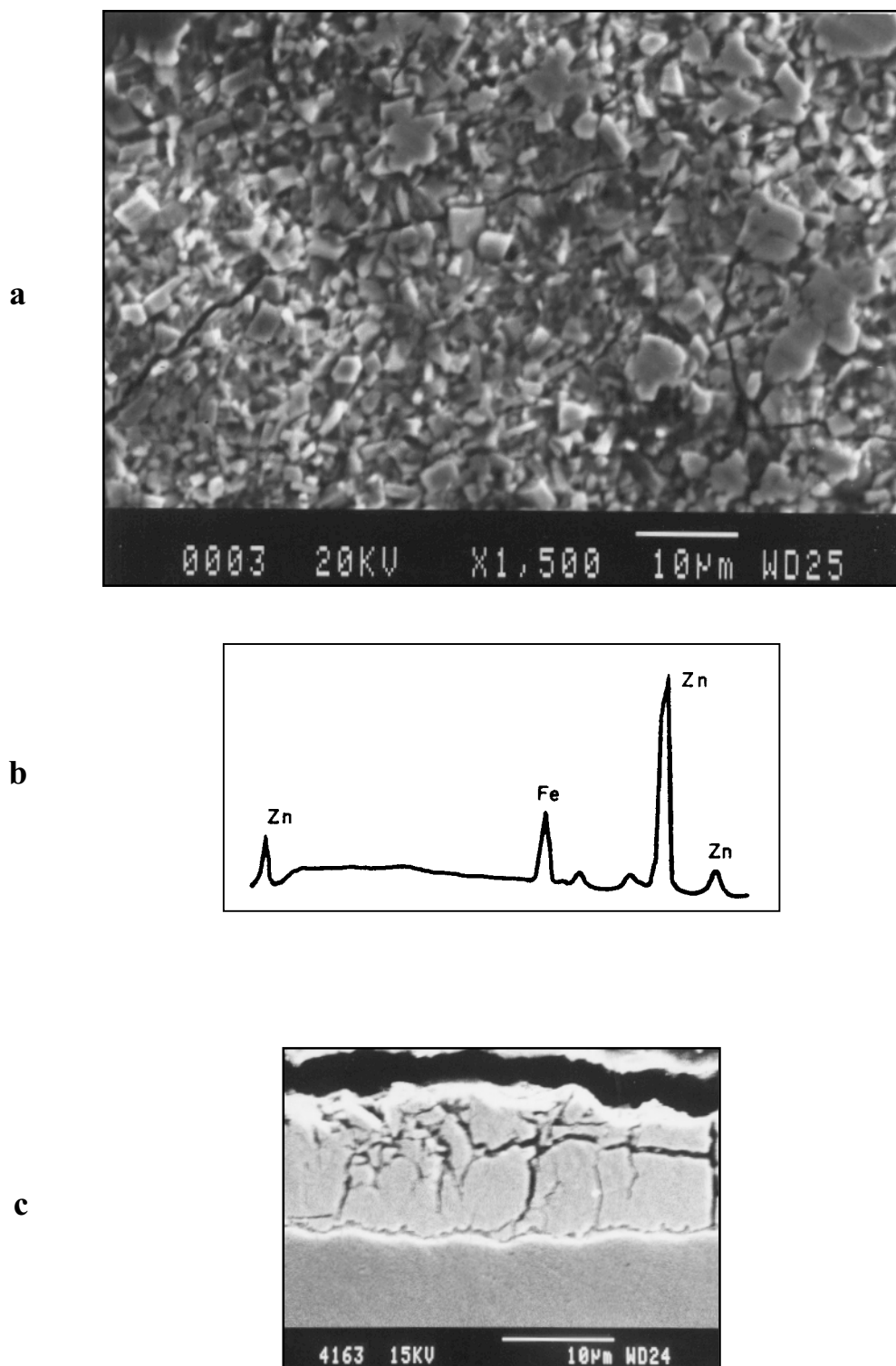
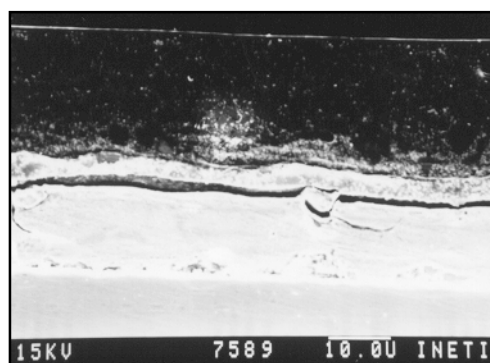
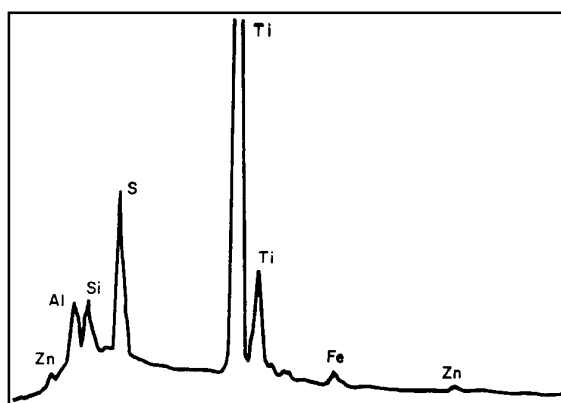


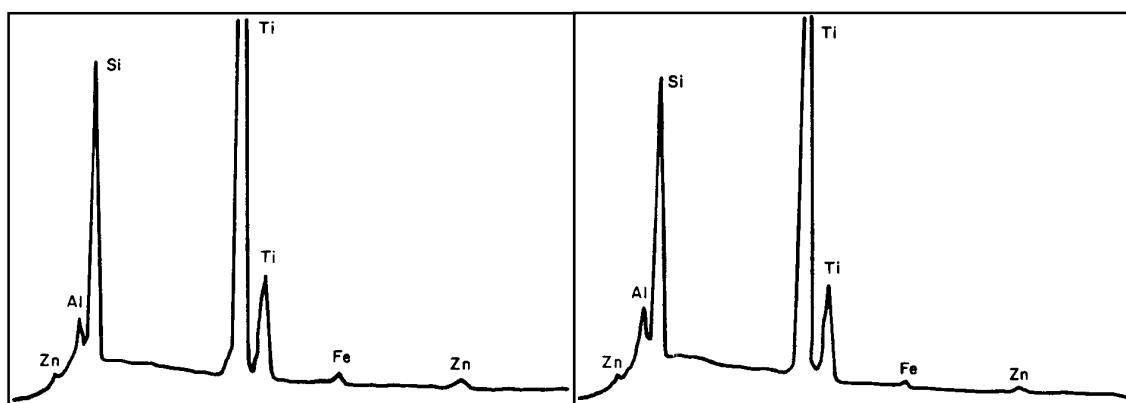
Figura 12. Recubrimiento Galvanneal. (a) Morfología de la superficie; (b) espectro EDE; (c) sección transversal.



CARA CON IMPRIMACIÓN



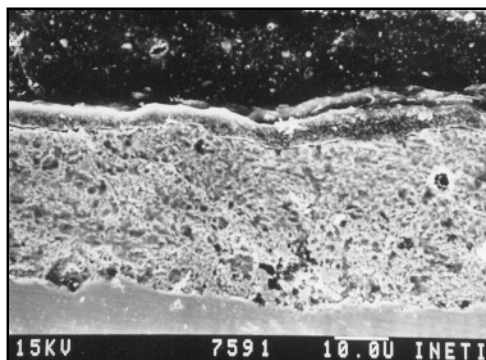
CARA CON EL SISTEMA COMPLETO



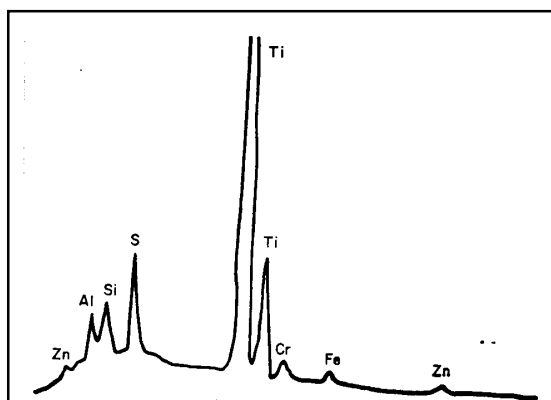
Imprimación

Acabado

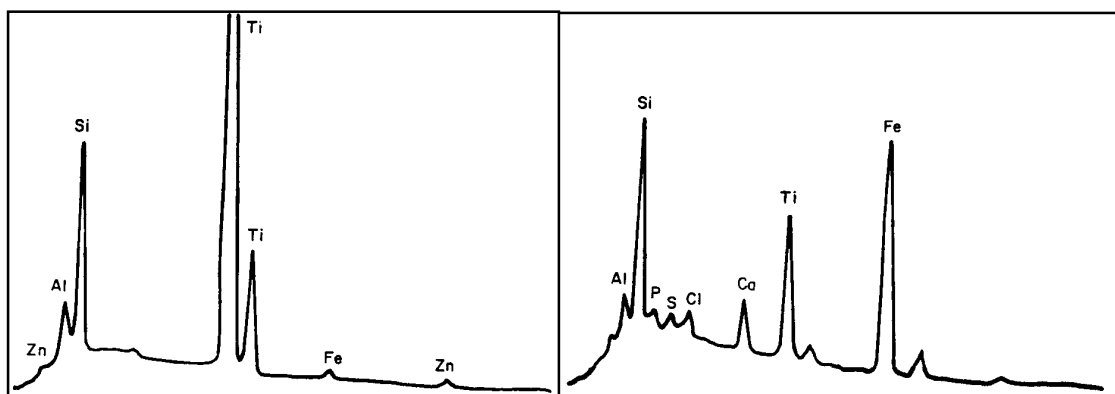
Figura 13. Micrografía de la sección transversal del acero galvanizado prepintado (material CC1) y espectros EDE de las diferentes capas de pintura.



CARA CON IMPRIMACIÓN



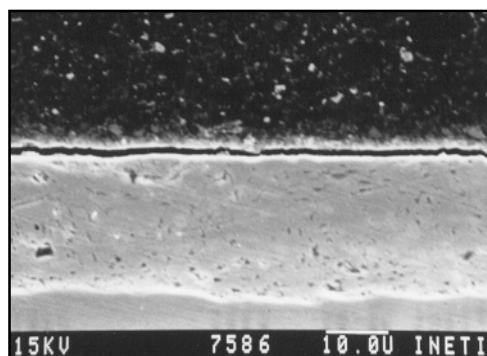
CARA CON EL SISTEMA COMPLETO



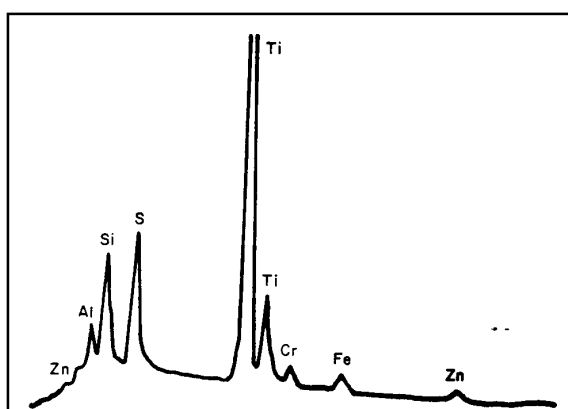
Imprimación

Acabado

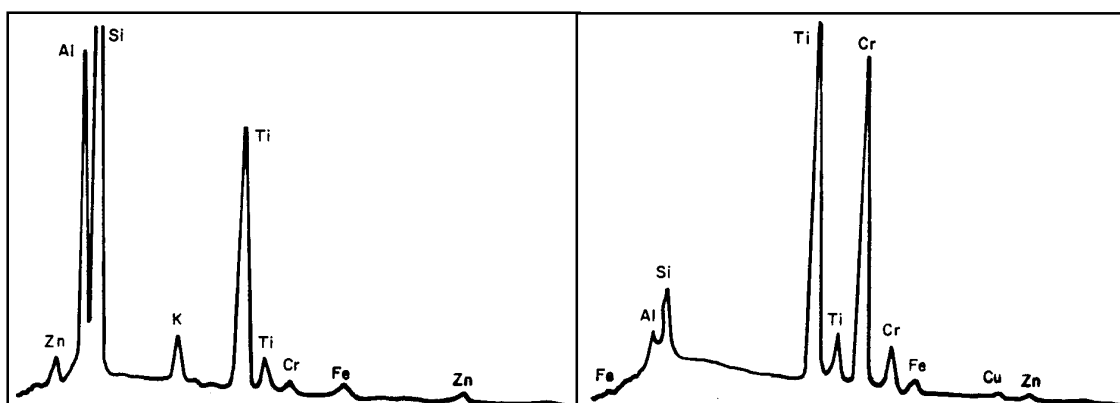
Figura 14. Micrografía de la sección transversal del acero galvanizado prepintado (material CC2) y espectros EDE de las diferentes capas de pintura.



CARA CON IMPRIMACIÓN



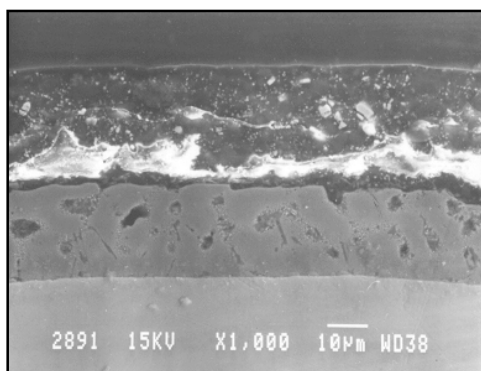
CARA CON EL SISTEMA COMPLETO



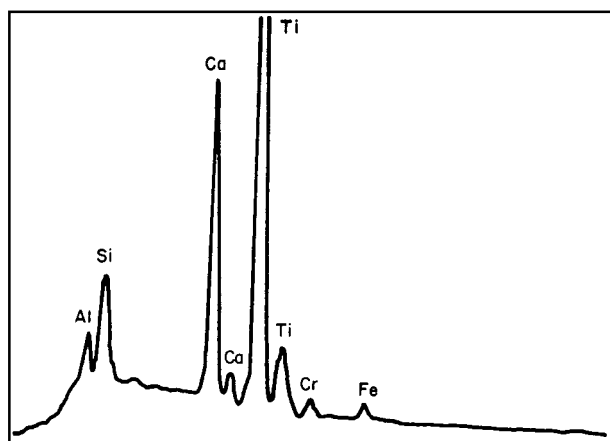
Imprimación

Acabado

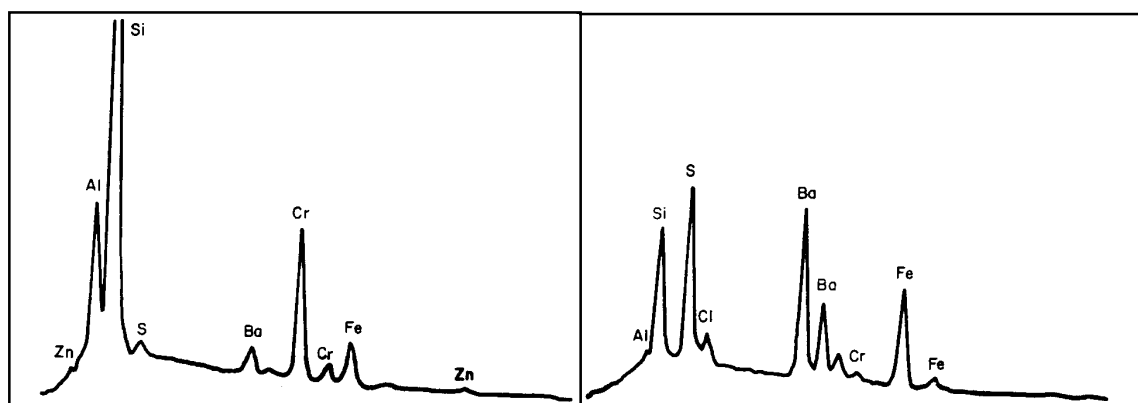
Figura 15. Micrografía de la sección transversal del acero galvanizado prepintado (material CC3) y espectros EDE de las diferentes capas de pintura.



CARA CON IMPRIMACIÓN



CARA CON EL SISTEMA COMPLETO



Imprimación

Acabado

Figura 16. Micrografía de la sección transversal del 55% Al-Zn prepintado y espectros EDE de las diferentes capas de pintura.

3.2 Metodología de los ensayos

3.2.1 Ensayos de exposición atmosférica

3.2.1.1 Características de las estaciones de ensayo

Los ensayos de exposición atmosférica se llevaron a cabo en estaciones de corrosión ubicadas en Madrid y Avilés. En la figura 17 se exponen fotografías de estas estaciones de ensayo. Las características de corrosividad de estas atmósferas se recogen en la tabla 2. Las exposiciones se realizaron siguiendo la norma ISO 8565.2⁽⁷⁴⁾.

Las probetas de ensayo se retiraron anualmente, exceptuando las correspondientes a los materiales con acabado orgánico, en las que era previsible un menor ataque de la zona solapada y cuyas retiradas se iniciaron a partir de los dos años de exposición atmosférica.



AVILES



MADRID

Figura 17. Vista de las estaciones de corrosión atmosférica de Avilés y Madrid.

Tabla 2. Características de corrosividad de las estaciones de ensayo.

	Madrid	Avilés
Tiempo de humectación (TDH) medio (fracción anual)	0,155	0,603
Velocidad de depósito de Cl^- ($\text{mg.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)	0,9	66,6
Velocidad de depósito de SO_2 ($\text{mg.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)	36,6	19,2
Indice de corrosividad ISO ^{*(75)}	C2	C4
Velocidad de corrosión del acero ($\mu\text{m} / \text{a}$)	18,5	71,1
Velocidad de corrosión del zinc ($\mu\text{m} / \text{a}$)	0,40	2,55

* Basado en parámetros ambientales

3.2.1.2 Diseño de probetas

Para este tipo de ensayos se ha utilizado el diseño de probetas solapadas expuestas en la figura 18. Estas probetas, de dimensiones 125 x 250 mm, se construyeron a partir del solapamiento vertical de dos chapas del material en estudio, de dimensiones 75 x 250 mm, quedando una longitud de solape de 25 mm. Las probetas se unieron mediante soldadura por puntos (espaciados 50 mm), para los materiales utilizados en el sector del automóvil, o mediante remaches de aluminio y tornillos, para los materiales utilizados en el sector de la construcción. Para el caso de los materiales con recubrimientos mixtos, las dos chapas se superpusieron de tal forma que el resquicio se formara al poner en contacto la pintura de acabado de una pieza de la probeta con la pintura de imprimación de la otra.

Las probetas se expusieron a la atmósfera con el solape vertical, con la parte izquierda sobre la derecha, siguiendo el criterio de la “European Coil Coating Association (ECCA)”⁽¹⁰⁾.

Una vez retiradas de las estaciones de ensayo, y para evaluar el estado de los materiales en la unión solapada, se procedió al desmontaje

cuidadoso de los pares de probetas mediante un procedimiento que permite eliminar, mediante corte local, los elementos que unen las dos piezas de las probetas (remaches o puntos de soldadura), de modo que se puedan desmontar sin dañarlas significativamente. Este procedimiento se basa en la eliminación de los elementos de unión mediante un taladro vertical con brocas de 4 mm (remaches) ó 6 mm (puntos de soldadura), e implica el uso de unas matrices de PVC entre las cuales se sitúan las probetas, y cuya misión es evitar la deformación de estas (Fig. 19).

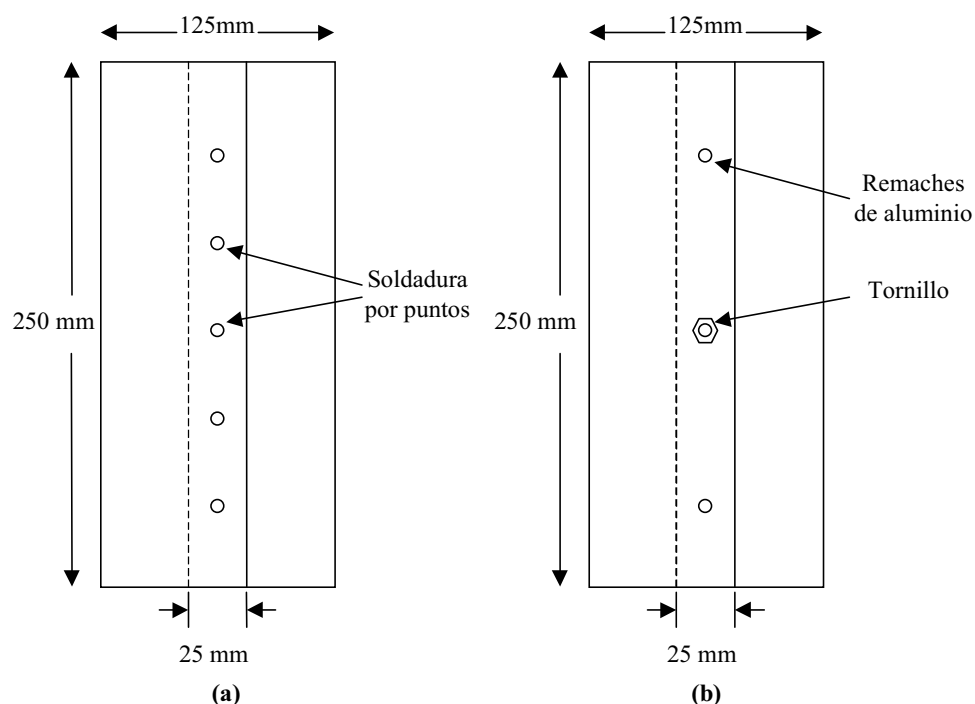


Figura 18. Muestras solapadas utilizadas para los ensayos de exposición atmosférica de materiales del sector del automóvil (a) y del sector construcción (b).

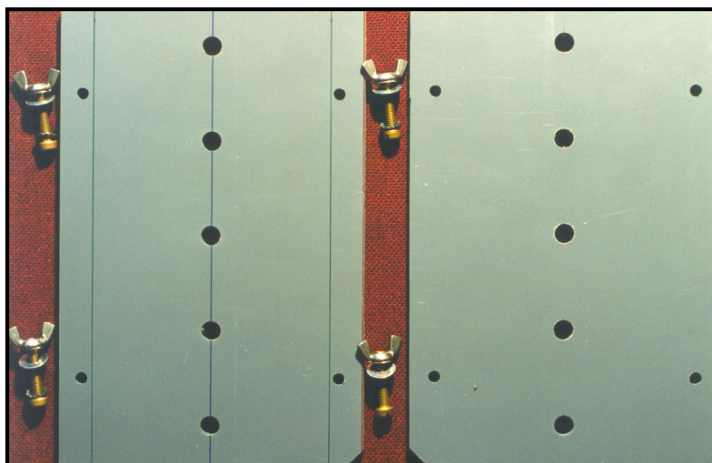


Figura 19. Fotografía de las plantillas y de los elementos de sujeción (tornillos, palomillas y arandelas).

3.2.2 Ensayos acelerados

Como se ha comentado en el apartado de Introducción, existe una tendencia clara hacia el desarrollo de nuevos ensayos cíclicos acelerados para simular el comportamiento de materiales en las áreas de solape, en orden a obtener resultados que reproduzcan lo que ocurre en la práctica, es decir, degradación prematura del material en la unión solapada.

Por ello, se han llevado a cabo dos tipos de ensayos acelerados, ensayos convencionales y nuevos ensayos acelerados, desarrollados con el objetivo de simular el comportamiento de los materiales en estas zonas de resquicio.

3.2.2.1 Ensayos acelerados convencionales

- *Ensayo de niebla salina (ASTM B 117⁽³⁵⁾)*

La metodología de éste ensayo consiste en una pulverización continua de una solución de NaCl del 5 %, a 40°C.

□ *Ensayo Prohesion (ASTM G-85-A5⁽⁴⁰⁾)*

La metodología de éste ensayo consiste en ciclos de proyección de niebla salina durante 1 hora seguido de 1 hora de secado. La temperatura de la cámara se mantiene en el intervalo 30 ± 5 °C y la solución salina está constituida por 4 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 0.5 g/l de NaCl.

□ *Ensayo Chrysler modificado⁽⁴¹⁾*

Basado en el ensayo cíclico Chrysler, el ciclo de ensayo modificado, de 12 horas de duración, transcurre según las siguientes etapas:

- a) Niebla salina (NaCl 5%, 40 °C): 18 minutos
- b) Secado (HR < 40%, 40 °C): 6 horas 42 minutos
- c) Humedad (HR ~ 100% 40 °C): 5 horas

3.2.2.2 Nuevos ensayos acelerados

El objetivo de desarrollo de estos nuevos ensayos fue reproducir en laboratorio la secuencia de fenómenos que ocurren en la práctica y que conducen a una aceleración del ataque de los materiales en la unión solapada:

- a) llenado con agua del resquicio que forma la unión solapada (ello sucede, p. ej., durante un episodio de lluvia o de rocío). Esta etapa se logra mediante exposición de las probetas en una cámara de condensación de humedad.
- b) retención durante largo tiempo del líquido en el resquicio, situando las probetas en el interior de una cámara climática y manteniendo la

temperatura y humedad relativa a 20 °C y 95% HR del aire, respectivamente

- c) período de secado, mediante la exposición de las probetas durante el fin de semana a la atmósfera del laboratorio (23 °C, 50% HR).

A esta secuencia de etapas, se añadió otra situada entre a) y b), consistente en una exposición de las probetas en cámara de niebla salina, con el fin de aumentar la agresividad de la solución existente en el resquicio.

3.2.2.3 Diseño de probetas

El diseño básico de probetas solapadas utilizadas en los ensayos acelerados se presenta en la figura 20.

Se prepararon probetas de 125 x 50 mm, formadas por el solapamiento de chapas del mismo material, de dimensiones 75 x 50 mm, quedando una longitud de solape de 25 mm. Las probetas se unieron mediante soldadura por puntos (materiales del sector de la automoción) o remaches de aluminio (materiales del sector de la construcción), espaciados 30 mm. Para el caso de los materiales protegidos con recubrimientos mixtos, las dos chapas se superpusieron de tal forma que el resquicio se formara al poner en contacto la pintura de acabado de una pieza de la probeta con la pintura de imprimación de la otra.

Las probetas se situaron en las cámaras con el solape horizontal, para así favorecer la penetración de agentes agresivos en el resquicio de la unión solapada. Para cada uno de los diferentes ensayos acelerados se prepararon series de varias probetas idénticas que se retiraron a diferentes tiempos de las cámaras de ensayo. Para estimar el estado de la unión solapada y determinar los tiempos de retirada de probetas en los diferentes ensayos

acelerados, se prepararon “probetas testigo”, solapadas mediante “clips”, que permitían un rápido desmontaje y montaje de las dos placas que constituían la probeta solapada (Fig. 21).

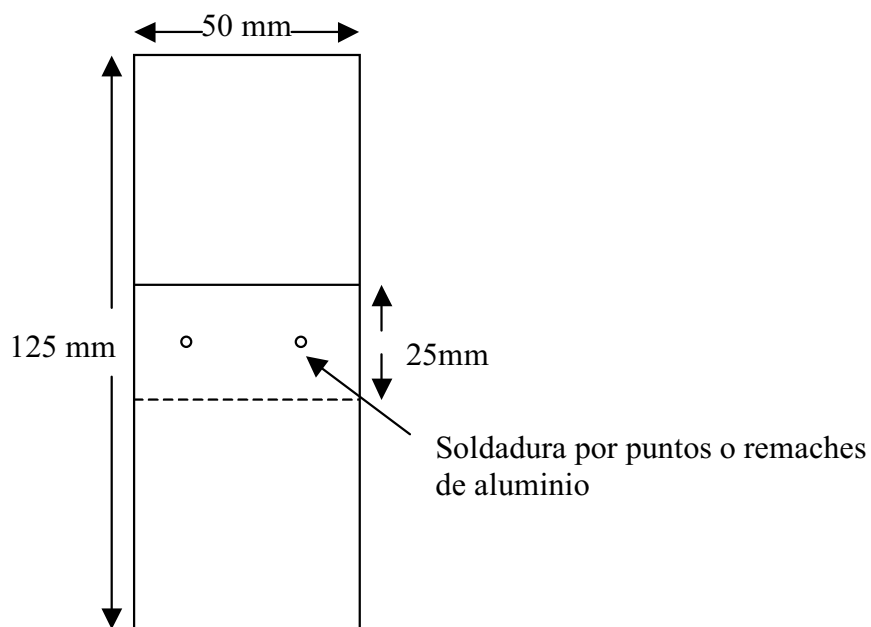


Figura 20. Diseño de las muestras utilizadas para ensayos acelerados

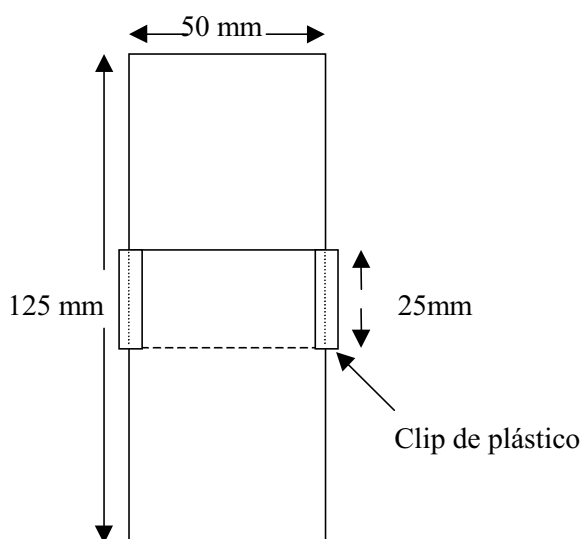


Figura 21. Diseño de probetas solapadas utilizadas en los ensayos acelerados con rápido montaje y desmontaje de las dos chapas que constituyen la unión.

Una vez finalizados los ensayos, el desmontaje de las probetas para observación de las zonas solapadas, se realizó siguiendo un procedimiento análogo al descrito para las probetas de exposición atmosférica.

3.2.2.4 Métodos de medida

□ *Análisis de la superficie*

Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrómetro de Dispersión de Energías (MEB/EDE)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es uno de los instrumentos más valiosos dentro de las microscopías disponibles. Su resolución es intermedia entre la del microscopio óptico y la del microscopio electrónico de transmisión. Las principales ventajas del MEB son: gran profundidad de campo que confiere apariencia tridimensional a la imagen, resolución alta, facilidad de preparación de muestras y posibilidad de procesar la imagen. El MEB es una herramienta muy útil en el estudio de fenómenos de corrosión: morfología de los productos formados, formación de picaduras, etc.

El EDE proporciona información sobre la composición elemental de la muestra. El solapamiento de picos es habitual dificultando tanto el análisis cualitativo como el cuantitativo. El análisis cuantitativo requiere el empleo de patrones, y la concentración mínima que puede ser detectada es del orden del 0,5% en peso.

□ *Análisis de los productos de corrosión*

Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X constituye una herramienta básica para la caracterización de materiales metálicos, puesto que permite no sólo revelar la estructura cristalina, sino también determinar detalles como la disposición de los diferentes átomos en la red, presencia de imperfecciones, orientación del cristal, tamaño de grano o subgranos, cuantificación de las fases presentes y el estado de distorsión de la red.

La posición y la intensidad de los picos de difracción son característicos para cada material cristalino. Por tanto, será posible la identificación de cualquier material a partir de su espectro de difracción.

La DRX ofrece dos ventajas fundamentales: por un lado permite establecer la forma alotrópica bajo la cual se presenta una sustancia, y por otro permite analizar sustancias que presentan varias fases constituidas por los mismos elementos.

3.3.3 Ensayos electroquímicos

Con los ensayos electroquímicos se pretende obtener información complementaria de la suministrada por los ensayos tradicionales, a ser posible mucho más rápida, antes de que aparezcan síntomas visibles de deterioro de los sistemas sometidos a estudio.

3.3.3.1 Métodos de medida

Como método de estudio se seleccionó la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). Las medidas se realizaron mediante un equipo compuesto por un potencióstato PAR 273/A acoplado a un analizador

de la función de transferencia SI 1255 de Solartrón. Se hicieron barridos de frecuencia desde 100 kHz a 1 mHz, aplicando una perturbación sinusoidal de 5 mV en el potencial de corrosión del sistema, adquiriendo 5 puntos por década. A causa de la elevada resistencia de las películas orgánicas, las técnicas de corriente continua se mostraron menos apropiadas que la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) para el estudio de los sistemas metal/pintura y sólo ocasionalmente se recurrió a otras técnicas de medida, bien fuera el seguimiento del potencial de corrosión frente al tiempo o la evaluación visual post-ensayo.

3.3.3.2 Diseño de probetas

□ *Sensores bilaminares*

La aplicación de la EIE al estudio del comportamiento frente a la corrosión de los materiales en uniones solapadas se ve dificultada al no poder acudir a la técnica habitual de tres electrodos (electrodos de trabajo, referencia y auxiliar o contraelectrodo) por la imposibilidad material de introducir el electrodo de referencia en los reducidísimos resquicios de estas uniones.

Sin embargo, la técnica del doble electrodo permite analizar las respuestas a las señales eléctricas en el interior de las uniones siempre que no exista cortocircuito entre las dos partes de la unión y bajo la condición de que ambas partes sean del mismo material. En esta técnica una de las partes actúa como electrodo de trabajo y la otra desarrolla, durante las medidas, un papel ambivalente de contraelectrodo y electrodo de referencia, siendo requisito indispensable que ambas partes de la unión sean idénticas, para garantizar un reparto igual de las señales eléctricas entre ellas. En esta configuración del doble electrodo, la impedancia total obtenida es la suma de la impedancia de

los dos electrodos, con lo cual, en los diagramas de impedancia que se obtienen, representados por unidad de superficie, hay que introducir la correspondiente corrección del área⁽⁷⁶⁾. Basándose en esta técnica, el diseño de las probetas utilizadas en los ensayos electroquímicos se presenta a continuación.

Para uniones solapadas entre **recubrimientos metálicos** se construyeron probetas de 125 x 50 mm, formadas por el solapamiento de dos trozos del material en estudio de 75 x 50 mm. Se obtuvo así un área solapada de 25 x 50 mm, de la cual sólo actuaba como superficie de ensayo 25 x 30 mm, pues en los bordes se utilizaban cintas adhesivas como separadores para formar resquicios de 100 y 200 μm , que impedían el cortocircuito eléctrico entre una de las partes de la unión solapada que actuaba como electrodo de trabajo y la otra que, durante las medidas, actuaba simultáneamente como contraelectrodo y electrodo de referencia. El montaje se esquematiza en la figura 22.

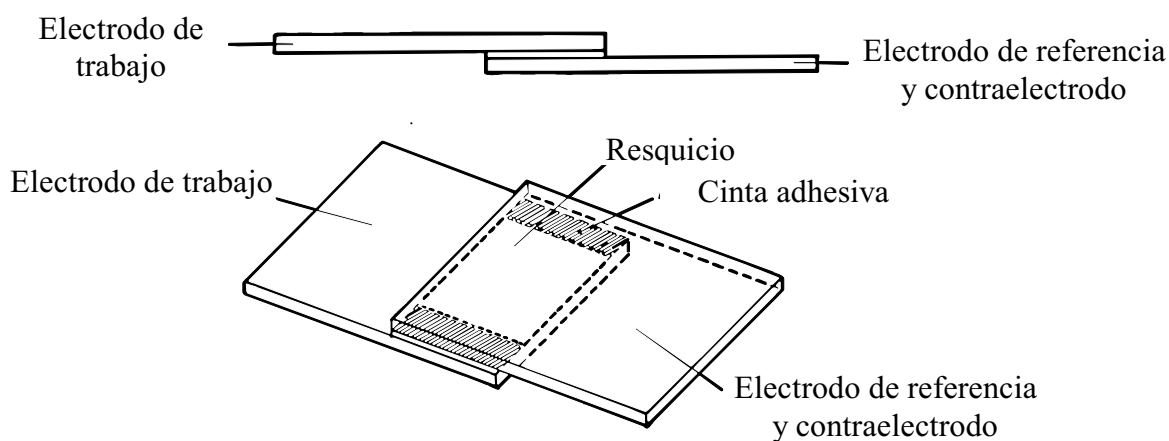


Figura 22. Diseño del sensor utilizado para realizar las medidas electroquímicas en uniones solapadas de recubrimientos metálicos.

Para uniones solapadas entre **recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)** se construyeron probetas de 150 x 50 mm, formadas por el solapamiento de dos piezas idénticas de 100 x 50 mm obteniéndose una zona de solape de 50 x 50 mm. Las dos piezas se superpusieron de tal forma que el resquicio se formara al poner en contacto la pintura de acabado de una pieza de la probeta con la pintura de imprimación de la otra. Las dos piezas se unieron mediante un clip de plástico que permitía montarlas y desmontarlas fácilmente a la hora de realizar las medidas. El diseño se esquematiza en la figura 23.

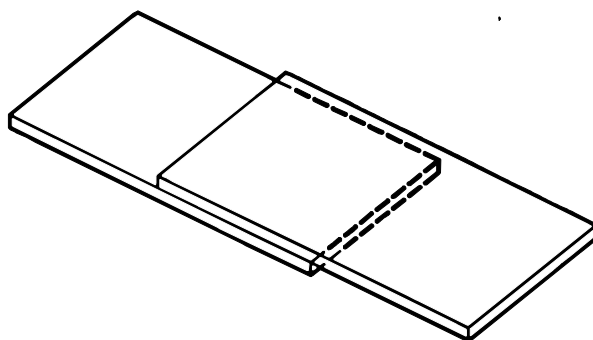


Figura 23. Diseño del sensor utilizado para realizar las medidas electroquímicas en uniones solapadas de recubrimientos mixtos (metálico + orgánico).

Para realizar las medidas de impedancia en las partes ocluidas, se empleó una configuración de célula electroquímica tradicional de tres electrodos, actuando la probeta como electrodo de trabajo, con una superficie expuesta de $3,1 \text{ cm}^2$, usando como contraelectrodo un alambre de acero inoxidable y como referencia un electrodo de calomelanos saturado (Fig. 24).

□ *Sensores multilaminares*

La interfase metal/recubrimiento orgánico necesita de una mínima presencia de electrolito para que los procesos de corrosión tengan lugar,

siendo esta cantidad inapreciable similar a las capas extremadamente finas de humedad adsorbida responsables de la corrosión atmosférica en ausencia de precipitaciones. Por ello se decidió ensayar con sensores multilaminares, previamente utilizados en estudios de corrosión atmosférica⁽⁷⁷⁻⁸²⁾, para estudiar los procesos de corrosión en las uniones solapadas protegidas con recubrimientos orgánicos. En estos sensores se confinan, en áreas geométricas bien definidas, los innumerables ánodos y cátodos locales de las micropilas de corrosión responsables de los fenómenos naturales de corrosión atmosférica, y responsables de la corrosión en la interfase metal/recubrimiento orgánico.

Estos sensores estaban constituidos por 8 láminas idénticas en composición y dimensiones, bien de Fe o bien de Zn, de 80 x 30 x 3 mm, que se colocaron yuxtapuestas, separadas por láminas plásticas aislantes de 0,170 mm de espesor. El conjunto se embutía en una resina autoendurecible, puliendo uno de los cantos que era la única parte que, bien desnuda o después de pintada, se exponía a distintos ambientes agresivos. Las láminas se cortocircuitaban alternativamente, constituyendo un grupo el electrodo de trabajo y el otro el contraelectrodo y electrodo de referencia. En algunos sensores multilaminares, constituidos por 9 láminas, actuaba como electrodo de referencia una lámina central que se dejaba aislada, que no desarrollaba polarización inducida al estar en contacto con un ánodo local por un lado y con un cátodo local por el otro, permitiendo, sin dificultades reseñables, la utilización de la técnica de tres electrodos⁽⁸²⁾.

El esquema de este sensor se presenta en la figura 25.

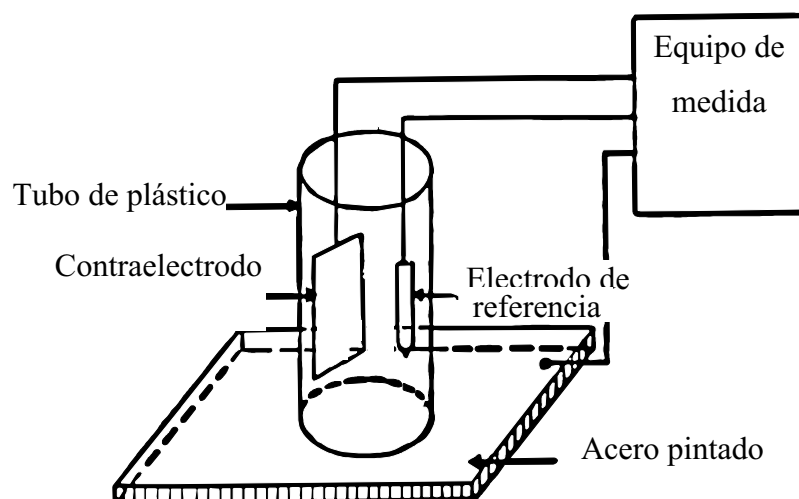


Figura 24. Célula de tres electrodos utilizada para la medida de los diagramas de impedancia sobre las superficies libres y ocluidas de recubrimientos mixtos (metálico + orgánico) después de desmontar la unión solapada.

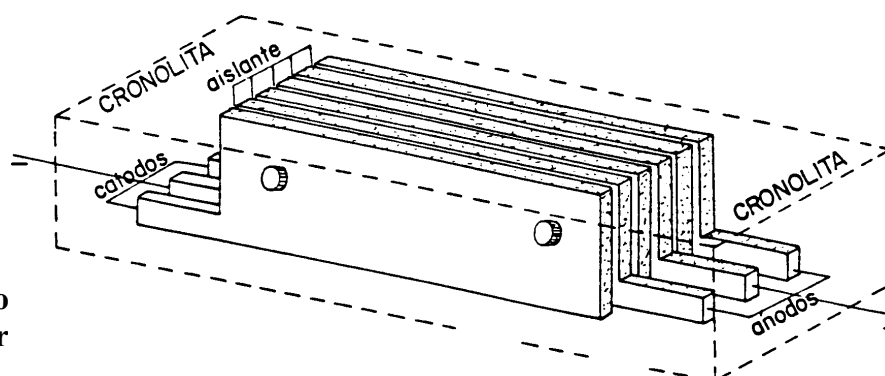


Figura 25. Diseño de un sensor multilaminar.

3.3.3.3 Condiciones de ensayo

□ Sensores bilaminares

Las probetas se sumergieron en agua destilada durante 15-30 minutos (se prefirió a las soluciones salinas, por considerar que simulaba mejor las características del agua de lluvia), para asegurar la saturación del resquicio, y se conservaron luego en una atmósfera de alta humedad relativa (HR en torno al 95%), obteniendo durante un mes la evolución de los diagramas de impedancia con el tiempo.

Una vez finalizado el mes de exposición a elevada HR, y para el caso de las probetas constituidas por recubrimientos metálicos, se volvieron a rehumidificar los resquicios, para comprobar si se retornaba a la situación inicial, o si la posible formación de capas protectoras de productos de corrosión influía significativamente en la cinética de corrosión.

Para el caso de las probetas constituidas por recubrimientos mixtos, y puesto que las mismas se desmontaban para poder realizar la medida de EIE, estas eran nuevamente sumergidas en agua destilada después de cada medida. Las medidas de EIE se llevaron a cabo en las caras protegidas sólo por la pintura de imprimación y las que llevaban imprimación + pintura de acabado, en ambos casos tanto en la zona correspondiente al resquicio como en la zona expuesta directamente a la atmósfera. Adicionalmente, y con fines comparativos, se estudiaron muestras continuamente sumergidas en agua destilada.

□ *Sensores multilaminares*

Con este tipo de sensores se han ensayado las siguientes condiciones:

- Sensores multilaminares desnudos, sin contaminar y contaminando alternativamente las láminas con 500 mg/m^2 de NaCl.
- Sensores multilaminares pintados, sin contaminar y contaminando total y alternativamente las láminas con 500 mg/m^2 de NaCl, aplicando posteriormente una capa de pintura transparente de $10 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor.

Los sensores eran expuestos tanto a condiciones diferentes de humedad relativa como sumergidos en agua destilada, ensayando asimismo en los sensores multilaminares pintados la existencia o no de resquicio con la película de pintura, lo que se conseguía mediante la colocación de una lámina de plástico transparente que se apoyaba sobre el sensor, abarcando la mitad del mismo.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Ensayos de exposición atmosférica

4.1.1 Recubrimientos metálicos

Las probetas de ensayo de los distintos materiales estuvieron expuestas a la atmósfera durante dos años, realizándose retiradas al cabo de uno y dos años de exposición.

Una vez retiradas y desmontada la unión solapada (de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado de Técnica Experimental), con el objeto de observar las dos caras de la unión solapada, las probetas se colocaron según el croquis representado en la figura 26, realizándose fotografías, que se presentan en las figuras 27 y 28, y donde se muestra el estado de los distintos materiales al cabo de dos años de exposición atmosférica en las dos estaciones de ensayo: Avilés y Madrid. Asimismo, en la tabla 3 se muestra la evolución con el tiempo de los distintos recubrimientos metálicos ensayados.

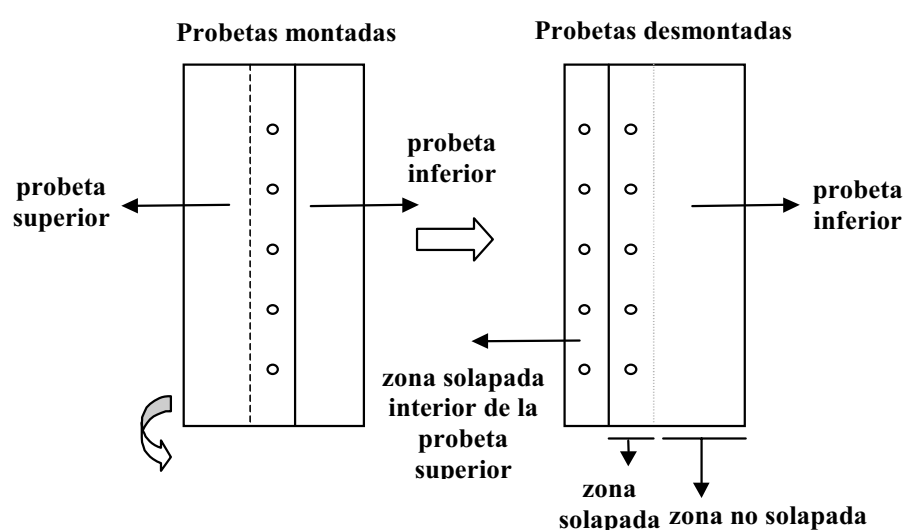


Figura 26. Montaje utilizado para la realización de las fotografías expuestas en las figuras 27, 28, 31 y 32, de modo que puedan observarse las dos caras de la unión solapada.

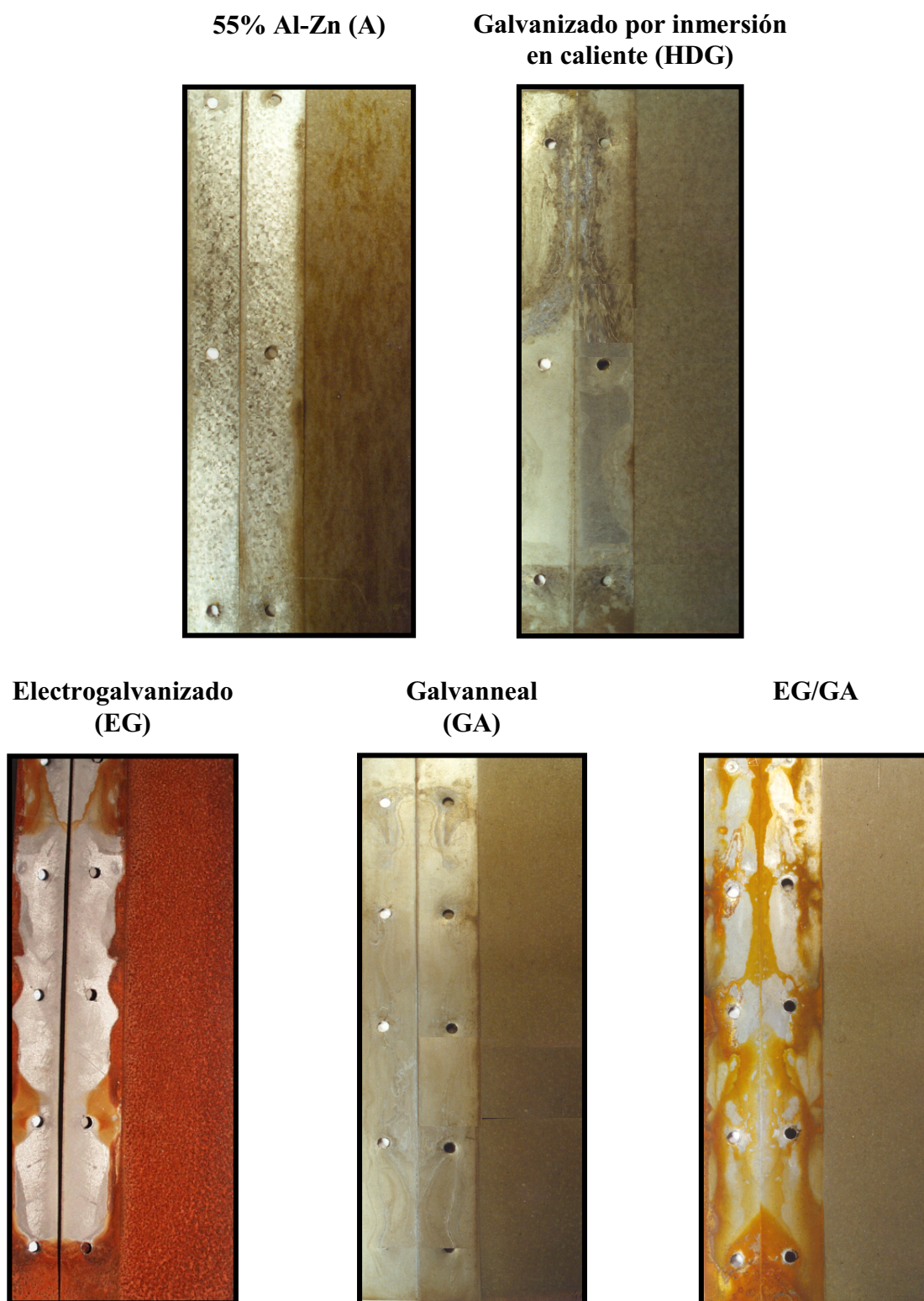


Figura 27. Estado que presentaban los materiales con recubrimientos metálicos después de dos años de exposición en la atmósfera de Avilés.

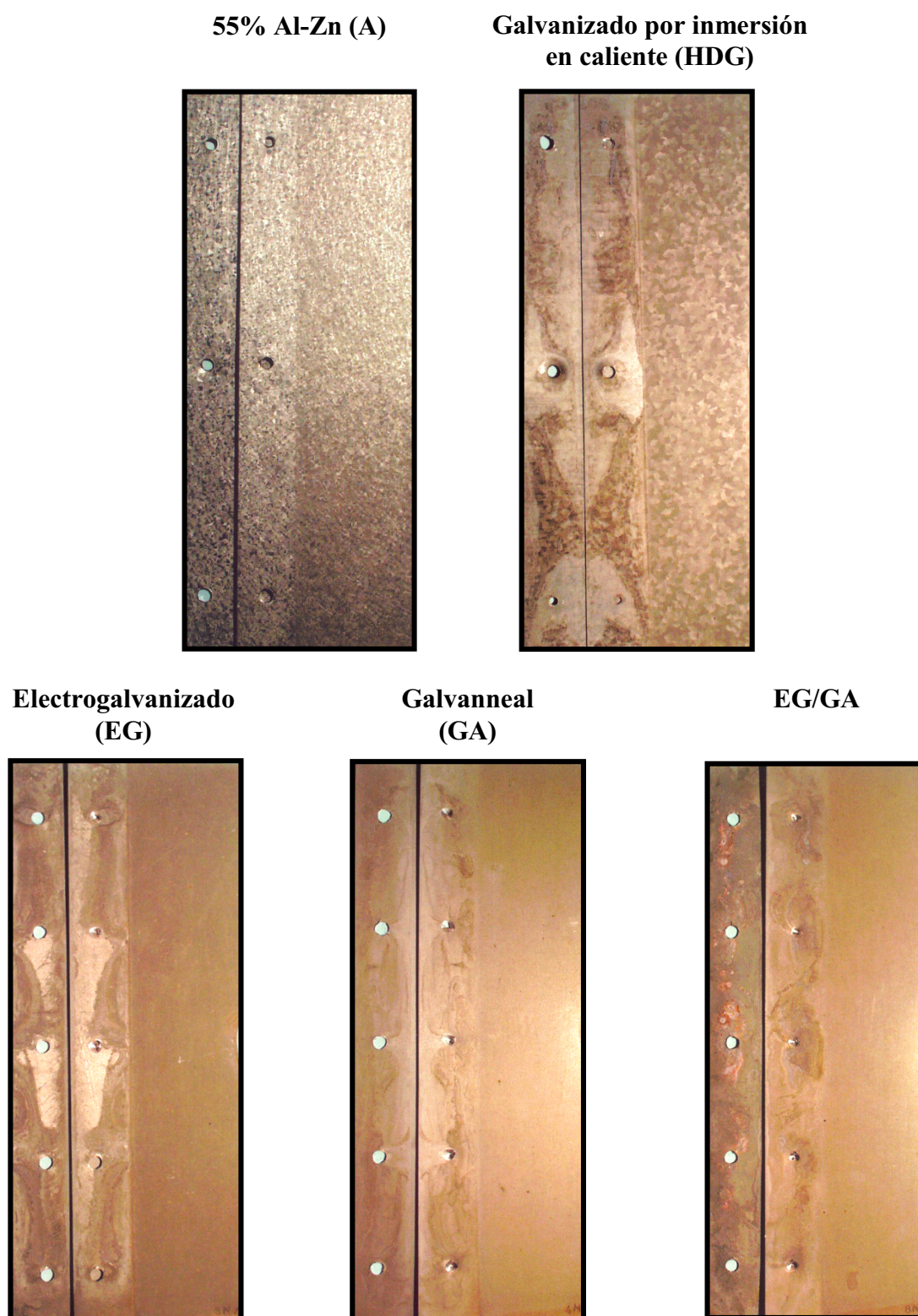


Figura 28. Estado que presentaban los materiales con recubrimientos metálicos después de dos años de exposición en la atmósfera de Madrid.

Tabla 3. Resultados de los ensayos de exposición atmosférica llevados a cabo en las estaciones de ensayo de Avilés y Madrid.

	MATERIAL	ZONA NO SOLAPADA	ZONA SOLAPADA
AVILÉS	55% Al-Zn (A)	Pérdida de brillo (ya iniciado a los 12 meses) y oscurecimiento generalizado	Sin alteración significativa Ligero deslustrado en bordes de la unión (ya iniciado a los 12 meses)
	Galvanizado por inmersión en caliente (HDG)	Pérdida de brillo (ya iniciado a los 12 meses) y oscurecimiento generalizado	Oscurecimiento Corrosión blanca en zonas aisladas (ya iniciado a los 12 meses)
	Electrogalvanizado (EG)	Oscurecimiento (ya iniciado a los 12 meses) Corrosión en bordes, que aumenta con el tiempo Herrumbre generalizada	Oscurecimiento (ya iniciado a los 12 meses) Corrosión blanca en zonas aisladas de la superficie Herrumbre en las aberturas de la zona solapada y zona inferior
	Galvanneal (GA)	Oscurecimiento Corrosión en bordes (menor que en EG)	Oscurecimiento Corrosión blanca en zonas aisladas, menor que EG
	Electrogalvanizado /Galvanneal (EG/GA)	GA Oscurecimiento Corrosión en bordes	EG Oscurecimiento Corrosión blanca en zonas aisladas Herrumbre en zonas aisladas GA Oscurecimiento Corrosión blanca en zonas aisladas
MADRID	55% Al-Zn (A)	Pérdida de brillo (ya iniciado a los 12 meses) y oscurecimiento generalizado	Sin alteración significativa Zonas deslustradas
	Galvanizado por inmersión en caliente (HDG)	Pérdida de brillo (ya iniciado a los 12 meses) y oscurecimiento generalizado	Oscurecimiento del 50% (12 meses)-80% (24 meses) de la superficie Corrosión blanca en zonas aisladas de la superficie ya iniciada a los 12 meses
	Electrogalvanizado (EG)	Oscurecimiento generalizado (ya iniciado a los 12 meses) Ligera herrumbre en bordes	Oscurecimiento del 70% (12 meses)-80% (24 meses) de la superficie Corrosión blanca en zonas aisladas de la superficie (ya iniciada a los 12 meses)
	Galvanneal (GA)	Oscurecimiento generalizado (ya iniciado a los 12 meses)	Oscurecimiento del 80% (12 meses)-90% (24 meses) de la superficie Corrosión blanca (menor que en EG) en zonas aisladas de la superficie (ya iniciada a los 12 meses)
	Electrogalvanizado /Galvanneal (EG/GA)	GA Oscurecimiento generalizado (ya iniciado a los 12 meses)	EG Oscurecimiento del 95% (12 meses)-100% (24 meses) Corrosión blanca en zonas aisladas (ya iniciada a los 12 meses) Formación de herrumbre en zonas aisladas GA Oscurecimiento del 95% (12 meses)-100% (24 meses) Corrosión blanca en zonas aisladas (ya iniciada a los 12 meses)

A continuación se presenta una síntesis de los resultados obtenidos en los ensayos atmosféricos, tanto en la zona solapada como en la no solapada de los diferentes recubrimientos metálicos.

□ *Zona solapada*

El mejor comportamiento se observa con el material 55% *Al-Zn*. Este material se presenta inalterado después de dos años de exposición a la atmósfera, conservando su brillo inicial incluso en la atmósfera de Avilés de mayor corrosividad. Únicamente se produce en esta atmósfera una ligera pérdida de brillo en la proximidad de las aberturas de la unión solapada.

El peor comportamiento se observa con el material *electrogalvanizado*, lo que era de esperar debido al menor espesor del recubrimiento de zinc. Inicialmente se produce un oscurecimiento del recubrimiento que con el tiempo afecta a un mayor porcentaje de la superficie del solape. Posteriormente se inicia la corrosión del recubrimiento del zinc (corrosión blanca) en zonas aisladas de la superficie del solape. Este material puede presentar corrosión del acero base en la proximidad de las aberturas de la unión solapada, más acusada conforme mayor es la agresividad atmosférica.

Formando par galvánico con el material galvanneal se observa un peor comportamiento del recubrimiento electrogalvanizado, pudiendo aparecer corrosión del acero base por agotamiento local del recubrimiento de zinc, debido a su actuación anódica en el par galvánico que se forma en la unión solapada entre ambos recubrimientos.

Entre ambos comportamientos extremos se encuentra el comportamiento de los materiales *galvanneal* y *galvanizado por inmersión en caliente*. Después de dos años de exposición atmosférica estos materiales en la zona de solape únicamente presentan un oscurecimiento

prácticamente generalizado de la superficie y corrosión blanca en zonas aisladas de la misma.

□ *Zona no solapada*

El orden de mérito de los distintos recubrimientos en la zona expuesta directamente a la atmósfera es similar al acabado de comentar para la zona solapada.

El peor comportamiento se sigue observando con el recubrimiento *electrogalvanizado*, que experimenta fuerte corrosión en bordes y corrosión generalizada de la superficie, mayor conforme aumenta la agresividad de la atmósfera.

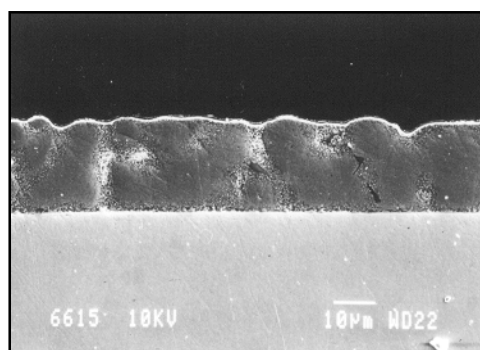
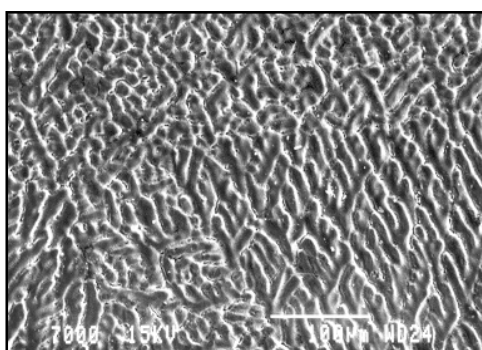
El material *galvanneal* también presenta una ligera corrosión en bordes, sin embargo, el resto de la superficie únicamente presenta un oscurecimiento (y pérdida del brillo inicial) generalizado, ya patente desde el primer año de exposición atmosférica.

Los materiales *55% Al-Zn* y *galvanizado por inmersión en caliente* únicamente presentan oscurecimiento (y pérdida de brillo inicial) generalizado de la superficie, ya patente desde el primer año de exposición atmosférica.

Por otro lado, en el material *55% Al-Zn* se aprecia, ya desde el primer año de exposición, la aparición de manchas de coloración marrón oscuro (Fig. 29) en la atmósfera de Avilés, que recuerdan las manchas de herrumbre. En la figura 29 (inferior) se presenta una micrografía y un espectro EDE de las mencionadas manchas, ricas en S, Si y Fe. Todo parece indicar que se trata de depósitos de materia particulada del ambiente, ya observadas en una investigación anterior realizada en esta misma estación de ensayos⁽⁸³⁾.

En las figuras 29 y 30 se presentan micrografías del estado de los recubrimientos metálicos en la zona solapada después de un año de exposición atmosférica.

MADRID



AVILES

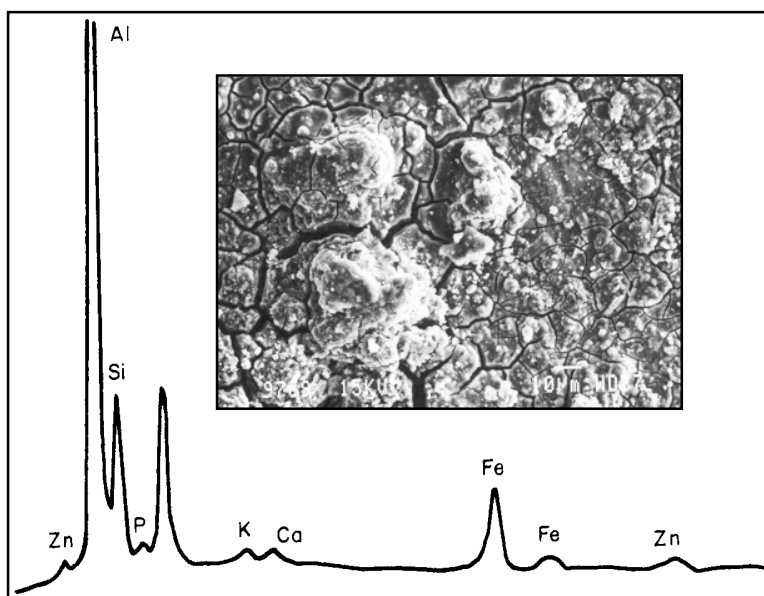
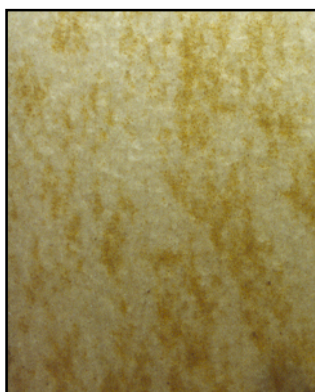


Figura 29. Resultados MEB/EDE obtenidos con el material 55% Al-Zn expuesto durante 1 año en las atmósferas de Madrid (superior) y Avilés (inferior).

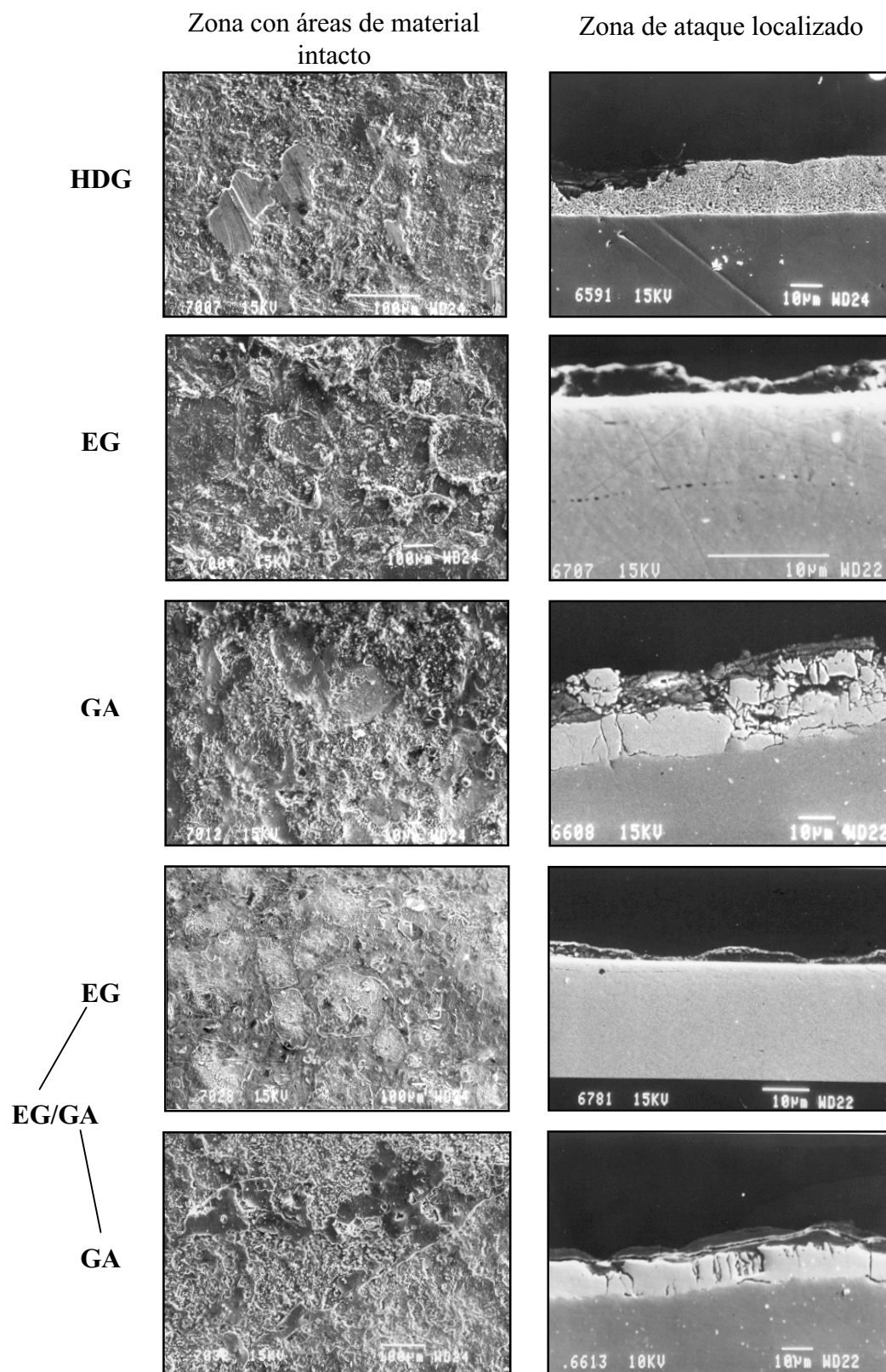


Figura 30. Resultados MEB de los materiales HDG, EG, GA y EG/GA después de 1 año de exposición en la atmósfera de Madrid.

4.1.2 Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)

Las probetas de ensayo de los distintos materiales estuvieron expuestas a la atmósfera durante dos años, realizándose una única retirada al cabo de los dos años de exposición.

En las figuras 31 y 32 se muestra el estado de los distintos materiales al cabo de dos años de exposición atmosférica en las dos estaciones de ensayo: Avilés y Madrid. Asimismo, en la tabla 4 se muestra la evolución con el tiempo de los distintos recubrimientos metálicos ensayados.

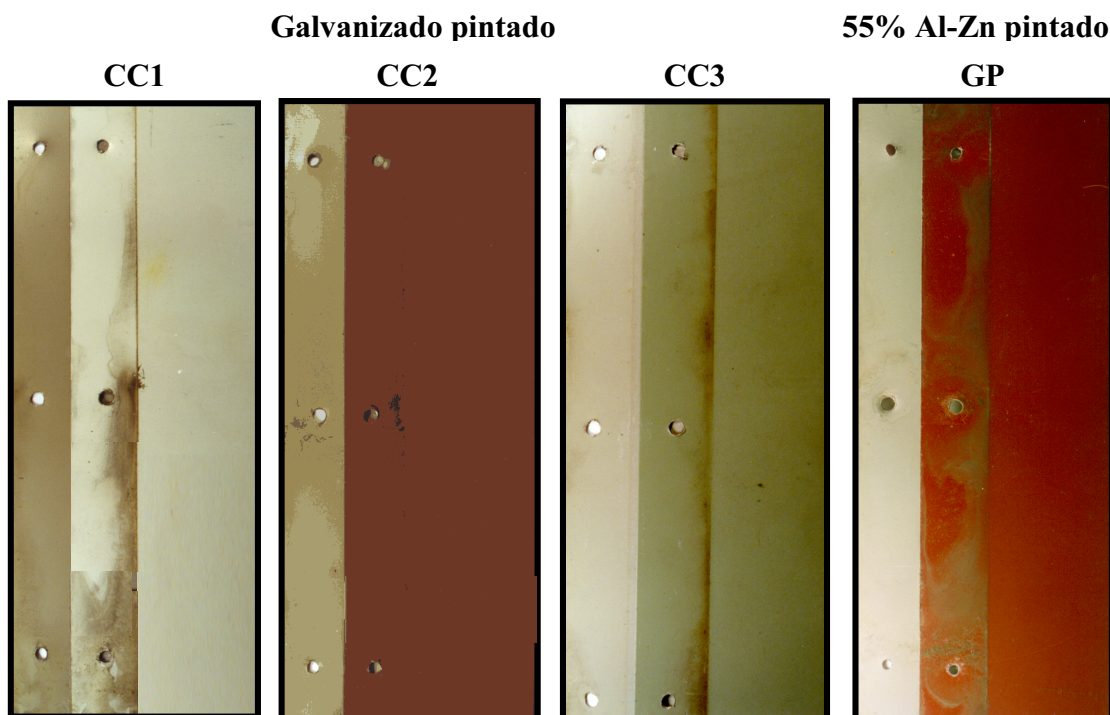


Figura 31. Estado que presentaban los materiales con recubrimientos mixtos (metálico + orgánico) después de dos años de exposición en la atmósfera de Avilés.

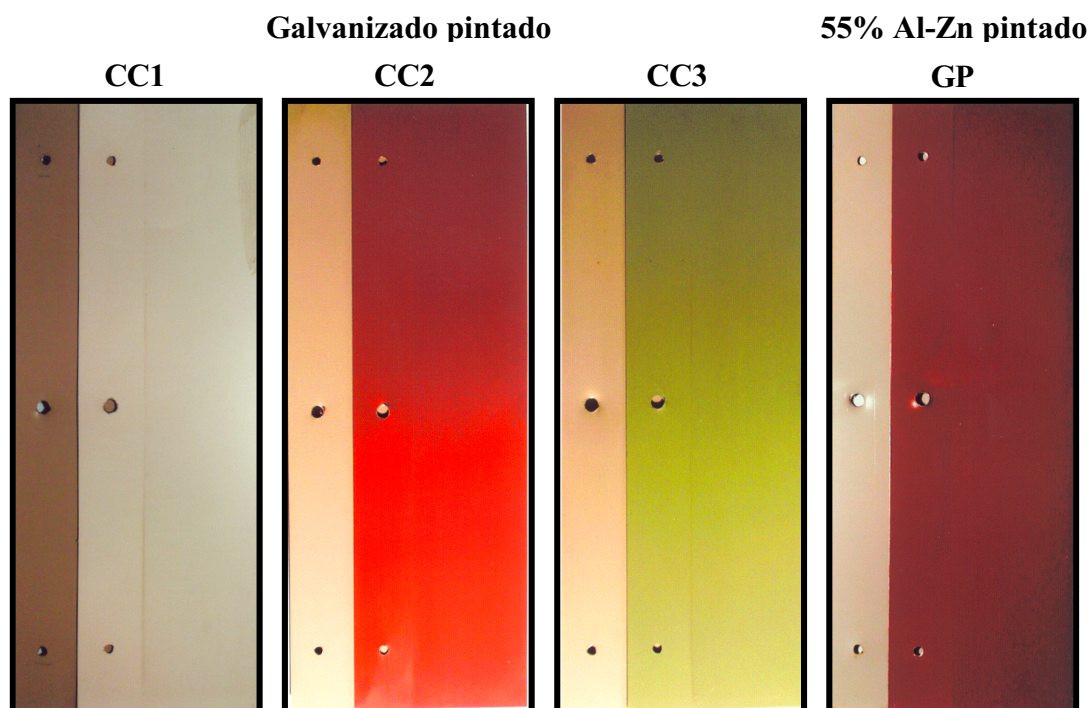


Figura 32. Estado que presentaban los materiales con recubrimientos mixtos (metálico + orgánico) después de dos años de exposición en la atmósfera de Madrid.

Tabla 4. Resultados de los ensayos de exposición atmosférica llevados a cabo en las estaciones de ensayo de Avilés y Madrid.

	MATERIAL	ZONA NO SOLAPADA	ZONA SOLAPADA
AVILÉS	Galvanizado por inmersión en caliente prepintado (CC1)	Sin defectos significativos	Sin defectos significativos Suciedad adherida
	Galvanizado por inmersión en caliente prepintado (CC2)	Sin defectos significativos	Sin defectos significativos Suciedad adherida
	Galvanizado por inmersión en caliente prepintado (CC3)	Sin defectos significativos	Sin defectos significativos Suciedad adherida
	55% Al-Zn prepintado (GP)	Sin defectos significativos	Sin defectos significativos Suciedad adherida
MADRID	Galvanizado por inmersión en caliente prepintado (CC1)	Sin defectos significativos	Sin defectos significativos
	Galvanizado por inmersión en caliente prepintado (CC2)	Sin defectos significativos	Sin defectos significativos
	Galvanizado por inmersión en caliente prepintado (CC3)	Sin defectos significativos	Sin defectos significativos 2-3 diminutos puntos de herrumbre en zona superior
	55% Al-Zn prepintado (GP)	Sin defectos significativos	Sin defectos significativos

A continuación se presenta una síntesis de los resultados obtenidos en los ensayos atmosféricos, tanto en la zona solapada como en la no solapada de los diferentes recubrimientos mixtos (metálico + orgánico).

□ *Zona solapada*

Después de dos años de exposición atmosférica, los recubrimientos orgánicos aplicados sobre 55% Al-Zn y *galvanizado por inmersión en caliente* se muestran sin defectos significativos, resultando los dos años de exposición un tiempo insuficiente para observar, en las atmósferas consideradas en este estudio, diferencias significativas entre unos y otros recubrimientos.

□ *Zona no solapada*

Todos los recubrimientos orgánicos se presentan después de dos años de exposición atmosférica sin defectos significativos.

4.1.3 Sumario relativo a los ensayos atmosféricos

- 1 Dada la moderada agresividad de las atmósferas donde se llevó a cabo el estudio (únicamente la atmósfera de Avilés presentaba una categoría de corrosividad C4 de acuerdo con ISO 9223⁽⁷⁵⁾, en tanto que la atmósfera de Madrid presentaba una categoría de corrosividad C2 (Tabla 2)), dos años de exposición ha sido un tiempo insuficiente para provocar una degradación importante de los materiales ensayados y, por tanto, para alcanzar conclusiones definitivas acerca de su comportamiento en uniones solapadas.

- 2 Por lo general, la degradación de los recubrimientos ha sido mayor en la zona solapada que en la zona no solapada, iniciándose el ataque en la zona solapada en las proximidades de las aberturas del solape. Sin duda, la agresividad de la atmósfera y el tipo de material influyen en el grado relativo de corrosión que experimentan las dos zonas de la probeta (solapada y no solapada). Así, en la atmósfera de Avilés, de mayor agresividad atmosférica, el recubrimiento electrogalvanizado presentaba mayor degradación en la unión solapada (Fig. 27).
- 3 El proceso de corrosión en la zona solapada no es uniforme, como ocurre en la zona no solapada, sino que avanza a modo de frentes de olas en determinadas zonas del solape, dependiendo de la configuración geométrica del resquicio formado al ensamblar las dos láminas del material. En la zona solapada coexisten zonas degradadas de material junto con otras donde el material se presenta intacto (Fig. 30).
- 4 A tenor de los resultados obtenidos con los recubrimientos metálicos a base de zinc (electrogalvanizado, galvanneal y galvanizado por inmersión en caliente) que muestran indicios de una mayor degradación, el proceso de corrosión muestra las siguientes características: a) oscurecimiento inicial del recubrimiento y aparición con el tiempo de productos blancos de corrosión del zinc, identificados por DRX como carbonato básico de zinc $[\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}]$, y b) una vez agotado localmente el recubrimiento de zinc (únicamente en el caso del material electrogalvanizado), aparecen manchas de herrumbre, indicando la corrosión del acero subyacente.

- 5 En el caso de la unión solapada de dos materiales distintos (electrogalvanizado y galvanneal), se observa por lo general un mayor ataque del recubrimiento electrogalvanizado que cuando no formaba par, lo que parece indicar la existencia de un proceso de corrosión galvánica que conduce a un mayor ataque del recubrimiento electrogalvanizado que actúa anódicamente en el par galvánico formado.
- 6 Aun siendo provisionales las conclusiones que se pueden alcanzar acerca del comportamiento relativo de los materiales ensayados en las uniones solapadas, se podría establecer el siguiente orden de mérito (de mayor a menor):
- 55% Al-Zn (20 μm) > galvanneal (10 μm) > galvanizado por inmersión en caliente (20 μm) > electrogalvanizado (5 μm)

4.2 Ensayos acelerados convencionales

4.2.1 Ensayo de niebla salina

Una vez retiradas las probetas a diferentes ciclos del ensayo de niebla salina, y con el objeto de observar las dos caras de la unión solapada, una vez desmontadas las probetas estas se colocaban para su fotografiado según el croquis representado en la figura 33.

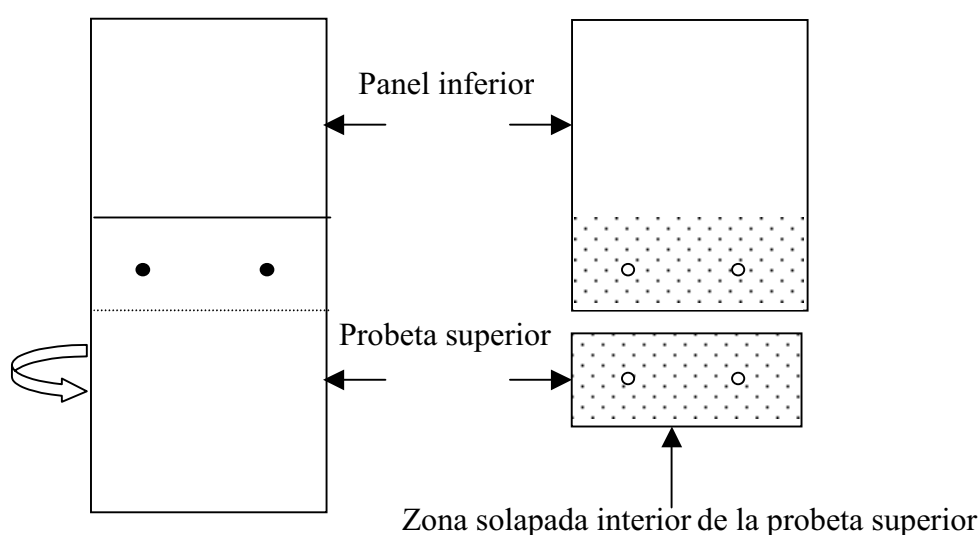


Figura 33. Montaje utilizado para la observación, una vez desmontada la unión, de las zonas solapada y no solapada de las diferentes probetas expuestas a ensayos de envejecimiento acelerado.

4.2.1.1 Recubrimientos metálicos

En la figura 34 se exponen fotografías del estado que presentaban los diferentes recubrimientos metálicos a distintos tiempos de ensayo, y en la tabla 5 una síntesis de tales comportamientos. Asimismo, en la figura 35 se muestra la evolución con el tiempo de ensayo (hasta 1000 horas) de la corrosión del acero base en estos materiales en zonas no solapada y solapada.

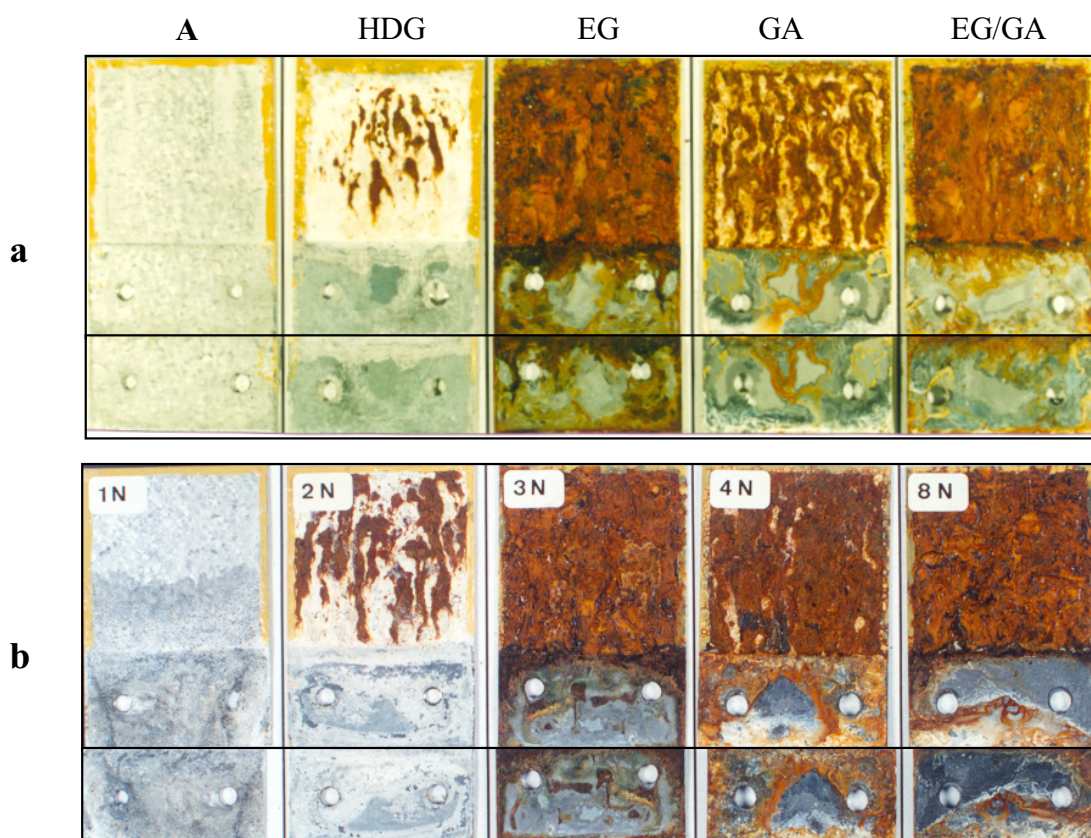


Figura 34. Aspecto de los recubrimientos metálicos en las zonas solapada y no solapada después de 15 días (a) y 42 días (b) de ensayo en cámara de niebla salina.

Tabla 5. Síntesis de los resultados obtenidos en el ensayo de niebla salina por los distintos recubrimientos metálicos.

MATERIAL		ZONA	A	B	C
55% Al-Zn (A)		NS S	<72 hrs 144 hrs	500-1000 hrs 1000 hrs	1000 >1000
Galvanizado por inmersión en caliente (HDG)		NS S	<24 hrs <48 hrs	144 hrs 144 hrs	360 hrs >1000 hrs
Electrogalvanizado (EG)		NS S	<24 hrs 24-48 hrs	24 hrs 48-72 hrs	24-48 hrs 72 hrs
Galvanneal (GA)		NS S	<24 hrs 48 hrs	24 hrs 504-1000 hrs	72 hrs >1000 hrs
Electrogalvanizado/ Galvanneal (EG/GA)	EG	NS S	<24 hrs <24 hrs	24 hrs 72-96 hrs	24-48 hrs 96 hrs
	GA	NS S	<24 hrs <24	24 hrs ?	48-72 hrs ?
NS: zona no solapada; S: zona solapada A: aparición de corrosión blanca; B: aparición de los primeros puntos de herrumbre (incipiente) C: formación de herrumbre					

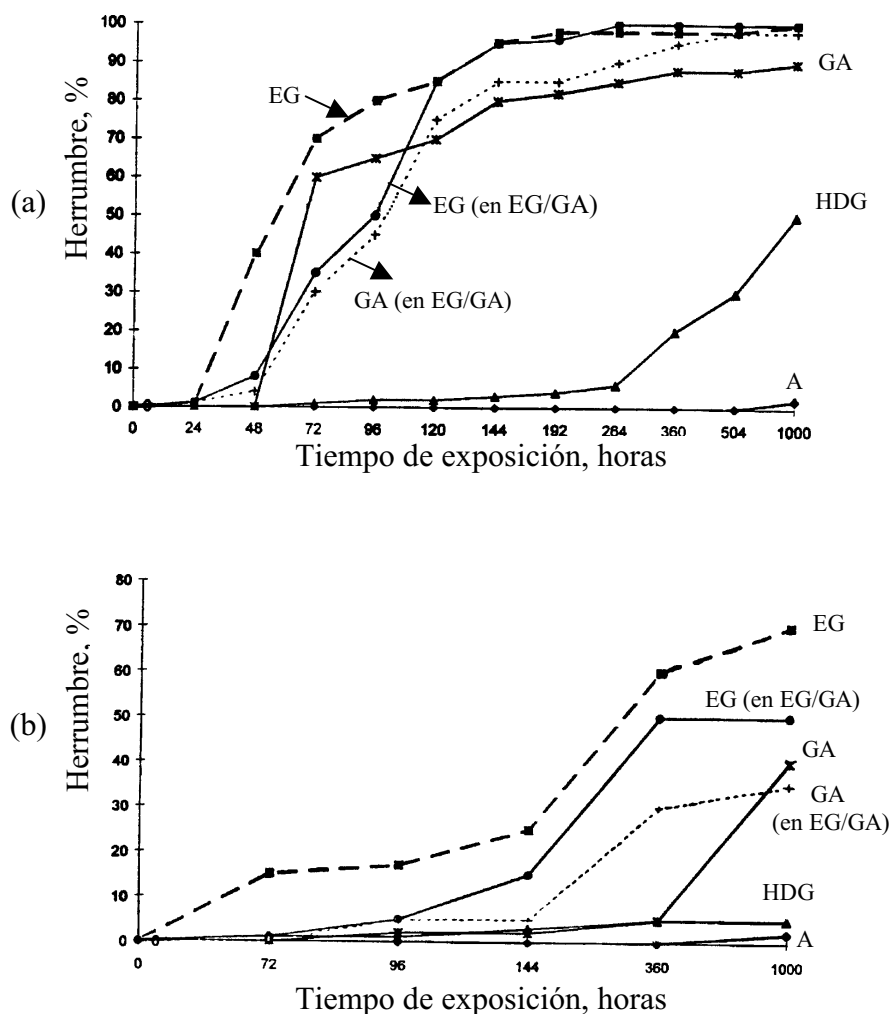


Figura 35. Evolución con el tiempo de ensayo en niebla salina, de la corrosión del acero base en los diferentes materiales en zona no solapada (a) y zona solapada (b).

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

- El recubrimiento *electrogalvanizado* (EG) muestra el peor comportamiento anticorrosivo, atribuible al relativamente bajo espesor del recubrimiento de zinc y a la irregularidad inherente de la superficie facetada de cristales hexagonales de zinc que exhibe su superficie (Fig. 11).

- Los recubrimientos que presentan el mejor comportamiento, tanto en la zona no solapada como solapada, son el *galvanizado por inmersión en caliente (HDG)* y el *55% Al-Zn (A)*, revelándose éste último como el más resistente en ambos casos.
- El revestimiento *galvanneal (GA)* mostró un comportamiento intermedio, evidenciando una resistencia ligeramente mayor que el recubrimiento EG en la zona no solapada, presentando una resistencia a la formación de herrumbre (columna C en tabla 5) de tan sólo 24 horas más que el recubrimiento EG. La gran diferencia entre el recubrimiento GA y el EG radica en su comportamiento en la zona solapada. Mientras el recubrimiento EG en esta zona presenta ya formación de herrumbre a las 72 horas, el recubrimiento GA todavía no la presenta al cabo de 1000 horas de ensayo.
- En las probetas mixtas, formadas por solapamiento de los materiales EG y GA, se observa un ligero incremento en el porcentaje de superficie corroída del material EG y menor en el material GA con relación al comportamiento de estos materiales actuando en solitario, particularmente en la zona solapada y vecindad. No obstante, como ha ocurrido también en los otros ensayos acelerados, resulta difícil evaluar por observación visual el comportamiento del material GA en la zona solapada de las probetas mixtas EG/GA. Los productos de corrosión del material EG pueden quedar adheridos sobre la superficie del material GA al desmontar la unión solapada, lo que puede inducir a errores en la observación visual.

- *Estudio de las zonas solapadas mediante las técnicas MEB/EDE y DRX*

Para realizar un estudio en mayor profundidad del mecanismo de degradación de estos materiales en la zona solapada, se prepararon cortes transversales del material en esta zona a distintos tiempos de ensayo.

55% Al-Zn (A)

Se realizaron observaciones MEB/EDE de la zona solapada después de 6 y 15 días de ensayo.

Al cabo de 6 días de ensayo ya fue posible observar la formación de productos de corrosión relativamente intensos junto a la arista superior del solape (Fig. 36 (a)), que van progresando hacia el interior del mismo. Los elementos principales de los productos de corrosión son Zn y Cl, detectándose también, Al, Si y Fe. La presencia de Cu en el espectro EDE obedece al dispositivo de medida empleado.

Conforme nos adentramos en la zona solapada es posible observar zonas atacadas junto con zonas sin atacar. Aquellas son zonas ricas en cloro, revelando un ataque localizado del material por cloruros (Fig. 36 (b)).

La figura 36 (c) muestra las observaciones MEB/EDE realizadas en la zona de solape después de 15 días de ensayo. El ataque, aún siendo poco significativo, es ligeramente superior al observado a los 6 días de ensayo. El ataque se intensifica conforme aumenta la concentración de cloruros en el interior del solape, confirmandose por DRX la existencia de hidroxicloruros de zinc $[Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O]$, si bien no muy abundantes a tenor de las dificultades que presentó su identificación por DRX.

Galvanizado por inmersión en caliente (HDG)

La formación de corrosión blanca en la zona no solapada tiene lugar a los pocos días de su exposición a la niebla salina, siendo ya patente, al cabo de 8 días de ensayo, la formación de productos de corrosión del acero base.

La zona de solape presenta un cierto retraso en el grado de ataque con relación a la zona no solapada. Conforme nos adentramos en la región solapada se observa por EDE una elevada concentración de cloruros, para después disminuir nuevamente, lo que sugiere la existencia de un frente de avance de los cloruros por migración heterogénea en el interior del resquicio. En la figura 37 puede observarse el avance, a modo de frente de olas con acumulación de cloruros, en el interior del resquicio a partir de la arista superior del solape.

La figura 34 revela que la corrosión en el resquicio progresa a partir de los bordes de la abertura del solape, siendo aquella más intensa junto a la abertura superior. El análisis de los productos de corrosión por DRX y EDE refleja al cabo de 6 días la formación de productos cristalinos de zinc, hidroxicarbonato e hidroxicloruro, siendo más patente la formación de este último al cabo de 15 días.

Electrogalvanizado (EG)

Existe un retraso en el ataque de la zona solapada con relación a la zona no solapada (Fig. 34). La corrosión en la zona solapada se inicia en la periferia de la zona de solape y va progresando en intensidad y extensión conforme avanza el tiempo de ensayo. Al cabo de 4 días es ya posible detectar por DRX la existencia de hidroxicloruro de zinc en la zona de

solape, así como Fe α como elemento cristalino significativo de su constitución superficial.

Se observa en la zona de solape la existencia de un frente de ataque por cloruros, con formación de productos de corrosión de estructura más acicular (de hierro) o menos acicular (de zinc), que se va intensificando con el tiempo de exposición (Fig. 38). Tales productos de corrosión del zinc se revelan ricos en hidroxicarbonatos poco cristalinos e hidroxiclорuros.

Al cabo de 15 días de exposición, la zona de solape presenta con claridad productos de corrosión del hierro. Los resultados obtenidos por MEB/EDE (Fig. 39) sugieren la formación de hidroxicarbonatos de zinc y oxihidróxido de hierro en la arista superior de la zona de solape, así como de productos de corrosión más o menos aciculares que contienen cloro (hidroxiclорuros), siendo la intensidad y tamaño de las agujas proporcional a la concentración de cloruros que migran hacia el interior de la zona solapada.

Galvanneal (GA)

El material presentó en niebla salina un comportamiento intermedio al exhibido por los materiales HDG y EG. Por su propia naturaleza, este sustrato permite una rápida formación de herrumbre en la zona no solapada (ver Fig. 35), que sin embargo no avanza rápidamente como en el caso del electrogalvanizado. Debido a que este recubrimiento está constituido por la aleación Zn/Fe y también debido a su mayor espesor con relación al material EG, se explica que los productos de corrosión de este material (productos mixtos Zn/Fe) sean muy diferentes a los encontrados para el recubrimiento electrogalvanizado.

De igual modo que en el caso de los otros materiales, la corrosión en la zona solapada (Fig. 34) es más intensa en la arista superior del solape, donde se detecta la presencia de Cl, Fe y Zn como elementos principales (Fig. 40 (a)). En el frente de migración, en donde los iones cloruro se encuentran en mayor cantidad, (Fig. 40 (b)), es posible observar la formación de cristales de hidroxicloruro de zinc, como se muestra en la figura 41. Con el tiempo de ensayo se intensifica el ataque de la zona solapada, de tal modo que al cabo de 15 días de exposición la presencia de hidroxicloruro de zinc $[Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O]$ se hace más patente.

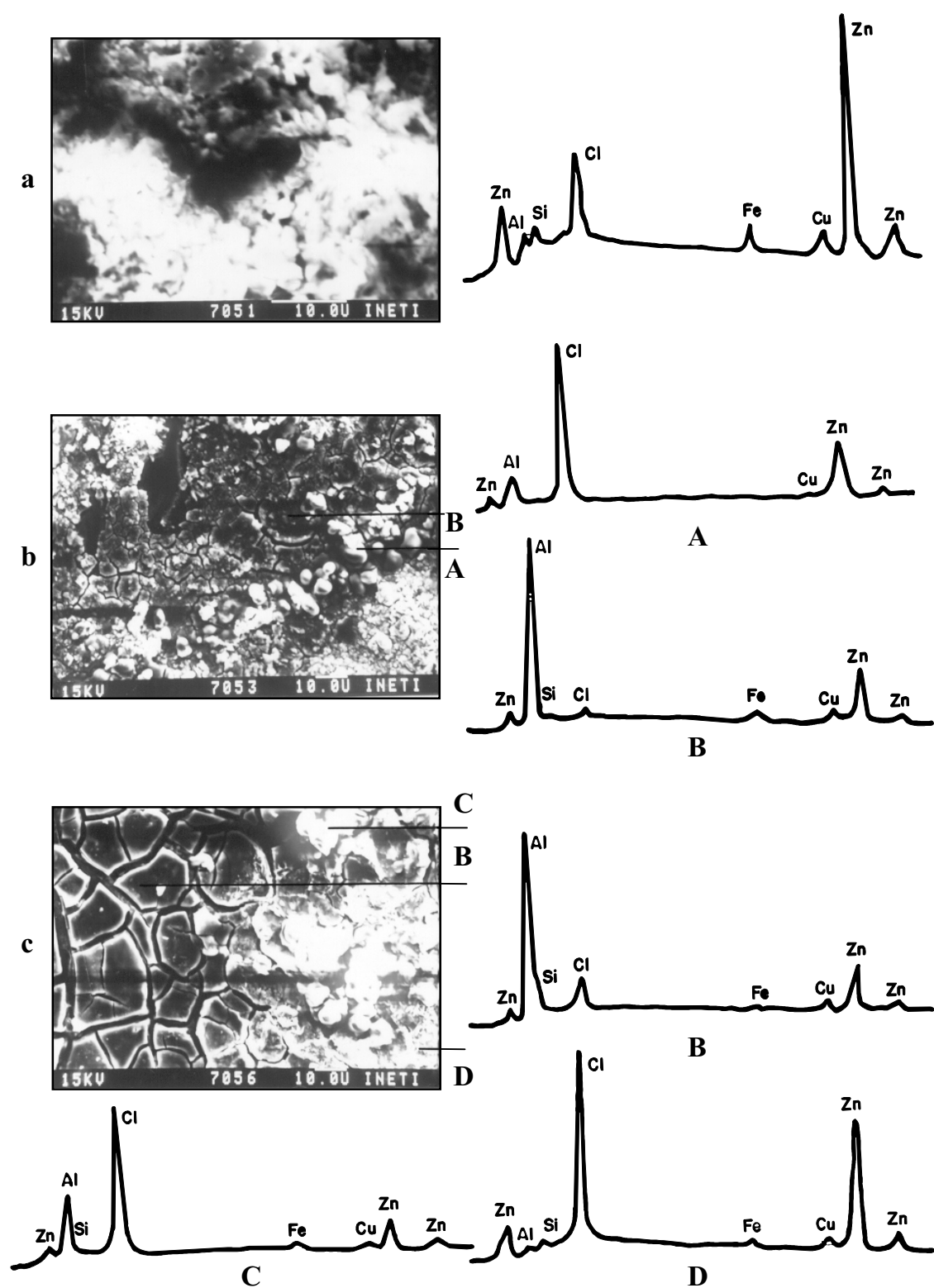


Figura 36. Resultados de los estudios MEB/EDE realizados en la zona solapada del material 55% Al-Zn expuesto durante 6 días (a y b) y 15 días (c) a la acción de la niebla salina.

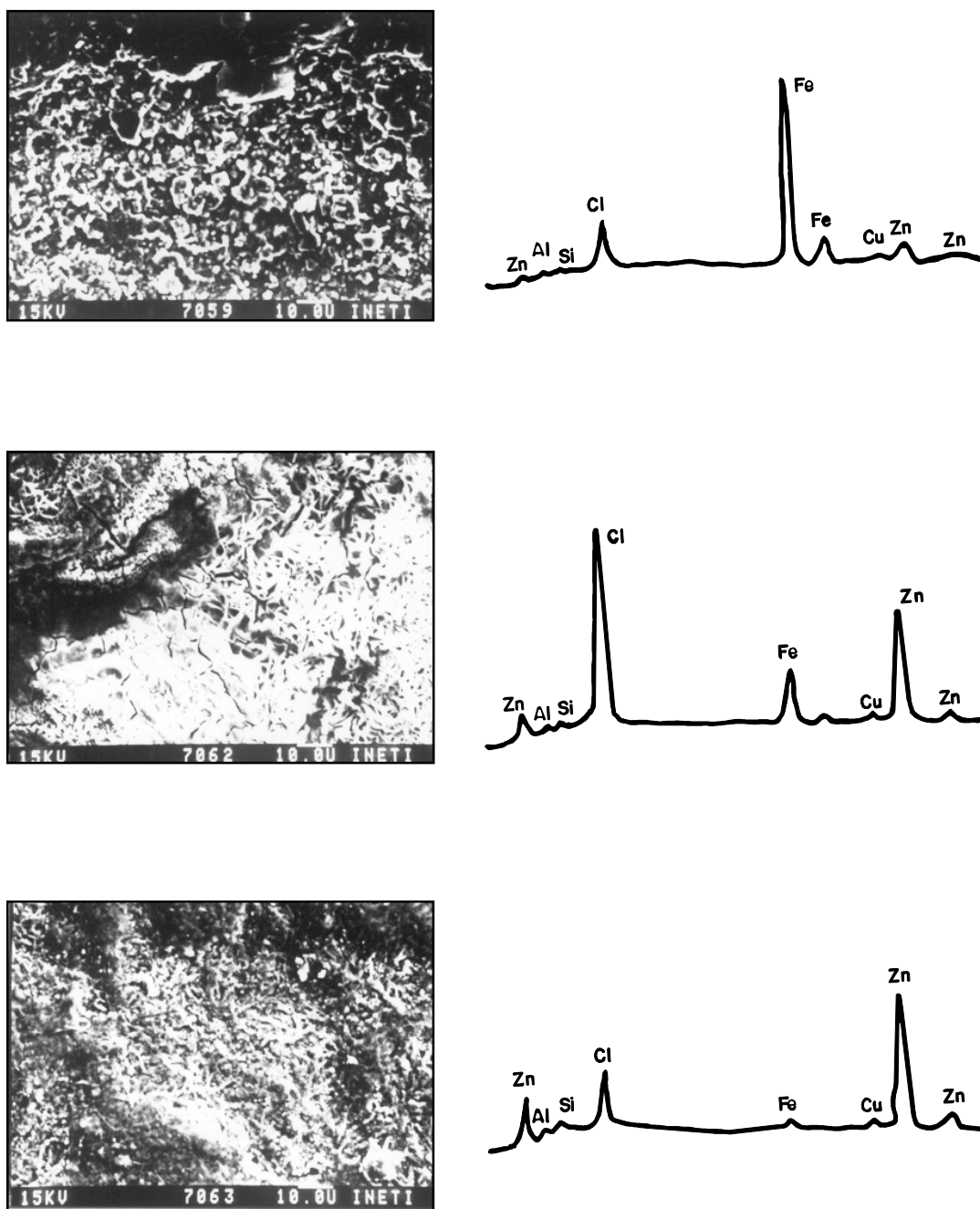


Figura 37. Resultados de los estudios MEB/EDE realizados en diferentes puntos de la zona solapada del material galvanizado por inmersión en caliente (HDG) expuesto durante 6 días a la acción de la niebla salina.

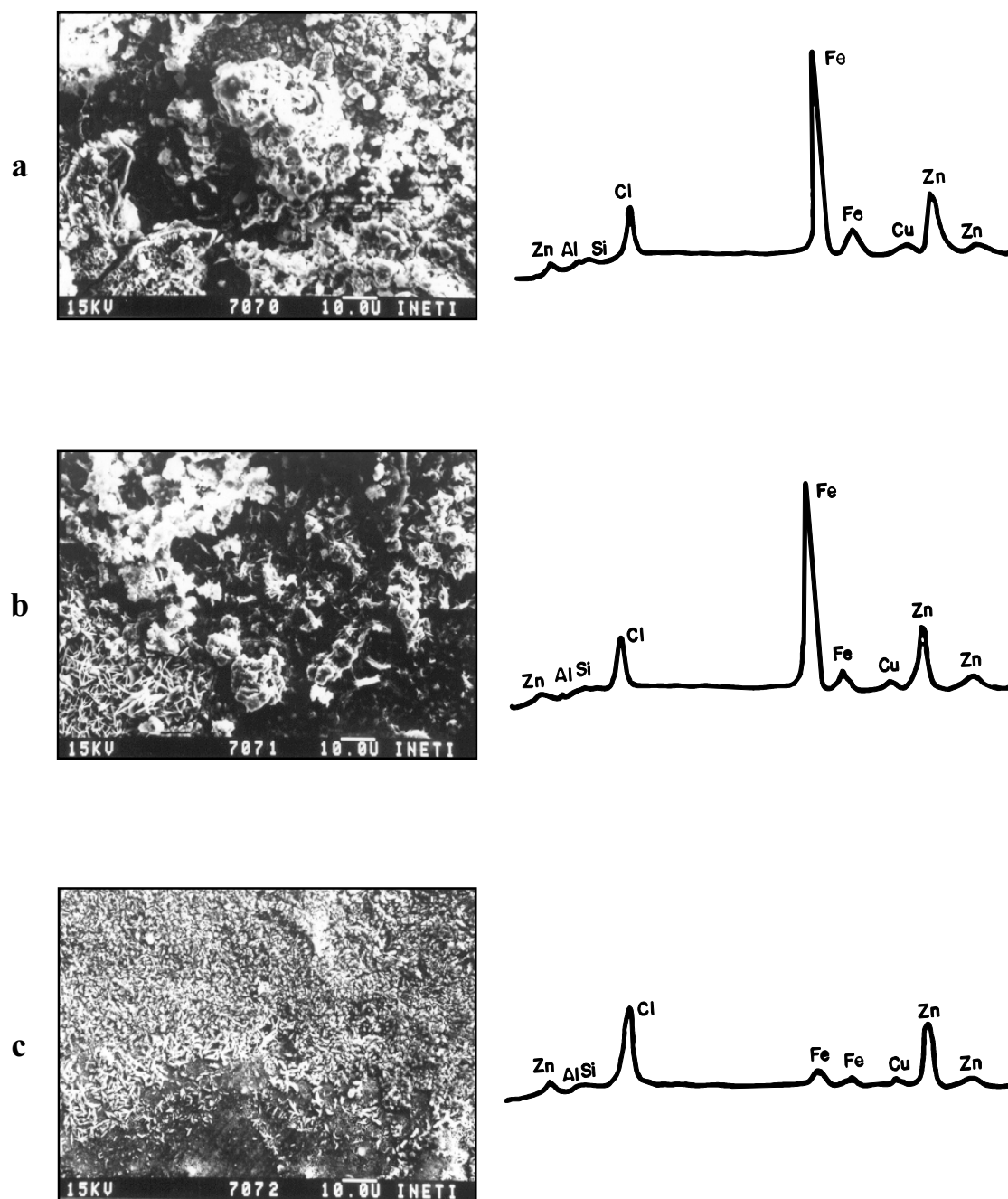


Figura 38. Resultados de estudios MEB/EDE realizados en diferentes puntos de la zona solapada del material electrolgalvanizado (EG) expuesto durante 4 días a la acción de la niebla salina. (a) junto al borde superior; (b) zona interna; y (c) zona más interna.

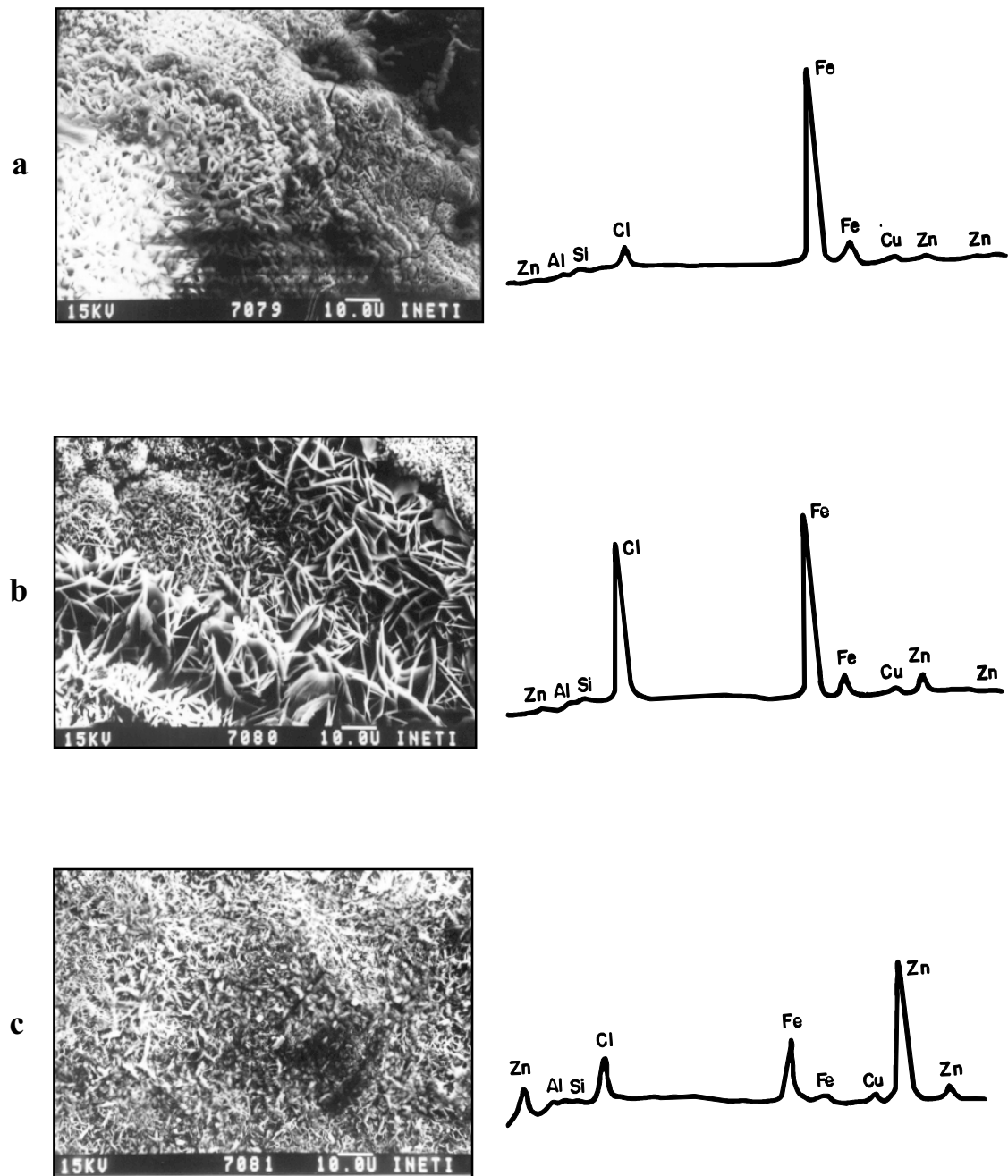


Figura 39. Resultados de estudios MEB/EDE realizados en diferentes puntos de la zona solapada del material electrogalvanizado (EG) expuesto durante 15 días a la acción de la niebla salina. (a) junto al borde superior; (b) zona interna; y (c) zona más interna.

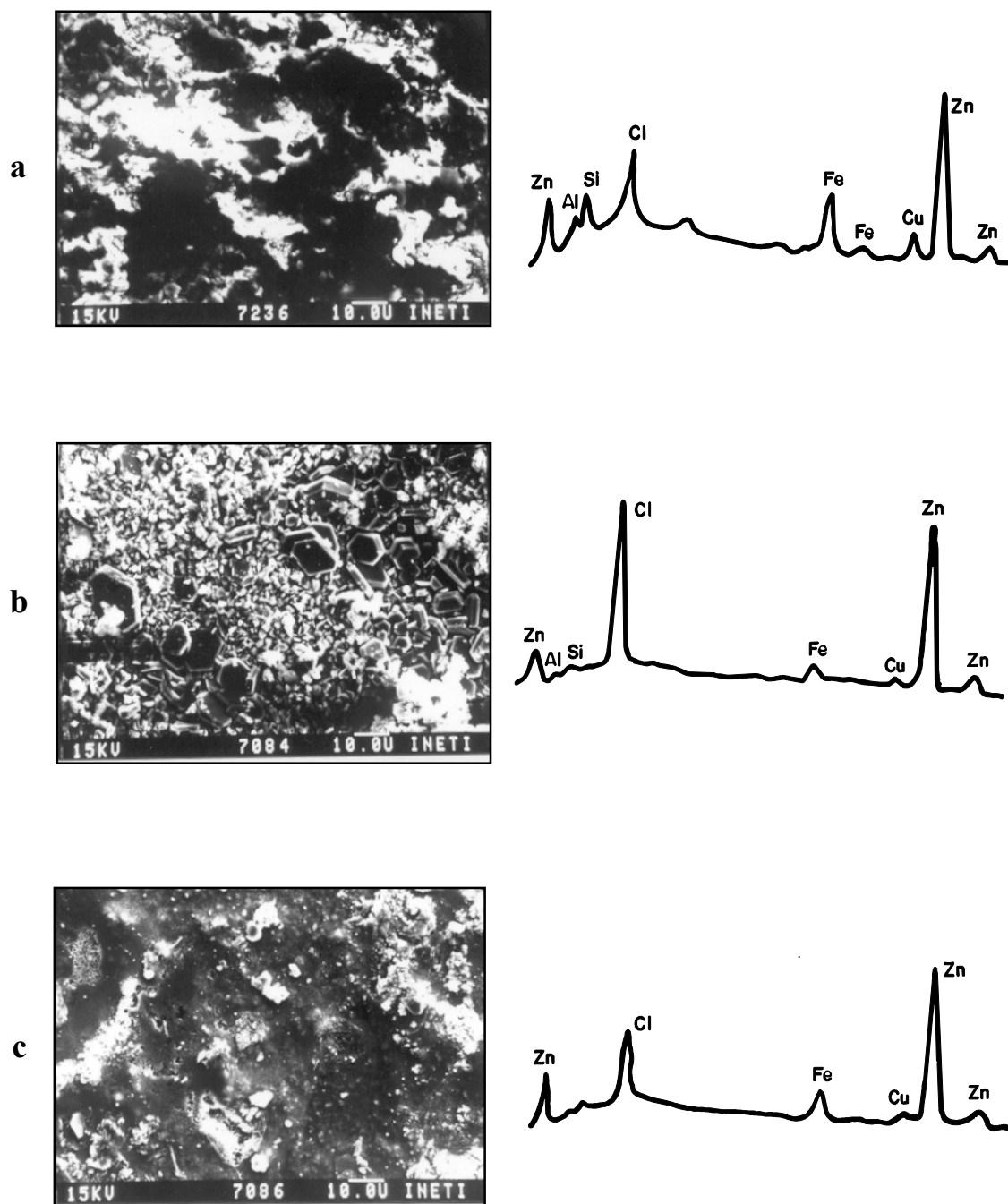


Figura 40. Resultados de estudios MEB/EDE realizados en diferentes puntos de la zona solapada del material galvanneal (GA) expuesto durante 4 días a la acción de la niebla salina. (a) junto al borde superior; (b) zona interna; y (c) zona más interna.

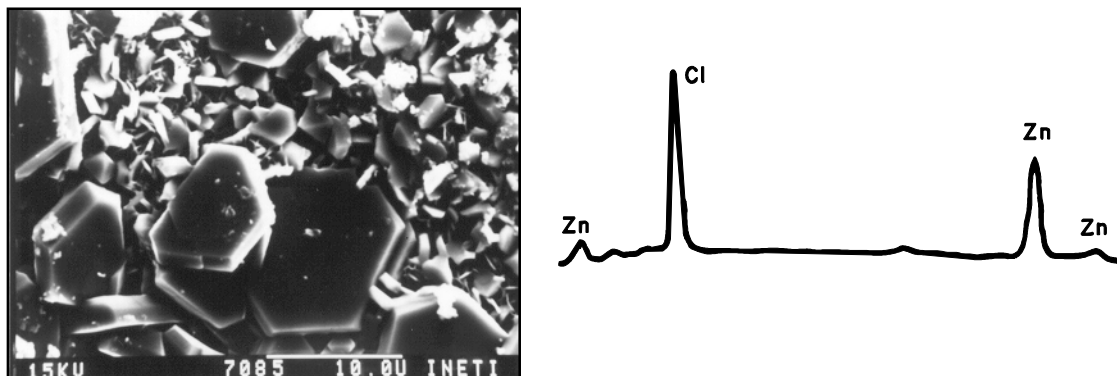


Figura 41. Resultados de estudios MEB/EDE en la zona solapada del material galvanneal (GA), donde la concentración de cloruros fue más elevada.

4.2.1.2 Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)

En la figura 42 se exponen fotografías del estado de los distintos recubrimientos a distintos tiempos de ensayo.

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

- Mayor degradación en la vecindad de la unión solapada que dentro de ésta. Tal degradación es más importante en el caso de la chapa inferior a la altura del borde superior de la zona solapada, que obviamente no pudo ser protegido.
- De entre los *galvanizados prepintados*, el material que exhibió peor comportamiento en la zona solapada fue el referenciado como CC3. En el extremo opuesto se situó el material CC2.
- Aparentemente, como podría deducirse por observación visual en la figura 42, el material *55% Al-Zn prepintado (GP)* podría parecer como el más resistente de los cuatro materiales mixtos ensayados. Sin embargo, al eliminar por decapado el sistema de pintura, se

evidenció corrosión localizada significativa en la zona solapada de la probeta superior, lo que no ocurría con los materiales galvanizados prepintados (Fig. 43). Ello confirma resultados obtenidos en los otros dos ensayos acelerados, que posteriormente se expondrán, que sugieren que el material 55% Al-Zn en zonas no aireadas puede presentar un ataque localizado importante en ambientes con cloruros.

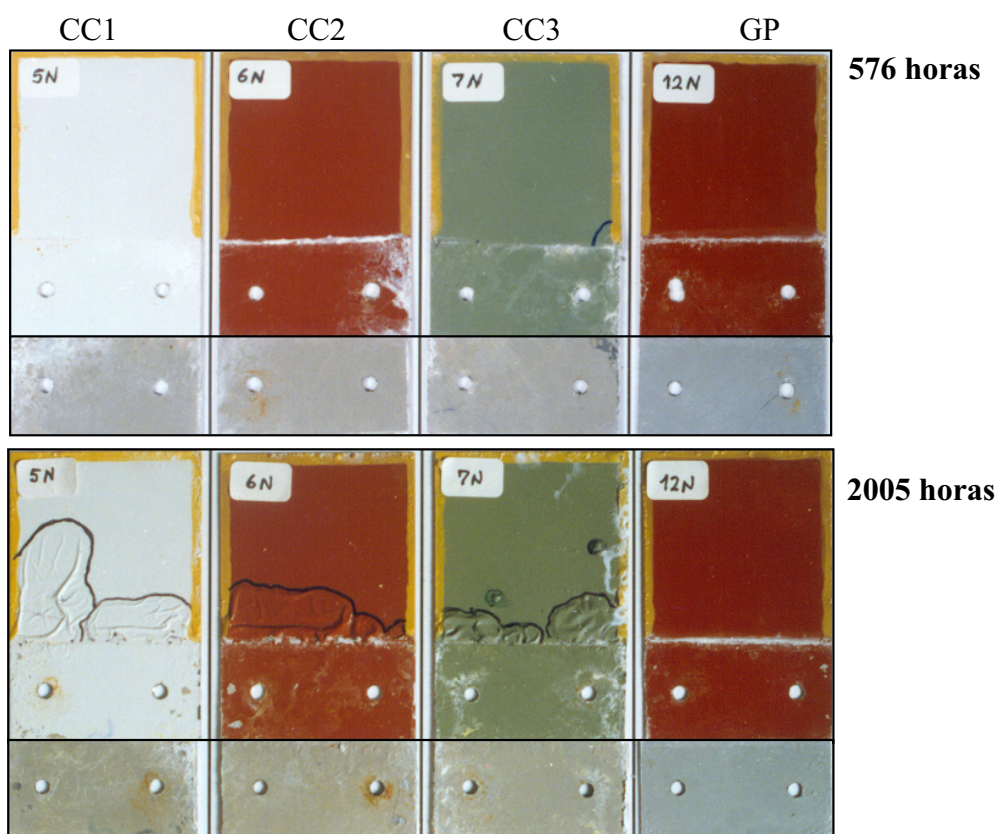


Figura 42. Aspecto de los materiales CC1, CC2, CC3 y GP expuestos a la acción de la niebla salina durante diferentes tiempos, después de desmontar la unión solapada.

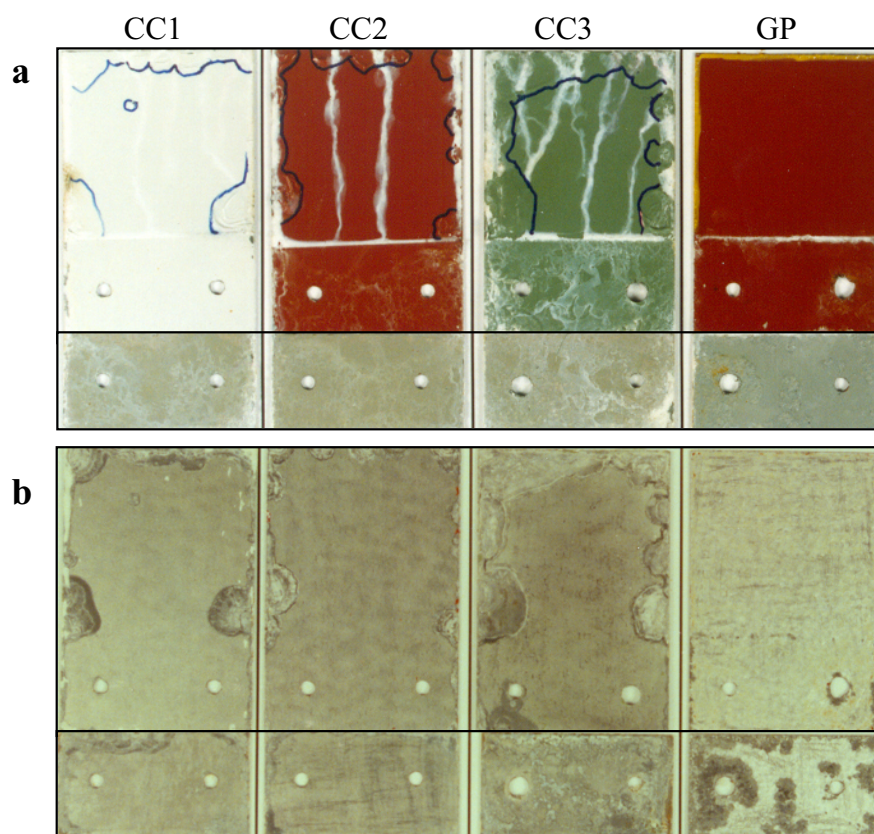


Figura 43. Aspecto de los materiales CC1, CC2, CC3 y GP expuestos a la acción de la niebla salina durante 2005 horas. Sin eliminar el recubrimiento (a) y una vez eliminado (b).

4.2.1.3 Conclusiones generales del ensayo de niebla salina

- 1 En zona solapada se observan dos comportamientos opuestos tratándose de materiales con recubrimientos metálicos o bien recubrimientos mixtos (metálico + orgánico). En los primeros existe un cierto retraso en el deterioro de la zona solapada con relación a la zona no solapada. En cuanto a los segundos el deterioro se inicia antes en la zona de solape.

□ *Recubrimientos metálicos*

- 2 En la zona solapada el ataque se inicia en la periferia de la zona de solape y con el tiempo va progresando hacia el interior a modo de

frente de olas. Ese frente de ataque está asociado a un enriquecimiento en iones cloruro en la unión solapada.

- 3 El deterioro del material en la zona solapada no es uniforme. Es frecuente observar áreas en la zona de solape que al finalizar el ensayo se mantienen intactas, no habiéndose iniciado en ellas ataque alguno.
- 4 Los mejores comportamientos se presentan en los materiales 55% Al-Zn y galvanizado por inmersión en caliente y el peor con el material electrogalvanizado. El material galvanneal presenta un comportamiento intermedio.

□ *Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)*

- 5 En estos materiales las dos caras enfrentadas en el solape no corresponden a un mismo material, como ocurría en el caso de las probetas ensambladas correspondientes a los recubrimientos metálicos. Una de las chapas en el resquicio presentaba solamente la pintura de imprimación, en tanto que la otra exhibía el sistema completo de pintura (imprimación + acabado). El deterioro de estos materiales se inicia antes en la zona solapada que en la zona no solapada.
- 6 El deterioro iniciado en la zona solapada avanza hacia la no solapada progresando debajo de la película de pintura. Por ello, la mayor degradación (levantamiento de la película de pintura) en la zona no solapada se localiza en la vecindad con la zona de solape.

- 7 El peor comportamiento lo exhibe el material CC3, en tanto que el mejor corresponde al material CC2. El material 55% Al-Zn prepintado, eliminando el sistema de pintura una vez finalizado el ensayo, exhibe corrosión localizada (picaduras) significativa en la chapa correspondiente a la pintura de imprimación.

4.2.2 Ensayo Prohesion

4.2.2.1 Recubrimientos metálicos

En las figuras 44 y 45 se exponen fotografías que muestran el estado de los recubrimientos a distintos tiempos de ensayo y en la tabla 6 una síntesis de los resultados obtenidos.

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

- Como era de esperar, el recubrimiento *electro galvanizado (EG)* es el que presenta la menor resistencia a la corrosión, tanto en la zona no solapada como solapada. Los mejores comportamientos se observan en los recubrimientos 55% Al-Zn (A) y *galvanizado por inmersión en caliente (HDG)*, y por este orden. El recubrimiento *galvanneal (GA)* presenta un comportamiento intermedio, acercándose al comportamiento del recubrimiento HDG.
- La evolución de la formación de herrumbre en las zonas no solapadas y solapadas para los diferentes materiales se presenta en la figura 46. Como se puede observar, existe un cierto retraso en el deterioro de la zona solapada con relación a la zona no solapada. Asimismo, existe dificultad a simple vista en evaluar en la zona solapada el comportamiento de los recubrimientos EG y GA en la probeta mixta EG/GA, como también ocurrió en el ensayo de niebla salina.

- De la observación del ataque de la zona solapada (Figs. 44 y 45) se infiere que el ataque se inicia en la periferia de la zona de solape y con el tiempo va progresando hacia el interior de la misma. No obstante, es frecuente observar áreas en la zona del solape donde no se ha iniciado todavía el ataque al finalizar el ensayo. La configuración de la zona de solape, y en particular las características del resquicio (separación) formado en la unión solapada, deben dificultar la entrada del electrólito necesario para el desarrollo de los procesos de corrosión en toda la zona.

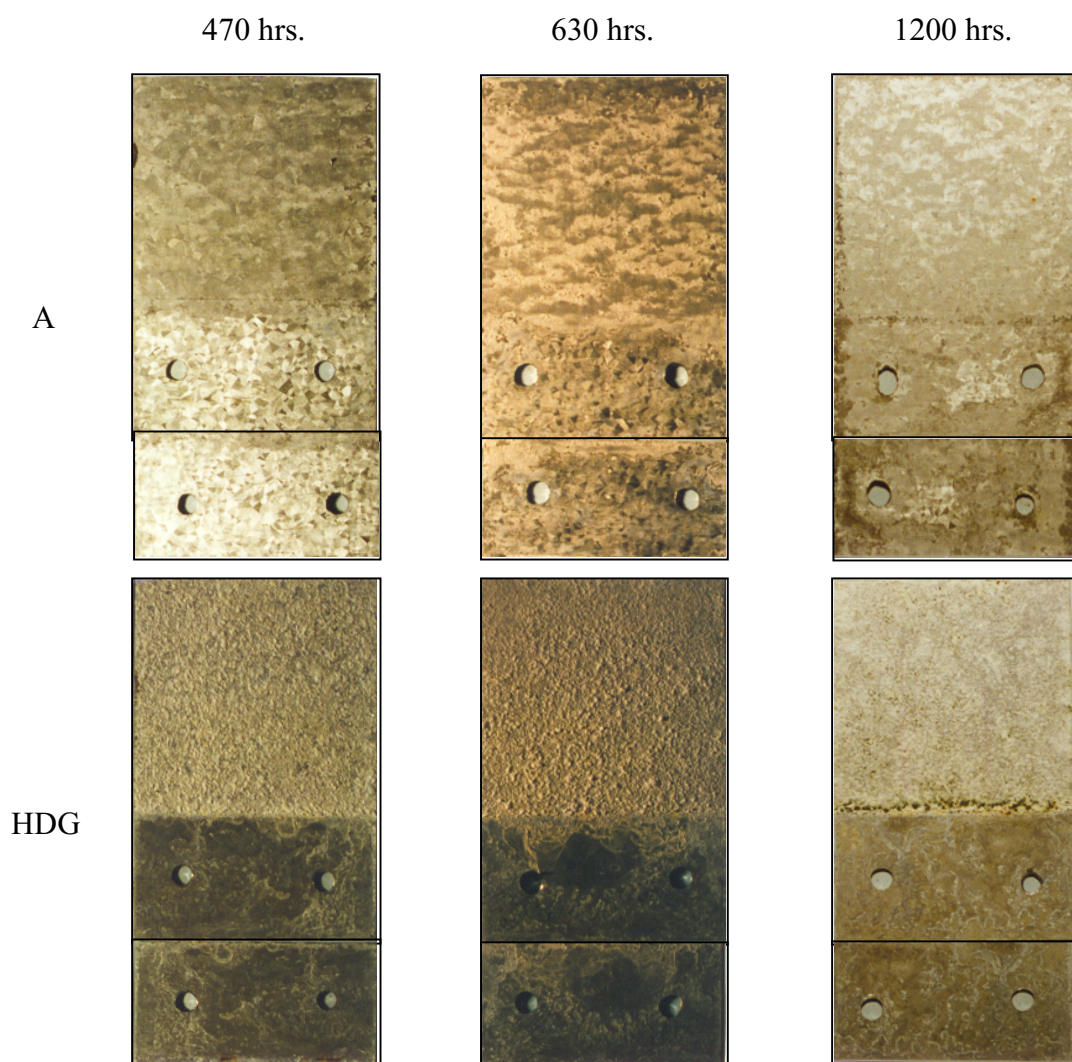


Figura 44. Aspecto de los materiales 55% Al-Zn (A) y galvanizado por inmersión en caliente (HDG), en zonas solapada y no solapada, después de su retirada a diferentes tiempos del ensayo Prohesion.

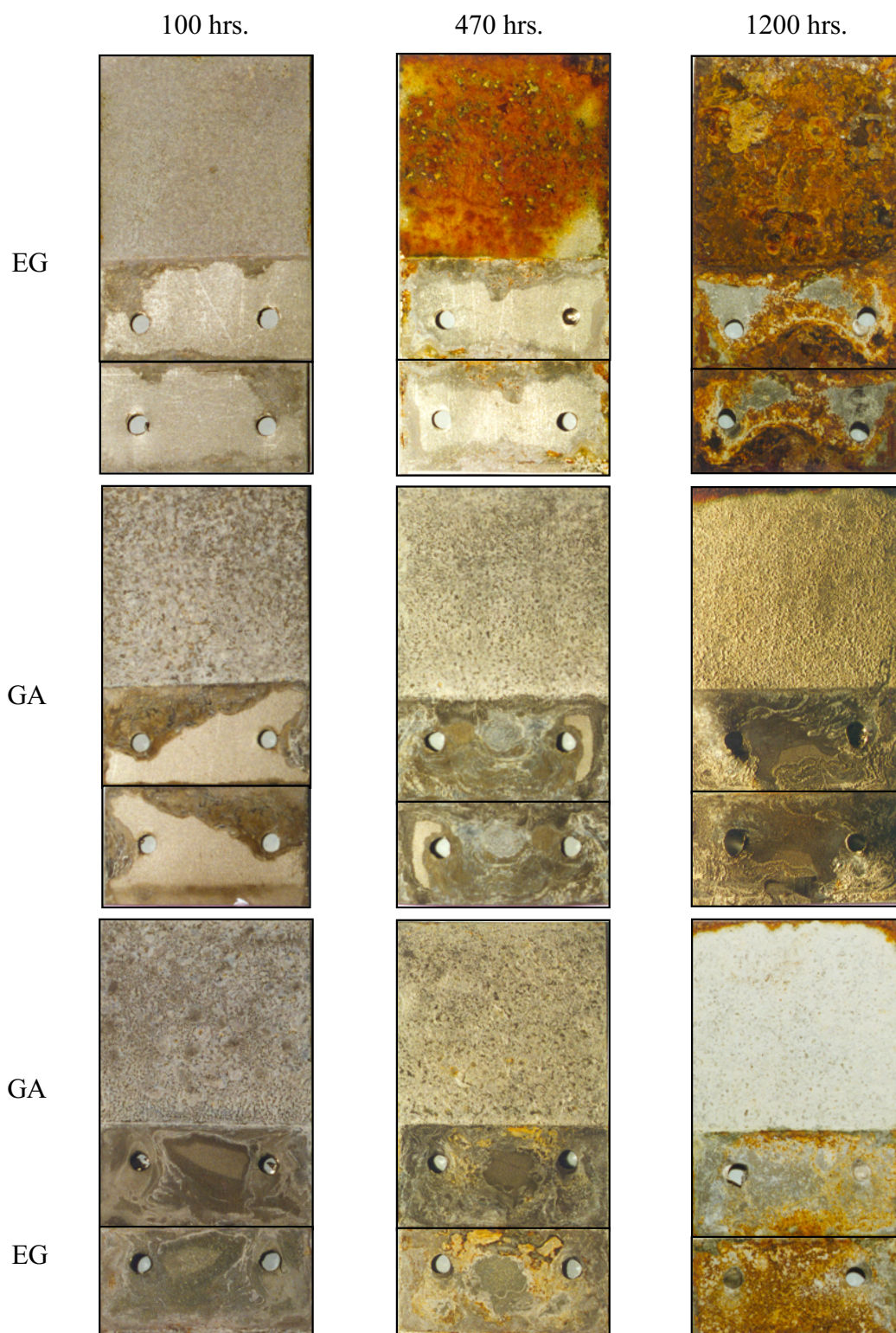


Figura 45. Aspecto que presentaban los materiales electrogalvanizado (EG), galvanneal (GA) y EG/GA, en zonas solapada y no solapada después de su retirada a diferentes tiempos del ensayo Prohesion.

Tabla 6. Síntesis de los resultados obtenidos en el ensayo Prohesion por los distintos recubrimientos metálicos.

MATERIAL		ZONA	A	B	C
55% Al-Zn (A)		NS S	≈ 300 hrs ≈ 470 hrs	> 2300 hrs 2300 hrs	
Galvanizado por inmersión en caliente (HDG)		NS S	< 24 hrs < 100 hrs	1200 hrs 1800 hrs	> 1800 hrs > 1800 hrs
Electro galvanizado (EG)		NS S	< 24 hrs < 100 hrs	200 hrs 300-470 hrs	200-268 hrs 470 hrs
Galvanneal (GA)		NS S	< 24 hrs < 100 hrs	1500 hrs > 1800 hrs	1700 hrs
Electro galvanizado/Galvanneal (GA/EG)	EG	S	< 100 hrs	300 hrs	470 hrs
	GA	NS S	< 24 hrs < 100 hrs	560 hrs > 1200 hrs	> 1200 hrs

NS: zona no solapada; S: zona solapada
A: aparición de corrosión blanca; B: aparición de los primeros puntos de herrumbre (incipiente)
C: formación de herrumbre

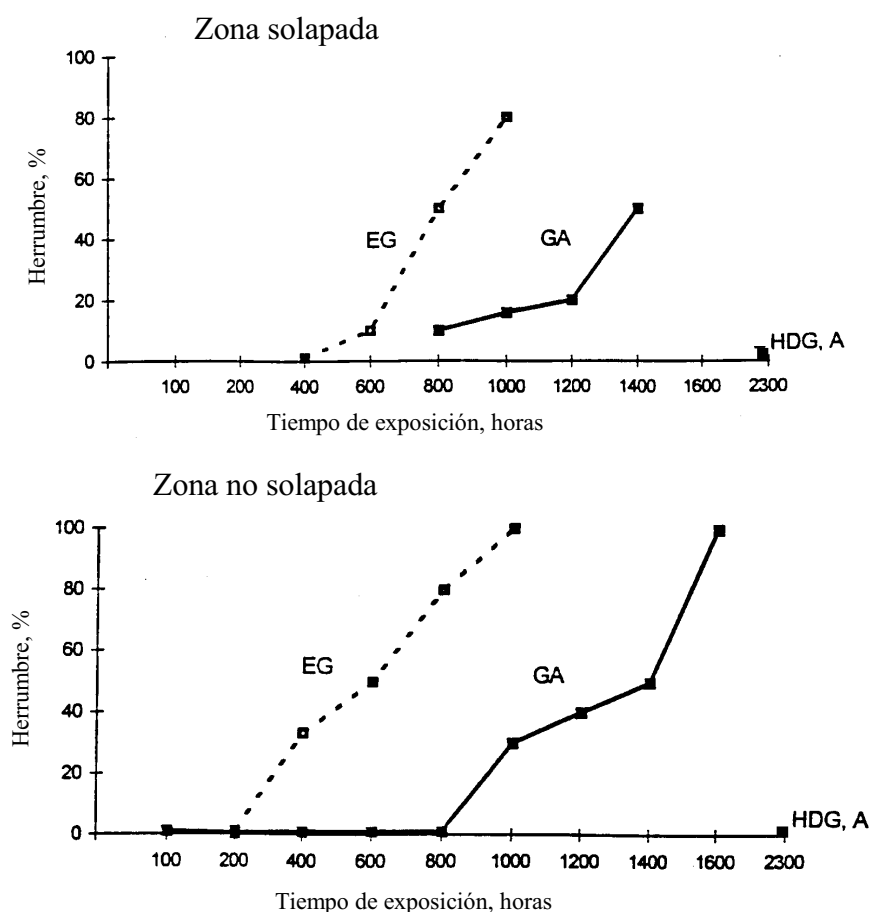


Figura 46. Evolución con el tiempo de la formación de herrumbre en zonas solapada y no solapada, en los diferentes recubrimientos metálicos.

- *Estudio de las zonas solapadas mediante las técnicas MEB y DRX*

Para realizar un estudio en mayor profundidad del mecanismo de degradación de estos materiales en la zona solapada, se prepararon cortes transversales del material en esta zona a distintos tiempos de ensayo.

55% Al-Zn (A)

La figura 47 (a) muestra las observaciones MEB realizadas en la zona de solape después de 1200 horas de ensayo. Se observa que el recubrimiento se presenta muy poco atacado, iniciándose el ataque en las regiones interdendríticas del recubrimiento (zonas oscuras). Estas zonas conectan frecuentemente la superficie del recubrimiento con el acero base. Debido a la insignificante cantidad de productos de corrosión, el análisis por DRX no pudo revelar su naturaleza.

Galvanizado por inmersión en caliente (HDG)

La figura 47 (b) muestra las observaciones MEB realizadas en la zona de solape después de 1200 horas de ensayo. Se observa que el ataque del recubrimiento no es uniforme y junto a zonas con ataque incipiente existen otras donde el ataque prácticamente ha llegado al acero base. Los productos de corrosión encontrados fueron ZnO y Fe(OH)₃.

Electrogalvanizado (EG)

La figura 47 (c) muestra las observaciones MEB realizadas en la zona de solape después de 470 horas de ensayo. Puede observarse que junto a regiones donde el recubrimiento se presenta prácticamente sin atacar existen zonas donde hay un gran ataque del recubrimiento de zinc. Un

análisis de los productos de corrosión por DRX reveló la existencia de ZnO.

Galvanneal (GA)

La figura 47 (d) muestra las observaciones MEB realizadas en la zona de solape después de 470 horas de ensayo. Al cabo de este tiempo de ensayo no se produjo el agotamiento del recubrimiento. El análisis de los productos de corrosión por DRX reflejó la existencia de ZnO.

Electrogalvanizado/Galvanneal (EG/GA)

La observación del estado de ambos recubrimientos en la zona solapada al cabo de 470 hrs de ensayo no difiere de la que presentaban ambos recubrimientos por separado. A este tiempo de ensayo existen zonas en el solape donde los recubrimientos no se han consumido totalmente (Fig. 47 (e-f)). Entre los productos de corrosión formados en el resquicio se encuentran ZnO, ZnSO_4 y $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4.2.2.2 Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)

En la figura 48 se exponen fotografías que muestran el estado de los diferentes materiales a distintos tiempos del ensayo Prohesion.

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

- Se observa visualmente una diferencia notable en el comportamiento entre los *galvanizados prepintados* (CC1, CC2 y CC3) y el 55% Al-Zn prepintado (GP). En aquellos, el mayor ataque se presenta en la zona solapada correspondiente a la chapa de la probeta que presentaba únicamente la capa de pintura de imprimación. Ello

ocurre en los tres materiales ensayados, si bien el mayor ataque se presenta en la imprimación del material CC2 y el menor en el material CC1.

- En el material *55% Al-Zn prepintado*, si bien a simple vista la chapa parece deteriorarse más en la zona de solape correspondiente a la cara con el esquema completo de pintura (imprimación + acabado), estudios posteriores por MEB mostraron un mayor deterioro en la chapa provista únicamente de imprimación. El deterioro se inicia en la zona de solape y se va extendiendo por debajo del recubrimiento orgánico afectando a la zona no solapada en gran extensión.
- La zona no solapada en estos materiales se presenta en buen estado, salvo en los bordes de las probetas que no fueron protegidos (CC1, CC2 y CC3) y en los que se aprecian deslaminaciones del sistema de pintura.

□ *Estudio de las zonas solapadas mediante la técnica MEB*

Para realizar un estudio en mayor profundidad del mecanismo de degradación de estos materiales en la zona solapada, se prepararon cortes transversales del material en esta zona a distintos tiempos de ensayo (Fig. 49).

Galvanizados prepintados (CC1, CC2 y CC3) y 55% Al-Zn (GP)

El deterioro se inicia antes en la zona de solape en la chapa provista únicamente de pintura de imprimación, tanto en el galvanizado prepintado como en el 55% Al-Zn prepintado: corrosión del recubrimiento metálico

que promueve ampollamientos de la capa de pintura, pudiendo llegar a fracturarse y producir desprendimientos del recubrimiento orgánico. En el caso del 55% Al-Zn, el ataque sigue las regiones interdendríticas llegando hasta el acero base.

La chapa que presenta el sistema completo de pintura muestra un mejor comportamiento. No obstante, conforme se prolonga el tiempo de ensayo (2300 horas) puede también deteriorarse, dando lugar a levantamientos de la película de pintura.

4.2.2.3 Conclusiones generales del ensayo Prohesion

- 1 En zona solapada se observan dos comportamientos opuestos tratándose de materiales a base de recubrimientos metálicos, o al considerar recubrimientos mixtos (metálico + orgánico). En los primeros existe un cierto retraso en el deterioro de la zona solapada con relación a la zona no solapada. En cuanto a los segundos el deterioro se inicia antes en la zona de solape.

□ *Recubrimientos metálicos*

- 2 En la zona solapada el ataque se inicia en la periferia de la zona de solape y con el tiempo va progresando hacia el interior de la misma.
- 3 El deterioro del material en la zona solapada no es uniforme. Es frecuente observar áreas en la zona de solape que al finalizar el ensayo se mantienen intactas, no habiéndose iniciado en ellas ataque alguno.

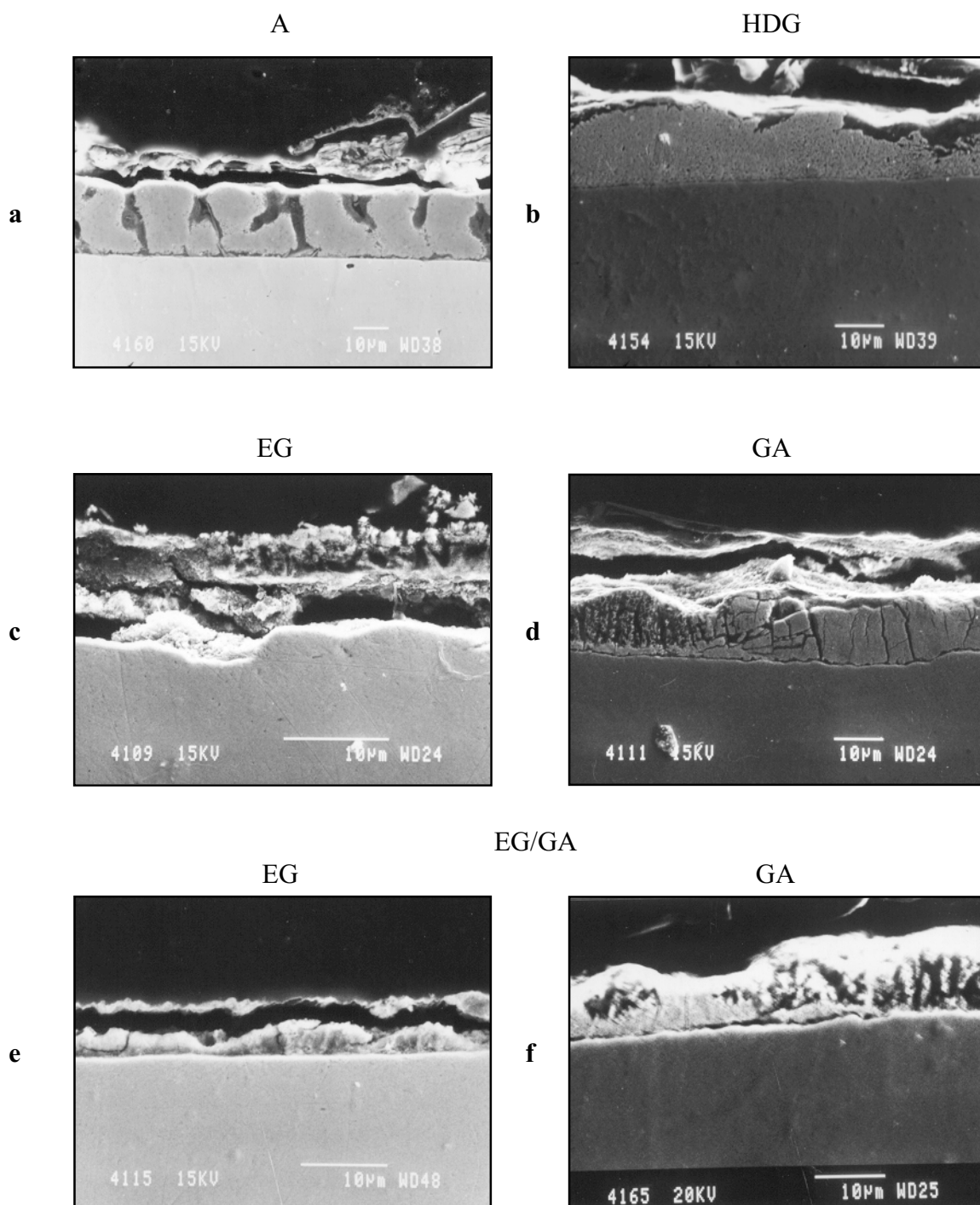


Figura 47. Aspecto que mostraban en sección transversal y en la zona solapada los diferentes recubrimientos metálicos ensayados a diferentes tiempos del ensayo Prohesion. (a) 55% Al-Zn (A): 1200 hrs., (b) galvanizado por inmersión en caliente (HDG): 1200 hrs., (c) electrogalvanizado (EG): 470 hrs., (d) galvanneal (GA): 470 hrs., (e) y (f): electrogalvanizado y galvanneal en el par bimetalítico EG/GA: 470 hrs.

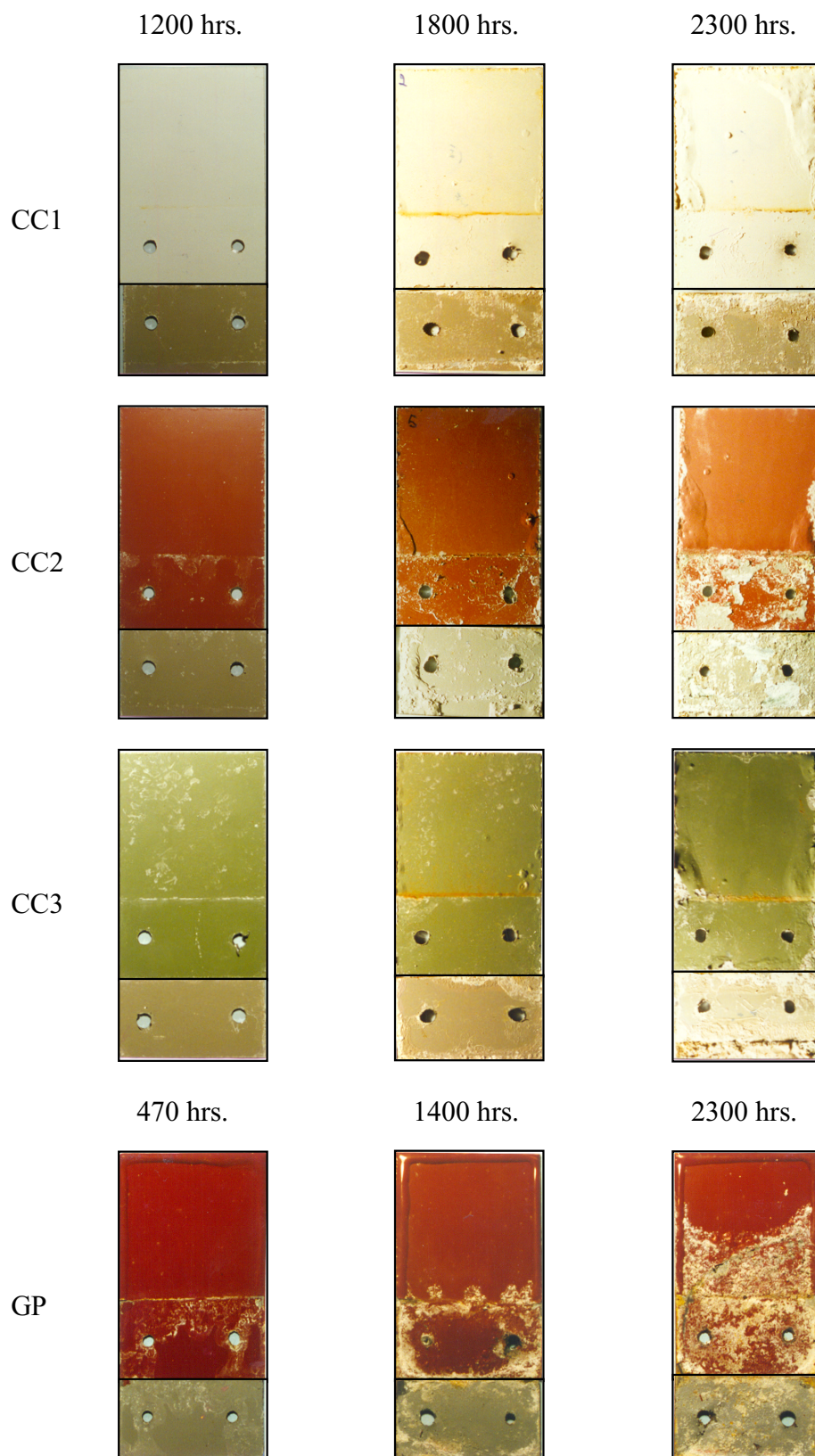


Figura 48. Aspecto de los materiales galvanizado prepintado (CC1, CC2, CC3) y 55% Al-Zn prepintado (GP) después de diferentes tiempos de ensayo Prohesion.

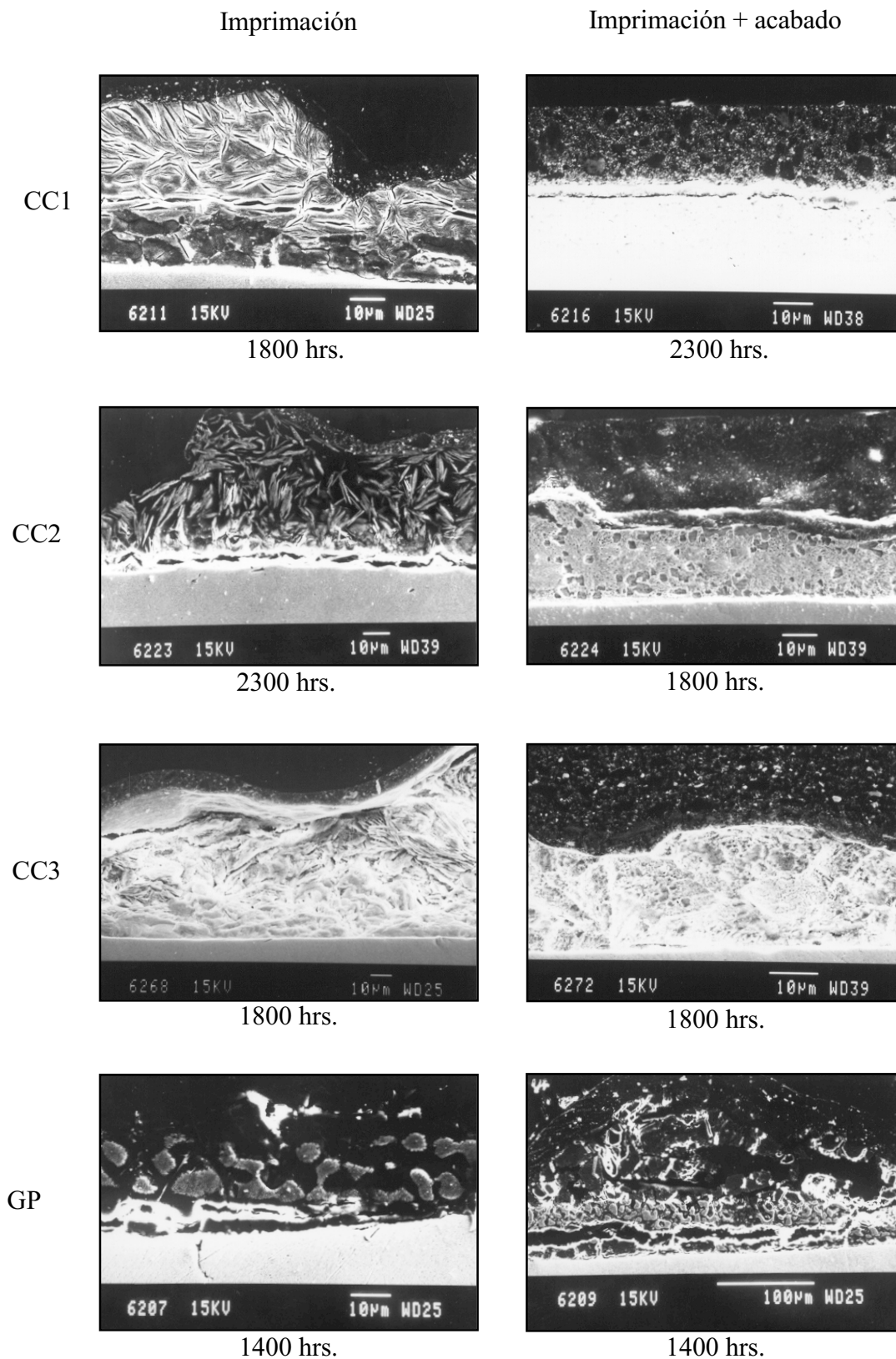


Figura 49. Aspecto que mostraban en sección transversal los materiales galvanizado prepintado (CC1, CC2, CC3) y 55% Al-Zn (GP) después de diferentes tiempos de ensayo Prohesion.

- 4 El material electrogalvanizado (EG) exhibe un peor comportamiento que el material galvanneal (GA). En el par bimetalico EG/GA se fuerza la actuación anódica del material EG en beneficio del material GA (cátodo).
- 5 Los mejores comportamientos se observan en los materiales 55% Al-Zn (A) y galvanizado por inmersión en caliente (HDG), y por este orden.
 - *Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)*
- 6 El deterioro en estos materiales se inicia antes en la zona solapada y con preferencia en la chapa provista únicamente de pintura de imprimación.
- 7 El deterioro, que se inicia en la zona solapada, avanza hacia la zona no solapada progresando debajo de la película de pintura.
- 8 En el material 55% Al-Zn prepintado (GP) el ataque se localiza en las regiones interdendríticas del recubrimiento metálico subyacente, en tanto que en los galvanizados prepintados (CC1 a CC3) el ataque afecta a toda la superficie del recubrimiento metálico subyacente.

4.2.3 Ensayo Chrysler modificado

4.2.3.1 Recubrimientos metálicos

En la figura 50 se muestran fotografías del estado que presentaban los materiales a distintos tiempos del ensayo Chrysler y en la tabla 7 se expone una síntesis de los resultados obtenidos.

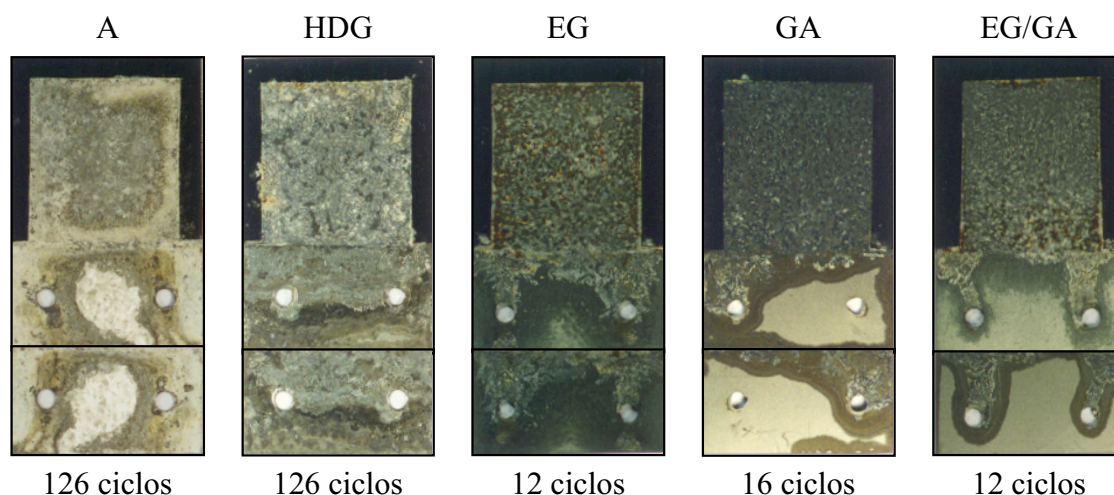


Figura 50. Aspecto de los distintos recubrimientos metálicos ensayados después de diferentes ciclos de ensayo Chrysler modificado.

Tabla 7. Síntesis de los resultados obtenidos por los distintos recubrimientos metálicos en el ensayo Chrysler modificado.

MATERIAL		ZONA	A Ciclos (horas)	B Ciclos (horas)	C Ciclos (horas)
55% Al-Zn (A)		NS	< 12 (144)	110-166 (1320-1992)	230 (2760)
		S	---	192 (2304)	230 (2760)
Galvanizado por inmersión en caliente (HDG)		NS	---	166 (1992)	230 (2760)
		S	---	> 250 (3000)	> 250 (3000)
Electrogalvanizado (EG)		NS	< 2 (24)	< 12 (144)	12 (144)
		S	2 (24)	12-16 (144-192)	16 (192)
Galvanneal (GA)		NS	< 12 (144)	50 (600)	66 (792)
		S	< 12 (144)	50 (600)	126 (1512)
Electrogalvanizado/ Galvanneal (GA/EG)	EG	NS	< 2 (24)	< 12 (144)	12 (144)
		S	2 (24)	12-16 (144-192)	16 (192)
	GA	NS	< 12 (144)	30-50 (360-600)	66-100 (792-1200)
		S	< 12 (144)	?	?

NS: zona no solapada; S: zona solapada
A: aparición de corrosión blanca; B: aparición de los primeros puntos de herrumbre (incipiente)
C: formación de herrumbre

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

- El material *electro galvanizado (EG)* es el que presenta menor resistencia a la corrosión de los materiales ensayados, lo que cabría esperar teniendo en cuenta el reducido espesor del recubrimiento de

zinc. Las mayores resistencias las presentan los recubrimientos *galvanizado por inmersión en caliente (HDG)* y *55% Al-Zn (A)*, y en una posición intermedia se encuentra el recubrimiento *galvanneal (GA)*. No se observan diferencias notables en el comportamiento de los materiales EG y GA, aislados o formando par.

- El deterioro de la zona solapada se inicia por lo general (a excepción del material A) con cierto retraso con relación a la zona no solapada.
- El ataque en la zona solapada no es uniforme en toda la superficie. Se inicia en el borde superior y penetra hasta los puntos de soldadura. Después se va extendiendo a toda la zona solapada.
- Existe dificultad en señalar los tiempos B y C (ver Tabla 7) en la zona solapada de las probetas mixtas EG/GA. Los productos de corrosión del hierro (herrumbre) que aparecen sobre la superficie del recubrimiento GA podrían corresponder al recubrimiento EG y quedar adheridos a ambas superficies, EG y GA, al proceder al desmontaje de la unión solapada.
- Se observa una superior resistencia del recubrimiento HDG sobre el A (ambos recubrimientos tienen espesores muy similares) en la zona solapada, probablemente debido a las condiciones de desaireación existentes en el interior del solape, que dificultan el mantenimiento de la capa pasiva sobre la superficie del material 55% Al-Zn. A diferencia del resto de los materiales, en este material, y en este ensayo, el deterioro masivo del recubrimiento parece iniciarse antes en la zona solapada (Fig. 50).

4.2.3.2 Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)

En la figura 51 se exponen fotografías del estado de los distintos recubrimientos a distintos tiempos de ensayo.

De los resultados obtenidos cabe destacar:

- El ataque se concentra en la zona solapada, manteniéndose la zona no solapada prácticamente en perfecto estado hasta el final del ensayo.
- El orden de mérito de los diferentes recubrimientos fue el siguiente:

$$GP > CC2 > CC1 > CC3$$

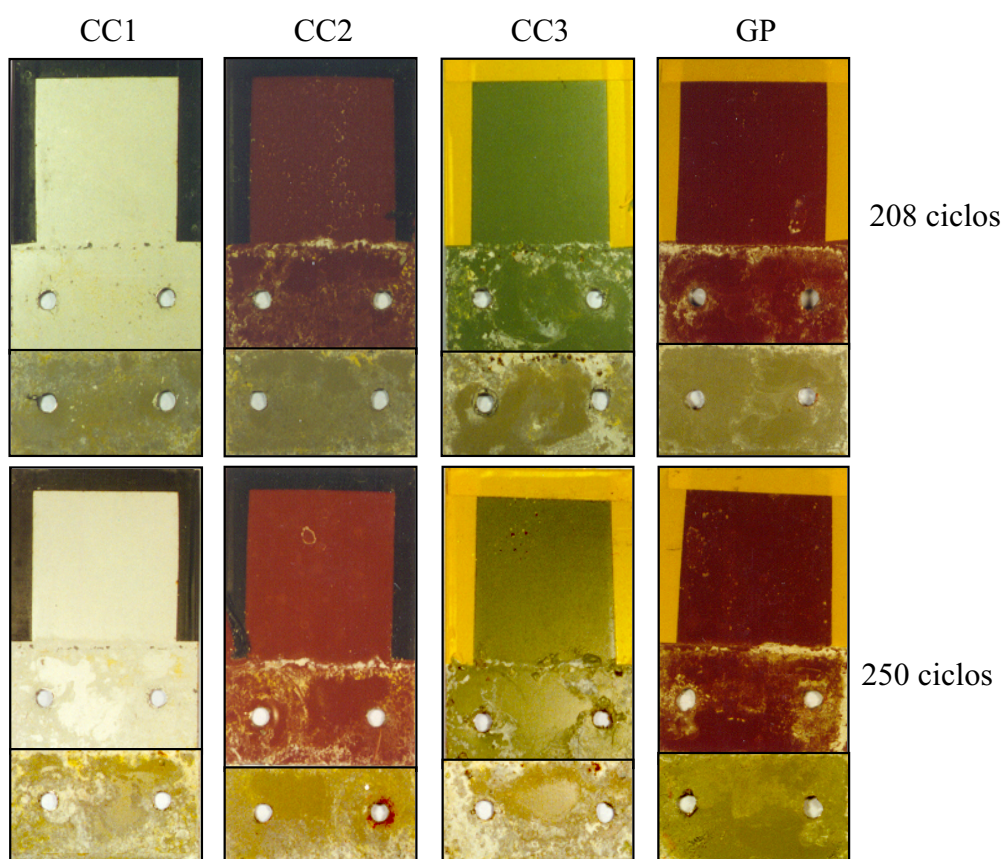


Figura 51. Aspecto de los materiales galvanizado prepintado (CC1, CC2, CC3) y 55% Al-Zn (GP) después de diferentes ciclos de ensayo Chrysler modificado.

4.2.4 Sumario relativo a los ensayos acelerados convencionales (niebla salina, Prohesion y Chrysler)

- 1 En zona solapada se observan dos comportamientos opuestos, tratándose de materiales a base de recubrimientos metálicos desnudos o bien al considerar recubrimientos mixtos (metálico + orgánico). En los primeros existe un cierto retraso en el deterioro de la zona solapada con relación a la zona no solapada, es decir, tiene lugar un comportamiento contrario a lo observado en los ensayos de exposición atmosférica. En cuanto a los segundos, el deterioro se inicia antes en la zona de solape.
- 2 Como consecuencia de lo acabado de mencionar, los ensayos acelerados llevados a cabo no parecen ser adecuados para simular el comportamiento de los recubrimientos metálicos desnudos en uniones solapadas.
 - *Recubrimientos metálicos*
- 3 En la zona solapada el ataque se inicia en la periferia de la zona de solape y con el tiempo va progresando hacia el interior de la misma a modo de frentes de olas.
- 4 El deterioro del material en la zona solapada no es uniforme. Es frecuente observar áreas en la zona de solape donde al finalizar el ensayo se mantienen intactas, no habiéndose iniciado en ellas ataque alguno.
- 5 En cuanto al comportamiento en zona solapada de los distintos recubrimientos ensayados se puede manifestar lo siguiente:

- a) El peor comportamiento (consumo del recubrimiento y aparición de herrumbre proveniente del acero base) se presenta con el acero electrogalvanizado (EG) en los tres ensayos. Hay que tener en cuenta que este material era también el que exhibía el menor espesor de recubrimiento (5 μm).
- b) Los mejores comportamientos se presentan en el acero galvanizado por inmersión en caliente (HDG) y 55% Al-Zn (A), ambos de 20 μm de espesor. En cuanto al orden de mérito de ambos recubrimientos, en el ensayo de niebla salina la protección del acero base subyacente es superior en el material A, en tanto que en el ensayo Chrysler lo es el HDG. En el ensayo Prohesion ambos recubrimientos protegían el acero base al finalizar el ensayo (1200 horas).
- c) El material galvanneal (GA), de 10 μm de espesor, presenta en los tres ensayos un comportamiento intermedio entre el material EG y los materiales A o HDG.

□ *Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)*

- 6 Como se ha comentado anteriormente, el deterioro de estos materiales es superior en la zona solapada que en la zona no solapada, iniciándose antes en la chapa del material provista únicamente de pintura de imprimación.
- 7 El deterioro, iniciado en la zona solapada, avanza hacia la zona no solapada progresando debajo de la película de pintura. Por ello, la mayor degradación (levantamiento de la película de pintura) en la

zona no solapada se localiza preferentemente en la vecindad con la unión solapada.

- 8 En cuanto al orden de mérito de los tres materiales galvanizados prepintados (CC1, CC2 y CC3) no hay concordancia entre los tres ensayos acelerados. Así, mientras los ensayos de niebla salina y Chrysler señalan como mejor al material CC2 y peor al material CC3, el ensayo Prohesion señala como peor al material CC2.
- 9 En el ensayo de niebla salina, el material 55% Al-Zn prepintado exhibe en la zona solapada un ataque localizado en la chapa provista únicamente de pintura de imprimación. Por observación microscópica en corte transversal de muestras envejecidas en el ensayo Prohesion, se observa que el ataque se concentra en las regiones interdendríticas ricas en zinc que presenta este material.

4.3 Nuevos ensayos acelerados

En los diferentes recubrimientos metálicos expuestos a la atmósfera se ha observado que éstos se degradan antes en el resquicio formado en el solape que en la zona libremente expuesta a la atmósfera. Sin embargo, en los ensayos acelerados convencionales se ha observado que ocurre el fenómeno contrario: por lo general, (exceptuando el material 55% Al-Zn en el ensayo Chrysler) los recubrimientos metálicos se atacan más y antes en la zona libremente expuesta (zona no solapada) que en la zona solapada.

En cuanto a los recubrimientos mixtos (metálico + orgánico) expuestos a la atmósfera se ha observado que éstos se mantienen sin cambios significativos después de dos años de exposición, tanto en la zona solapada como no solapada. En los ensayos acelerados, en cambio, sí se observó que generalmente los materiales se degradaban antes en la zona solapada de las probetas de ensayo.

Resultaba pues interesante, desde un punto de vista tecnológico, innovar en el ensayo de materiales en uniones solapadas, habida cuenta de la falta de una normativa internacional sobre la materia, y desarrollar ensayos acelerados de laboratorio específicos para uniones solapadas que reprodujeran lo que normalmente ocurre en la práctica: degradación prematura del material en la unión solapada, tanto en recubrimientos metálicos como en recubrimientos mixtos (metálico + orgánico).

El objetivo que se perseguía con estos nuevos ensayos era reproducir en laboratorio la secuencia de fenómenos que ocurren en la práctica y que conducen a una aceleración del ataque de los materiales en la unión solapada:

- d) Etapas de llenado con agua del resquicio que forma la unión solapada, mediante la exposición de las probetas en una cámara de condensación de humedad.
- e) Etapas de contaminación con cloruro sódico del agua retenida en el solape, mediante la exposición de las probetas en cámara de niebla salina.
- f) Etapas de retención durante largo tiempo del líquido en el resquicio, mediante la exposición de las probetas en el interior de una cámara climática manteniendo la temperatura y humedad relativa a 20 °C y 95% HR del aire, respectivamente
- g) Etapas de secado mediante la exposición de las probetas durante el fin de semana a la atmósfera del laboratorio (23 °C, 50% HR).

Con éstas premisas se han desarrollado en laboratorio diferentes ensayos cíclicos experimentales diarios y semanales que se exponen a continuación.

4.3.1 Ensayos cíclicos diarios para simular el comportamiento de materiales en uniones solapadas

Previamente se llevaron a cabo diferentes estudios relativos a la metodología de ensayo, enfocados a aspectos tales como: influencia de la relación de áreas zona solapada/zona no solapada y abertura del solape en probetas de ensayo expuestas al ensayo de niebla salina.

4.3.1.1 Influencia de la relación de áreas zona solapada / zona no solapada en la probeta de ensayo

Se construyeron probetas de ensayo con longitudes de solape de 10, 15 y 25 mm. Las relaciones (R) área de solape / área no solapada de las probetas de ensayo así fabricadas eran 0,08, 0,13 y 0,25, respectivamente. Se emplearon como materiales 55% Al-Zn (A) y galvanizado por inmersión en caliente (HDG) remachados.

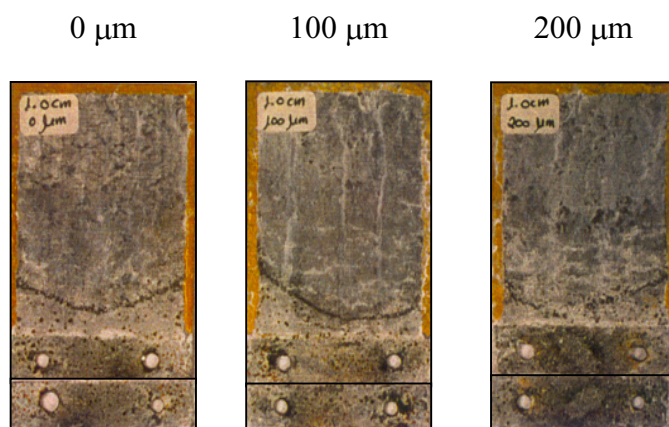
Las figuras 52 y 53 muestran fotografías del aspecto que presentaban las zonas solapada y no solapada de los materiales A y HDG, después de 1000 horas de ensayo de niebla salina de acuerdo a la norma ASTM B 117⁽³⁵⁾. A tenor de los resultados obtenidos para ambos materiales, el ataque parece intensificarse ligeramente a medida que aumenta la relación área de solape / área no solapada, probablemente debido a la menor obturación de las aberturas del solape conforme menor es la superficie de la zona no solapada.

4.3.1.2 Influencia de la abertura del solape en la probeta de ensayo

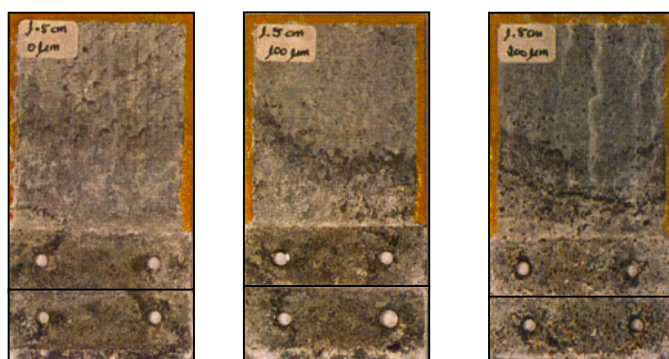
Se construyeron probetas de ensayo con las siguientes aberturas en el solape: superficies en contacto (0 μm), 100 μm y 200 μm . Se emplearon como materiales 55% Al-Zn (A) y galvanizado por inmersión en caliente (HDG) remachados.

Las figuras 52 y 53 muestran fotografías del aspecto que presentaban las zonas solapada y no solapada de los materiales A y HDG después de 1000 horas de ensayo de niebla salina de acuerdo a la norma ASTM B 117⁽³⁵⁾. El ataque dentro del resquicio parece incrementarse con el espaciamiento de la unión solapada (de 0 a 200 μm), lo que concuerda con los trabajos de Sugimoto y col.⁽⁸⁴⁾. Tal intensificación parece ser

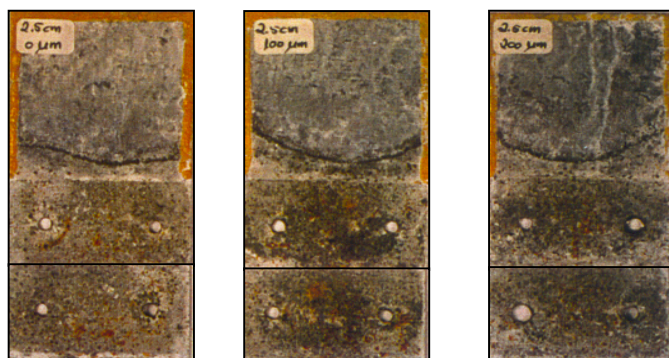
consecuencia de la mayor accesibilidad de los agentes agresivos del medio a la zona solapada y a la mayor dificultad de obturación en las aberturas del solape por los productos de corrosión de los bordes superiores no protegidos en la unión solapada.



a) Longitud del solape: 10 mm



b) Longitud del solape: 15 mm



c) Longitud del solape: 25 mm

Figura 52. Aspecto que presentaba el material 55% Al-Zn con diferentes relaciones área solapada / área no solapada y distintas aberturas de solape después de 1000 horas de ensayo de niebla salina⁽³⁵⁾.

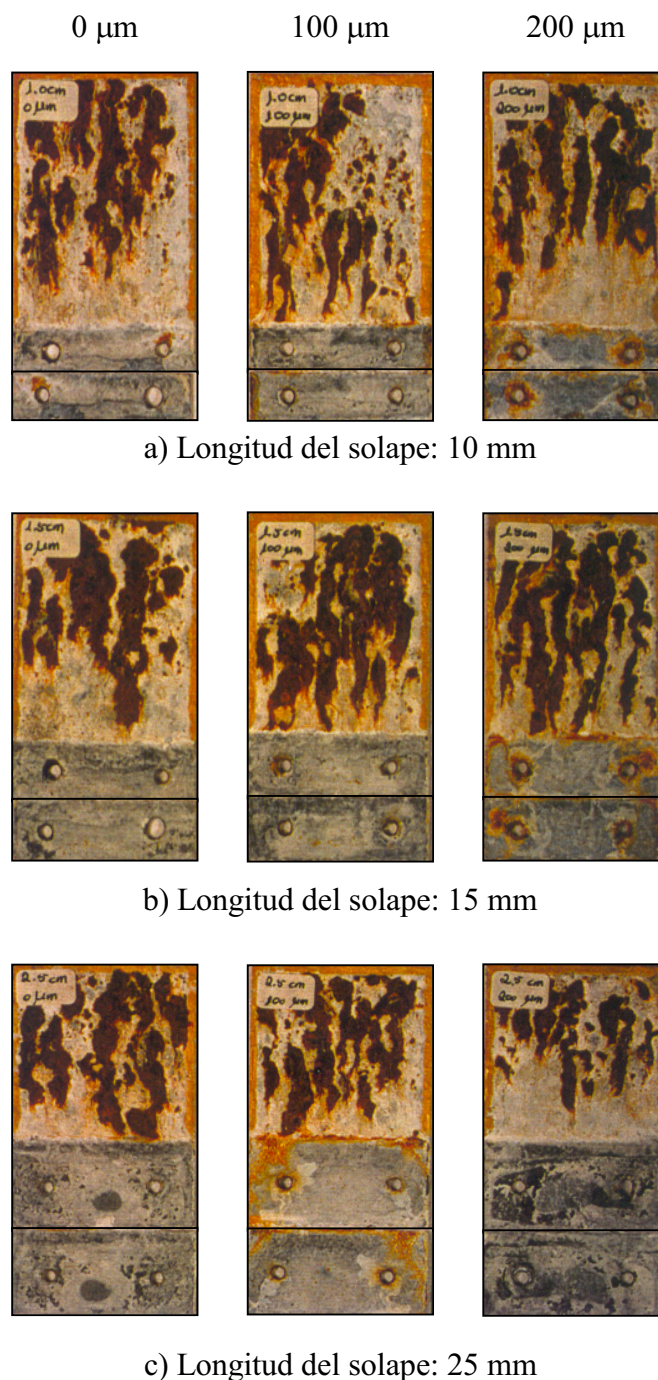


Figura 53. Aspecto que presentaba el material galvanizado por inmersión en caliente con diferentes relaciones área solapada / área no solapada y distintas aberturas de solape después de 1000 horas de ensayo de niebla salina⁽³⁵⁾.

4.3.1.3 Ensayos experimentales con recubrimientos metálicos

Con objeto de obtener un deterioro anticipado de los recubrimientos en la zona de solape se ensayaron los ciclos diarios expuestos en la tabla 8. Previamente se emplearon probetas de acero electrogalvanizado (EG) con una relación área de solape / área no solapada de 0,13 (longitud de solape de 1,5 cm), las cuales fueron expuestas a cada uno de los ciclos.

Tabla 8. Ensayos cíclicos estudiados en uniones solapadas del material electrogalvanizado.

Etapas del ciclo	1	2	3	4	5	6*	7*	8*	9*	10*	11*
Humedad y temperatura con condensación (DIN 50017 KK) ⁽⁸⁵⁾	-	-	-	-	-	-	-	1 hr.	2 hrs.	3 hrs.	4 hrs.
Niebla salina (ASTM B117) ⁽³⁵⁾	3 hrs.	2 hrs.	1 hr.	2 hrs.	0,5 hrs.	0,5 hrs.	0,5 hrs.	1 hr.	2 hrs.	3 hrs.	1 hr.
Humedad y temperatura con condensación (DIN 50017 KK) ⁽⁸⁵⁾	4 hrs.	1 hr.	1 hr.	-	0,5 hrs.	1,5 hrs.	3,5 hrs.	6 hrs.	4 hrs.	2 hrs.	5 hrs.
Humedad y temperatura sin condensación (T = 25°C, HR = 90%)	17 hrs.	21 hrs.	22 hrs.	22 hrs.	22 hrs.	22 hrs.	20 hrs.	-	-	-	-
Condiciones de laboratorio (T=23±2°C, HR =50±10%)	-	-	-	-	-	-	-	16 hrs.	16 hrs.	16 hrs.	14 hrs.
Duración total del ciclo	24 hrs.	24 hrs.	24 hrs.	24 hrs.	24 hrs.	24 hrs.	24 hrs.	24 hrs.	24 hrs.	24 hrs.	24 hrs.

* En estos ciclos la abertura del solape fue de 200 µm

De los diferentes ciclos ensayados, los correspondientes a los n^{os} 1 a 6 de la tabla 8 fueron descartados debido a que, a pesar de reducir en tiempo la acción de la niebla salina, provocaban todavía una importante degradación del material en la zona no solapada, mayor que en la zona solapada.

En la figura 54 se muestra el aspecto de probetas de acero electrogalvanizado con una separación en el solape de 200 µm, expuestas a los ciclos correspondientes a los n^{os} 8 a 11 (ver tabla 8). Se observa que la humidificación previa de la superficie del acero electrogalvanizado antes

de su exposición en niebla salina, puede ser un factor importante en la intensificación del ataque en la zona solapada, mostrando las probetas expuestas al ciclo n° 10 un ataque intersticial más acentuado en la vecindad de la zona de solape.

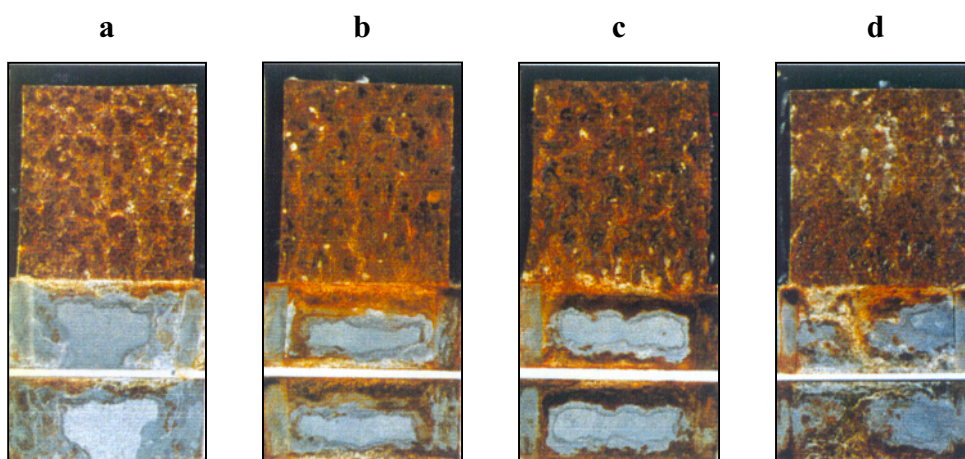


Figura 54. Aspecto de probetas de acero galvanizado expuestas a diferentes ciclos (ver tabla 8): (a): ciclo n° 8; (b): ciclo n° 9; (c): ciclo n° 10 y (d): ciclo n° 11.

En la figura 55 se muestra el aspecto de los diferentes tipos de recubrimientos metálicos expuestos al ciclo n° 10 a diferentes tiempos de ensayo.

Del análisis de la figura 54 cabe destacar lo siguiente:

- Puede sugerirse que el perfil de penetración del electrolito en el solape es siempre idéntico (a modo de “frente de olas”), siendo tal fenómeno más visible cuando existe una separación en el solape. En este caso, los productos de corrosión formados en la vecindad del mismo, dificultan el acceso del electrolito hacia el interior de la zona solapada evidenciándose un “frente de ataque corrosivo”. Un estudio más detallado de este frente (Fig. 56) evidencia una gran cantidad de

productos de corrosión de hierro y zinc formados en la vecindad de la entrada superior del solape y un “consumo” prácticamente total de zinc junto a la entrada del solape. Las figuras 56 (A) y 56 (B) evidencian también la práctica inexistencia de iones cloruro en la vecindad del solape. Por el contrario, estos iones se encuentran en cantidad significativa en el “frente de ataque” (Figs. 56 C y D), donde prácticamente no existen productos de corrosión de hierro y el revestimiento de zinc continúa presente.

- Los resultados experimentales confirman la teoría de que los iones cloruro migran fácilmente hacia el interior del solape, donde el exceso de aniones corresponde a una acumulación significativa de cargas positivas como consecuencia de las reacciones de corrosión que tienen lugar.
- Se concluye que aunque el ataque es siempre superior en la zona no solapada que en la solapada, el ciclo n° 10 se presentó como el ensayo que conducía a un perfil de ataque más intenso y regular en el interior de la zona solapada.

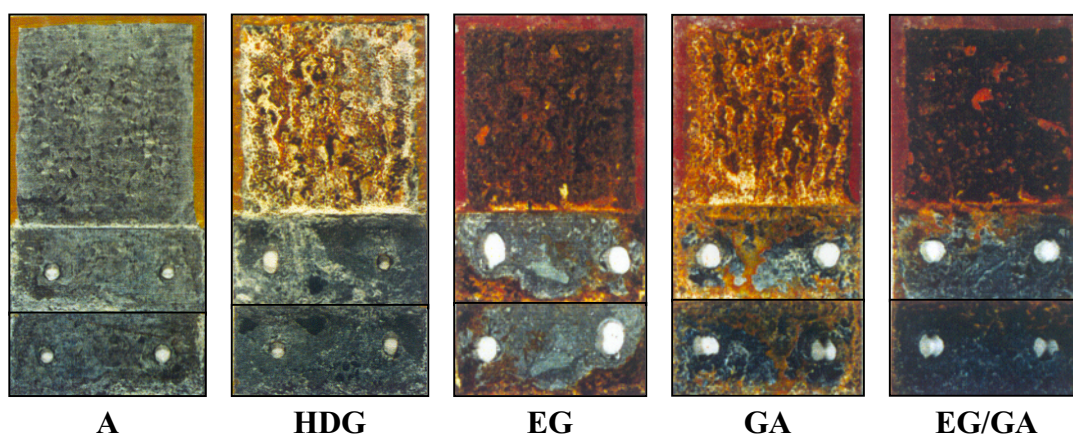


Figura 55. Aspecto de los diferentes recubrimientos metálicos expuestos al ciclo de envejecimiento n° 10 después de distintos tiempos de ensayo.

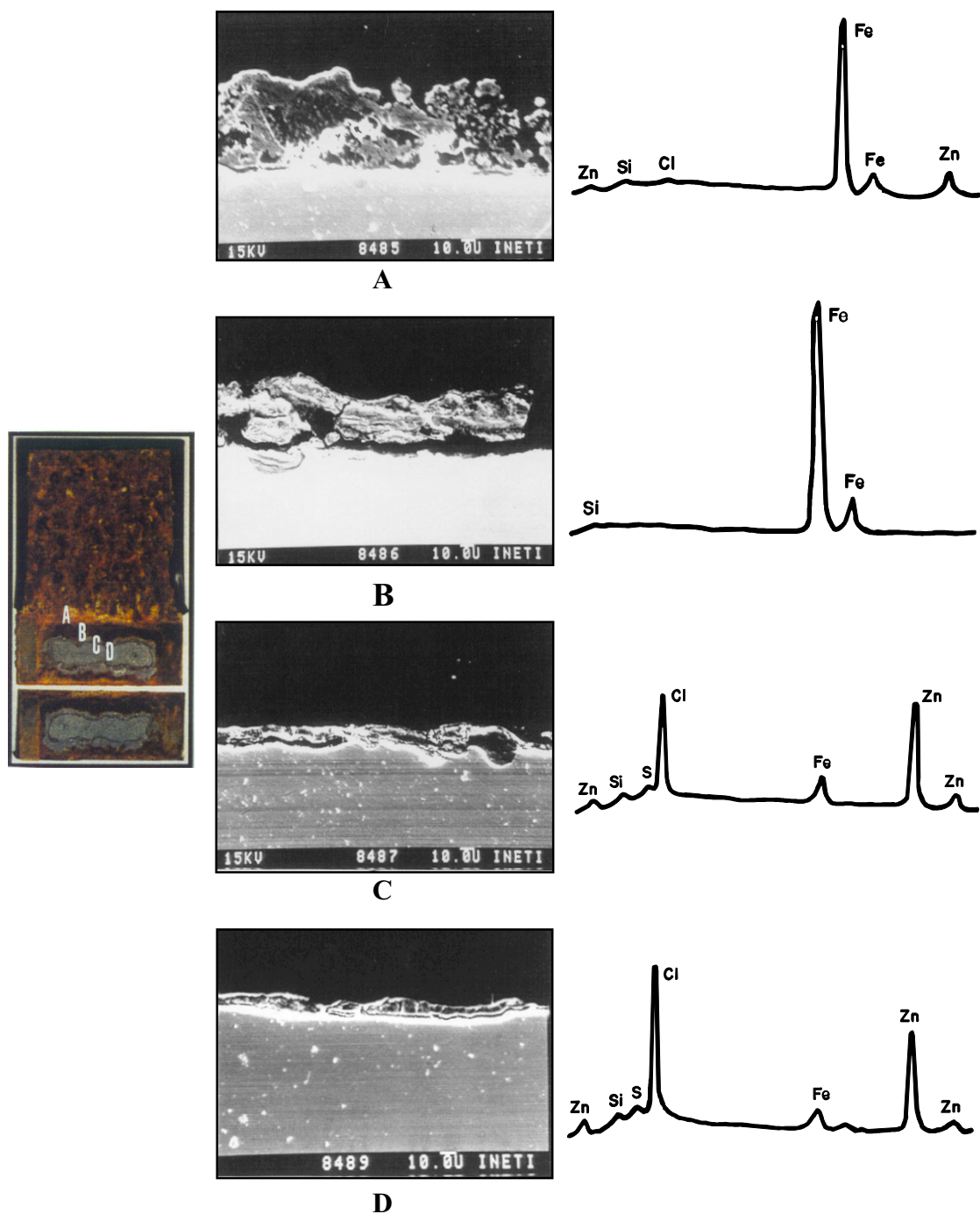


Figura 56. Resultados MEB/EDE obtenidos con muestras de acero electrolgalvanizado después de 18 ciclos de exposición al ensayo de envejecimiento n° 10 (ver tabla 8).

4.3.2 Ensayos cíclicos semanales para simular el comportamiento de materiales en uniones solapadas

4.3.2.1 Ensayos experimentales con recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)

Se emplearon probetas de galvanizado prepintado (CC1, CC2 y CC3) y 55% Al-Zn prepintado (GP), llevándose a cabo 2 ensayos cíclicos que se muestran en la tabla 9, uno desarrollado experimentalmente, y el ensayo VDA 621-415⁽¹¹⁾ como referencia. Esta norma VDA 621-415, utilizada como ensayo acelerado de corrosión de materiales para carrocería de automóviles, emplea como probetas de ensayo paneles solapados como los que se han utilizando en esta investigación (Fig. 1) y paneles como los representados en la figura 2.

Tabla 9. Ensayos cíclicos estudiados en uniones solapadas de recubrimientos mixtos (metálico+orgánico).

Etapas del ciclo	Ensayo experimental	Ensayo VDA 621-415⁽¹¹⁾
Humedad y temperatura con condensación (DIN 50017 KK) ⁽⁸⁵⁾	1 día	
Niebla salina (ASTM B117) ⁽³⁵⁾	2 días	1 día
Humedad y temperatura sin condensación (T=25°C, HR=90%)	2 días	4 días
Condiciones de laboratorio (T=23±2°C, HR=50±10%)	2 días	2 días
Duración total del ciclo	7 días	7días

La figura 57 presenta el aspecto de probetas con recubrimientos mixtos expuestas 15 ciclos al ensayo experimental. En la figura 57 (a) se puede apreciar la degradación de los recubrimientos que se inicia en la zona solapada y en la figura 57 (b) se observa, mediante un decapado de la película, el ataque que tiene lugar bajo el recubrimiento de pintura. En la

figura 58 se muestran los resultados obtenidos de probetas expuestas a 15 ciclos VDA.

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

- Mayor eficiencia del ensayo desarrollado experimentalmente en cuanto a una intensificación del ataque tanto en la zona solapada como en la no solapada, en comparación con el ensayo VDA. Tal hecho viene a demostrar la ventaja de humidificar previamente la zona de solape antes de la exposición a la niebla salina y de duplicar el tiempo de exposición en esta cámara reduciendo el tiempo de exposición a condensación de humedad después de la exposición en niebla salina.
- El ensayo desarrollado experimentalmente permite, al contrario que el ensayo VDA, crear condiciones más adecuadas de migración de iones cloruro hacia el interior del solape, así como un aumento de la cantidad de dichos iones en el interior del mismo, para un tiempo total de duración del ciclo idéntico.

Las figuras 59 y 60 muestran los resultados obtenidos por MEB de la zona atacada en el interior de la zona solapada del acero galvanizado prepintado (CC3) y 55% Al-Zn prepintado (GP) después de 15 ciclos de exposición al nuevo ensayo experimental, y posterior decapado de la capa de pintura. Se observa que el ataque, generalizado en el caso del acero galvanizado y más localizado en el 55% Al-Zn, es bastante intenso.

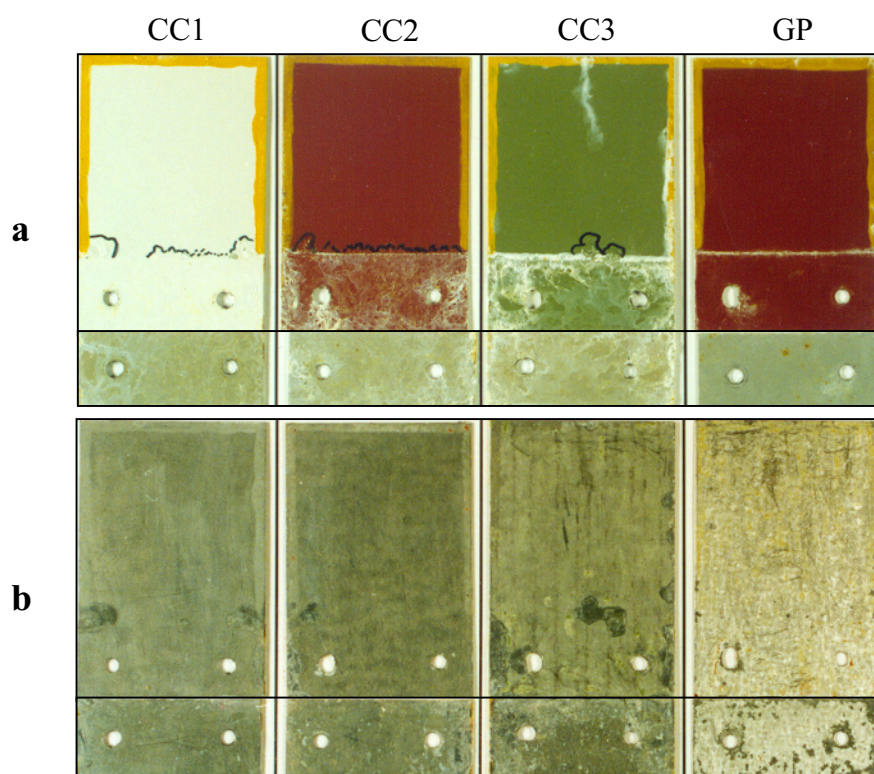


Figura 57. Aspecto de los diferentes recubrimientos mixtos expuestos al ensayo de envejecimiento experimental después de 15 ciclos. (a) antes del decapado y (b) después del decapado.

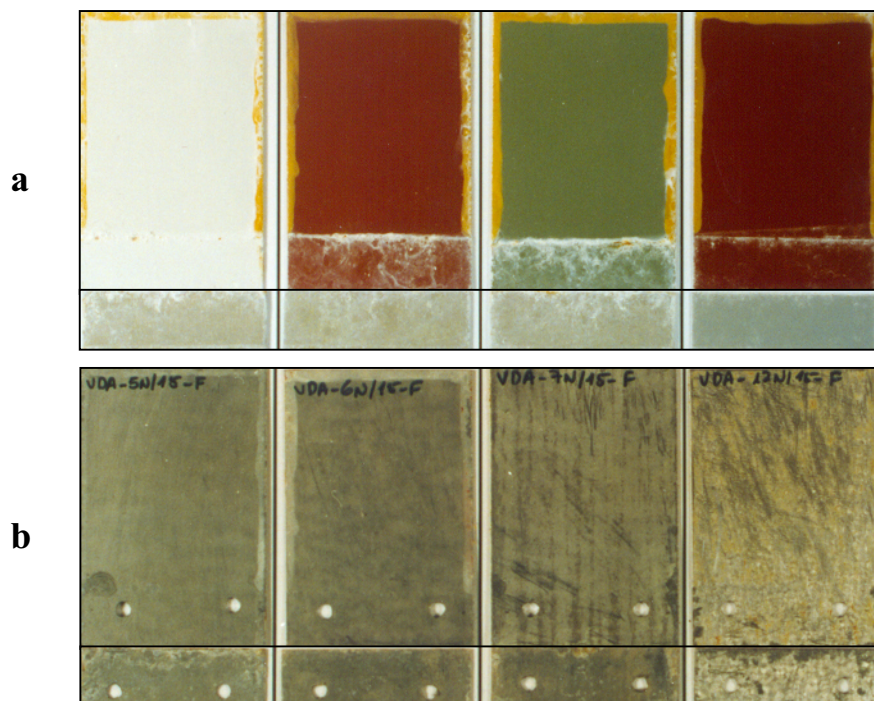


Figura 58. Aspecto de los diferentes recubrimientos mixtos expuestos al ensayo de envejecimiento VDA después de 15 ciclos. (a) antes del decapado y (b) después del decapado.

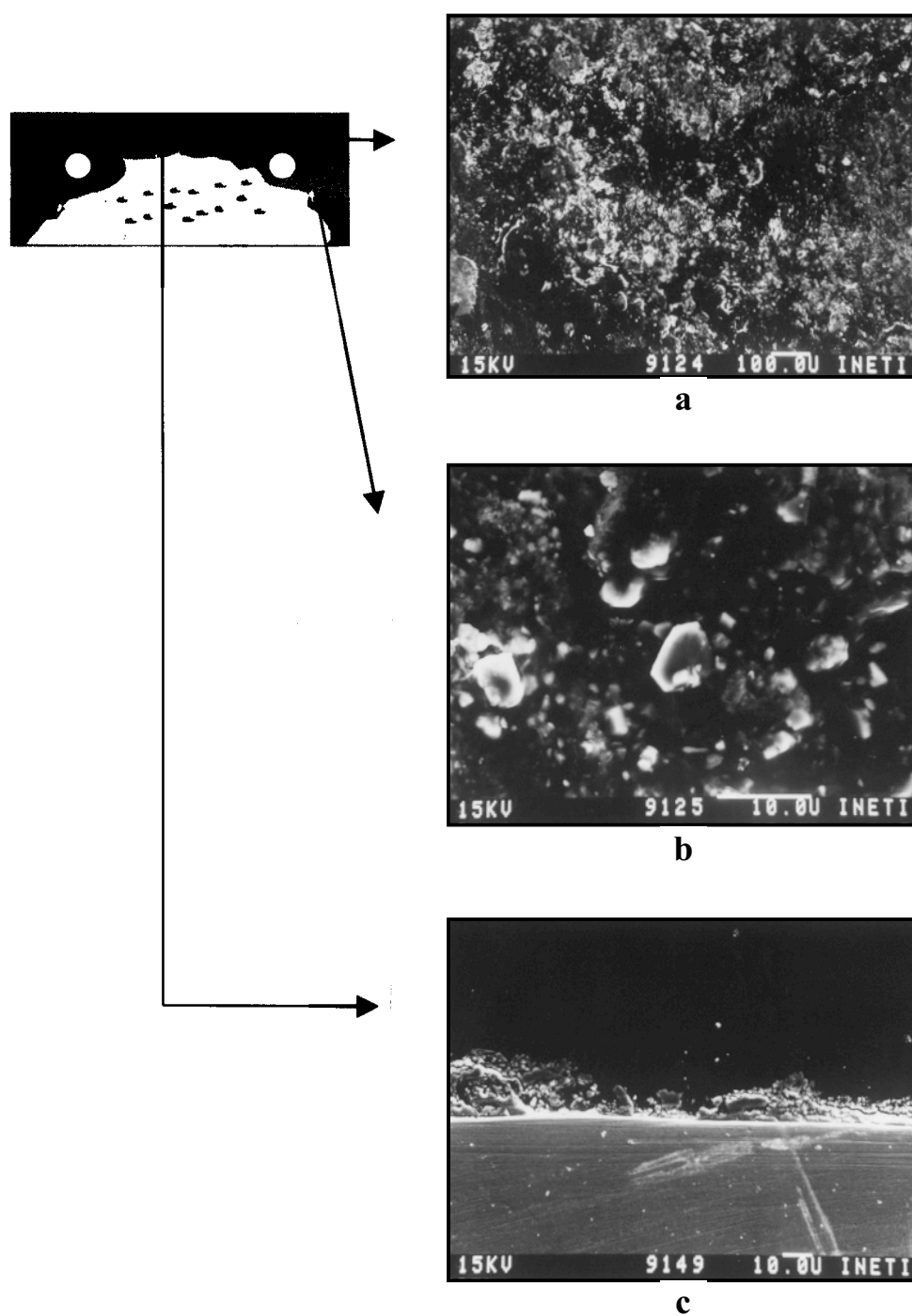


Figura 59. Resultados MEB de la parte superior de la unión solapada del acero galvanizado prepintado (CC3) después de 15 ciclos de exposición al nuevo ensayo experimental, y posterior decapado de la capa de pintura.

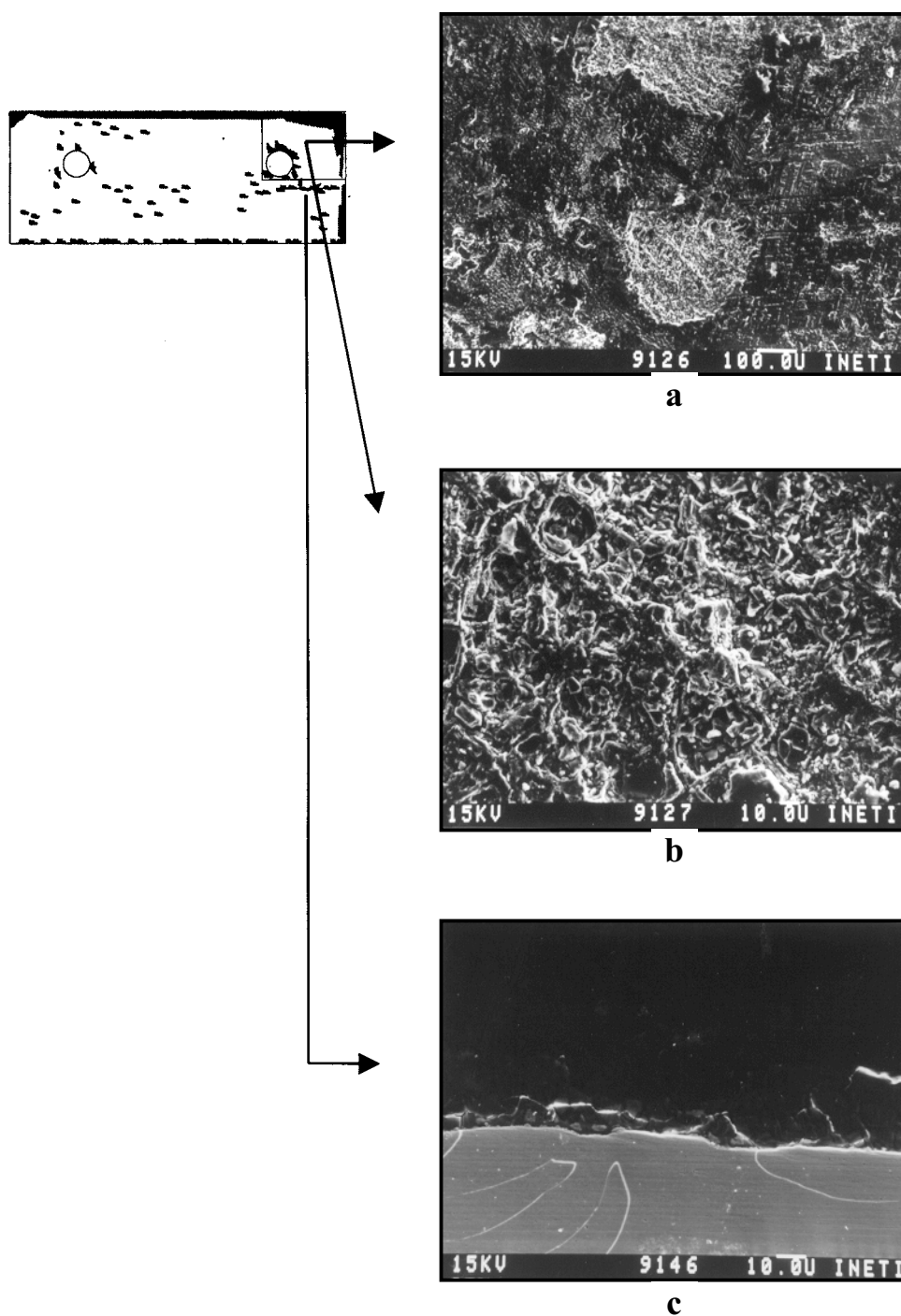


Figura 60. Resultados MEB de la parte superior de la unión solapada del 55% Al-Zn prepintado (GP) después de 15 ciclos de exposición al nuevo ensayo experimental, y posterior decapado de la capa de pintura.

4.3.2.2 Diseño de un nuevo ciclo semanal

□ *Ensayos previos*

Se prepararon probetas de material electrogalvanizado, que debido al bajo espesor del recubrimiento de zinc, era el material que presentaba una mayor celeridad en la aparición de herrumbre motivada por el consumo del recubrimiento metálico y corrosión del acero base. Las probetas de ensayo se ensamblaron mediante clips de sujeción de plástico. Las aberturas de solape estudiadas fueron: 0 μm (chapas en contacto), 100 μm y 200 μm .

Los ciclos de una semana de duración consistieron en las siguientes etapas:

- a) 4, 8 ó 24 hrs. de niebla salina.
- b) Humedad: tiempo restante hasta 5 días. En cámara de condensación permanente de humedad o en cámara climática (20°C y 95% HR)
- c) Secado: 2 días en condiciones de laboratorio

En las figuras 61 y 62 se expone una síntesis de los resultados obtenidos después de 2 ciclos de ensayo:

- Se observa que 24 horas de niebla salina es un tiempo excesivo y el mayor ataque se presenta en la zona no solapada (Fig. 61).
- El ataque en la zona solapada parece intensificarse con la etapa de condensación de humedad en cámara climática a 20°C y 95% de HR (Fig. 61 (a)) en lugar de condensación permanente de humedad (Fig. 61 (b)). Por otro lado, una disminución del tiempo de niebla de 24 a 8 hrs. (Fig. 62 (a)) junto con la existencia de una etapa de condensación de humedad en el solape, anterior a la acción de la niebla salina (Fig. 62 (b)), intensificó el ataque del material en la zona solapada. Sin embargo, al observar la unión solapada, todavía aparecían numerosas

zonas con el recubrimiento metálico intacto, por no haber llegado el electrolito a todo el interior del resquicio.

A la vista de los resultados obtenidos, se ensayó un nuevo ciclo pero cambiando la secuencia de las distintas etapas, de modo que una primera etapa fue de 24 horas de condensación permanente de humedad, para favorecer la entrada del electrolito a toda la unión solapada, la segunda etapa fue de 4 horas de niebla salina (en lugar de 8 horas), y durante el tiempo restante, hasta completar los cinco días, las probetas se expusieron en cámara climática a 20°C y 95% de HR. En la figura 62 (b) puede observarse la intensificación del ataque en la unión solapada siguiendo esta configuración del ciclo.

De acuerdo con los resultados obtenidos en estos ensayos previos, se decidió aplicar el siguiente ciclo semanal:

- a) 1 día de condensación permanente de humedad (ASTM D 4585)⁽⁸⁶⁾
- b) 8 horas de niebla salina (ASTM B 117)⁽³⁵⁾
- c) 88 horas en cámara climática a 20 °C y 95% HR
- d) 2 días a temperatura y HR ambiente,

Este nuevo ciclo desarrollado experimentalmente también se ensayó en paralelo con el ensayo cíclico VDA 621-415⁽¹¹⁾.

Se ensayaron probetas solapadas de los distintos recubrimientos, bien soldadas por puntos (materiales correspondientes al sector de automoción) o remachadas (materiales correspondientes al sector de la construcción), y con una abertura en el solape de 200 µm (sujeción mediante clips de plástico).

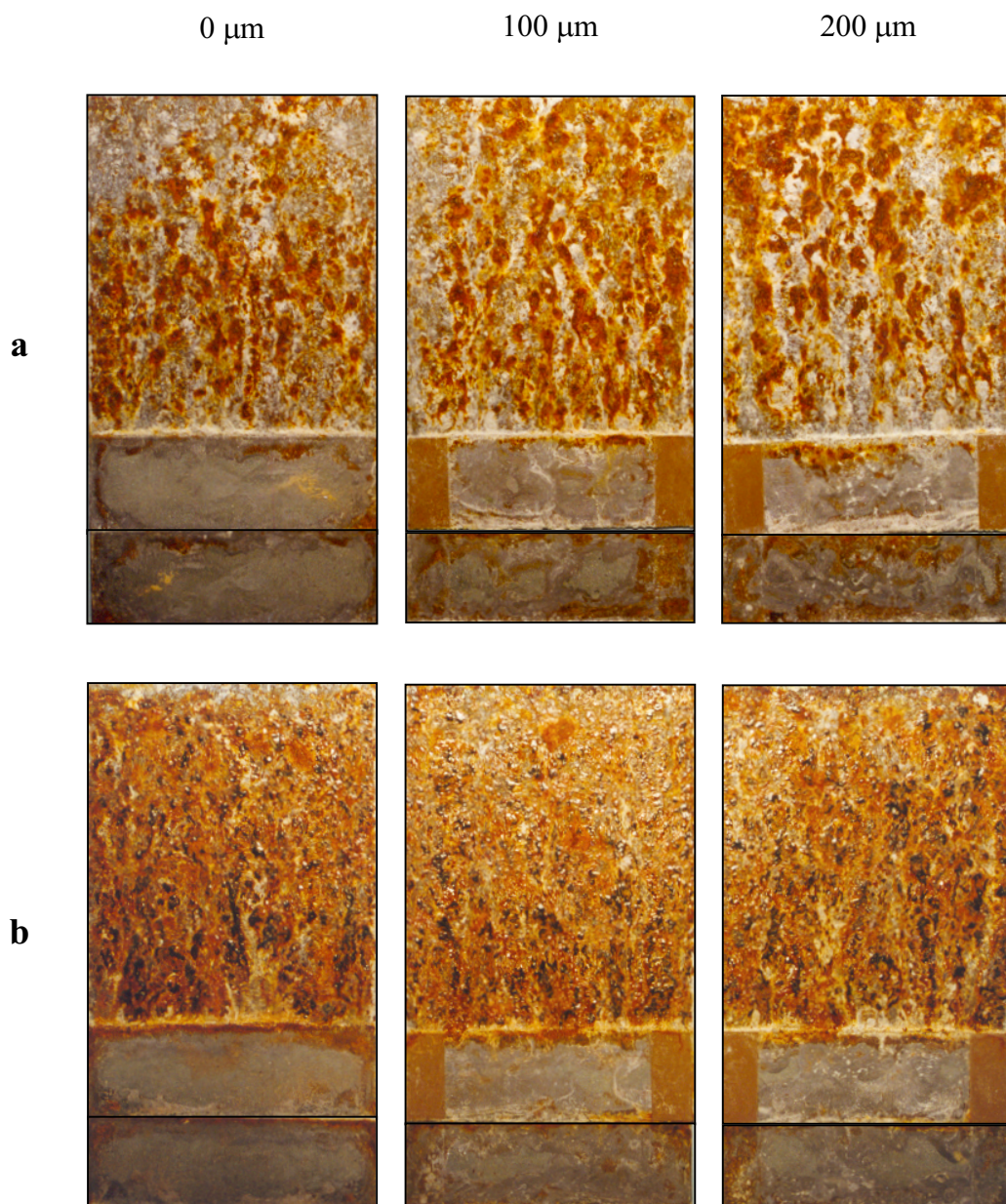


Figura 61. Aspecto del acero electrolgalvanizado con diferentes aberturas de solape expuesto durante dos ciclos compuestos de las siguientes etapas: (a) 5 días (niebla salina, 1 día, + humedad en cámara climática a 20°C y 95% de HR, 4 días) + 2 días a temperatura ambiente y (b) 5 días (niebla salina, 1 día, + condensación permanente de humedad, 4 días) + 2 días a temperatura ambiente.

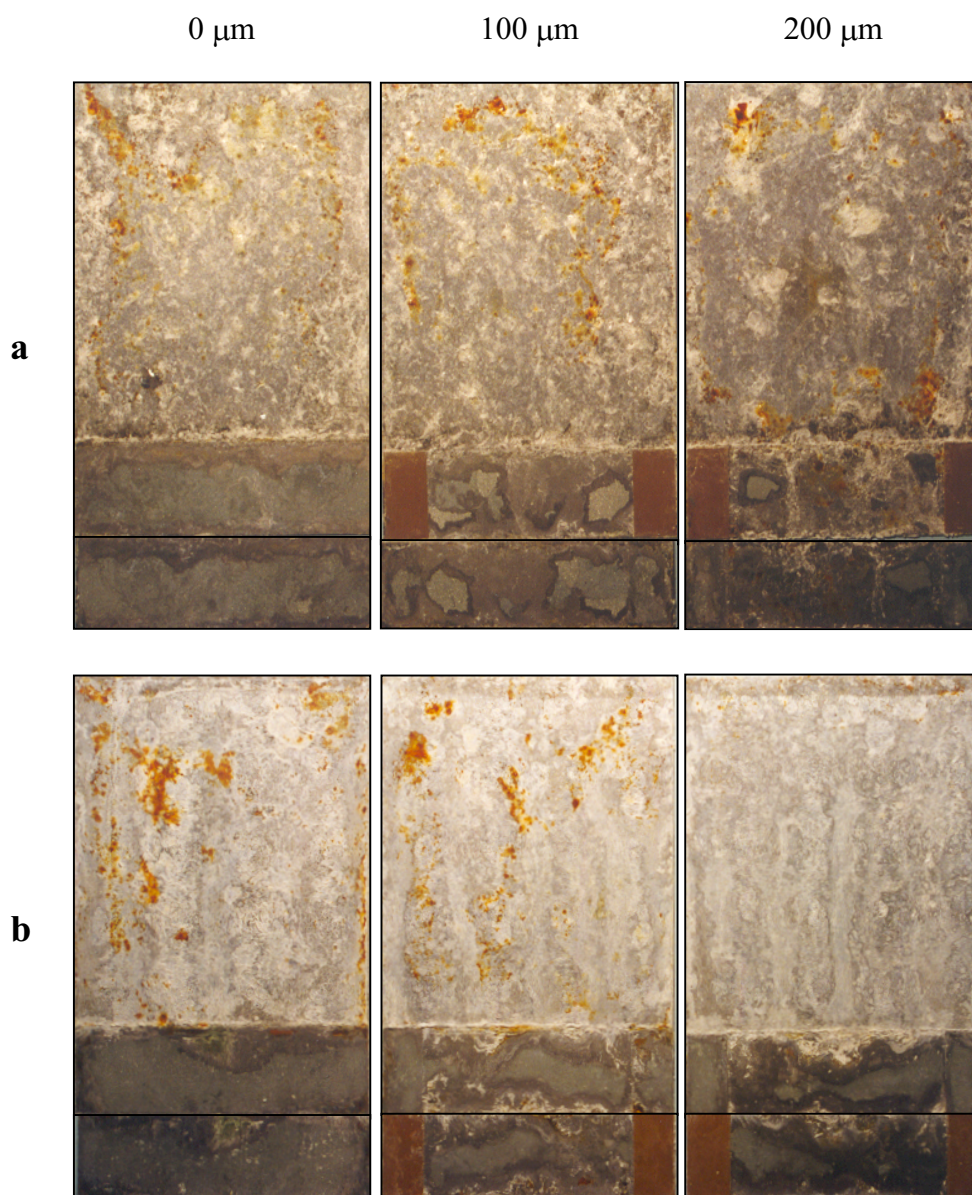


Figura 62. Aspecto del acero electrogalvanizado con diferentes aberturas de solape expuesto durante dos ciclos de ensayo que comprendían las siguientes etapas: (a) 5 días (niebla salina, 8 h., + condensación de humedad en cámara climática a 20°C y 95% de HR, tiempo restante hasta 5 días) + 2 días a temperatura ambiente y (b) 5 días (condensación permanente de humedad, 1 día + niebla salina, 4 h., + condensación de humedad en cámara climática a 20°C y 95% de HR, 3 días y 20 h.) + 2 días a temperatura ambiente.

□ *Recubrimientos metálicos*

En las figuras 63-66 se exponen fotografías que muestran el estado de los recubrimientos en las zonas no solapada y solapada a distintos tiempos de ensayo en los dos ciclos ensayados.

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

55% Al-Zn (A) y Galvanizado por inmersión en caliente (HDG)

- 10 ciclos de ensayo son un tiempo suficiente para evaluar el comportamiento de estos materiales.
- Los dos ciclos ensayados promueven un ataque notable de los materiales en la zona solapada, mayor (A) o menor (HDG) que en la zona no solapada.
- El ensayo VDA resulta ser ligeramente más agresivo que el nuevo ensayo desarrollado experimentalmente.
- La separación de 200 μm contribuye a un mayor ataque del material en la zona solapada, particularmente en el caso del material HDG.

Electrogalvanizado (EG), Galvanneal (GA) y EG/GA

- Dos ciclos de ensayo son un tiempo suficiente para evaluar el comportamiento de estos materiales.
- El nuevo ensayo desarrollado experimentalmente muestra mejor que el ensayo VDA el comportamiento diferencial entre las zonas solapada y no solapada, particularmente en el material EG.

- La separación de 200 μm contribuye a un mayor ataque del material en la zona solapada, particularmente en el nuevo ciclo y con el material GA.
- El ensayo VDA resulta ser ligeramente más agresivo que el nuevo ensayo desarrollado experimentalmente.

□ *Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)*

En las figuras 67 y 68 se exponen fotografías que muestran el estado de los recubrimientos en las zonas no solapada y solapada a distintos tiempos de ensayo en los dos ciclos ensayados.

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

- Los dos ciclos ensayados promueven un mayor ataque en la zona solapada que en la zona no solapada.
- 10 ciclos de ensayo son un tiempo suficiente para evaluar el comportamiento de estos materiales.
- La separación de 200 μm en el solape acelera el deterioro de los galvanizados prepintados (CC1, CC2 y CC3) en la zona solapada. En el material 55% Al-Zn prepintado, en cambio, parece retrasar el ataque.

55% Al-Zn**NUEVO CICLO
EXPERIMENTAL**

Remachadas

Separación: 200 μm

10 ciclos

20 ciclos

10 ciclos

20 ciclos

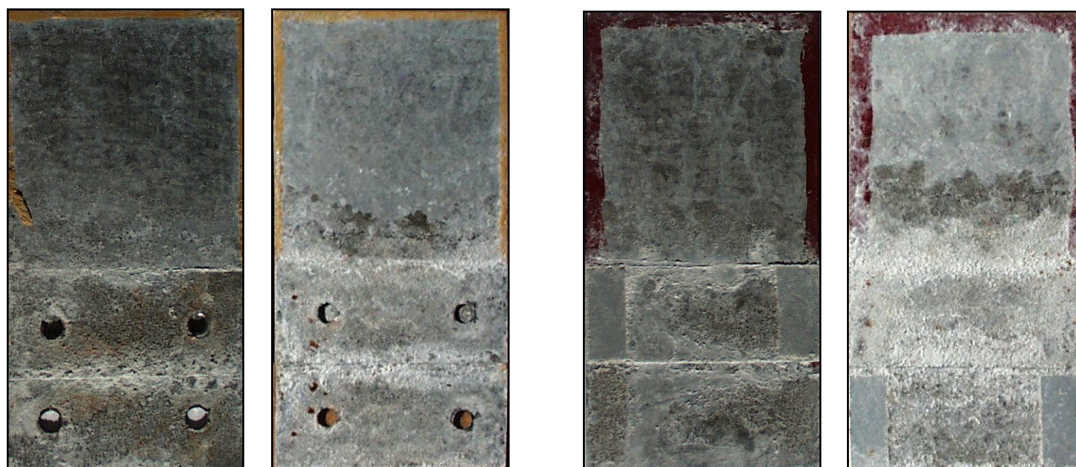
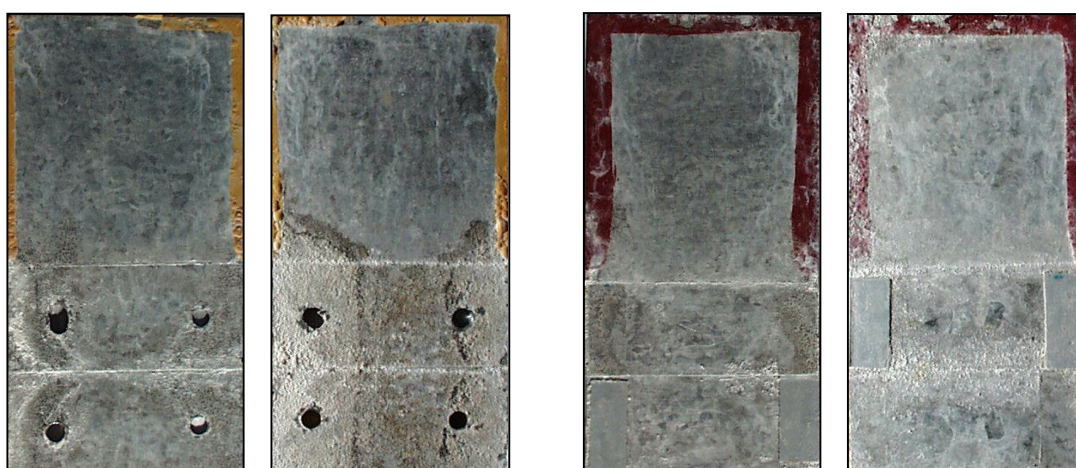
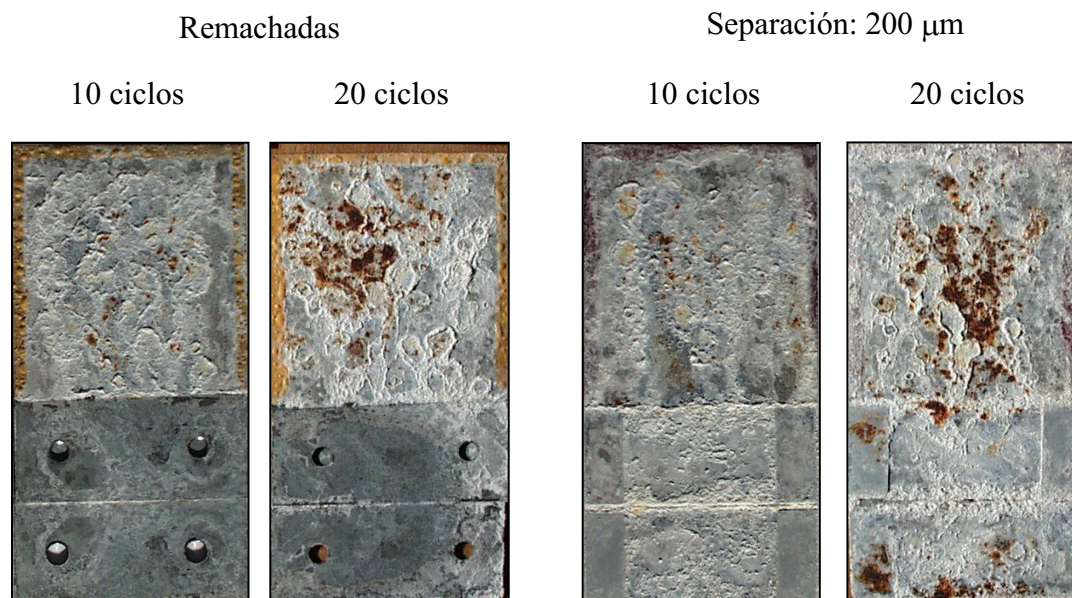
**CICLO VDA**

Figura 63. Aspecto del material 55% Al-Zn (A) en zonas solapada y no solapada después de someterlo a 10 y 20 ciclos VDA y al nuevo ciclo experimental.

HDG

NUEVO CICLO EXPERIMENTAL



CICLO VDA



Figura 64. Aspecto del material galvanizado por inmersión en caliente (HDG) en zonas solapada y no solapada después de someterlo a 10 y 20 ciclos VDA y al nuevo ciclo experimental.



Figura 65. Aspecto de los materiales electrogalvanizado (EG), Galvanneal (GA) y EG/GA en zonas solapada y no solapada después de someterlos a 2 ciclos VDA y al nuevo ciclo experimental. La unión solapada estaba remachada.

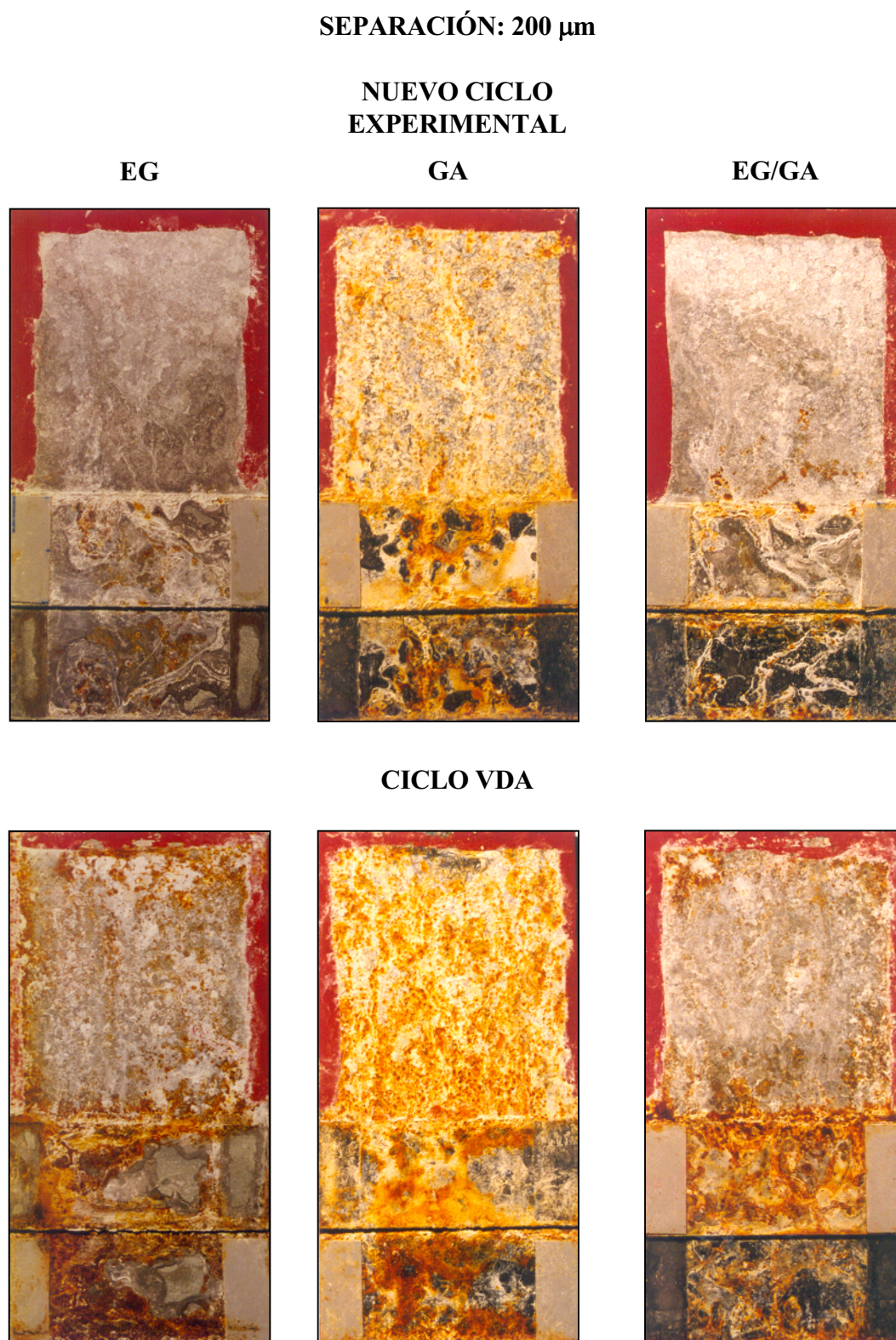


Figura 66. Aspecto de los materiales electrogalvanizado (EG), Galvanneal (GA) y EG/GA en zonas solapada y no solapada después de someterlos a 2 ciclos VDA y al nuevo ciclo experimental. La unión solapada tenía una separación de 200 μ m.

PROBETAS REMACHADAS

10 CICLOS

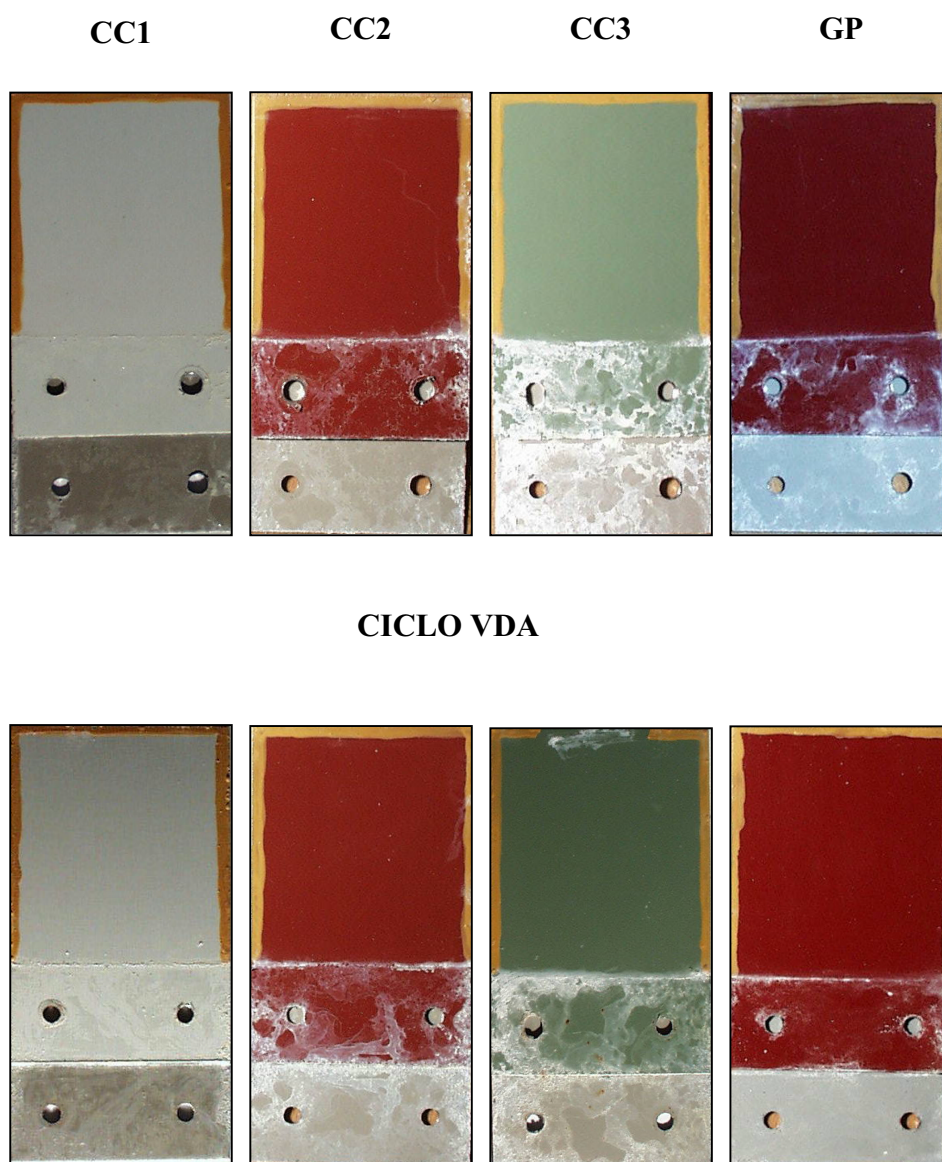
NUEVO CICLO
EXPERIMENTAL

Figura 67. Aspecto de los materiales galvanizado prepintado (CC1, CC2 y CC3) y 55% Al-Zn prepintado en zonas solapada y no solapada después de someterlos a 10 ciclos VDA y al nuevo ciclo experimental. La unión solapada estaba remachada.

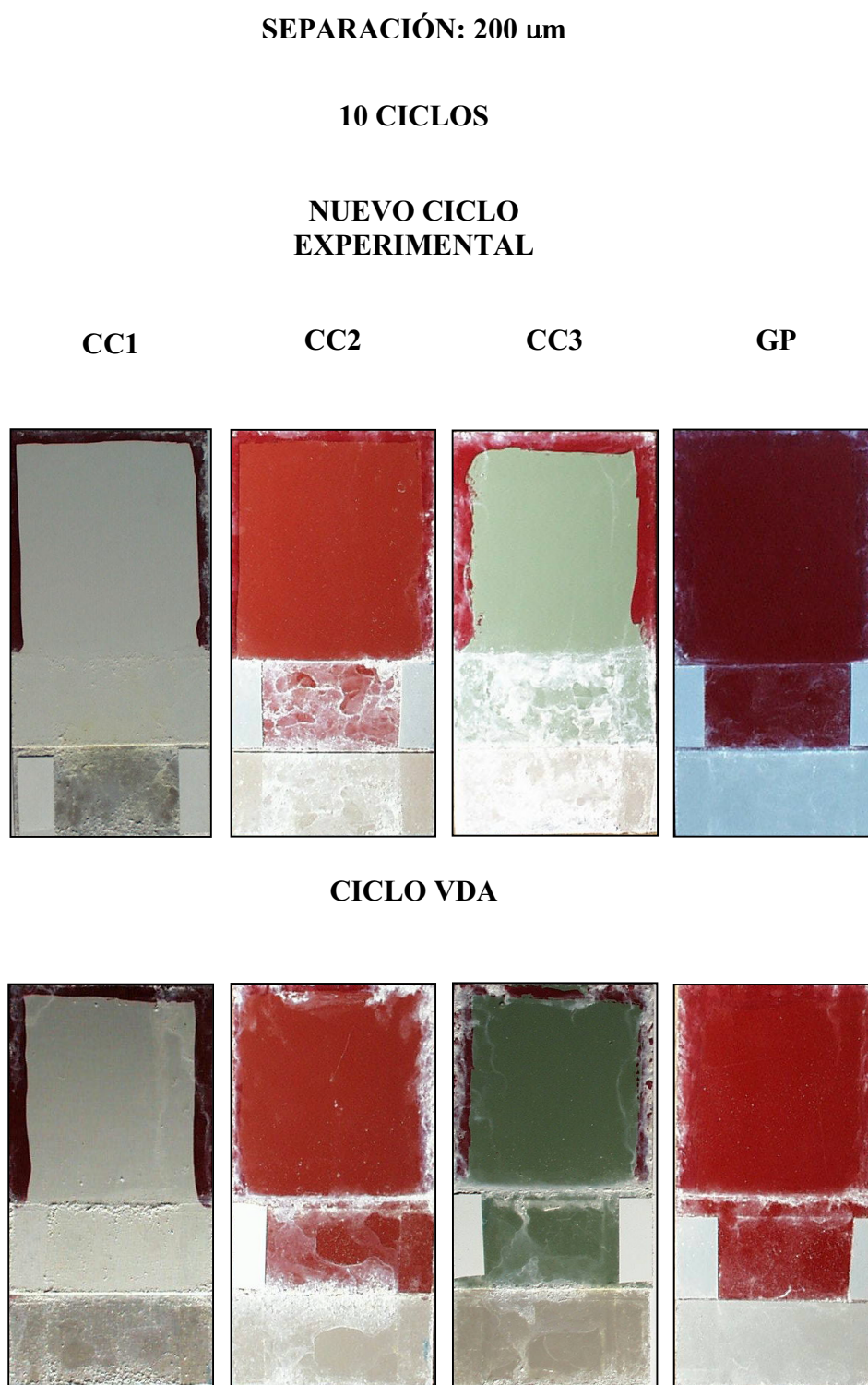


Figura 68. Aspecto de los materiales galvanizado prepintado (CC1, CC2 y CC3) y 55% Al-Zn prepintado en zonas solapada y no solapada después de someterlos a 10 ciclos VDA y al nuevo ciclo experimental. La unión solapada tenía una separación de 200 μ m.

4.3.3 Ensayo cíclico alternativo al ensayo Chrysler modificado

Se ensayó un nuevo ciclo con la siguiente configuración:

- a) 2 horas de niebla salina (ASTM B 117)⁽³⁵⁾
- b) 8 horas de humedad (T = 40 °C y HR = 90-100%)
- c) 2 horas de secado (T = 40 °C y HR < 50%)

En la tabla 10 se exponen las configuraciones del ciclo Chrysler (modificado) y el nuevo ciclo desarrollado experimentalmente. Como puede observarse el nuevo ciclo incrementa notablemente el tiempo de niebla salina y de humedad, reduciendo el correspondiente a la etapa de secado.

Tabla 10. Configuraciones de los ciclos Chrysler (modificado) y nuevo ciclo experimental realizados para el ensayo de corrosión acelerada de uniones solapadas.

Etapa	CICLO CHRYSLER (MODIFICADO)	NUEVO CICLO EXPERIMENTAL
Niebla salina (ASTM B 117) ⁽³⁵⁾	18 min.	2 hrs.
Secado	6 hrs. 42 min.	-
Humedad	5 hrs.	8 hrs.
Secado	-	2 hrs.
Duración total	12 hrs.	12 hrs.

□ *Recubrimientos metálicos*

En las figuras 69 y 70 se exponen fotografías que muestran el estado de los recubrimientos en las zonas no solapada y solapada a distintos tiempos de ensayo del nuevo ciclo experimental.

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

55% Al-Zn (A) y Galvanizado por inmersión en caliente (HDG)

- Después de 56 ciclos de ensayo del nuevo ciclo experimental, puede observarse que el ataque en la zona solapada es menor que en la zona no solapada en ambos materiales, efecto contrario al que se pretendía con este nuevo ensayo acelerado. No debe extrañar este comportamiento habida cuenta de la gran duración de la etapa de niebla salina en el nuevo ensayo.
- Comparando los resultados obtenidos en este nuevo ciclo (Fig. 69) con los resultantes en el ciclo Chrysler (modificado) (Fig. 50), se observa que los materiales se degradan en la zona no solapada más rápidamente en el nuevo ciclo, debido nuevamente a la mayor duración de la etapa de niebla salina. Así, por ejemplo, en el material HDG, 56 ciclos del nuevo ensayo son más agresivos para este material que 126 ciclos del ensayo Chrysler (modificado).

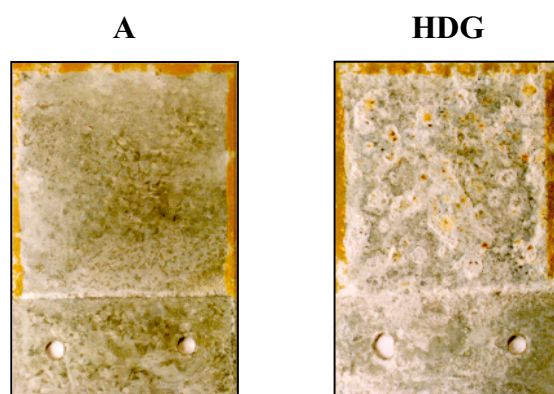


Figura 69. Aspecto de los materiales 55% Al-Zn (A) y galvanizado por inmersión en caliente (HDG) en zona solapada y no solapada después de 56 ciclos de ensayo del nuevo ciclo experimental. La unión solapada estaba remachada.

Electrogalvanizado (EG) y Galvanneal (GA)

- Después de 5 ciclos de ensayo del nuevo ciclo experimental, puede observarse que el material EG se ataca menos en la zona solapada que en la zona no solapada, en tanto que con el material GA ocurre lo contrario. Conforme aumenta el tiempo de ensayo (11 ciclos) se iguala el ataque en ambas zonas y en los dos materiales.
- Comparando los resultados obtenidos en este nuevo ciclo (Fig. 70) con los resultantes en el ciclo Chrysler (modificado) (Fig. 50), se puede observar que con el nuevo ciclo se intensifica el ataque en la zona solapada, si bien no lo suficiente para promover un mayor ataque en esta zona que en la zona no solapada.

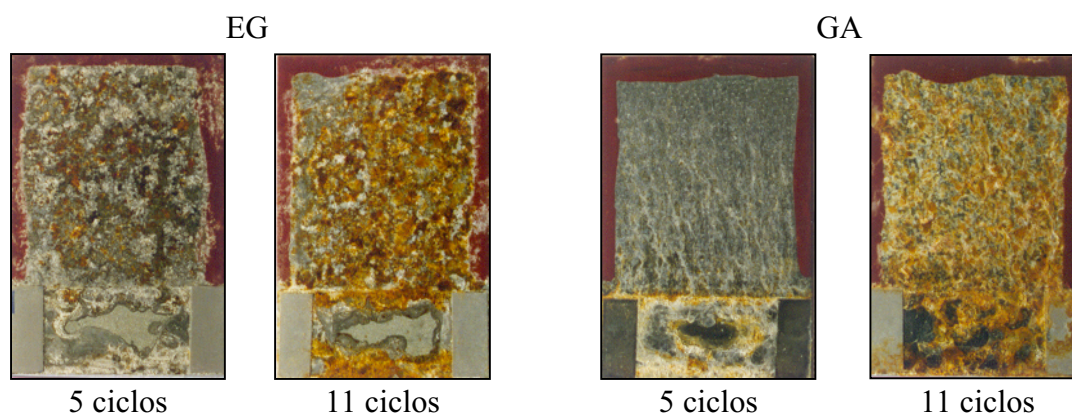


Figura 70. Aspecto de los materiales electrogalvanizado (EG) y galvanneal (GA) en zona solapada y no solapada después de 5 y 11 ciclos de ensayo del nuevo ciclo experimental. La unión solapada tenía una separación de 200 μm .

□ *Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)*

En la figura 71 se exponen fotografías que muestran el estado de los recubrimientos en las zonas no solapada y solapada a distintos tiempos de ensayo del nuevo ciclo experimental.

De los resultados obtenidos cabe destacar lo siguiente:

- Puede observarse que el ataque se concentra en la zona solapada y en la vecindad de esta zona con la no solapada, como ya ocurría con el ciclo Chrysler modificado (Fig. 51).
- Comparando los resultados obtenidos en este nuevo ciclo (Fig. 71) con los resultantes en el ciclo Chrysler (modificado) (Fig. 51), se confirma la mayor agresividad del primero de estos dos ensayos.

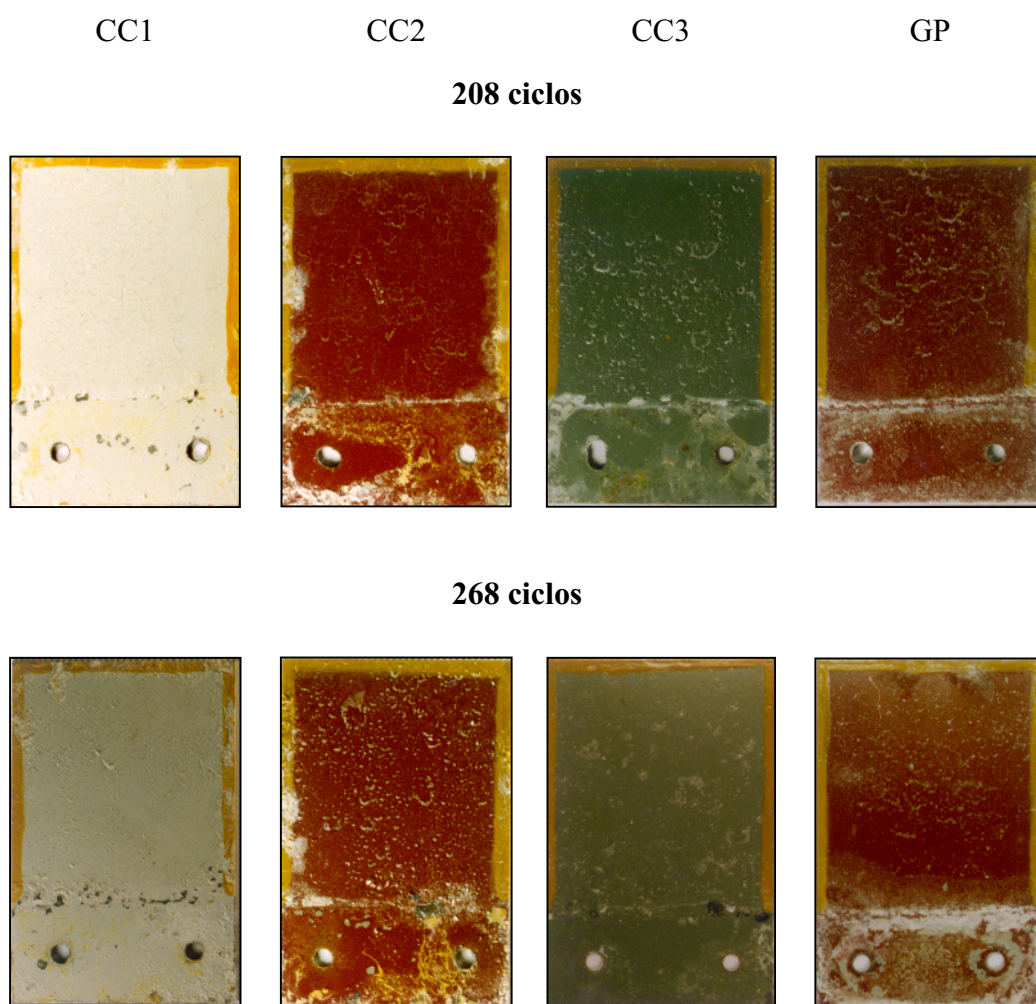


Figura 71. Aspecto de los materiales galvanizado prepintado (CC1, CC2 y CC3) y 55% Al-Zn prepintado (GP) en zona solapada y no solapada después de 208 y 268 ciclos de ensayo del nuevo ciclo experimental. La unión solapada estaba remachada.

4.3.4 Sumario relativo a los nuevos ensayos acelerados

- 1 El retraso del ataque del material en el resquicio de la unión solapada se debe a dos causas principales: a) excesivo ataque del recubrimiento en su superficie libremente expuesta al medio agresivo de la cámara de ensayo por la agresividad de tal medio, y b) obturación de las aberturas del solape por la acumulación de productos de corrosión provenientes tanto del ataque del propio recubrimiento en su superficie libremente expuesta, como de los bordes no protegidos de las probetas de ensayo.

Por tanto, el objetivo a seguir fue disminuir la duración de la niebla salina, así como la protección de los bordes de las probetas en sus zonas no solapadas. En cuanto a lo primero, tanto el “nuevo ensayo Chrysler”, que incrementaba notablemente el tiempo de niebla salina (ver tabla 10), como los ciclos diarios experimentales desarrollados primeramente (ver tabla 8) en los cuales a pesar de reducir el tiempo de niebla salina este resultaba ser todavía excesivo, no condujeron a los resultados deseables. En cuanto a la protección de bordes, para evitar o disminuir las posibilidades de obturación del solape, las consecuencias fueron altamente positivas. La disminución de la obturación de las aberturas del solape, bien por la protección de los bordes de las probetas, bien por el aumento de la relación del área zona solapada / zona no solapada, bien por el aumento de la abertura del solape, o por todas estas causas a la vez, condujo a un resultado satisfactorio: intensificación del ataque del material en la unión solapada.

2 En una segunda etapa de la experimentación, se intentó reproducir en el laboratorio la secuencia de fenómenos que ocurren en la práctica y que conducen a una aceleración del ataque de los materiales en la unión solapada:

- a) llenado con agua del resquicio que forma la unión solapada; ello sucede, p. ej., durante un episodio de lluvia o de rocío.
- b) retención durante largo tiempo del líquido en el resquicio, y
- c) período de secado

A esta secuencia de etapas, se añadió una cuarta entre a) y b), consistente en una exposición a la acción de niebla salina con el fin de aumentar la agresividad de la solución existente en el resquicio. Un adecuado balance en el tiempo de estas cuatro etapas podría conducir a los resultados deseables. Se decidió para ello que los ciclos fueran semanales en lugar de diarios, para así aprovechar los fines de semana como etapa de secado.

Así quedaron determinados unos ciclos de ensayo con la siguiente configuración básica:

- a) Etapa de llenado del solape con agua destilada, mediante exposición durante un día de las probetas en una cámara de condensación de humedad.
- b) Etapa de contaminación con cloruro sódico del agua retenida en el solape. Ello se llevó a cabo mediante exposición de las probetas en cámara de niebla salina. La duración de esta etapa puede ser crítica en cuanto a la anticipación del ataque del

material en la zona solapada. La duración óptima se sitúa entre 4 y 8 horas. Una mayor duración de esta etapa, 1 día en el caso del ciclo VDA 621-415⁽¹¹⁾ que fue usado a fines de comparación de resultados, o dos días en el ciclo desarrollado para recubrimientos mixtos (ver tabla 9), conduce a un deterioro anticipado del material en la zona no solapada, contrario al efecto buscado, a la vez que acelera ligeramente la agresividad del ensayo.

- c) Retención de la solución salina en el solape durante largo tiempo. Ello se consigue situando las probetas en el interior de una cámara climática manteniendo la temperatura y humedad relativa del aire a 20 °C y 95% HR, respectivamente.
- d) Secado del solape por exposición de las probetas durante el fin de semana a la atmósfera del laboratorio (23 °C, 50% HR).

3 El ciclo semanal así diseñado, condujo a resultados altamente satisfactorios. En relación con el ciclo de referencia (VDA 621-415)⁽¹¹⁾, que sigue una configuración parecida, presenta las siguientes ventajas e inconvenientes:

- Ambos ensayos se consideran adecuados para simular en el laboratorio el comportamiento de materiales en zonas solapadas.
- El ensayo VDA es ligeramente más agresivo (a pesar de triplicar el tiempo de niebla salina), por lo que resulta algo más acelerado, aunque ello no suponga una reducción importante en el nº de ciclos necesarios para la evaluación del comportamiento de materiales en uniones solapadas. A su vez

ello conduce, como inconveniente, a que en el caso de los recubrimientos metálicos las diferencias de comportamiento entre las zonas solapada y no solapada no sean tan acusadas como en el nuevo ensayo desarrollado experimentalmente. El ensayo VDA simula mejor el comportamiento de materiales en atmósferas más agresivas, en tanto que el nuevo ensayo lo hace para atmósferas de menor agresividad.

- Un inconveniente que puede presentar el nuevo ensayo con relación al VDA es que aquel necesita del concurso de tres cámaras, en tanto que el VDA necesita solamente dos.
- Por lo general, una separación en el solape de 200 μm contribuye a acelerar el ataque en la unión solapada, particularmente en los materiales galvanizados (pintados o no). Por el contrario, para el material 55% Al-Zn (pintado o no) el deterioro en la zona de solape se acelera cuando las chapas están en contacto mediante remachado.
- El número de ciclos en ambos ensayos para evaluar el comportamiento de los distintos materiales estudiados fue el siguiente:
Materiales electrogalvanizado y galvanneal: 2 ciclos (2 semanas)
Materiales restantes: 10 ciclos (10 semanas)

4.4 Ensayos electroquímicos

4.4.1 Sensores bilaminares

4.4.1.1 Recubrimientos metálicos

La figura 72 reproduce los diagramas de Nyquist y Bode de los distintos recubrimientos metálicos ensayados después de tan sólo 1 hora de permanencia a elevada humedad relativa, para el caso de resquicios de 100 μm de espesor. Para resquicios de 200 μm se llegaba a resultados iniciales semejantes.

En la figura 73 se representan los resultados en forma de diagrama de Bode, y para resquicios de 200 μm , después de un mes de permanencia a una atmósfera de elevada humedad relativa. Se observa el aumento de la impedancia a la frecuencia de 100 kHz, y de manera diferente de un recubrimiento a otro, con respecto a los primeros momentos, lo que puede ser atribuible al secado desigual del resquicio ya que, muy probablemente, la impedancia a altas frecuencias mide la resistencia óhmica del electrolito entre las dos placas del resquicio que, naturalmente, se incrementará proporcionalmente a la disminución de superficie humectada.

En la figura 74 se muestran los diagramas de Bode correspondientes a los materiales 55% Al-Zn (Fig. 74 (a)), galvanizado por inmersión en caliente (Fig. 74 (b)) y electrogalvanizado (Fig. 74 (c)), con resquicios de 200 μm , obtenidos para tiempos de exposición en cámara húmeda de 1 hora, 30 días, y 30 días más 30 minutos de inmersión de la unión solapada en agua destilada, para asegurar la rehumidificación total del resquicio, y a continuación 1 hora de exposición en cámara húmeda. Puede comprobarse que en todos los casos la rehumidificación supone una disminución sustancial de la impedancia, volviendo a obtenerse respuestas parecidas a las iniciales.

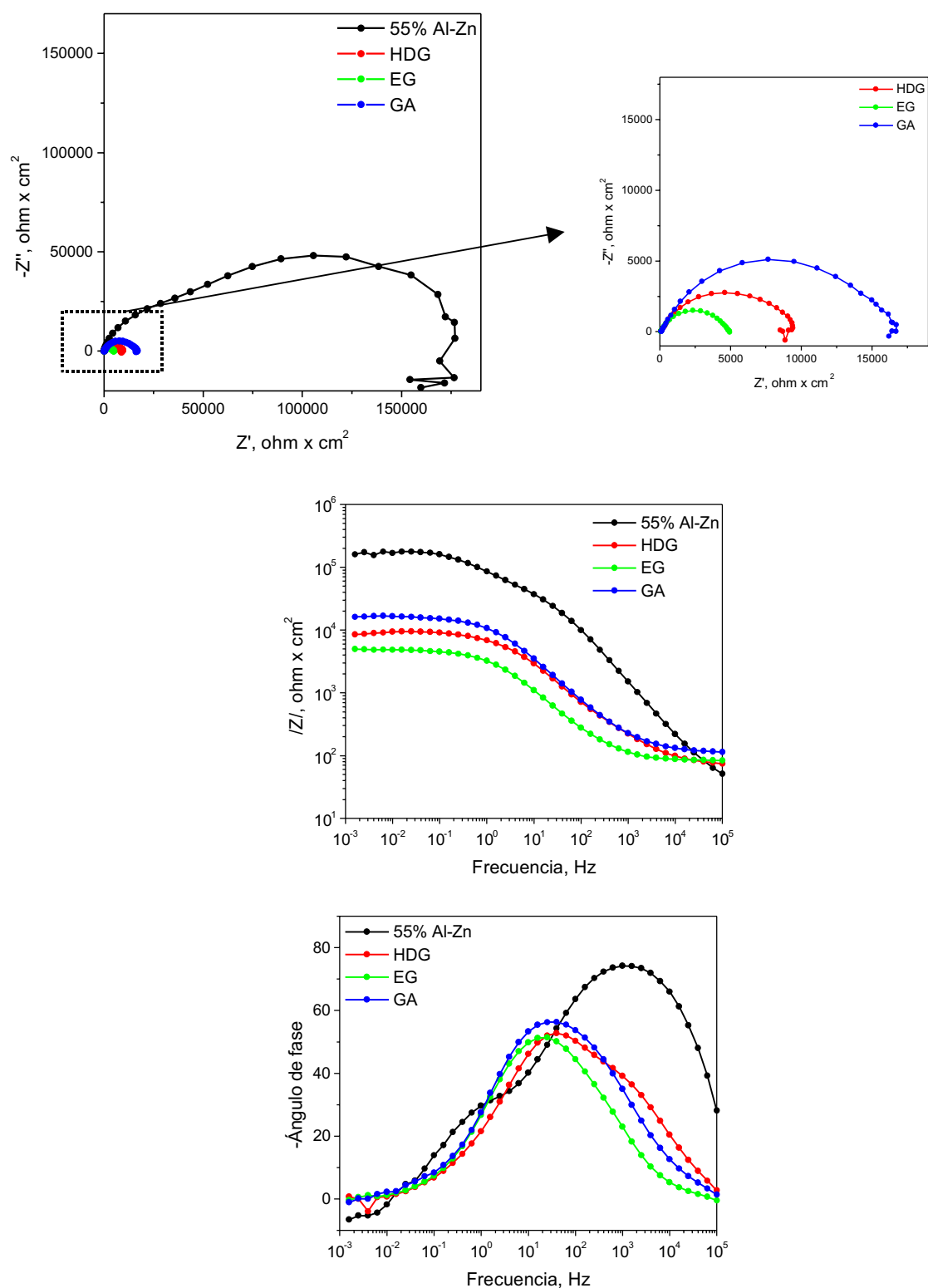


Figura 72. Diagramas de impedancia de uniones solapadas de los materiales metálicos ensayados, con 100 μ m de espesor del resquicio, después de 1 hora de exposición a una atmósfera de elevada humedad relativa.

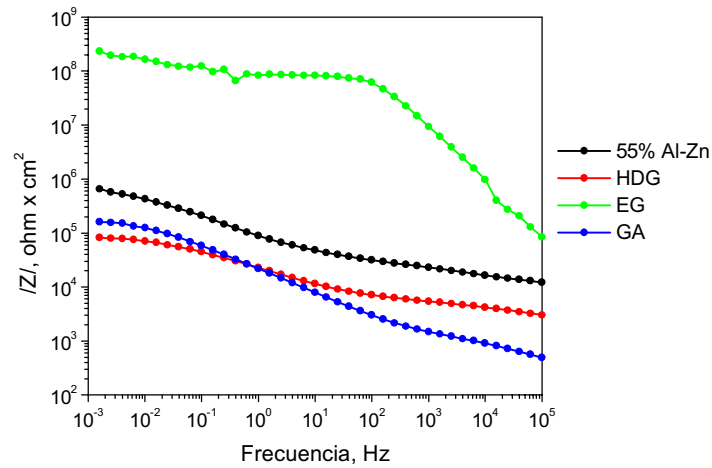


Figura 73. Diagramas de impedancia de uniones solapadas de los materiales metálicos ensayados, con 200 μ m de espesor del resquicio y después de 1 mes de exposición a una atmósfera de elevada humedad relativa.

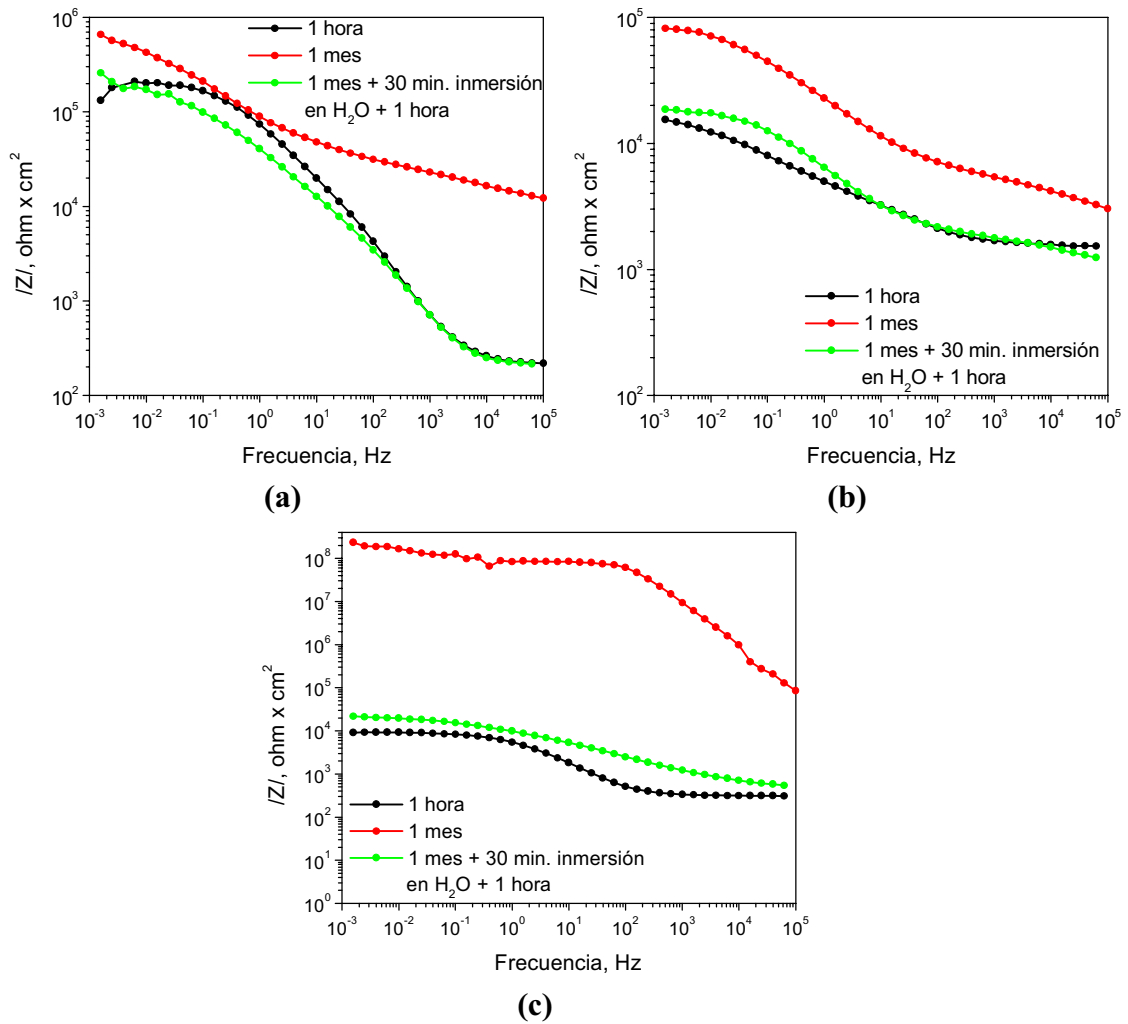


Figura 74. Diagramas de Bode de uniones solapadas con 200 μ m de espesor del resquicio a diferentes tiempos de exposición a una atmósfera de elevada humedad relativa de los materiales: (a) 55% Al-Zn, (b) galvanizado por inmersión en caliente y (c) electrogalvanizado.

4.4.1.2 Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)

En las figuras 75 y 76 se reproducen los diagramas de impedancia para el material galvanizado por inmersión en caliente prepintado (material CC2), sistema completo (imprimación más acabado) y capa de imprimación, respectivamente, al comienzo de la exposición en una atmósfera de elevada humedad, después de 7 días de permanencia en la misma, y al término de los 30 días que duró el ensayo.

Para el sistema completo de pintura (Fig. 75) se observa un comportamiento capacitivo hasta valores de impedancia de $10^9 \Omega$, a partir del cual, se observan dispersiones que son atribuibles a limitaciones de la instrumentación, que no permite medidas seguras por encima de $10^9 \Omega$. Períodos de exposición que no superen los 30 días, como los que se han considerado, parecen insuficientes para deteriorar el sistema completo de pintura, puesto que los diagramas de impedancia no se modifican significativamente.

Por otro lado, los diagramas correspondientes a la pintura de imprimación (Fig. 76) muestran, por una parte, valores de la impedancia varios órdenes de magnitud inferiores que el sistema completo para las mismas frecuencias y, por otra parte, modificaciones significativas con el paso del tiempo. La primera característica es una manifestación del menor valor protector del recubrimiento de imprimación, mientras que la segunda manifiesta el deterioro más o menos rápido de dicho valor protector en las condiciones de exposición.

En la figura 77 se muestran los diagramas de impedancia de los sistemas completos de pintura de los cuatro materiales ensayados (galvanizado por inmersión en caliente prepintado (CC1, CC2 y CC3) y 55% Al-Zn prepintado (GP)) al cabo de 30 días de ensayo, observándose que un mes de exposición no es un tiempo suficiente para detectar pérdidas

significativas del valor protector de ninguno de los galvanizados prepintados ensayados, los cuales muestran un comportamiento similar al final del ensayo. Para el caso del 55% Al-Zn prepintado se obtiene una respuesta del recubrimiento protector preponderantemente capacitiva donde se insinúa la aparición de un semicírculo que podría corresponder a una fracción insignificante de defectos de la película de pintura, no existiendo, sin embargo, una garantía del inicio de un proceso de corrosión en los 30 días que duró el ensayo.

Si que se diferencian, en cambio, las pinturas de imprimación de los 4 sistemas, cuyos espectros de impedancia, también al final de los 30 días de exposición, se recogen en la figura 78.

Cuando la calidad del sistema protector es elevada, sus espectros de impedancia muestran un comportamiento capacitivo en un rango amplísimo de frecuencias, en cualquiera de las condiciones ensayadas. Tal sucede con el material CC2 tanto en su superficie libremente expuesta y solapada o, incluso, cuando se mantiene bajo inmersión continuamente (Fig. 79). Los otros tres sistemas muestran comportamientos similares.

Contrariamente, para recubrimientos de escaso valor protector, como puede ser el caso de las pinturas de imprimación, diferentes condiciones de exposición se plasman en llamativas diferencias de los diagramas de impedancia según puede comprobarse en la figura 80. El deterioro es tanto más rápido cuanto mayor sea la disponibilidad de humedad, correspondiendo las menores impedancias a las condiciones de inmersión, situándose a continuación las superficies solapadas, mientras que a las superficies libremente expuestas les corresponden impedancias muy superiores.

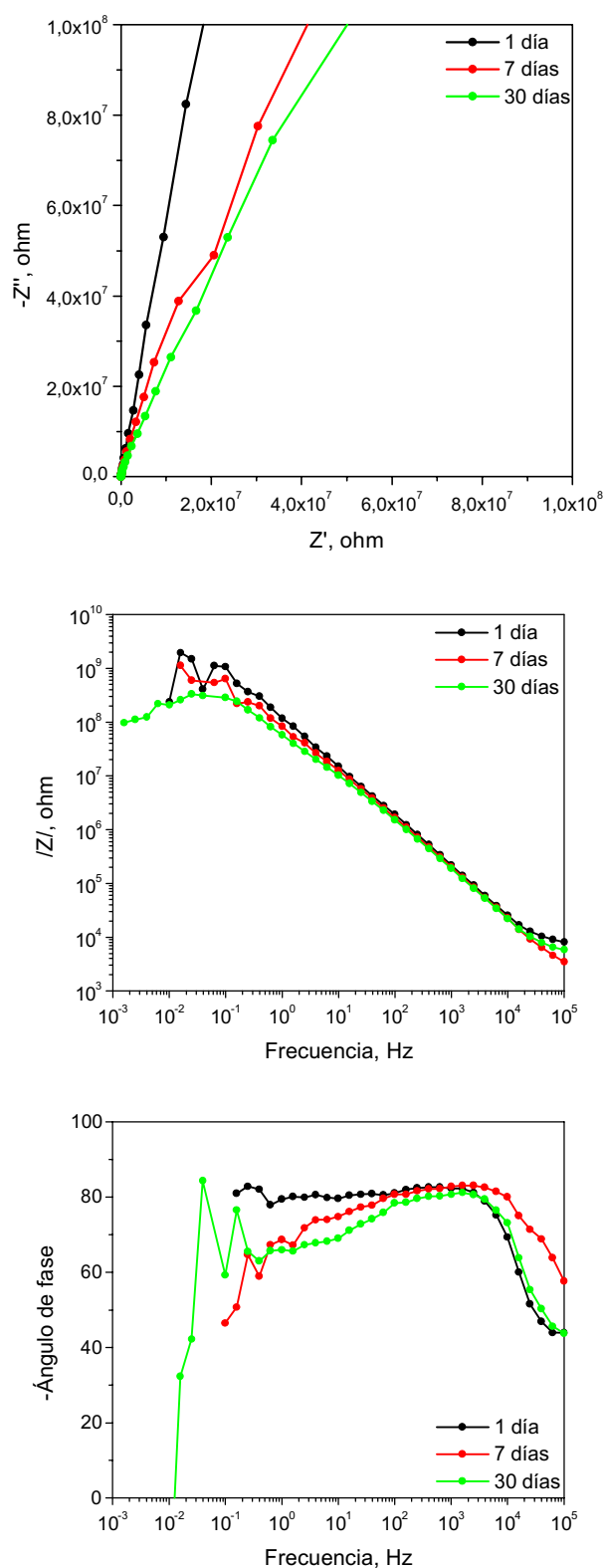


Figura 75. Efecto del tiempo de exposición en el comportamiento de la superficie solapada del sistema completo de pintura (imprimación + acabado) del material CC2.

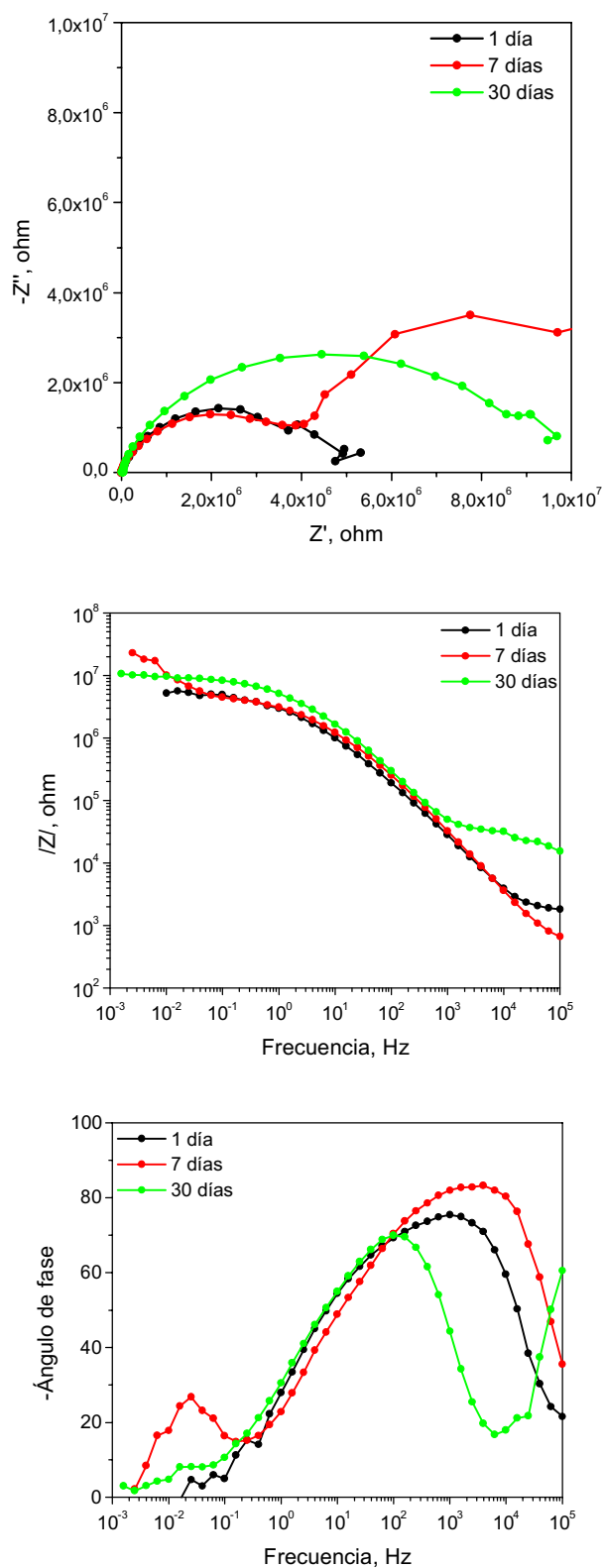


Figura 76. Efecto del tiempo de exposición en el comportamiento de la superficie solapada del sistema de imprimación del material CC2.

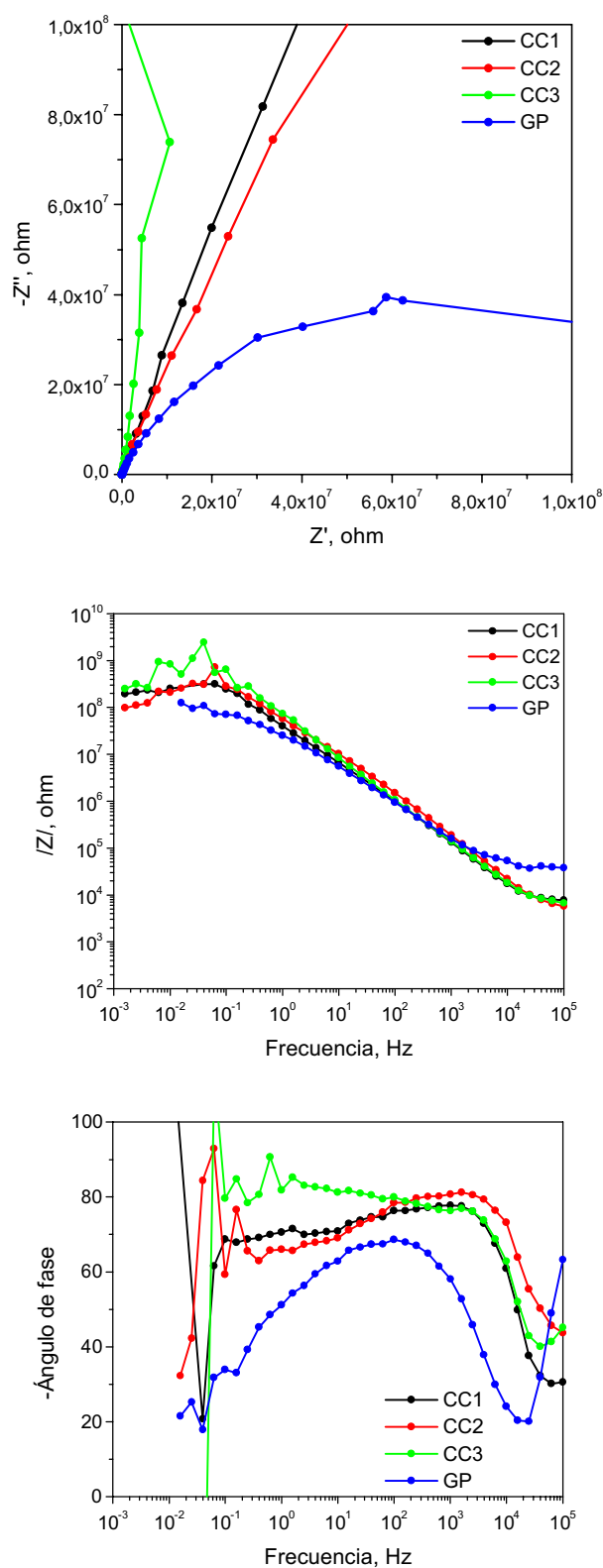


Figura 77. Efecto del tipo de recubrimiento mixto en la respuesta electroquímica después de 30 días de exposición de la zona solapada (sistema completo: imprimación + acabado).

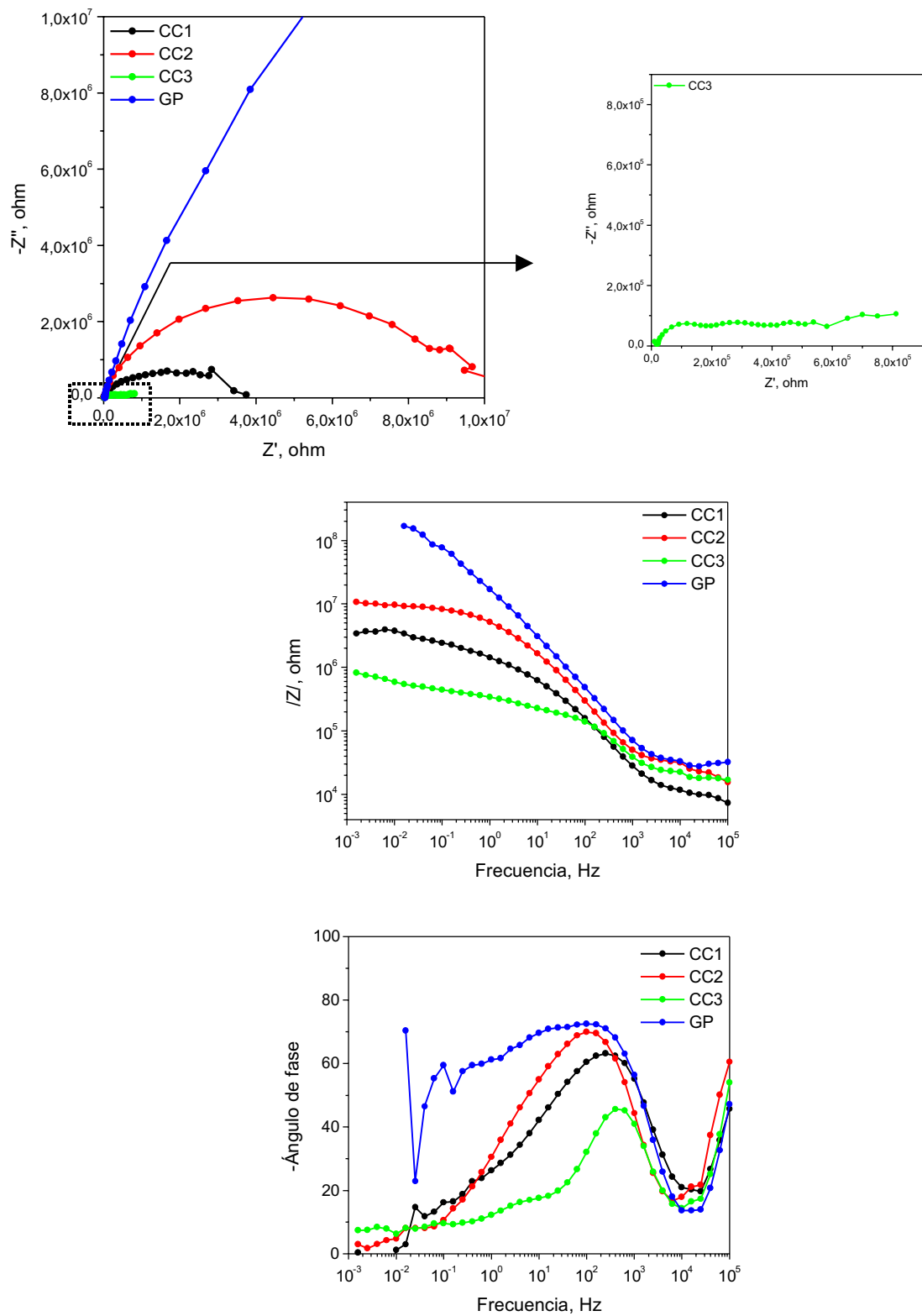


Figura 78. Efecto del tipo de recubrimiento mixto en la respuesta electroquímica después de 30 días de exposición de la zona solapada (zona de imprimación).

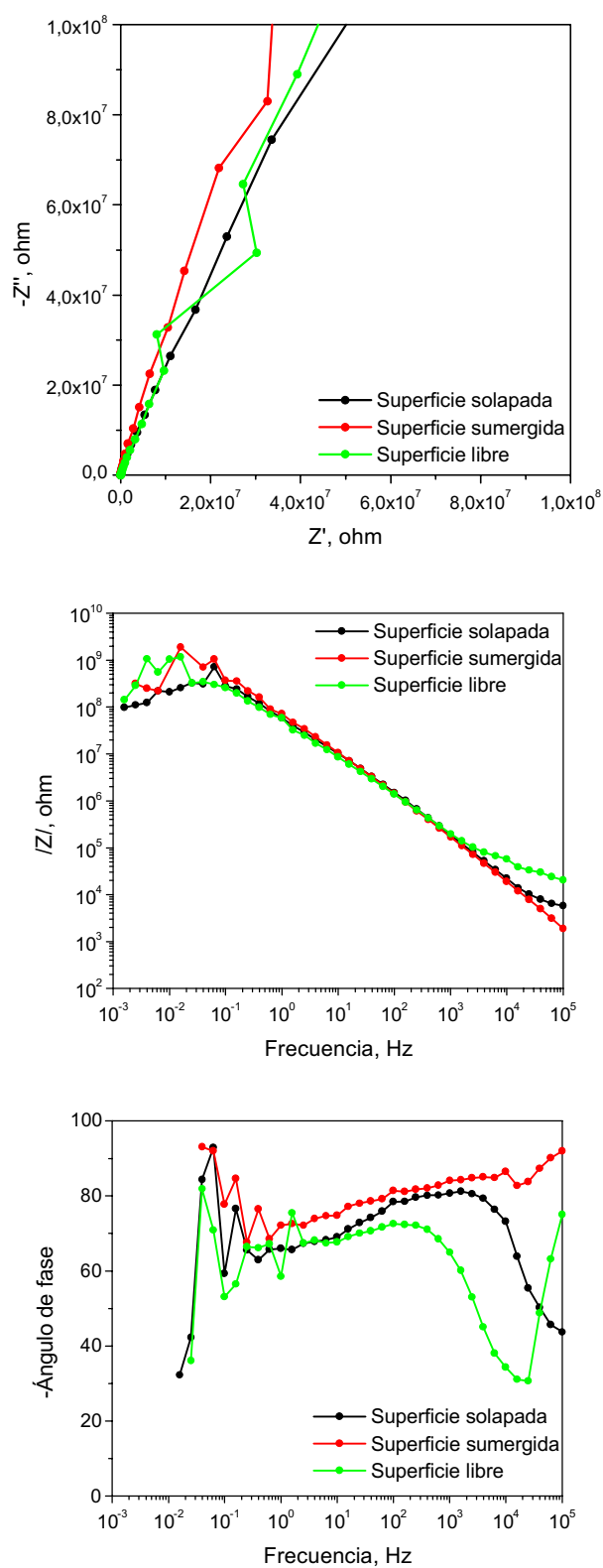


Figura 79. Efecto de las condiciones de exposición en el comportamiento del material CC2 (sistema completo: imprimación + acabado) después de 30 días de exposición.

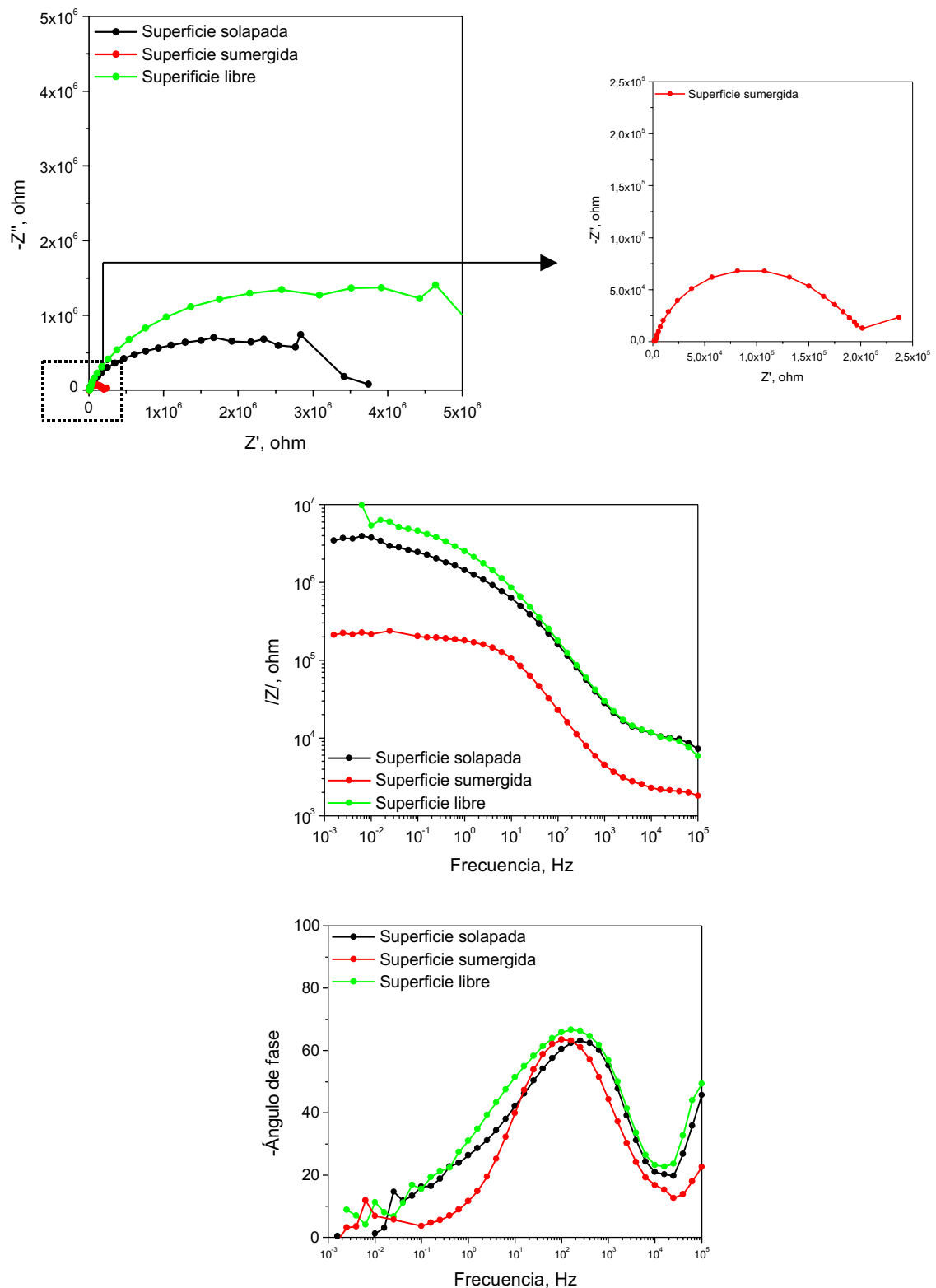


Figura 80. Efecto de las condiciones de exposición en el comportamiento del material CC1 (capa de imprimación) después de 30 días de exposición.

4.4.2 Sensores multilaminares

4.4.2.1 Sensores multilaminares desnudos

Se estudiaron sensores multilaminares sin contaminar y contaminando las láminas alternativamente con 500 mg de NaCl/m², expuestos a diferentes condiciones de humedad relativa.

Las figuras 81-83 muestran los resultados obtenidos con los sensores multilaminares de corrosión atmosférica (ver Fig. 25) desnudos, es decir, sin recubrimiento orgánico protector, de manera que éstos actúan como auténticos sensores de corrosión atmosférica.

En la figura 81 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode correspondientes a 4, 8 y 11 días de permanencia de un sensor de Fe, sin contaminar, a una atmósfera de elevada humedad relativa. La figura 82 ofrece una información equivalente para el caso en que las láminas del sensor han sido previamente contaminadas con 500 mg de NaCl/m². Puede comprobarse que las impedancias a bajas frecuencias son unas 100 veces inferiores en presencia de contaminación que en ausencia de ella. Finalmente, en la figura 83 se comparan los resultados obtenidos con un sensor contaminado y otro sin contaminar al término del primer día de permanencia en una atmósfera de elevada humedad y con el mismo sensor contaminado después de permanecer dos horas adicionales en la atmósfera del laboratorio. Los datos demuestran claramente la enorme importancia de la contaminación y el grado de humedad o disponibilidad de electrolito en los procesos de corrosión de las superficies metálicas desnudas.

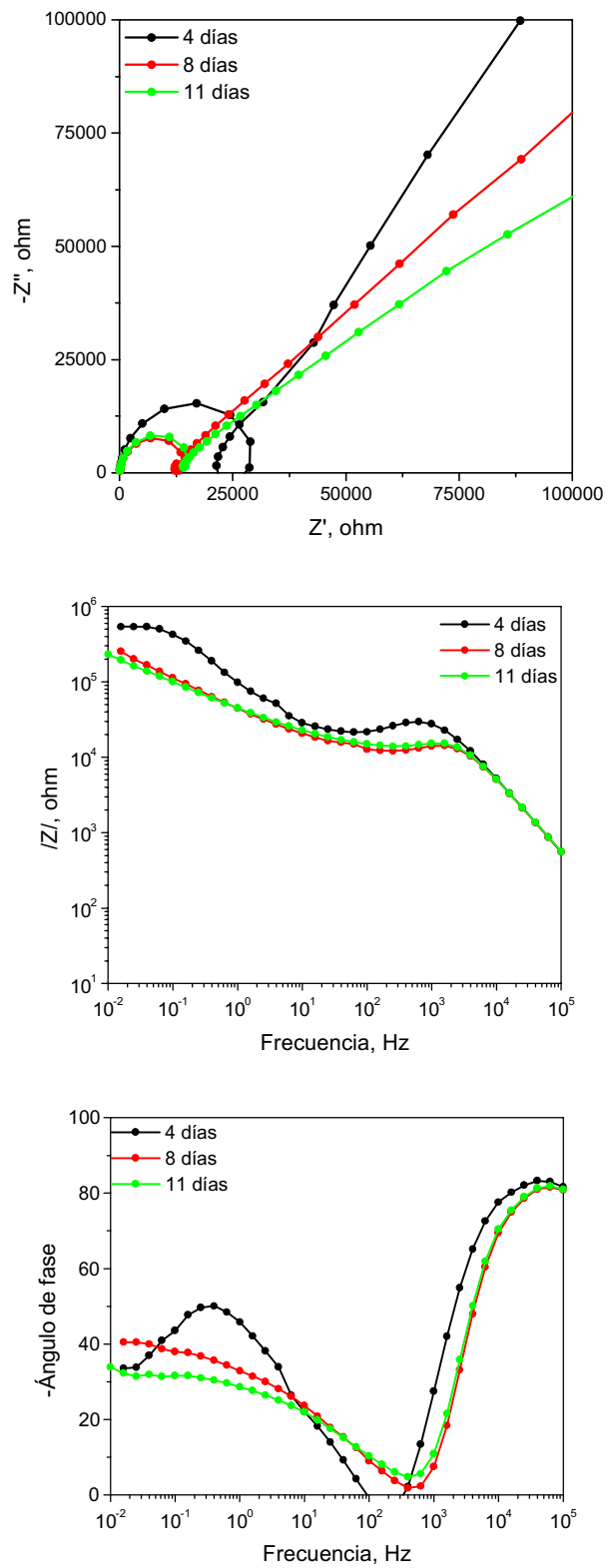


Figura 81. Diagramas de impedancia obtenidos con un sensor multilaminar de Fe desnudo sin contaminar después de 4, 8 y 11 días de exposición a una atmósfera de elevada humedad.

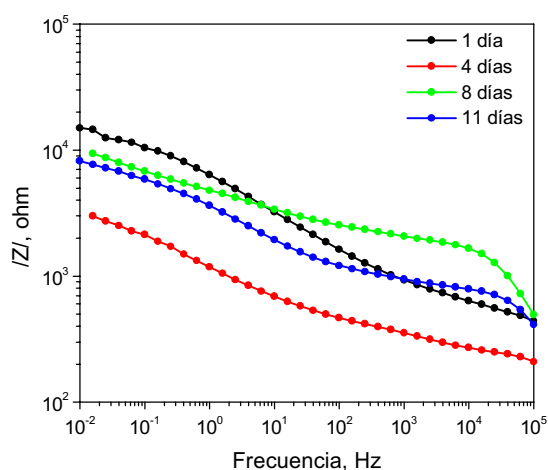


Figura 82. Diagramas de impedancia obtenidos con un sensor multilaminar de Fe desnudo contaminado con 500 mg/m^2 de NaCl después de 1, 4, 8 y 11 días de exposición a una atmósfera de elevada humedad.

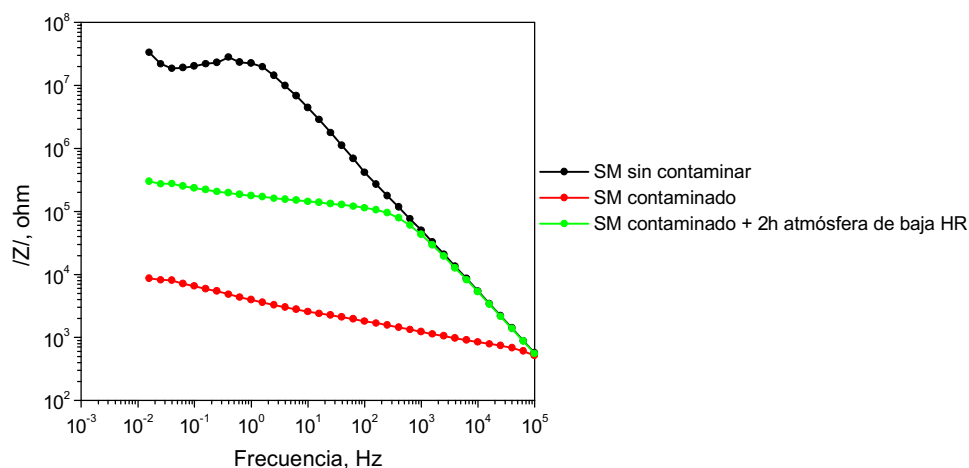


Figura 83. Diagramas de impedancia obtenidos con sensores multilaminares (SM) de Fe desnudo sin contaminar y contaminado, después de 1 día de exposición a una atmósfera de elevada humedad, y también, para el caso del sensor contaminado, expuesto a continuación 2 horas a la atmósfera de laboratorio, de baja HR.

4.4.2.2 Sensores multilaminares pintados

- *Con elevada contaminación subpelicular en cloruros*

Condiciones de diferente humedad relativa (HR)

Con y sin resquicio - Como ha sido expuesto previamente en el Apartado de Técnica Experimental, estos sensores fueron estudiados en presencia o ausencia de un resquicio, conseguido el mismo mediante la colocación de una lámina de plástico transparente que se apoyaba sobre el sensor, abarcando la mitad del mismo, y el cual se llenaba con agua destilada previamente a su exposición.

En la figura 84 se comparan las respuestas de un sensor multilaminar con resquicio y otro sin resquicio, éste en condiciones de humedad muy diferentes, variable que influye decisivamente sobre la velocidad de corrosión. A una atmósfera de elevada humedad no se obtienen diferencias significativas de comportamiento y ambos tipos de sensores se corroen apreciablemente, indicando que el efecto de la contaminación subpelicular enmascara la presencia de resquicio.

La misma figura 84 permite comprobar que en atmósferas secas (el ambiente del laboratorio) no se produce corrosión prácticamente, a pesar de la contaminación subpelicular. Se tiene un comportamiento capacitivo hasta frecuencias bajas, en las que se produce una dispersión grande de resultados para resistencias de la película orgánica (R_{po}) mayores de $10^8 \Omega$, valores próximos ya al límite de sensibilidad de la instrumentación utilizada. En un ambiente suficientemente seco se obtiene siempre el mismo comportamiento, con independencia del grado de precorrosión inicial.

Después de una semana de ensayo en atmósferas de elevada humedad relativa una notable corrosión cubre toda la superficie de las láminas contaminadas de los sensores, tal y como se observa en la figura 85.

El efecto de la contaminación subpelicular puede cuantificarse fácilmente en los sensores multilaminares con láminas contaminadas alternativamente, a través de medidas comparativas de la resistencia de transferencia, deducida de los diagramas de impedancia, de los conjuntos de láminas contaminadas y sin contaminar. En función de la presencia o ausencia de contaminación subpelicular se deducen velocidades de corrosión que difieren en unos tres órdenes de magnitud, según puede apreciarse en los diagramas de Bode de la figura 86.

Condiciones de inmersión

Con y sin resquicio - En la figura 87 se muestra un sensor multilaminar sumergido y con resquicio, donde se observa que el mismo tiene un efecto protector presentándose la superficie metálica limpia bajo el plástico transparente del resquicio, si se exceptúan 1 ó 2 mm a ambos lados de éste. No se produce corrosión bajo el resquicio a causa del agotamiento del O_2 disuelto y de la dificultad de renovación a partir de una concentración de 8 ppm, la habitual en un agua saturada a temperatura ambiente. El mismo efecto se aprecia cuando se contaminan alternativamente las láminas, según puede apreciarse en la figura 88, en la que también se puede comprobar que el ataque termina propagándose a las láminas no contaminadas.

Cuando se contaminan las láminas alternativamente, se producen diferencias de potencial superiores a 100 mV, a veces cercanas a 200 mV como queda patente en la figura 89, entre los conjuntos de láminas limpias y contaminadas. Tales diferencias en los E_{corr} son atribuibles a la macropila de corrosión áreas contaminadas/áreas sin contaminar, que el diseño especial de los sensores multilaminares permite cuantificar, al confinar unas en un bloque de láminas y otras en el bloque de láminas alternativas. La utilización de una laca transparente facilita la observación de las distintas etapas del proceso

(Fig. 90). Las láminas contaminadas y cortocircuitadas constituyen el ánodo de la macropila áreas contaminadas/áreas sin contaminar y las láminas limpias cortocircuitadas el cátodo. Puede verse que la corrosión comienza a propagarse a las láminas limpias. Las diferencias entre los E_{corr} de ambos bloques de láminas se atenúan, hasta casi desaparecer, cuando la corrosión va afectando puntualmente algunas de las láminas limpias. Esto explica el cambio de tendencia en las curvas de la figura 89 a partir del 5º día. Esta macropila creada en los sensores multilaminares, podría ser equiparable a las micropilas naturales que se forman en los procesos de corrosión atmosférica entre áreas limpias y áreas corroídas, tanto si se trata de metales desnudos como de metales pintados en los que se ha iniciado ya la corrosión.

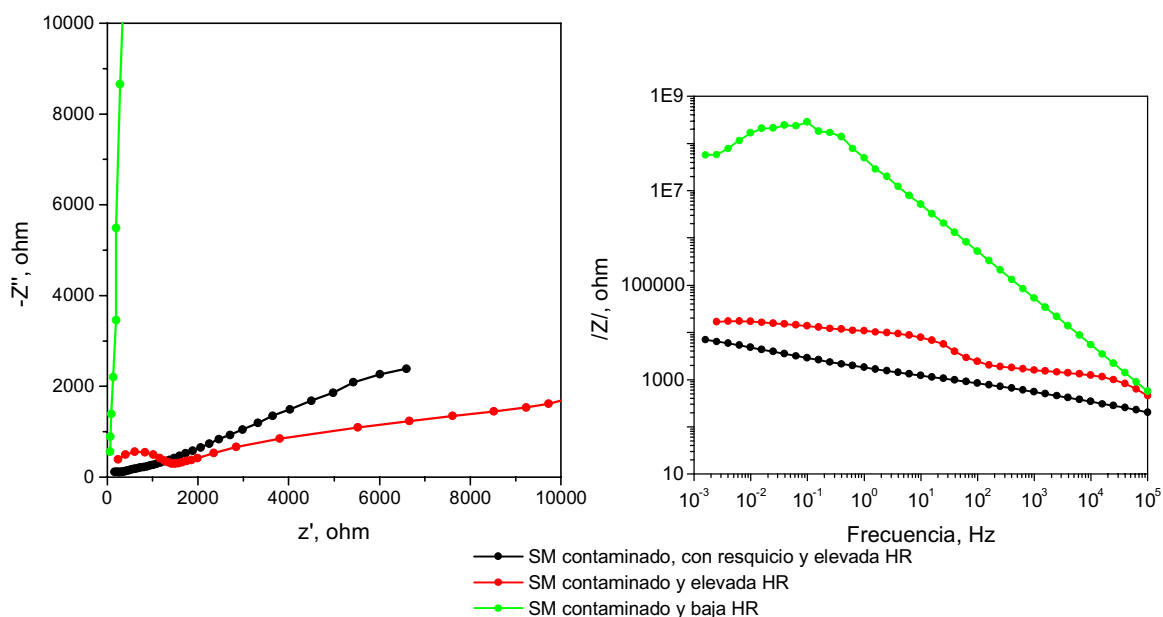


Figura 84. Diagramas de impedancia de sensores multilaminares (SM) contaminados, con y sin resquicio, después de 1 día de exposición a una atmósfera de elevada humedad relativa (HR), y contaminados y sin resquicio después de 1 día de exposición a una atmósfera de baja humedad relativa.



Figura 85. Aspecto de la superficie de las láminas de un sensor multilaminar con contaminación subpelicular después de 1 semana en condiciones de elevada humedad relativa.

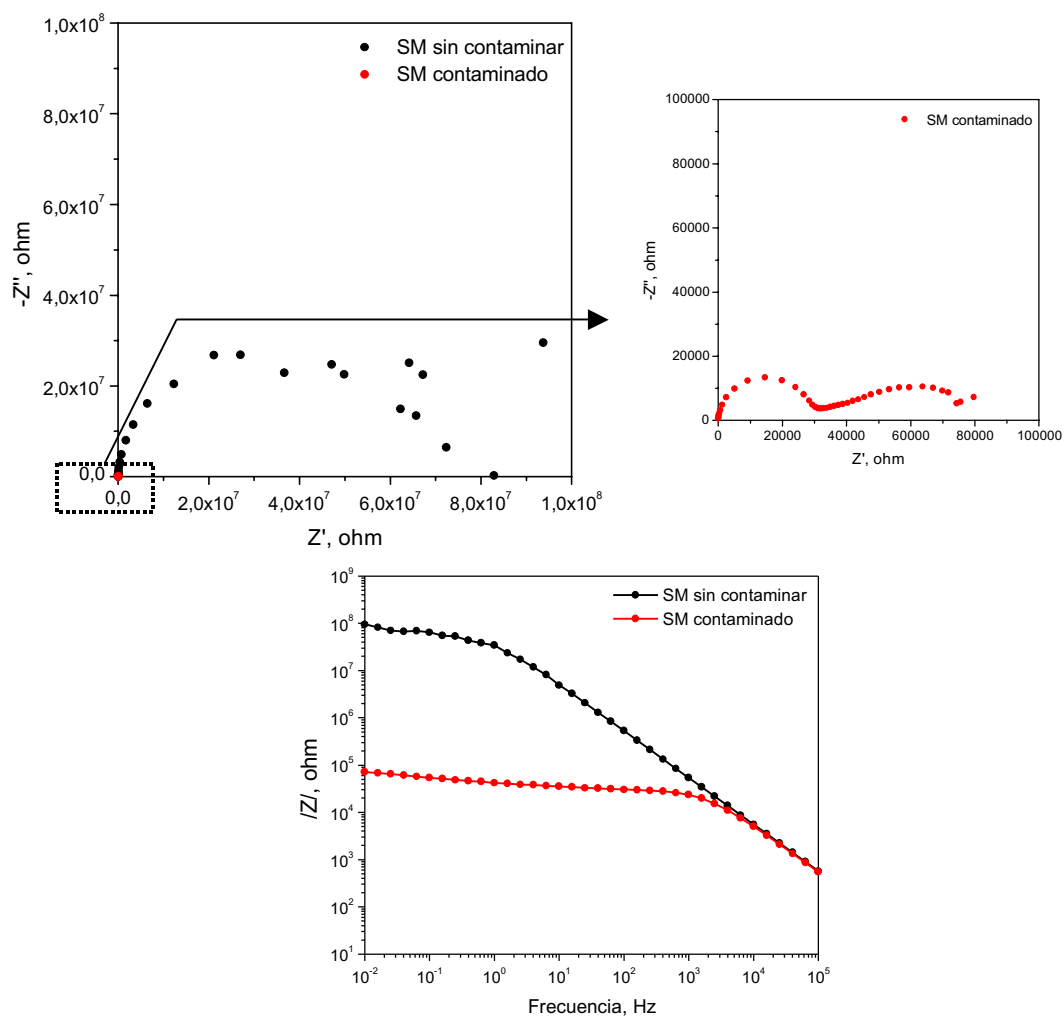


Figura 86. Diagramas de impedancia de sensores multilaminares (SM) sin contaminar y contaminados.

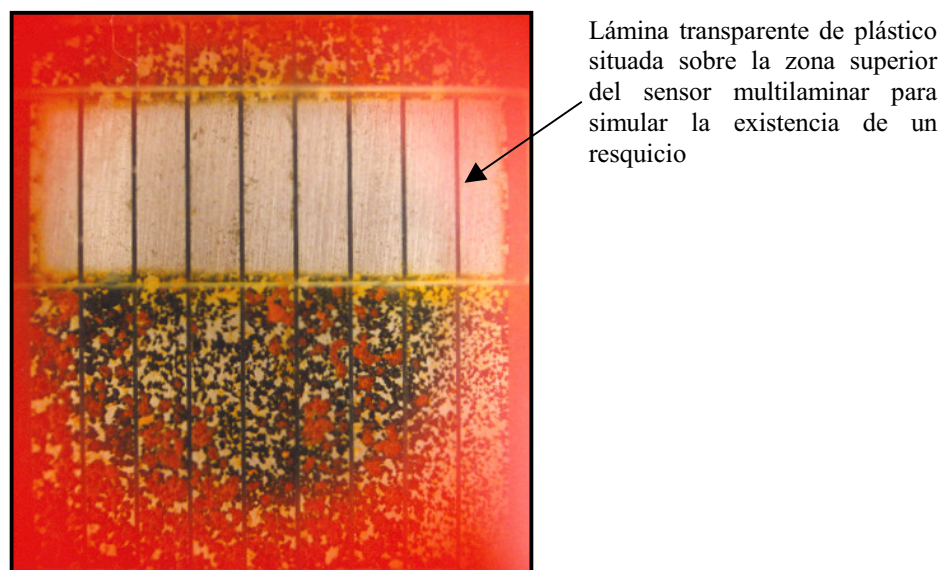


Figura 87. Aspecto de la superficie de las láminas de un sensor multilaminar con contaminación subpelicular y presencia de un resquicio, en condiciones de inmersión.

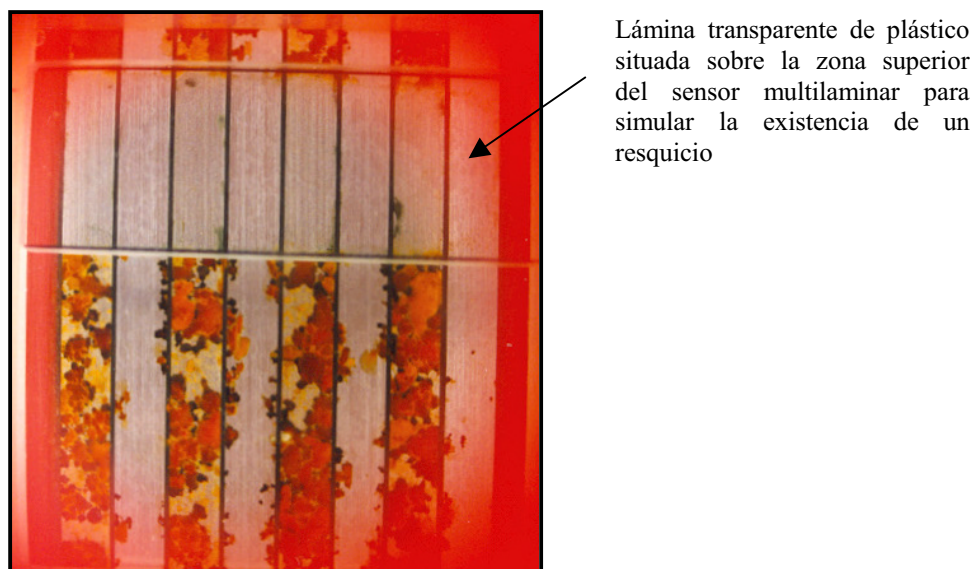


Figura 88. Aspecto de la superficie de las láminas de un sensor multilaminar con contaminación subpelicular (en láminas alternativas) y presencia de un resquicio, en condiciones de inmersión.

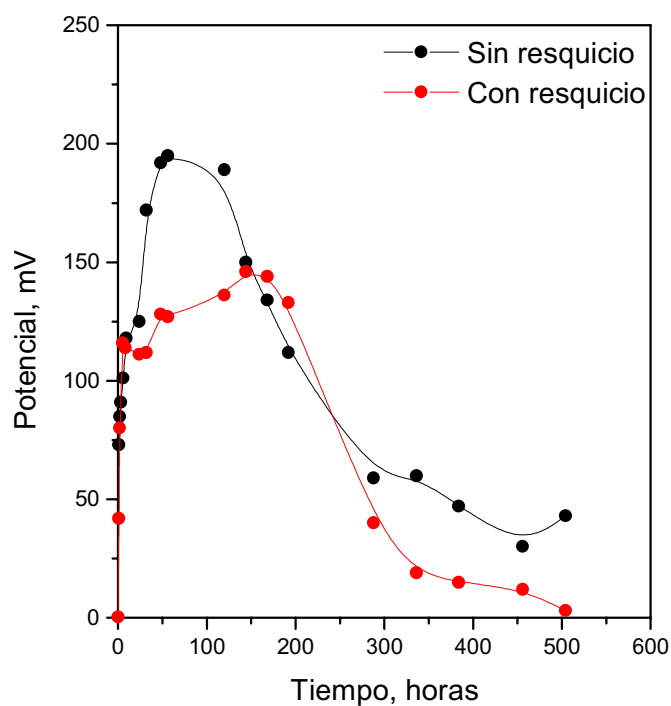


Figura 89. Variación del potencial con el tiempo entre bloques de láminas contaminadas y sin contaminar de sensores multilaminares con y sin resquicio.

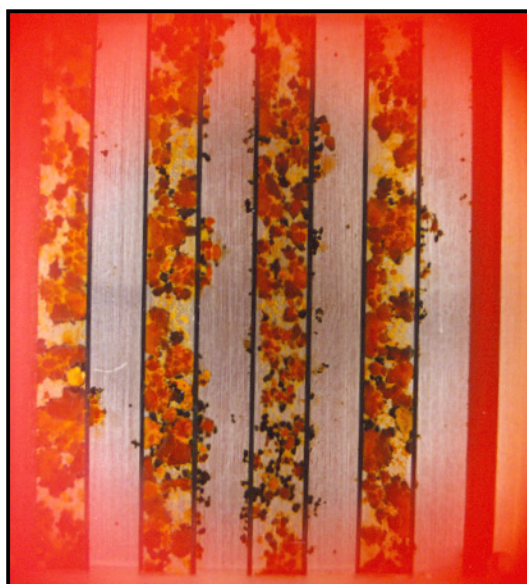


Figura 90. Sensor multilaminar con láminas contaminadas alternativamente y donde se observa como la corrosión se propaga a las láminas limpias.

En la figura 91 se presenta la variación con el tiempo de la corrosión atribuible a los macropares galvánicos entre láminas limpias y contaminadas, estimada por la corriente galvánica (I_g) obtenida con el microamperímetro de resistencia cero (MRC). Se observa que ésta es muy inferior a la ocasionada por las innumerables micropilas de corrosión (micropares) que se forman en las láminas contaminadas, cuantificada por la I_{corr} calculada a partir de la ecuación de Stern y Geary con la resistencia de transferencia deducida de los diagramas de impedancia.

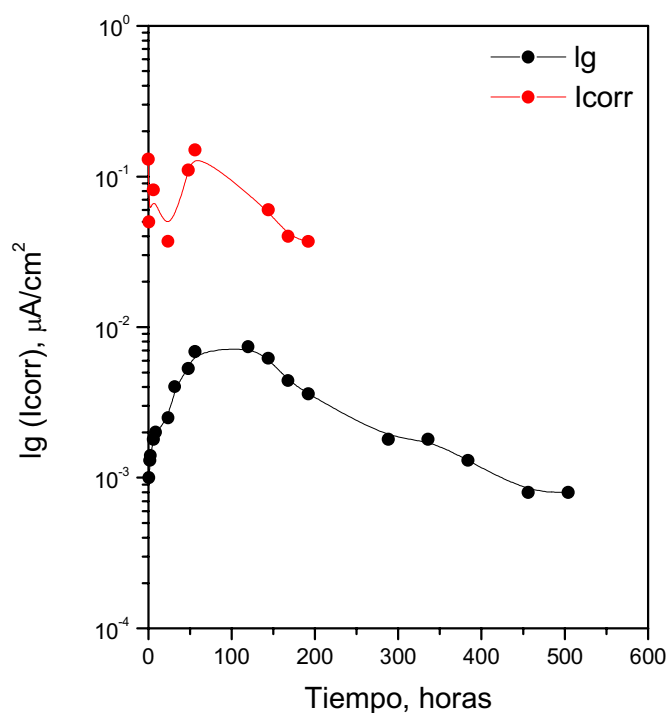


Figura 91. Variación con el tiempo de exposición de la corriente galvánica (I_g), entre láminas limpias y contaminadas, e I_{corr} de un sensor multilaminar contaminado.

□ Sin contaminación

Condiciones de diferente humedad relativa (HR)

Sin resquicio - En la figura 92 se muestran los diagramas de Bode de sensores multilaminares sin contaminar y contaminados expuestos a la

atmósfera seca del laboratorio, donde se observa que no se produce corrosión, obteniéndose respuestas similares para ambos tipos de sensores. En atmósferas húmedas se detecta un comportamiento resistivo a las frecuencias más bajas, midiéndose resistencias del orden de $10^8 \Omega$. Estas elevadas resistencias se deben, muy probablemente, a la pequeña conductividad iónica a través de los microporos de la película orgánica protectora, y que son unas 1000 veces mayores que en los sensores multilaminares contaminados con $500 \text{ mg de NaCl/m}^2$, como muestran los diagramas de Nyquist y Bode de la figura 86. En los sensores multilaminares contaminados se suelen diferenciar claramente dos semicírculos en los diagramas de Nyquist, conteniendo el de frecuencias más altas información sobre el recubrimiento orgánico protector, y el de frecuencias más bajas información sobre el proceso de corrosión en la interfase metal/recubrimiento.

Con resquicio – En la figura 93 se presentan los diagramas de impedancia correspondientes a sensores multilaminares en presencia de un resquicio de $200 \mu\text{m}$ entre una lámina de plástico apoyada sobre el sensor y la película de pintura, y el cual se llenaba con agua destilada. A una atmósfera de elevada humedad relativa el resquicio tarda unos 3-4 días en secarse. Como se observa en la figura, la resistencia iónica de los poros de la película, R_{po} , desciende hasta $10^6 \Omega$, aproximadamente y, según se va secando el resquicio, aumenta hasta 10^7 - $10^8 \Omega$. Si el resquicio se rellena 2 ó 3 veces terminan por aparecer puntos de óxido en la parte del mismo donde se conserva electrolito visible durante más tiempo y termina por insinuarse un segundo semicírculo en el diagrama de Nyquist, relacionado con la corrosión en la interfase metal/pintura.

Condiciones de inmersión

Sin resquicio - En los sensores multilaminares con fuerte contaminación subpelicular y sumergidos, se obtienen respuestas parecidas que en atmósferas muy húmedas, como se observa en la figura 94, donde se presentan los diagramas de impedancia de ambos tipos de sensores después de una semana de exposición. En cambio, en ausencia de contaminación, la conductividad de los polímeros orgánicos parece que se favorece mucho en condiciones de inmersión, pues se obtienen impedancias mucho menores que en atmósferas húmedas, muy superiores, no obstante, que las que se obtienen en presencia de contaminantes (Fig. 94).

Con resquicio – En la figura 95 se presenta la variación del potencial con el tiempo de sensores multilaminares sumergidos con resquicio, y donde se observa que se van diferenciando cada vez más los E_{corr} de las láminas apantalladas y las directamente expuestas al electrolito. La causa de este comportamiento puede radicar en el agotamiento progresivo del oxígeno en el caso de las láminas apantalladas, que se renovarían con dificultad bajo los resquicios. La fuerza impulsora de la pila de aireación diferencial áreas aireadas/áreas desaireadas termina por crecer hasta unos 200 mV. La I_g entre ambos bloques de láminas es, sin embargo, despreciable, quizás porque la conductividad iónica tiene que atravesar una barrera de 170 μm , correspondiente al espesor de las láminas plásticas aislantes que separan las láminas anódicas y catódicas adyacentes. Al término de una semana comienzan a aparecer puntos aislados de corrosión en el borde de las láminas apantalladas, como se observa en la figura 96.

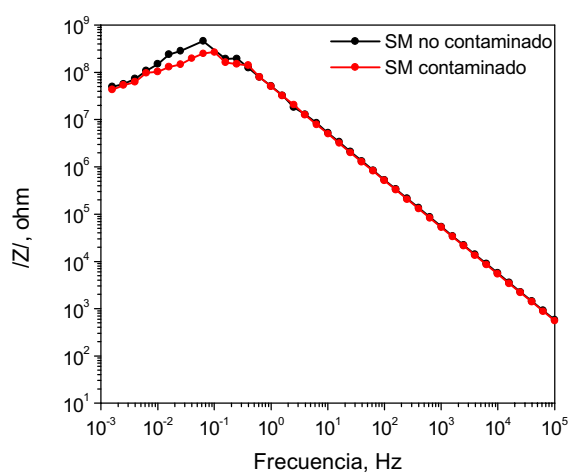


Figura 92. Diagramas de impedancia de sensores multilaminares contaminados y sin contaminar expuestos a una atmósfera de baja humedad relativa.

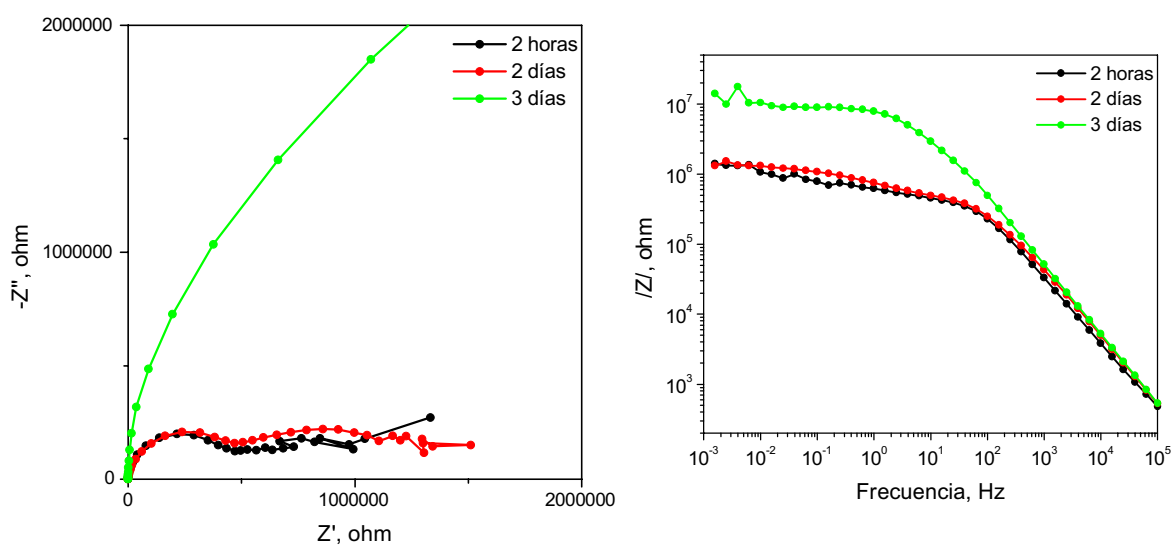


Figura 93. Diagramas de impedancia de sensores multilaminares sin contaminar con resquicio de 200 μm , después de 2 horas, 2 días y 3 días de exposición a una atmósfera de elevada humedad relativa.

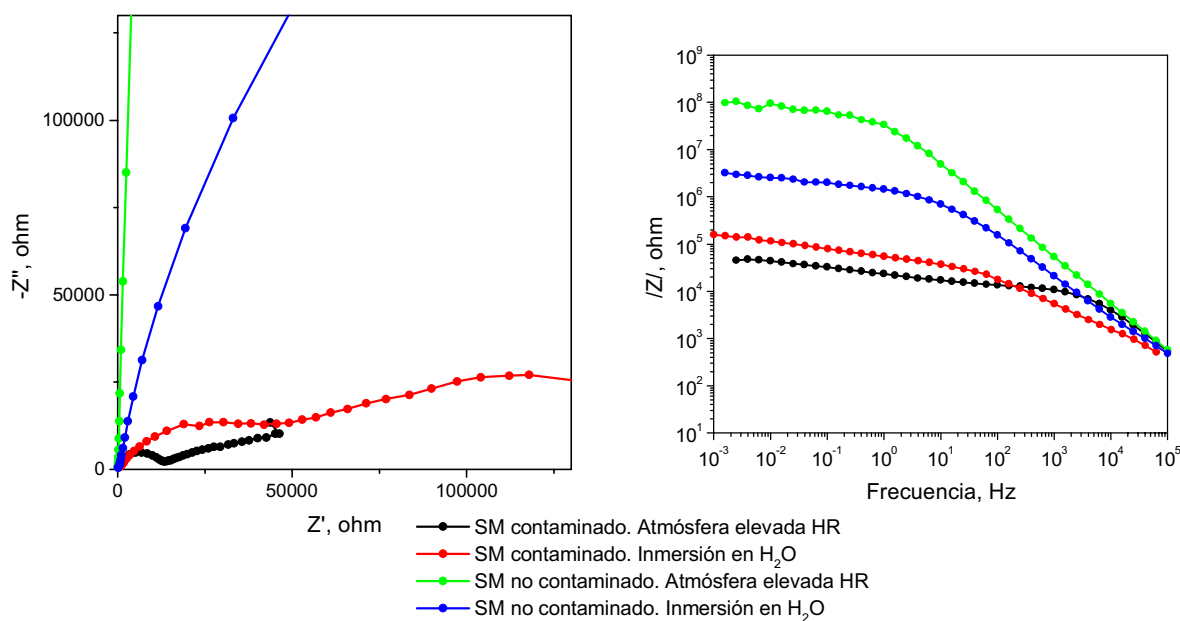


Figura 94. Diagramas de impedancia de sensores multilaminares contaminados y sin contaminar expuestos durante una semana en condiciones de elevada humedad relativa y condiciones de inmersión en agua destilada.

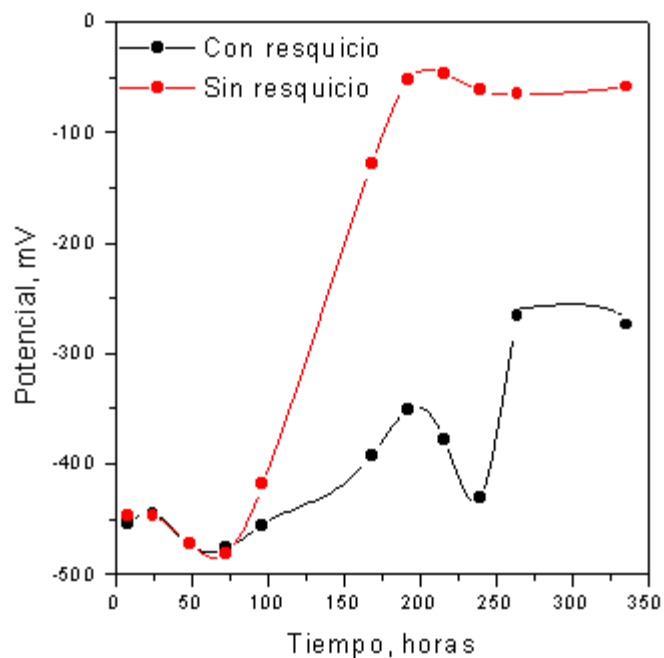


Figura 95. Variación del potencial con el tiempo entre bloques de láminas apantalladas y sin apantallar.

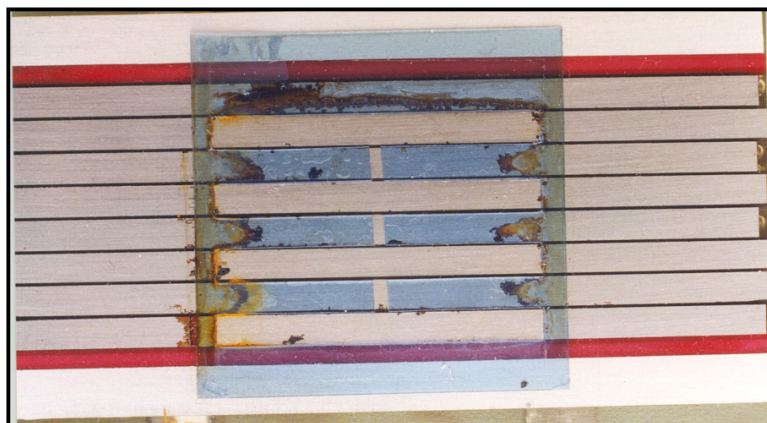


Figura 96. Sensor multilaminar con láminas apantalladas después de una semana en condiciones de inmersión.

4.4.2.3 Sensores multilaminares de Zn

El objetivo de la utilización de sensores multilaminares consistió en demostrar la utilidad de los mismos para profundizar en el conocimiento del comportamiento de las uniones solapadas más que en comparar el comportamiento de substratos diferentes. Por ello, se ha trabajado menos con los sensores multilaminares de Zn, aunque, no obstante, se llega con ellos a las mismas conclusiones que en el caso de los sensores de Fe.

Así, en la figura 97 se comparan las respuestas, en el primer día de exposición a una atmósfera de elevada humedad relativa, de sensores multilaminares de Zn y de Fe contaminados y sin contaminar. En ausencia de contaminación el comportamiento inicial es igual con ambos substratos, un comportamiento capacitivo hasta llegar al límite de apreciación segura del equipo experimental. Para el caso de los sensores multilaminares contaminados, se atacan mucho más las láminas de Fe que las de Zn.

Con el transcurso del tiempo, en los sensores multilaminares de Zn parece que el deterioro de la laca transparente en ambientes muy húmedos es

tal que puede esperarse un proceso de corrosión incluso en los sensores no contaminados, pues se insinúa un segundo semicírculo, tal y como se observa en la figura 98 al cabo de 1 mes de exposición, claramente definido en los sensores contaminados, que es de esperar esté relacionado con las reacciones de interfase y no con las características del recubrimiento orgánico protector. No obstante, para exposiciones prolongadas parece que hay una cierta recuperación de la impedancia a bajas frecuencias, tanto en los sensores contaminados como en los que no lo fueron, como manifiestan los resultados resumidos que se presentan en la figura 99, en la que puede comprobarse que siempre existe una distinción clara en las respuestas, debida con toda probabilidad al efecto de la contaminación subpelicular, único factor de corrosión que cambia de una curva a la otra.

4.4.3 Sumario relativo a los ensayos electroquímicos

4.4.3.1 Sensores bilaminares

□ Recubrimientos metálicos

- 1 A medida que aumenta el tiempo de exposición en atmósferas de elevada humedad relativa, existe un aumento de la impedancia a altas frecuencias, que mide la resistencia del electrolito entre chapas solapadas, y cuyo incremento corresponde a una disminución de superficie humectada, es decir, a medida que el resquicio se va secando con el tiempo de exposición.
- 2 Al llenar nuevamente los resquicios con agua destilada, disminuye la impedancia hasta valores parecidos a los obtenidos inicialmente.

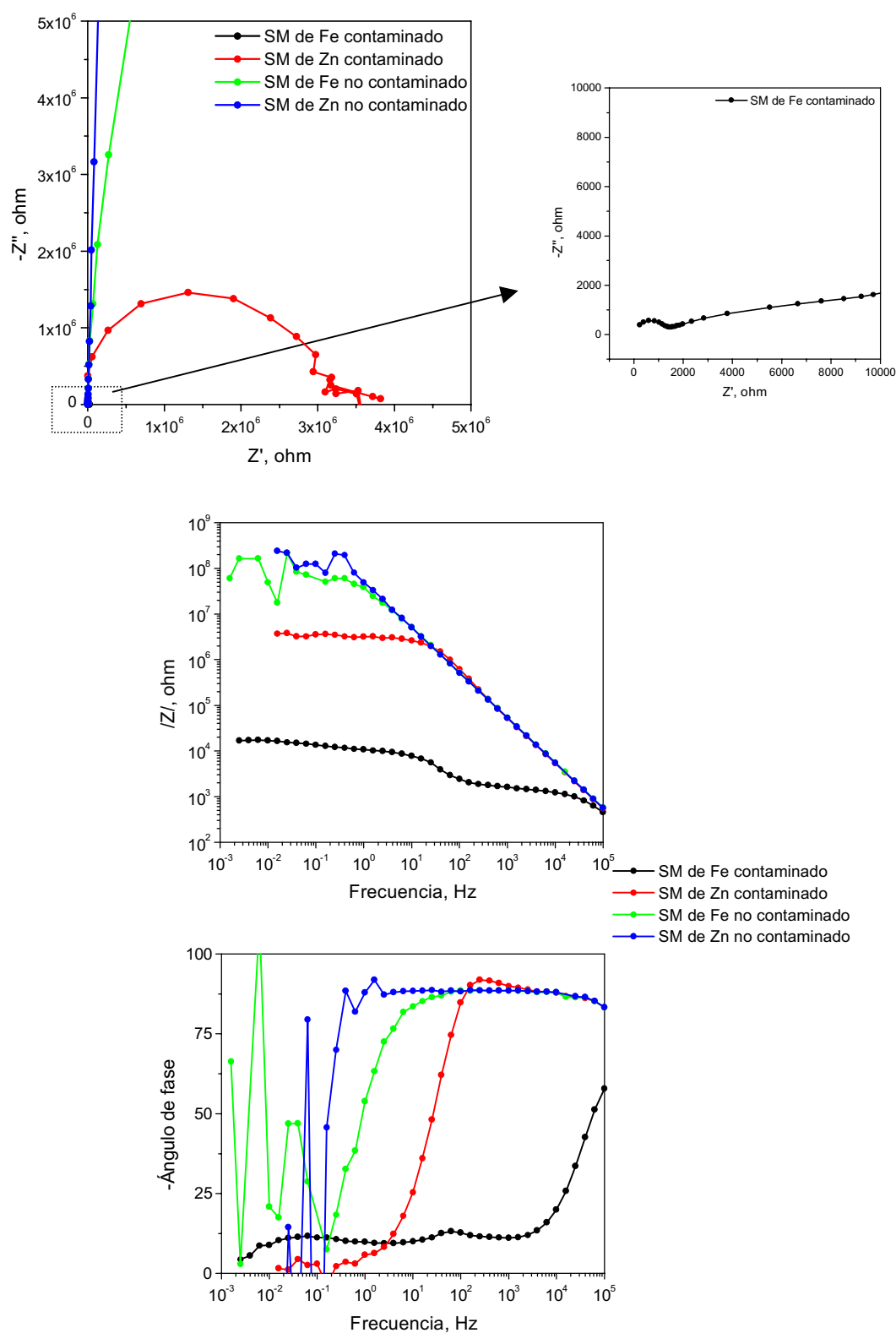


Figura 97. Diagramas de impedancia de sensores de Fe y Zn contaminados y sin contaminar después de 1 día de exposición a una atmósfera de elevada humedad relativa.

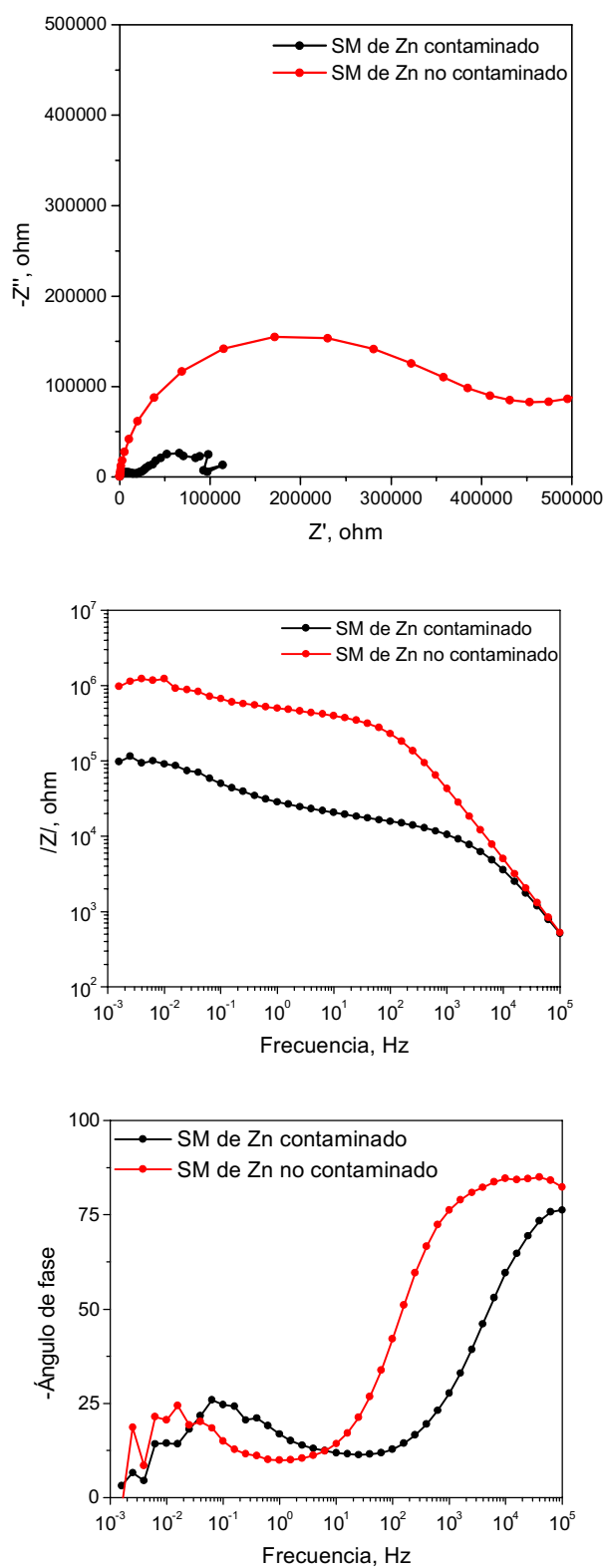


Figura 98. Diagramas de impedancia de sensores de Zn contaminados y sin contaminar después de un mes de exposición a una atmósfera de elevada humedad relativa.

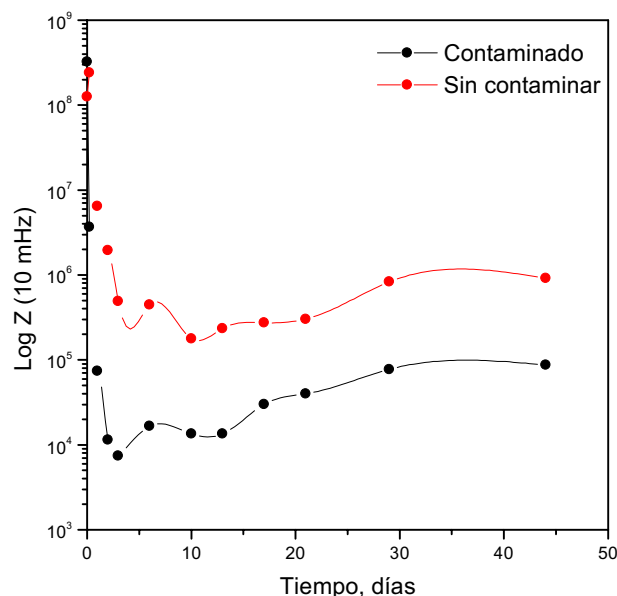


Figura 99. Variación de la impedancia a bajas frecuencias con el tiempo de sensores multilaminares de Zn contaminados y sin contaminar.

- *Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)*
- 3 Un período de exposición de 1 mes a una atmósfera de elevada humedad relativa es un tiempo insuficiente para deteriorar el sistema de pintura, obteniéndose un comportamiento capacitivo del mismo hasta valores de impedancia de $10^9 \Omega$.
 - 4 Por el contrario, el sistema de imprimación presenta un menor valor protector (impedancias inferiores a las mismas frecuencias) y un deterioro significativo a medida que aumenta el tiempo de exposición en cámara de humedad, siendo el deterioro más rápido cuanto mayor sea la disponibilidad de humedad.

4.4.3.2 Sensores multilaminares

- *Sensores desnudos*
- 5 En presencia de contaminación se obtienen impedancias del orden de 100 veces menores que en sensores en ausencia de contaminación.

A su vez, el grado de humedad es sumamente importante en el proceso de corrosión obteniéndose impedancias mayores en exposiciones a atmósferas de laboratorio.

□ *Sensores pintados*

- 6 En exposiciones a elevada humedad relativa, el efecto de una elevada contaminación subpelicular enmascara la presencia de resquicios, obteniéndose una corrosión apreciable tanto en ausencia como en presencia de los mismos.

En ausencia de contaminación, se obtiene un comportamiento resistivo midiéndose resistencias del orden de $10^8 \Omega$, 1000 veces mayores que con contaminación. En presencia de resquicios estos valores disminuyen hasta $10^6 \Omega$, para luego aumentar a medida que se va secando el mismo.

- 7 Por el contrario, en exposiciones a atmósferas secas, se obtiene un comportamiento capacitivo independientemente del grado de corrosión inicial (ausencia o presencia de contaminación).

- 8 En condiciones de inmersión, el resquicio tiene un efecto protector, tanto en sensores con contaminación total o bien alternativa de las láminas, apareciendo la superficie metálica limpia bajo el resquicio.

En ausencia de resquicio, la presencia de contaminación subpelicular conlleva la obtención de impedancias a bajas frecuencias aproximadamente 1000 veces menores que en ausencia de contaminación.

DISCUSIÓN

5. DISCUSIÓN

5.1 Consideraciones previas

La especial susceptibilidad de los resquicios generados por las uniones solapadas a experimentar fenómenos degradativos acelerados es reconocida desde los inicios de la corrosión, atribuyéndole un apreciable porcentaje de los fallos registrados en las instalaciones industriales⁽⁸⁷⁻⁸⁹⁾. Las diferencias entre el electrolito en el interior de la unión solapada y fuera de ella pueden ser de varios tipos, conduciendo a la formación de macromoléculas de corrosión en las que el interior del resquicio actúa como ánodo, pudiendo conducir a un deterioro rápido de los materiales metálicos^(90,91).

La primera diferencia entre las áreas internas y exteriores al resquicio, utilizada para explicar su efecto negativo, fue la formación de células de aireación diferencial^(92,93), cuya actuación e importancia se demuestran en las figuras 95 y 96 de esta memoria. Sin embargo, se han sugerido muchas otras causas como origen de la corrosividad de los resquicios: células de concentración diferencial de los iones metálicos⁽⁹⁴⁾, pH diferencial⁽⁹⁵⁻⁹⁷⁾, contenido diferencial en cloruros^(98,99), etc. Se puede añadir, de acuerdo con la experiencia aquí adquirida, que bien desde el principio por una actuación incorrecta, o en etapas más avanzadas de un proceso corrosivo ya iniciado, las células superficie corroída/superficie sin corroer pueden acelerar sustancialmente el proceso de deterioro, según se demuestra con abundantes datos (Figs. 83-92, 94 y 97-99), pudiendo alcanzar la fuerza impulsora de tales células, es decir, la diferencia de potencial entre sus ánodos y cátodos, centenares de mV (Fig. 89).

Quiere recordarse que los metales y aleaciones particularmente susceptibles a sufrir corrosión en uniones solapadas son los capaces de

pasivarse, como los aceros inoxidable, cuya importancia en la lucha contra la corrosión no es necesario resaltar, existiendo una amplia bibliografía dedicada al estudio de los mecanismos de corrosión en resquicios de estas aleaciones⁽¹⁰⁰⁻¹¹⁰⁾.

La presente investigación la suscita la existencia de una problemática que afecta a sectores industriales tan importantes como los de la construcción y el automóvil: la repetición de fallos en uniones solapadas expuestas a las más variadas atmósferas. En consecuencia, resultaba obvio afrontar el problema mediante ensayos naturales de exposición de éstas uniones (Figs. 27-32 y Tablas 3 y 4), puesto que se trataba de reproducir el fenómeno tal como se produce en dichos sectores y obtener datos de máxima fiabilidad. Sin embargo, la lentitud de los ensayos naturales de corrosión, máxime si se trata de metales con recubrimientos protectores, los cuales constituían una parte de los materiales ensayados en la presente investigación, indujo a considerar desde el inicio el complemento de los ensayos acelerados de corrosión.

Los resultados obtenidos en ensayos acelerados convencionales, tanto en el ensayo de niebla salina (Figs. 34-43 y Tabla 5) como en el ensayo Prohesion (Figs. 44-49 y Tabla 6) o ensayo Chrysler modificado (Figs. 50 y 51 y Tabla 7), pensados para superficies libremente expuestas al medio corrosivo, no suministraron una información idónea para evaluar el efecto de las uniones solapadas. Aceleraron la toma de datos conduciendo a deterioros significativos en plazos razonables de tiempo, pero frecuentemente el grado de corrosión era superior fuera del solape que dentro de él, o no se producían diferencias apenas, lo que nos obliga a reconocer también que dichos ensayos acelerados tradicionales, que pueden considerarse como una metodología muy interesante para una clasificación rápida de materiales frente a un medio dado, no pueden, en cambio, considerarse como metodología totalmente

satisfactoria para analizar las singularidades de los fenómenos de corrosión en las uniones solapadas.

Esta situación explica que se hicieran intentos para desarrollar nuevos ensayos acelerados que simularan mejor los procesos de corrosión relacionados con las uniones solapadas. Se llevó a cabo un esfuerzo considerable (Figs. 52-71 y Tablas 8-10), consiguiendo acercarnos significativamente a una reproducción aproximada de los mecanismos de actuación de los factores de corrosión implicados en los procesos de corrosión en las uniones solapadas. Las consideraciones de partida eran las siguientes:

- a) Reducir los períodos de actuación de proyecciones acuosas, salinas o no, con respecto a los ensayos acelerados convencionales. Dichas proyecciones aseguran la presencia de capas finas visibles de electrolito en toda la superficie de las probetas, con la consiguiente corrosión preferente en el exterior de los resquicios, donde la fácil renovación del oxígeno facilita la cinética de corrosión.
- b) Aumentar los períodos de permanencia a humedades relativas elevadas, una vez saturados los resquicios, pero sin proyecciones de nieblas, de manera que se reduzca la corrosión sustancialmente fuera del solape, mientras progresa en su interior porque conserva durante más tiempo capas visibles de electrolito.

Los resultados obtenidos parecen indicar que se trata de un camino acertado para llegar a reproducir, en el laboratorio, los fenómenos de corrosión que se desarrollan habitualmente en las uniones solapadas expuestas a medios naturales. Bien es cierto que se necesita insistir en el

tema, si se desea lograr un diseño de ensayos cíclicos acelerados totalmente satisfactorio.

La aplicación de técnicas electroquímicas se ha contemplado como una posible forma de “penetrar”, como se ha apuntado ya anteriormente, en el interior de la unión solapada, para obtener información cuantitativa de lo que allí esta sucediendo en el momento de la medida, y poder realizar una “previsión” de lo que va a suceder más adelante. Las figuras 72-99 ofrecen un muestrario de los resultados obtenidos con sensores electroquímicos de diseño especial (Figs. 22-25), el cual representa una interesante contribución para el esclarecimiento de los procesos de corrosión que acompañan frecuentemente a la presencia de uniones solapadas.

5.2 Mecanismos de corrosión en uniones solapadas

Uno de los objetivos de la presente investigación era adquirir un mejor conocimiento científico de los mecanismos de corrosión que se verifican en el interior de los resquicios de las uniones solapadas. Con el diseño especial de sensores electroquímicos y la aplicación de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) se ha pretendido obtener información del deterioro tanto del substrato metálico como de los recubrimientos protectores en éstas zonas de solape y, así poder formular los mecanismos de corrosión involucrados.

Sin embargo, no siempre los espectros de impedancia permiten la estimación de todos los parámetros del circuito equivalente (CE) representado en la figura 6 a). Lo habitual es que se obtenga una información parcial, que en ocasiones es difícil de valorar. Como se ha citado anteriormente, en la presente investigación se analiza si la información obtenida al aplicar la técnica de Espectroscopia de Impedancia

Electroquímica a los sensores electroquímicos esquematizados en las figuras 22-25 permite evaluar los efectos de las uniones de solape, en tiempos considerablemente más reducidos que los ensayos de exposición natural o en cámaras climáticas.

5.2.1 Efecto de la retención de humedad

En los resultados electroquímicos obtenidos en esta investigación ha sido observado que en la exposición de materiales metálicos desnudos a atmósferas de elevada humedad relativa la impedancia a altas frecuencias, que mide la resistencia del electrolito entre las chapas solapadas, aumenta progresivamente con el tiempo de exposición. Ello es debido, quizás, a un consumo de electrolito en el interior del resquicio, que se va secando con el tiempo de exposición (ver Fig. 73). A frecuencias altas la impedancia indica el “grado de llenado” del resquicio formado en el solape entre las chapas, mientras que a bajas frecuencias la técnica informa sobre la velocidad de corrosión condicionada tanto por la naturaleza del substrato como por el grado de saturación del resquicio.

Podría ocurrir que ese aumento observado de la impedancia con el tiempo de exposición se deba a la formación de una capa de productos de corrosión que sea más o menos protectora. Sin embargo, la rehumidificación de los resquicios transcurrido un tiempo manifestó en los recubrimientos metálicos ensayados un retorno al comportamiento inicial, tal y como se observa en la figura 74, lo que induce a pensar que la atenuación del proceso de corrosión a lo largo del tiempo se deba a una pérdida progresiva de electrolito en el interior del resquicio.

Este hecho da una información indirecta del riesgo que presentan las uniones solapadas que, una vez llenas de electrolito, conservan una

corrosividad elevada durante varias semanas en exposiciones a atmósferas húmedas o varias horas en ambientes secos.

Las respuestas obtenidas en el interior del solape no difieren significativamente de las suministradas por los mismos recubrimientos pero sumergidos en electrolito, con velocidades de corrosión que, salvo en el caso del 55% Al-Zn, pueden alcanzar los $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Todo parece indicar que la peligrosidad de las uniones solapadas una vez humectadas radica en que conservan dicha humedad durante tiempos mucho más largos que las superficies libres expuestas, es decir, tienen efecto en la duración del proceso de corrosión más que en su intensificación.

En cuanto al diferente espesor del resquicio formado entre chapas de recubrimientos metálicos, en los momentos iniciales y una vez humectados, no existen diferencias apreciables entre los espesores ensayados ($100 \mu\text{m}$ y $200 \mu\text{m}$). La diferencia principal entre ambos radica en que la impedancia a la frecuencia máxima (100 kHz) es aproximadamente el doble para el caso de chapas solapadas con un espesor de $200 \mu\text{m}$ que $100 \mu\text{m}$ (ver Figs. 72 y 73). Esto será debido probablemente a que en resquicios de $200 \mu\text{m}$ la resistencia óhmica entre las chapas es el doble que a $100 \mu\text{m}$.

La importancia de la humedad relativa ambiental y retención de electrolito en el resquicio queda también patente en las figuras 86 y 93, utilizando en éste caso sensores multilaminares. Este tipo de sensores ha permitido comprobar que el resquicio en condiciones de inmersión puede impedir la corrosión en lugar de provocarla, pues dada la pequeña solubilidad del oxígeno en el agua (8 ppm) y la dificultad de su renovación en el interior del resquicio, la corrosión se detiene al agotarse rápidamente el oxidante (Figs. 87 y 88).

□ *Efecto negativo del solape*

A la vista de los resultados obtenidos se diseñaron un nuevo tipo de sensores (Fig. 100) constituidos por acero o zinc con el objeto de estudiar el efecto negativo del solape, desde el punto de vista de la retención de humedad. Estos sensores estaban contruidos mediante el solapamiento de dos chapas de dimensiones distintas, 5 x 10 cm (A) y 2 x 10 cm (B) y protegidas por una laca transparente de 10 μm de espesor. Estas chapas se mantenían continuamente solapadas (solape continuo, SC) en una serie de ensayos, mientras que en otra serie ambas chapas se mantuvieron separadas y únicamente se unían para realizar la medida electroquímica (solape discontinuo, SD). Todas las medidas se realizaron utilizando la técnica del doble electrodo, ya descrita en el Apartado de Técnica Experimental, obteniendo los diagramas de impedancia a diferentes tiempos de exposición a una atmósfera de elevada humedad relativa llenando inicialmente el resquicio, de espesor 100 μm , con agua destilada.

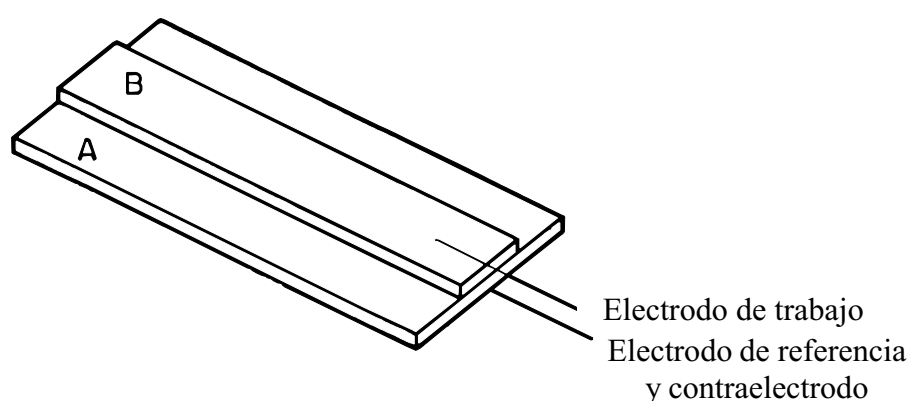


Figura 100. Diseño de un sensor electroquímico apropiado para el estudio del comportamiento de las uniones solapadas utilizando la técnica del doble electrodo.

Las figuras 101-103 tratan de ofrecer información sobre el efecto negativo de la presencia de solape tanto en las características del sistema protector como en los parámetros relacionados con la reacción de interfase metal/pintura. En la figura 101 se comparan los valores para el parámetro R_{po} (resistencia de los poros del recubrimiento protector) del circuito equivalente generalmente admitido para los sistemas metal/pintura (Fig. 6 a)), estimados a partir de los diagramas de impedancia de sensores de zinc y de acero con solape continuo (SC) y discontinuo (SD).

El efecto del solape hace que la R_{po} se reduzca enormemente con respecto a los sensores con solape discontinuo mantenidos bajo las mismas condiciones ambientales. En los sensores de Zn con solapes continuos y discontinuos y en los sensores de acero con solape discontinuo, R_{po} es tan grande que no permite conocer lo que sucede en la interfase metal/recubrimiento. En los sensores de acero con solape continuo la R_{po} es mucho menor y se puede estimar una resistencia de transferencia, R_t , muy reducida, indicio de un activo proceso de corrosión. Al término de tan sólo dos semanas se aprecia un porcentaje considerable de superficie corroída a través de la laca transparente tal y como se observa en la figura 102.

Para sensores con contaminación subpelicular, se desarrollan procesos de corrosión relativamente rápidos en las superficies con solape continuo como ponen de manifiesto las R_t cercanas a $10^5 \Omega \times \text{cm}^2$ obtenidas al término de 14 días de exposición para el caso de sensores de acero (Fig. 103). Dichos procesos de corrosión son mucho más lentos en las superficies con solape discontinuo donde se obtienen R_t de $10^7 \Omega \times \text{cm}^2$. El efecto desfavorable del solape se refleja tanto en los parámetros propios del recubrimiento orgánico (R_{po}), como en los relacionados con los procesos de interfase (R_t) que son también mucho menores para los solapes continuos que para los discontinuos.

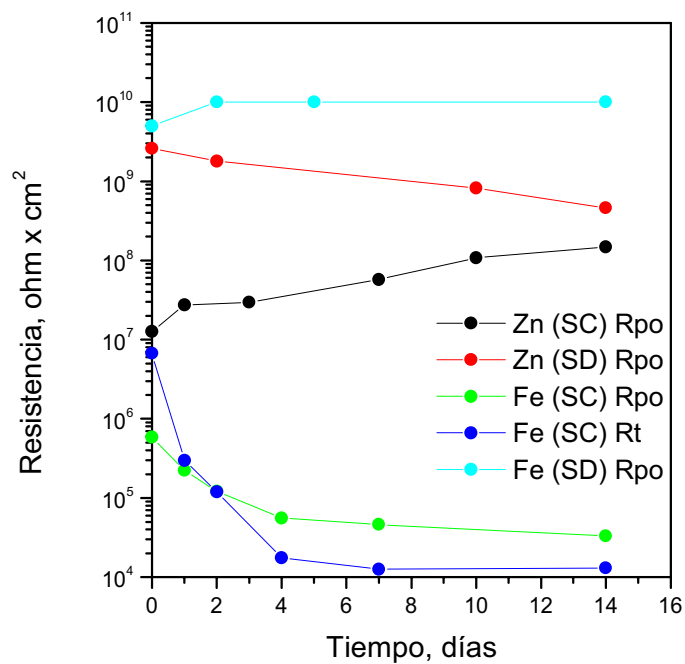


Figura 101. Comparación de las respuestas de sensores de zinc y acero en montajes con solape continuo (SC) y discontinuo (SD).

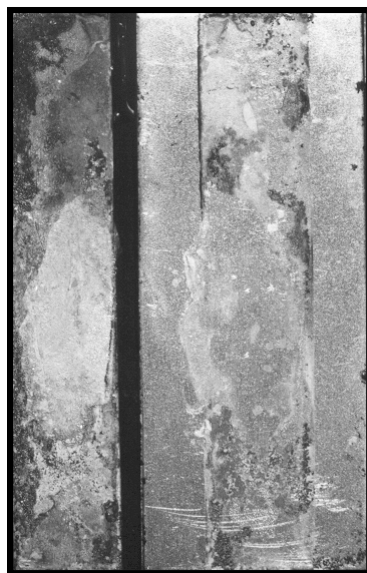


Figura 102. Aspecto de un sensor de acero (desmontada la unión) expuesto durante 14 días a una atmósfera de elevada humedad relativa con el solape continuo.

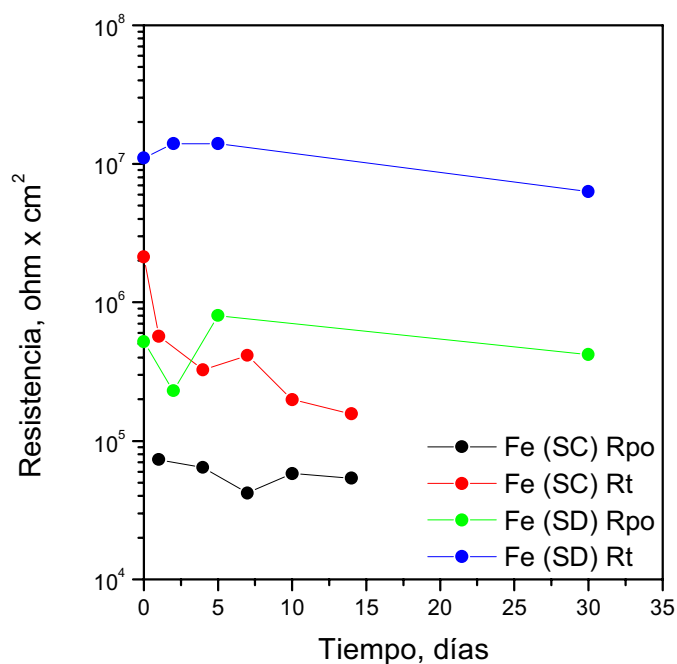


Figura 103. Respuestas de sensores de acero con contaminación subpelicular en montajes con solape continuo (SC) y discontinuo (SD).

A partir de los resultados de las figuras 101-103 se pone de manifiesto el efecto negativo del solape, detectable desde los primeros momentos, mucho antes de que aparezca ningún signo visible de deterioro en el caso de los sensores de zinc y en armonía con la sintomatología visible en el caso de los sensores de acero, en los que la rapidez del proceso de corrosión hace posible el contraste de resultados tal y como se observa en la figura 102. El efecto negativo del solape radica, muy probablemente, en que durante la exposición en atmósferas húmedas el electrolito permanece mucho más tiempo en el interior de los resquicios que en la superficie sin solapar permitiendo el desarrollo de procesos corrosivos después de cada humectación.

□ *Estudio de la cinética de secado en resquicios*

Visto el efecto negativo del solape desde el punto de vista de la retención de humedad en el interior del resquicio, en los cuales una vez humectados y expuestos en condiciones de elevada humedad relativa retienen la humedad durante mayor tiempo que en las superficies libres expuestas aumentando la duración del proceso de corrosión, se realizaron estudios de cinética de secado en el interior de los resquicios y a diferentes espesores, para evaluar cómo y en qué medida el riesgo de corrosión depende del espesor.

Para ello, se utilizaron probetas como la esquematizada en la figura 104. Estas consistían de una chapa de acero o zinc de dimensiones 8 x 4 x 0,2 cm, en las cuales se formaban resquicios de 100 μm , 200 μm y 300 μm mediante la colocación sobre la chapa de una lámina de vidrio de dimensiones 8 x 2,5 cm. La distinta abertura de los resquicios se establecía mediante cintas adhesivas de diferente espesor adheridas en los extremos de las probetas, y los distintos componentes se mantenían en posiciones fijas con la ayuda de unos clips de plástico.

Una vez realizado el montaje, las probetas se pesaron en una balanza de precisión (dando un valor P_0), a continuación se llenaba el resquicio con agua destilada y nuevamente se pesaban (dando un valor P_1). Las muestras fueron expuestas en condiciones de elevada humedad relativa y condiciones de atmósfera de laboratorio. Las probetas se pesaron periódicamente hasta peso constante y así, se evaluaba gravimétricamente la evaporación de agua en el resquicio. Mediante diferencia entre P_1 y las sucesivas pesadas se calculaba la fracción de agua evaporada.

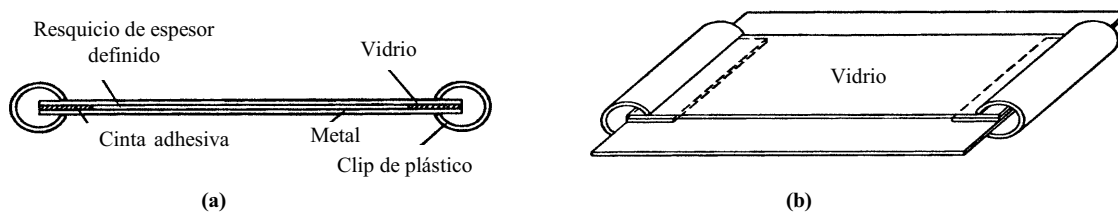


Figura 104. Sección transversal (a) y vista general (b) de los resquicios transparentes de medida de la cinética de secado en función del espesor del solape

Este tipo de probeta permitía observar la aparición y progreso del proceso de corrosión en el interior del resquicio y, asimismo, realizar una valoración de la influencia del espesor del resquicio sobre la cinética de corrosión y secado.

En las figuras 105 y 106 se representan, para sensores de acero, los porcentajes de agua evaporada con el tiempo de exposición en atmósferas de elevada y baja humedad relativa, para las diferentes aberturas de resquicio ensayadas.

El efecto de la abertura del resquicio no es sencillo de valorar, pues si a medida que aumenta el espesor el agua se evapora en mayor cantidad, también es mayor el volumen y no existen grandes diferencias en la rapidez del secado para unas mismas condiciones ambientales.

Por otro lado, se observa que la rapidez del secado aumenta al disminuir la humedad relativa ambiental y cualitativamente no existen diferencias de comportamiento en los resquicios formados sobre acero o sobre zinc. El porcentaje de pérdida de agua con el tiempo de exposición en atmósfera de elevada humedad y para el sensor de zinc es mostrado en la figura 107. Cuantitativamente sí se observan diferencias, destacando que en el caso del zinc la evaporación es más lenta que en el acero. Así, para el

resquicio de espesor 100 μm , en el caso del acero toda la evaporación se produce al cabo de tres días a una elevada humedad, mientras que para el zinc tiene lugar a los 8-9 días de exposición. Esto mismo ocurre para los resquicios de 200 μm y 300 μm , donde los períodos de secado son más extensos.

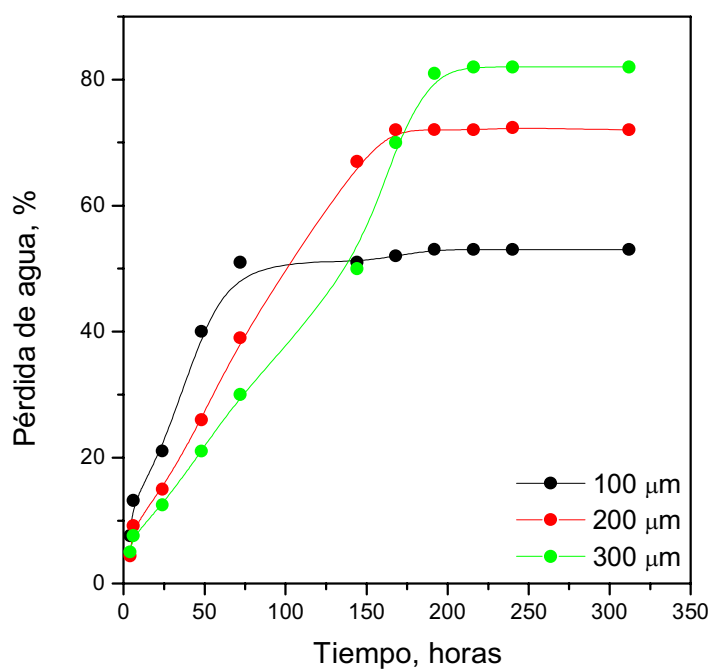
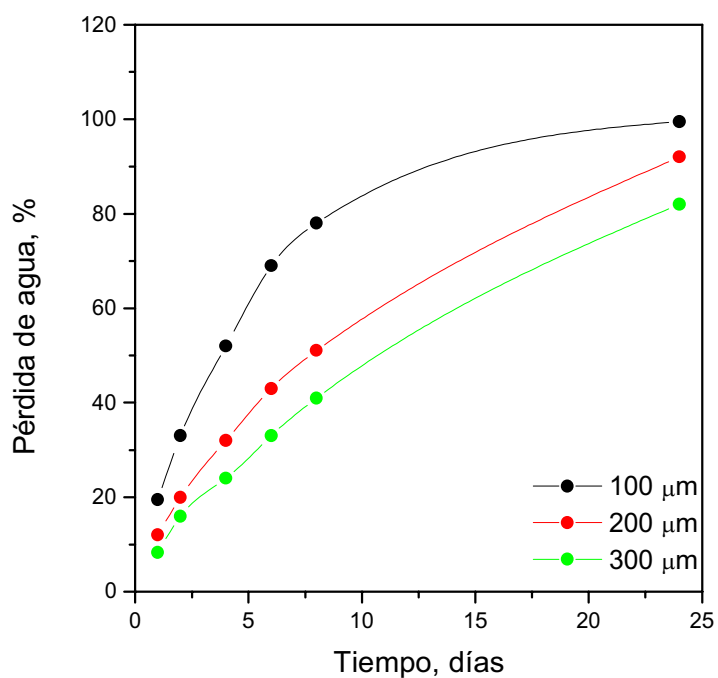


Figura 105. Cinética de secado en sensores de acero expuestos a una atmósfera de elevada humedad relativa.

Figura 106. Cinética de secado en sensores de acero expuestos a una atmósfera de baja humedad relativa.



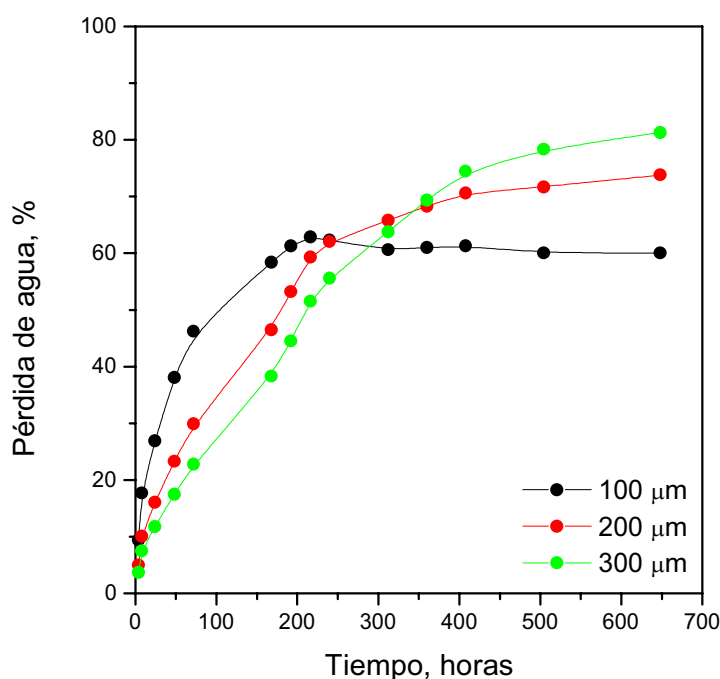


Figura 107. Cinética de secado en sensores de zinc expuestos a una atmósfera de elevada humedad relativa.

En un principio podría pensarse que el secado es doble en el resquicio de 200 μm que en el de 100 μm y triple en el de 300 μm , de manera que la evaporación de agua debería verificarse a velocidades proporcionales a la abertura del resquicio. Sin embargo, se puede observar en la figura 108, donde se representa la pérdida por evaporación en cantidades absolutas y no relativas, que la cantidad de agua evaporada es independiente inicialmente del espesor del resquicio. Más aún, durante las primeras 100 horas los tres resquicios ensayados pierden prácticamente la misma cantidad de agua, observándose diferencias de comportamiento a medida que los resquicios de menor capacidad van agotando la cantidad de agua.

Por tanto, los resquicios más amplios tardan más en secarse. Supuesto que las condiciones ambientales garanticen la saturación de las uniones solapadas, parece que la peligrosidad de las mismas crece con su capacidad de retener electrolito, es decir, cuando aumenta la abertura del resquicio.

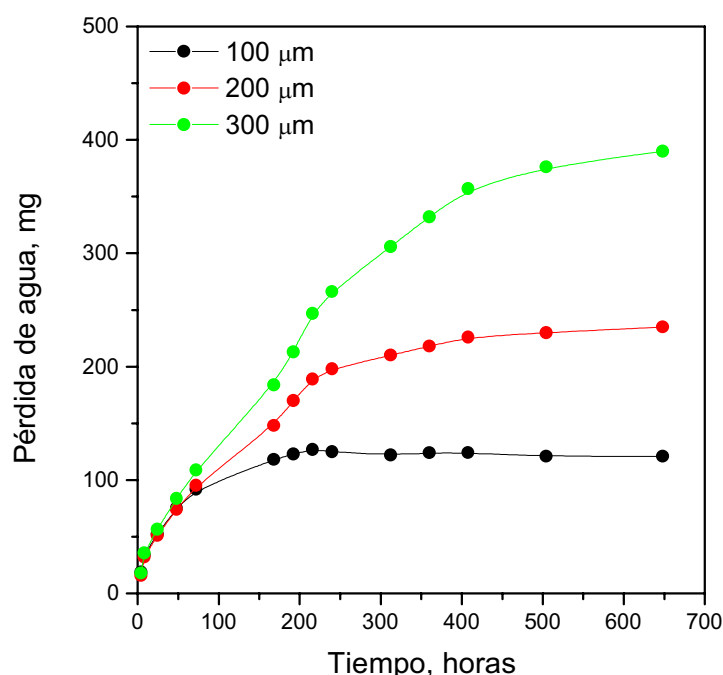


Figura 108. Cinética de secado en sensores de zinc expuestos a una atmósfera de elevada humedad relativa. La cantidad de agua evaporada esta expresada en cantidades absolutas.

Por otro lado, también fue observado en estos ensayos, que el frente de evaporación del líquido no se retrae de manera uniforme. En un determinado momento parece que el secado se detiene produciéndose una acentuada corrosión delatada por líneas de herrumbre mucho más intensas, tal y como se observa en la figura 109, donde se muestran las chapas de acero para los tres resquicios ensayados una vez desmontados los mismos. El frente posteriormente continúa retrayéndose para detenerse en otra línea donde se produce nuevamente un surco en el metal. En la figura 110 se presenta una ampliación de estas líneas intensas de corrosión bajo las cuales se producen surcos en el metal, con penetraciones de hasta 100 μm , tal y como se observa en la figura 111.

La corrosión parece producirse casi exclusivamente en el frente móvil del líquido, apareciendo una serie de gotitas aisladas externamente a dicho

frente y a pequeña distancia del mismo (Figs. 112 y 113), que no muestran ningún síntoma de corrosión.

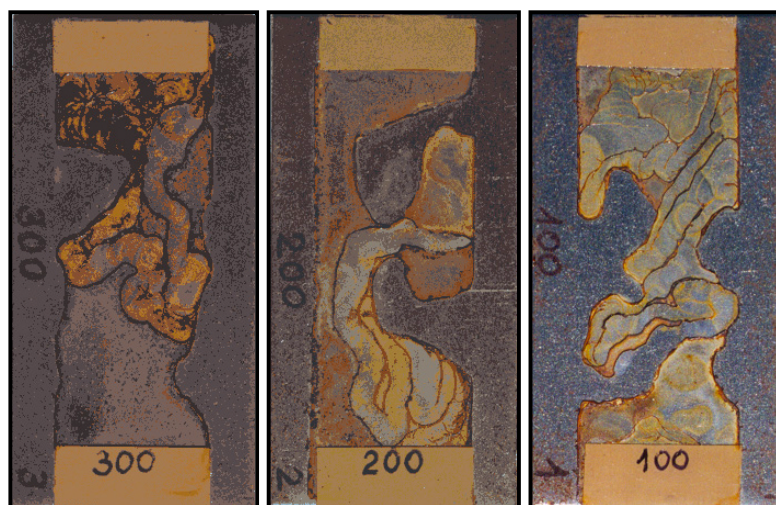


Figura 109. Aspecto de los resquicios sobre sensores de acero después del proceso de secado en una atmósfera de elevada humedad relativa.

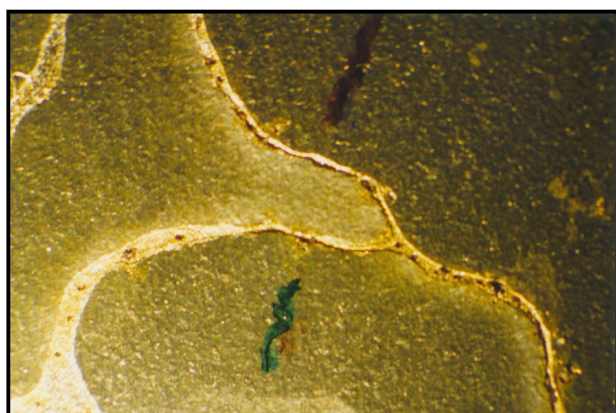


Figura 110. Aspecto de dos líneas preferenciales de corrosión (x 5).

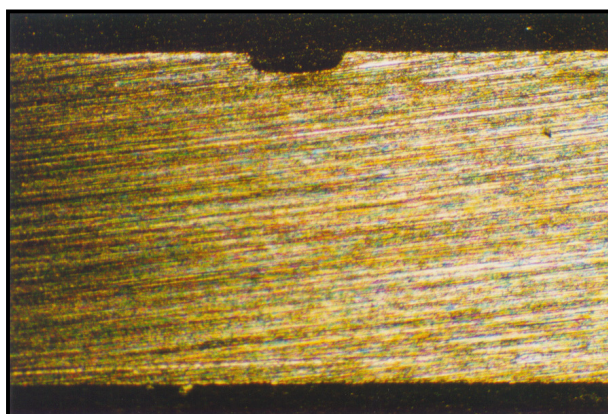


Figura 111. Aspecto de un surco de 90 μm en un sensor de acero expuesto a una atmósfera de elevada humedad y con un resquicio de 300 μm .



Figura 112. Aspecto del frente de secado donde se observa una estrecha banda de gotitas cercana al mismo y que no presenta corrosión.

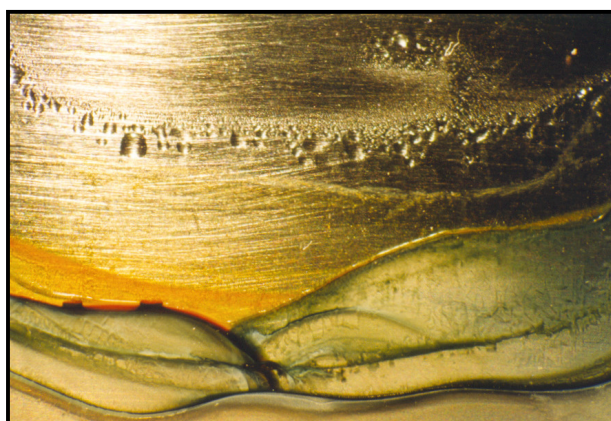


Figura 113. Zona ampliada de la figura 112

Esta estrecha banda de gotitas quizás aparezca debido a mínimos gradientes de temperatura generados por el calor de cambio de estado absorbido en el frente de evaporación. Tales gotitas no desarrollan síntoma alguno de corrosión, lo que induce a pensar que se trata de cátodos locales generados por un aporte de oxígeno preferente. Tales cátodos locales estarían unidos al ánodo formado en la línea de evaporación, o inmediatamente detrás de ella, por una película invisible de humedad adsorbida. Confirma ésta teoría la coloración rosa de tales gotas con la fenolftaleína, revelando la elevada concentración de OH^- típica de las áreas catódicas de elevada actividad.

Por otro lado, otro hecho comprobado es que la disolución del oxígeno del aire en el líquido del resquicio es un proceso muy rápido. Según comprobaciones gravimétricas realizadas, en un resquicio de $2,5 \times 6 \times 0,02 \text{ cm} = 0,3 \text{ cm}^3$ se producen, durante el secado en cámara húmeda, unos 30 mg de herrumbre, que equivalen a una corrosión de:

19 mg de Fe (11 mg de O_2), suponiendo que se forma FeOOH , o de

22 mg de Fe (8 mg de O_2), suponiendo que se forma Fe_3O_4

Como la solubilidad del O_2 en el agua es de $2,10 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$, en un volumen de $0,3 \text{ cm}^3$ tendríamos 0,002 mg de O_2 disuelto. Esto equivale a aceptar que el oxígeno disuelto en el agua del resquicio se renueva más de 4000 veces durante el proceso. Repetidos los ensayos se llega a conclusiones parecidas, con independencia de que se trate de resquicios de $100 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$ ó $300 \mu\text{m}$. La corrosión es parecida en los resquicios de $200 \mu\text{m}$ y $300 \mu\text{m}$ y algo menor en los de $100 \mu\text{m}$, quizás porque se sequen antes (Figs. 105-108) y cese la corrosión. El esquema de la figura 114 representa el mecanismo probable del proceso.

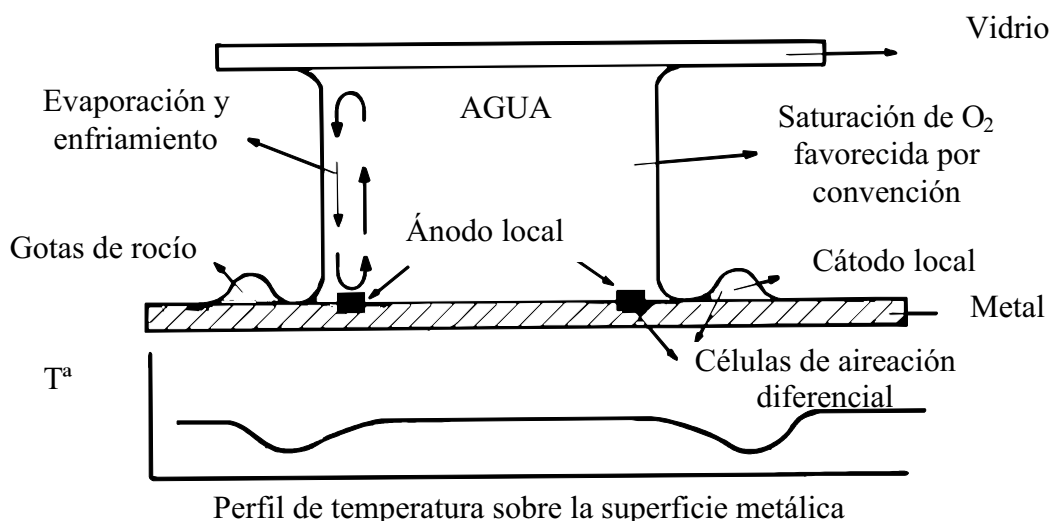


Figura 114. Mecanismo de corrosión en los resquicios metal/lámina de vidrio.

5.2.2 Efecto de la contaminación subpelicular

El estudio de este efecto permitió en las etapas iniciales del estudio un camino rápido y seguro para evaluar las posibilidades de los métodos electroquímicos como herramienta para obtener información de los procesos de corrosión que se verifican en el interior de las uniones solapadas.

En las figuras 115 y 116 se presentan los resultados obtenidos de los valores de R_{po} y R_t estimados a partir de los diagramas de impedancia de sensores de acero y zinc, como los esquematizados en la figura 100, contaminada la superficie con 500 mg/m^2 de NaCl, y expuestos a una atmósfera de elevada humedad con solape continuo (SC) y discontinuo (SD).

Los resultados demuestran que la contaminación subpelicular reduce sustancialmente la resistencia iónica de la película orgánica, R_{po} , previsiblemente por facilitar la permeabilidad al agua por diferencia de presiones osmóticas y por la higroscopicidad de las sales.

Las R_{po} de los sensores de zinc (Fig. 115) descienden unos dos órdenes de magnitud por efecto de la contaminación subpelicular, indicando una pérdida acusada del efecto barrera. En el caso de los sensores de acero (Fig. 116), el efecto negativo de la contaminación se aprecia inicialmente en el valor de R_{po} desapareciendo rápidamente, quizás porque el efecto del solape y la mayor susceptibilidad del sustrato a la corrosión sean suficientes para enmascarar el efecto de la contaminación. Quiere resaltarse el ascenso continuado de R_{po} hasta los 35 días de ensayo en el sensor de zinc no contaminado, así como el brusco descenso que tiene lugar entre los 35 y 36 días de ensayo. El rápido ascenso es atribuido a un secado progresivo del interior del solape, el cual se volvió a humidificar al cabo de 35 días, de ahí el brusco descenso de R_{po} que tiene lugar a partir del 35 día de ensayo.

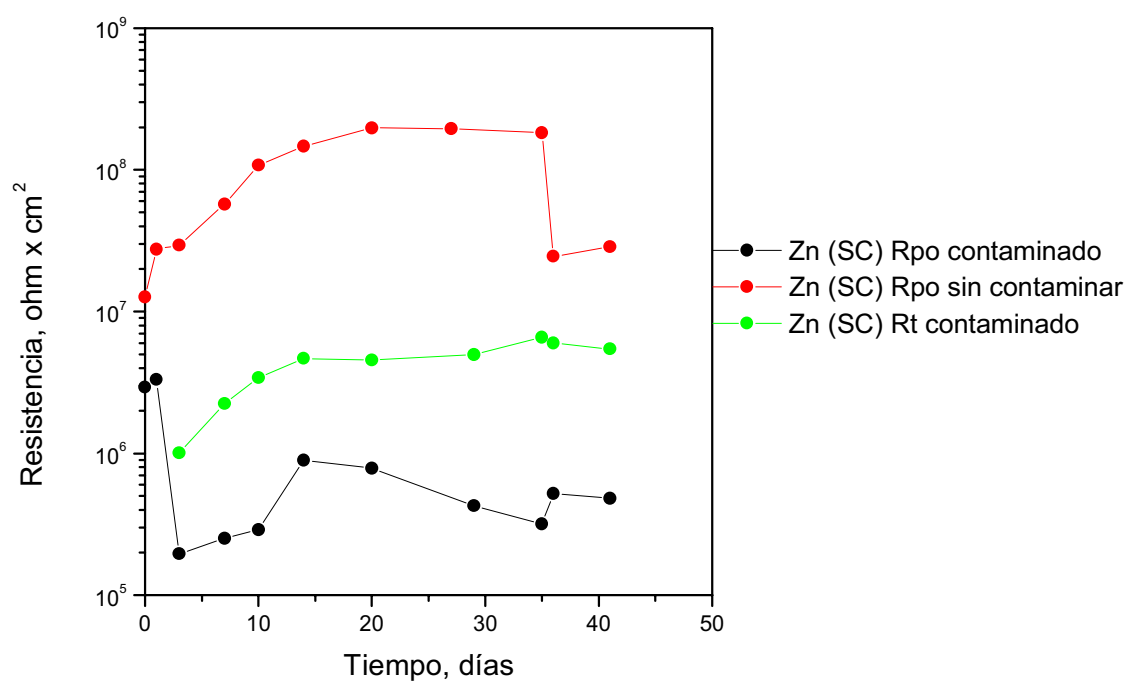


Figura 115. Respuestas de sensores de zinc sin contaminar y con contaminación subpelicular en montajes con solape continuo (SC).

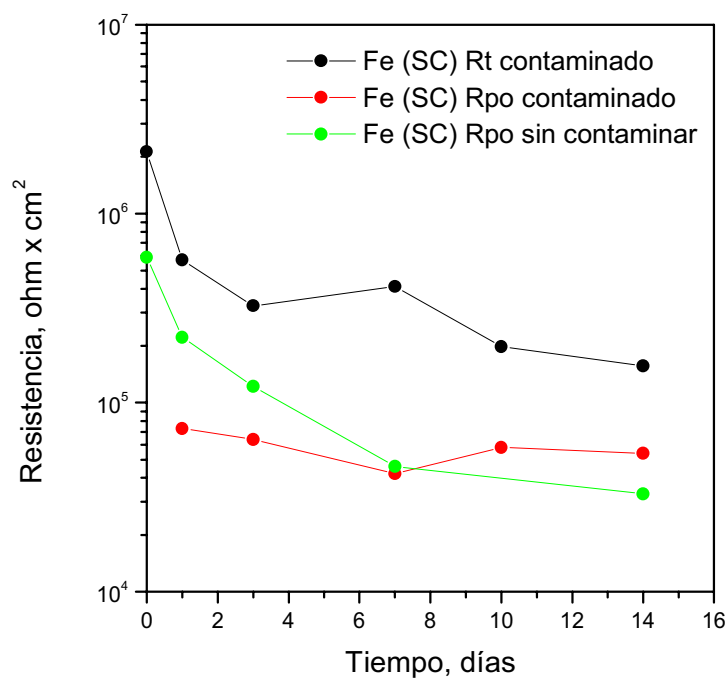


Figura 116. Respuestas de sensores de acero sin contaminar y con contaminación subpelicular en montajes con solape continuo (SC).

En los resultados obtenidos con sensores multilaminares desnudos presentados en las figuras 81 y 82, en las cuales se presentan los diagramas de impedancia de sensores de Fe sin contaminar (Fig. 81) y contaminado con 500 mg/m^2 de NaCl (Fig. 82), ambos expuestos a elevada humedad relativa, se pone de manifiesto el enorme efecto de la contaminación subpelicular. El sensor contaminado presenta impedancias del orden de 100 veces más pequeñas a bajas frecuencias (presumiblemente diferencias en las velocidades de corrosión) que el sensor sin contaminación. Igualmente, a elevada humedad relativa, el efecto de la contaminación subpelicular puede enmascarar el efecto del solape, siendo el primero más acusado, tal y como se observa en la figura 84.

Sin embargo, el efecto de la contaminación superficial es importante pero insuficiente por sí solo para provocar la corrosión. En ambiente de laboratorio se obtiene un comportamiento capacitivo independientemente de la ausencia o presencia de contaminación. Así, en la figura 83 se observa que un sensor multilaminar de Fe expuesto 1 día a una elevada humedad relativa y sin contaminar, presenta a bajas frecuencias impedancias $> 10^7 \text{ ohm}$, y 10^4 ohm en presencia de contaminación. Este mismo último sensor después de 2 horas posteriores de exposición en un ambiente de laboratorio, presenta impedancias 30 veces mayores. La evaporación de electrolito en este tiempo ha sido suficiente para reducir la peligrosidad de la contaminación por el mismo factor de 30.

La figura 92 ilustra la importancia de la humedad relativa en presencia de contaminación. Por debajo de una determinada humedad relativa, disminuye enormemente el efecto de la contaminación subpelicular, obteniéndose respuestas similares para sensores sin contaminar y contaminados.

En condiciones de inmersión también se pone de manifiesto la importancia de la contaminación subpelicular tal y como se muestra en las figuras 86 y 94. Las figuras 85, 87, 88 y 90 permiten visualizar el efecto de la contaminación subpelicular, contrastando láminas contaminadas y sin contaminar.

Con los sensores multilaminares de zinc se llega a unos resultados similares en los que también se comprueba la importancia de la contaminación subpelicular, tal y como se observa en la figura 98. En este tipo de sensores se produce una cierta recuperación de la resistencia a la corrosión con el tiempo reflejado en un aumento del valor de la impedancia a bajas frecuencias y tiempos largos (Fig. 99) asignable a una obturación de los defectos de la película de laca transparente por los productos de corrosión.

5.2.3 Efecto del sustrato

La influencia del sustrato metálico queda puesta de manifiesto comparando la escala de ordenadas de las figuras 115 y 116. Bajo idénticas condiciones de ensayo (superficies con solape continuo contaminadas y sin contaminar expuestas a elevada humedad relativa) las resistencias R_{po} y R_t de los sensores de zinc son superiores a las obtenidas para los sensores de acero, indicando en el primer caso un efecto barrera mayor del recubrimiento orgánico y una menor susceptibilidad a la corrosión del sustrato. La figura 117 presenta los espectros de impedancia obtenidos para sensores de acero y zinc contaminados, después de 10 de exposición a elevada humedad. En ella se aprecia una buena definición de los semicírculos del diagrama de Nyquist a alta y baja frecuencia para los dos metales, lo que conduce a estimaciones fiables de R_{po} y R_t . La diferencia en las escalas manifiesta nuevamente el efecto del sustrato metálico en el comportamiento de las uniones solapadas.

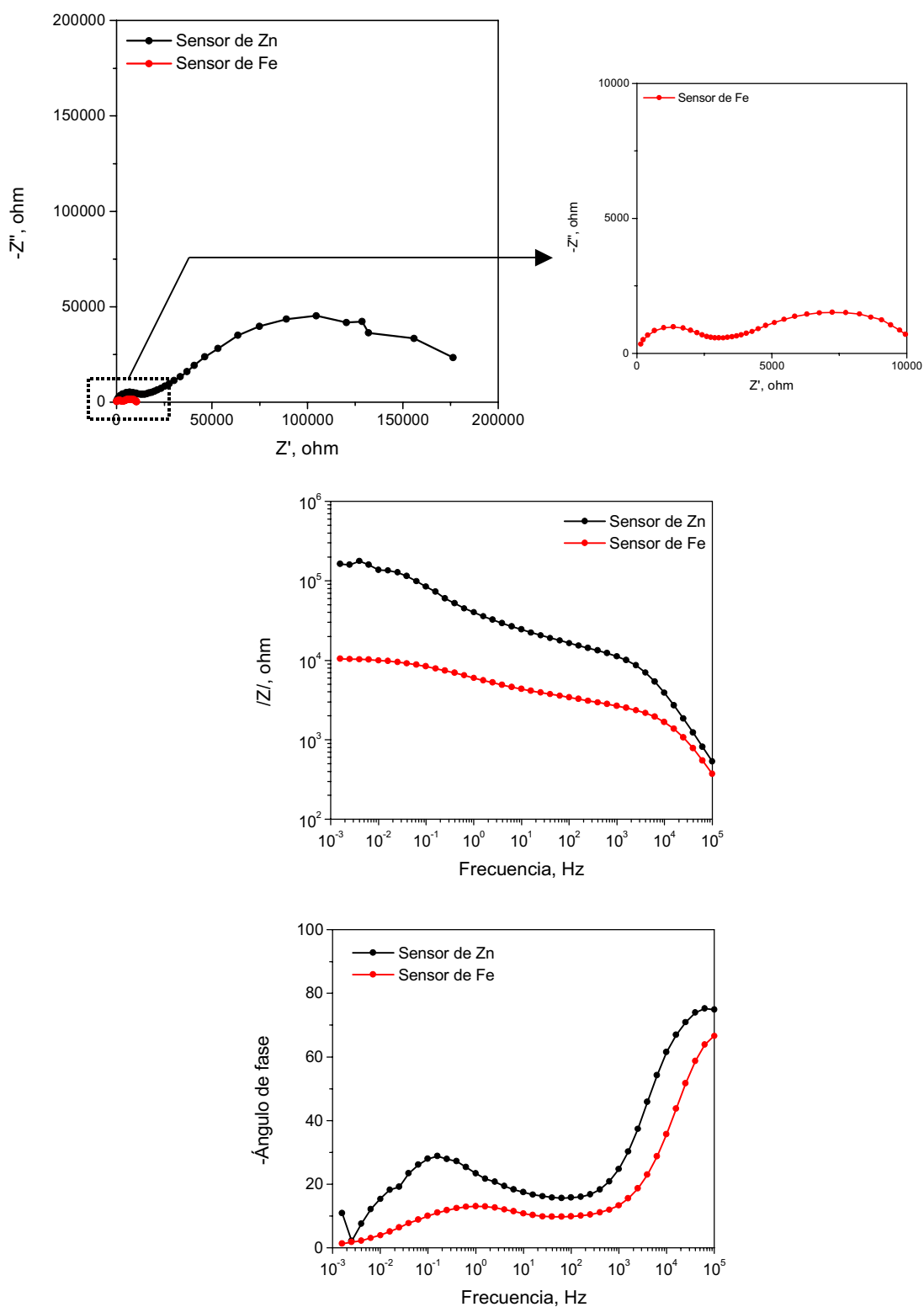


Figura 117. Comparación de las respuestas de sensores de acero y zinc con contaminación subpelicular después de 10 días de exposición a elevada humedad relativa.

5.2.4 Efecto de la presencia de un recubrimiento metálico sobre el acero base

A diferencia de la información electroquímica generada en el sistema metal/pintura, que puede referirse bien al sistema protector o a la reacción de corrosión, la respuesta electroquímica aplicando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica a sensores bilaminares de acero protegido con recubrimientos metálicos se refiere siempre a las reacciones de interfase, por lo general a la de corrosión.

Los valores obtenidos de la impedancia a bajas frecuencias están comprendidos entre 10^4 - 10^5 ohm x cm², que son los usuales en materiales metálicos desnudos. En los diagramas de Nyquist parece que se obtienen, como se observa en la figura 72, dos semicírculos no bien diferenciados, ajustándose mejor los datos experimentales a una circuito equivalente compuesto por 2 ó 3 parejas RC en paralelo, y estas dispuestas en serie. En estos casos el semicírculo obtenido a altas frecuencias podría ser manifestación de una capa de productos de corrosión de escaso valor protector o de las características de la capa superficial de electrolito. El segundo semicírculo obtenido a bajas frecuencias, o bien semicírculo único en el caso de que no pueda desdoblarse en sus componentes, proporcionaría información sobre la cinética del proceso de corrosión.

Desde el punto de vista práctico, en la figura 72 se observa que, para resquicios de 100 µm de espesor entre el solape de chapas de los distintos materiales ensayados, la aleación 55% Al-Zn ofrece una resistencia a la corrosión en los momentos iniciales 10 veces superior al resto de los recubrimientos, que entre ellos muestran un comportamiento similar. Aunque las diferencias obtenidas son pequeñas, y teniendo en cuenta que los resultados obtenidos con una separación en el resquicio de 200 µm se manifiestan en el mismo sentido, cabría establecer el siguiente orden de

menor a mayor resistencia a la corrosión en el interior de la unión solapada de los diferentes recubrimientos:

Electrogalvanizado < Galvanizado por inmersión en caliente < Galvanneal < 55% Al-Zn

Los estudios llevados a cabo mediante las técnicas MEB/EDE (ocasionalmente se recurrió a otras técnicas de análisis de superficie como la Espectroscopia Electrónica de Rayos-X (XPS/Auger)), así como de identificación (DRX) de los productos de corrosión formados tanto en la zona solapada como no solapada de las probetas expuestas a los diferentes ensayos acelerados, también aportaron información sobre los mecanismos de corrosión que se verifican en el interior de las uniones solapadas.

A continuación se presentan las peculiaridades del proceso de corrosión en las zonas de solape para cada uno de los materiales ensayados:

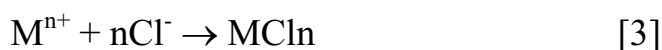
□ *55% Al-Zn*

Según se observa en la figura 47 a), el ataque se inicia en las regiones interdentríticas ricas en zinc (zonas oscuras) dando origen a productos blancos de corrosión que posiblemente sean hidróxidos y óxido de zinc mal cristalizado. Debido a la insignificante cantidad obtenida de los mismos, no se pudo revelar su naturaleza mediante la técnica de DRX.

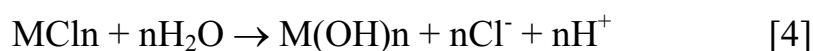
Estos productos blancos de corrosión se obscurecen con el tiempo de exposición debido a que se transforman en carbonatos básicos de zinc, hecho detectado por la técnica de análisis Auger pero no por DRX, lo que indica que se encuentran en estado amorfo. Esta transformación tiene lugar preferentemente en las superficies externas al solape, y escasamente en su interior, debido a la falta de aireación (O_2 y CO_2) en ésta zona.

La corrosión en las zonas dendríticas, ricas en aluminio, de este material tiene lugar una vez consumida completamente la fase rica en zinc.

Con el tiempo de ensayo, se produce una acumulación de cationes metálicos en el interior del resquicio, los cuales se combinan con iones cloruro procedentes del exterior e iones cloruro que inicialmente hubiesen penetrado en el resquicio y que migran hacia el interior para compensar el exceso existente de cargas positivas. Las reacciones que tendrían lugar serían:



Los cloruros metálicos, sin embargo, se hidrolizan (excepto en el caso de metales alcalinos) con formación del hidróxido metálico, regeneración de los iones cloruro y acidificando el medio de acuerdo a la reacción:



La acidificación local en el interior de la zona solapada acelera notablemente la intensidad del ataque en esta zona. Esto unido al ataque inicial preferente en las regiones interdendríticas da lugar a una corrosión localizada en la zona solapada y en sus inmediaciones tras largos períodos de exposición, tal y como se observa en las figuras 57 b), 58 b) y 60.

□ *Galvanizado por inmersión en caliente*

Para éste material no se observó corrosión localizada en el interior de la zona de solape, sino una corrosión más o menos generalizada con la

formación de productos de corrosión ricos en simonkolleita ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$).

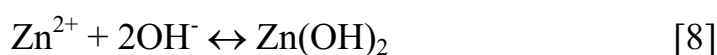
El inicio del proceso de corrosión en el interior de la zona de solape seguramente obedece a la secuencia de las reacciones ([1] a [4]), y en el medio creado por lo ensayos de niebla salina, rico en cloruros, es posible la formación de simonkolleita de acuerdo con la reacción global:

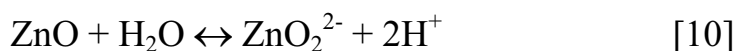
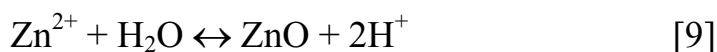


A medida que se incrementa el tiempo de ensayo, se observa en los solapes de mayor espesor (200 μm) un cierto obscurecimiento de los productos blancos de corrosión. Este obscurecimiento es atribuido a la formación de carbonatos básicos de zinc al existir en esta zona una mayor aireación (O_2 , CO_2) que en solapes con una abertura menor.

□ *Electro galvanizado*

Después de un tiempo relativamente corto, la humectación de la entrada del solape permite el paso, relativamente lento, de iones hacia el interior del mismo. De este modo comienza el proceso de corrosión (fase inicial) debido a la formación de una solución corrosiva en el interior del solape más que a la existencia de una región catódica externa donde tenga lugar la reducción del oxígeno. En el interior del resquicio podrían tener lugar las siguientes reacciones:





que constituyen el período de inducción en el que se forman cationes metálicos y protones, con la consiguiente disminución de pH, junto con una disminución de la concentración de oxígeno.

Los iones cloruro migrarían hacia el interior del solape para mantener la neutralidad eléctrica del medio, originando un aumento en la concentración de dichos iones que conduce a un incremento de la corrosión en el “frente de ataque”. Este frente muestra un claro avance hacia la zona central del solape, tal y como se representa en la figura 118, esquema similar a otros encontrados en la literatura⁽¹¹¹⁾.

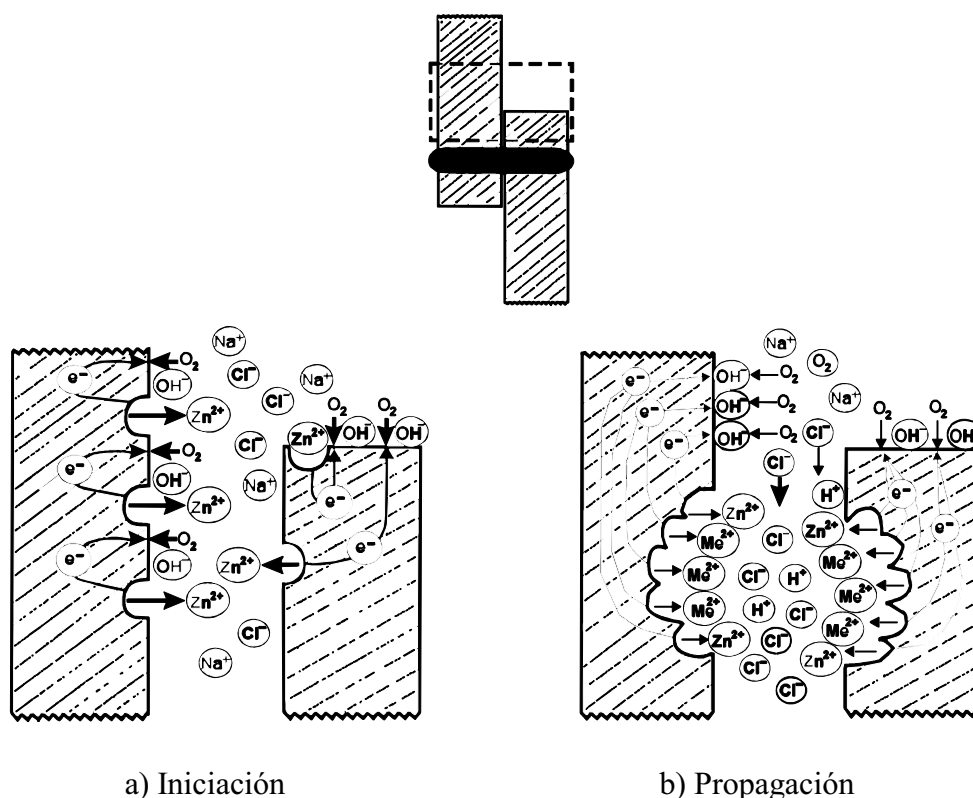
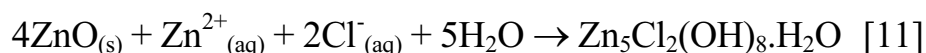


Figura 118. Mecanismo de corrosión en uniones solapadas.

La identificación de hidroxicloruro de zinc, $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8\cdot\text{H}_2\text{O}$, en el “frente de ataque” en el interior del solape en el acero electrogalvanizado, sugiere la siguiente reacción posible en dicho frente:



En la zona borde superior del solape se identificó hidroxicarbonato de zinc, $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ mediante las técnicas XPS y Auger, cuyo grado de cristalinidad debe ser muy bajo puesto que no pudo ser detectado por DRX. Este hidroxicarbonato es un producto de corrosión menos frecuente que la hidrozinca, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, la cual se forma en todas las atmósferas naturales, mientras que el hidroxizincato identificado parece formarse, escasamente, en atmósferas marinas.

Durante la fase de propagación de la corrosión, el frente de ataque avanza a partir de las diferentes aristas del solape, aunque más intensamente desde aquella que ocupa la posición superior durante el ensayo (independientemente de si el solape es vertical u horizontal), y después de un tiempo suficiente, que depende de las características del recubrimiento de zinc (y en consecuencia de su consumo) podrá alcanzar el centro del solape⁽¹¹²⁾.

□ *Galvanneal*

Los principales mecanismos implicados en la corrosión de uniones solapadas formadas con chapas de acero galvanneal son similares a los que tienen lugar, para las mismas condiciones de exposición, con el acero electrogalvanizado.

Estos mecanismos están constituidos por una fase de iniciación, que tiene lugar en la entrada del solape, donde la existencia de una mayor

aireación (O_2 , CO_2) con respecto al interior, permite la formación de productos de corrosión de zinc relativamente protectores, tales como oxihidróxidos y carbonatos. La acidificación que tiene lugar en el interior del solape, en la proximidad de la entrada del mismo, provoca el aflujo de la solución salina, rica en cloruros, hacia el interior del solape, para así mantener la neutralidad eléctrica del medio. Los iones cloruro reaccionan con el recubrimiento de zinc para formar simonkolleita, $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$, con el consecuente consumo del recubrimiento de zinc.

Los estudios que se han llevado a cabo revelan que el consumo del recubrimiento de zinc en las caras internas del solape es menor en el caso del galvanneal que en el acero electrogalvanizado, para un mismo espesor prácticamente en ambos recubrimientos. Esto significa que el galvanneal es más eficiente en lo que se refiere a protección frente a la corrosión, tanto fuera como dentro de la unión solapada, es decir, las diferencias entre ambos materiales se deben a una mayor resistencia a la corrosión del galvanneal que del acero electrogalvanizado, y no a diferencias en los mecanismos y/o reacciones implicadas en el ataque de ambos recubrimientos.

5.2.5 Efecto de la presencia de un recubrimiento mixto (metálico + orgánico) sobre el acero base

La calidad de éstos recubrimientos ha sido tal, que dos años de exposición a la atmósfera, así como 30 días de exposición llevados a cabo en los ensayos electroquímicos, ha resultado ser un tiempo insuficiente para detectar signos de deterioro de los sistemas protectores. Los valores de R_{po} obtenidos se mantienen por encima de $10^9 \Omega$, valor detectado con seguridad por la instrumentación, impidiendo obtener información sobre la resistencia de transferencia atribuible al proceso de interfase metal/pintura. Esta limitación es más aparente que real, puesto que el efecto barrera es tan

perfecto que realmente “no existe” proceso de interfase, o bien su cinética es tan lenta que puede despreciarse, tal y como se observa en las figuras 75, 77 y 79.

Cuando el recubrimiento solamente esta constituido por la fase de imprimación, la impedancia a bajas frecuencias se reduce al menos dos órdenes de magnitud, obteniéndose valores de R_{po} de $10^7 \Omega$ o inferiores, tal y como se observa en las figuras 76, 78 y 80.

5.3 Desarrollo de ensayos acelerados específicos

Como se ha expuesto en el Apartado de Introducción, no existe una normativa específica de ensayos de corrosión acelerados para anticipar en laboratorio el comportamiento de los materiales en las uniones solapadas. Esto unido a la escasa correlación observada entre los resultados obtenidos en los ensayos convencionales de corrosión acelerados y situaciones reales, condujo al desarrollo, como un objetivo de la presente investigación, de nuevos ensayos acelerados de corrosión que simulasen el comportamiento de los materiales en uniones solapadas.

El desarrollo de estos nuevos ensayos acelerados se basó en las siguientes premisas:

- a) El ensayo debería de promover la aceleración del ataque del material en el interior del resquicio formado en la unión solapada.
- b) El ensayo debería ser suficientemente agresivo para cumplir la primera premisa, aunque no excesivamente agresivo, de tal manera que se obtuviese una menor degradación en la zona no solapada que en la solapada, en concordancia con los resultados que tienen lugar en la práctica.

- c) El ensayo debería ser aplicable a una amplia gama de materiales de recubrimiento: recubrimientos metálicos, con y sin recubrimientos orgánicos de acabado.

A la hora de desarrollar estos nuevos ensayos se consideraron los siguientes aspectos: diseño de las probetas de ensayo, condiciones de ensayo y evaluación de los resultados.

5.3.1 Diseño de probetas

Tanto la forma geométrica como las dimensiones de las probetas utilizadas en los ensayos acelerados (Fig. 20) han sido adecuadas. Las probetas, de dimensiones 125 x 50 mm se construían por el solapamiento de dos chapas idénticas de 75 x 50 mm procedentes de las bobinas fabricadas en procesos de banda continua, dejando una longitud de solape de 25 mm (relación área solapada/área no solapada = 0,25). Dependiendo del material en cuestión, las chapas se unieron mediante soldadura por puntos (materiales del sector de la automoción) o remaches de aluminio (materiales del sector de la construcción), separados 30 mm.

Se consideró imprescindible proteger los bordes de las probetas en las áreas no solapadas. La zona solapada no se protegió debido, obviamente, a la configuración del solape. La falta de protección en bordes llevaba consigo una serie de factores adversos para la correcta marcha del ensayo: a) corrosión temprana del recubrimiento y/o acero base en los bordes de las probetas; desprendimiento de los productos de corrosión, además de manchar la superficie no solapada de las probetas, causando la obstrucción de las aberturas del solape, dificultando (o previniendo) la entrada del medio agresivo y de esta manera retrasando (o impidiendo) el deterioro del material en la unión solapada, y b) degradación prematura de los recubrimientos

(metálico y orgánico) en la proximidad de los bordes, lo cual puede llegar a afectar a un gran porcentaje de la superficie de ensayo, dificultando la evaluación del comportamiento del material en la región solapada.

La protección de los bordes es más eficiente utilizando cinta adhesiva que pintura con un espesor extra de película seca. La dificultad que implica la aplicación de una película uniforme y de suficiente espesor en los bordes de las muestras, junto con las dificultades de anclaje de la película a los diferentes substratos, rotura de la película, etc., llevaron a optar por la primera alternativa.

El ataque del material en el solape aumenta con la separación del mismo. Una anchura de resquicio de 200 μm puede ser suficiente para este propósito. En estos casos la anchura del resquicio se consigue mediante tiras de cinta adhesiva (mejor que láminas de plástico no adherente) (Fig. 22), de espesor adecuado, colocadas en los extremos laterales del solape, manteniendo el montaje de la unión mediante clips de plástico (Fig. 21). En el caso de materiales pasivos (aluminio y sus aleaciones, aceros inoxidables, etc.) no es aconsejable aumentar el espesor del resquicio si lo que se desea precisamente es provocar el fallo. En estos casos es preferible soldadura por puntos, unión mediante remachado, o bien las dos chapas en contacto (abertura del resquicio 0 μm), facilitando la desoxigenación del resquicio y potenciando el deterioro del material en la zona solapada.

Las muestras se colocaron en las cámaras climáticas con el solape horizontal para favorecer la entrada del medio agresivo del medio hacia el interior del resquicio.

5.3.2 Condiciones de ensayo

Los estudios llevados a cabo condujeron a un ensayo cíclico semanal constituido por las siguientes etapas:

- a) Llenado del solape con agua destilada mediante la exposición de las probetas durante un día en una cámara de condensación de humedad.
- b) Contaminación con cloruro sódico del agua retenida en el solape, conseguido mediante la exposición de las probetas en cámara de niebla salina. La duración de esta etapa es crítica en cuanto a la anticipación del ataque del material en la zona solapada. La duración óptima de la misma esta situada entre 4 y 8 horas, ya que una mayor duración conduce a un deterioro prematuro del material en la zona no solapada a la vez que acelera ligeramente la agresividad del ensayo en la zona solapada.
- c) Retención de la solución salina en el solape durante un tiempo prolongado. Esto se consigue situando las probetas en el interior de una cámara climática, manteniendo la temperatura y humedad relativa del aire a 20°C y 95%, respectivamente.
- d) Secado de solape, mediante la exposición de las muestras durante el fin de semana a una atmósfera de laboratorio (23°C, 50% HR).

El ciclo de corrosión acelerado llevado a cabo en esta investigación condujo a unos resultados satisfactorios, y comparado con el ciclo de referencia VDA⁽¹¹⁾, de configuración similar, presenta las siguientes ventajas y desventajas:

- Ambos ensayos se consideran adecuados para simular en laboratorio el comportamiento de materiales en uniones solapadas.
- El ciclo VDA es ligeramente más agresivo a pesar de triplicar el tiempo en cámara de niebla salina, haciéndolo más acelerado que el desarrollado aquí experimentalmente, aunque ello no supone una importante reducción del número de ciclos que son necesarios para la

evaluación del comportamiento de los materiales en las uniones solapadas. Asimismo, y como una desventaja, para el caso de recubrimientos metálicos se obtiene una situación en la que la diferencia de comportamiento entre las zonas solapadas y no solapadas no se muestra tan claramente como en el ciclo desarrollado aquí. El ciclo VDA simula mejor el comportamiento de materiales en atmósferas más agresivas, mientras que el nuevo ciclo desarrollado simula mejor el comportamiento en atmósferas de menor agresividad.

- Una desventaja del nuevo ciclo respecto al VDA, es que el primero requiere la utilización de tres cámaras, mientras que el VDA solamente necesita dos.

5.3.3 Evaluación de resultados

Al finalizar los ensayos, y en aquellas muestras que estaban soldadas o remachadas, para evaluar el estado de los materiales en la unión solapada, los pares de probetas se desmontaron cuidadosamente mediante un procedimiento que permite la eliminación, mediante corte local, de los elementos de unión que unen las dos chapas (remaches o soldadura por puntos), de tal manera que se puedan desmontar sin sufrir un daño significativo. Este procedimiento se basa en la eliminación de los elementos de unión mediante taladros verticales con brocas de diámetro adecuado, y que implica la utilización de unas matrices de PVC donde se sitúan las muestras y cuya función es prevenir la deformación de las mismas (Fig. 19).

La simple observación visual de la unión solapada de los materiales ensayados puede ser insuficiente para poder evaluar el grado de ataque. En el caso de uniones bimetálicas y de aquellas uniones donde se ven envueltos dos materiales distintos (imprimación y sistema completo de pintura) puede llegar

a ser dificultoso el distinguir el comportamiento individual de cada uno de los materiales acoplados. En estos casos, la observación microscópica de cortes transversales de material atacado permite conocer el grado de ataque experimentado por los diferentes materiales en la unión, la profundidad de ataque, mecanismos de ataque, etc.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Conclusiones generales

- 1 Dos años de exposición atmosférica de las uniones solapadas de los diferentes materiales ensayados resultan ser un tiempo insuficiente para promover un grado de deterioro significativo de los mismos en este tipo de uniones. A ello contribuyó en parte la relativamente moderada agresividad de las dos atmósferas donde se llevaron a cabo los ensayos.
- 2 La degradación relativa del material en la zona solapada respecto a la zona no solapada depende tanto de la reactividad del material frente al ambiente donde esta expuesto como de la agresividad de este.
- 3 Los ensayos de corrosión acelerados que normalmente se utilizan para evaluar el comportamiento de superficies libres (niebla salina, Prohesion, Chrysler, etc.) no son adecuados para el ensayo de uniones solapadas. Al contrario de lo que normalmente ocurre en la práctica, existe un retraso de la degradación del material en la zona solapada en comparación con el ataque experimentado en la superficie libremente expuesta al ambiente agresivo de la cámara de ensayo.
- 4 La retención de humedad en el interior del resquicio formado por el solapamiento entre chapas, es la causa principal del deterioro prematuro de los materiales en este tipo de uniones. De acuerdo con los estudios llevados a cabo de cinética de secado, la retención de humedad en resquicios de espesores 100 μm , 200 μm y 300 μm , dependiendo de la humedad relativa ambiental, puede variar desde

unos días o incluso semanas ($HR \sim 95\%$) a unas pocas horas ($HR < 50\%$). No obstante, la presencia de oxígeno resulta totalmente imprescindible para el desarrollo de los procesos de corrosión en la unión solapada.

- 5 La aplicación de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), con la utilización de sensores fabricados con un diseño especial, ha resultado una herramienta apropiada para el análisis de los procesos de corrosión y deterioro de los diferentes materiales ensayados en uniones solapadas, permitiendo evaluar el efecto de diferentes factores de corrosión que afectan a la durabilidad de este tipo de uniones: naturaleza del recubrimiento metálico, naturaleza del recubrimiento protector orgánico, la posible existencia de contaminación subpelicular, corrosividad del medio, etc.
- 6 Tanto con sensores bilaminares, de diseño muy simple, como con diseños multilaminares de diseño más complejo, es posible obtener información sobre la corrosión del recubrimiento metálico en el interior de la unión solapada y sobre el estado del recubrimiento orgánico de acabado.
- 7 Se puede detectar la disminución de la resistividad de los recubrimientos y el inicio del proceso de corrosión en la interfase metal/recubrimiento orgánico mucho antes de que aparezcan síntomas visibles de deterioro.

Recubrimientos metálicos desnudos

- 1 Las velocidades de corrosión de las uniones solapadas húmedas formadas por recubrimientos metálicos desnudos, son semejantes a las obtenidas para los mismos metales sumergidos en agua.
- 2 La resistencia a la corrosión, de menor a mayor grado, clasificaría a las uniones solapadas de los materiales en el orden siguiente:
electrogalvanizado < galvanizado por inmersión en caliente < galvanneal < 55% Al-Zn

Si bien los tres primeros muestran un comportamiento similar, el 55% Al-Zn presenta una velocidad de corrosión 10 veces menor.

Recubrimientos mixtos (metálico + orgánico)

- 1 El orden de mérito de los diferentes recubrimientos mixtos considerados no es el mismo en los distintos ensayos acelerados de corrosión realizados.
- 2 Aplicando la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se acepta que cuando se obtiene más de un semicírculo en los diagramas de impedancia, los parámetros electroquímicos derivados del semicírculo a altas frecuencias, R_{po} y C_c , suministran información sobre el recubrimiento orgánico protector, mientras que los parámetros derivados del semicírculo a bajas frecuencias, R_t y C_{dl} , suministran información sobre el proceso de corrosión del sustrato metálico u otras reacciones de interfase. Sin embargo, cuando aparece solamente un semicírculo, puede plantearse la duda de si las resistencias obtenidas en los diagramas de impedancia corresponden

al recubrimiento protector o al proceso de corrosión metálica. La consideración conjunta de las capacidades permite, en la mayoría de las ocasiones, realizar la atribución correcta.

- 3 Los materiales prepintados analizados muestran un valor protector muy elevado mostrándose inalterados a las diferentes condiciones de ensayo en períodos de exposición inferiores a un mes, lo que obliga a prolongar considerablemente las medidas electroquímicas, perdiéndose el principal atractivo de estas técnicas.
- 4 Los sensores multilaminares han permitido medir fuerzas impulsoras en las pilas de contaminación diferencial, formadas en la interfase metal/pintura, del orden de 200 mV. Asimismo, las pilas de aireación diferencial bajo la película de pintura pueden alcanzar también fuerzas impulsoras de varios centenares de mV.
- 5 En resquicios sumergidos la concentración exterior de O_2 es de 8 ppm, tan pequeña que se agota en el borde del solape, pudiendo permanecer sin corroerse las partes más internas, pues en las pilas de aireación diferencial que se forman el ánodo requiere una oferta de O_2 inferior al cátodo pero superior a 0.

Ensayos acelerados de corrosión en uniones solapadas

- 1 Se ha desarrollado un ensayo cíclico semanal que simula adecuadamente el efecto negativo que en la práctica presentan las uniones solapadas. Este ensayo presenta la siguiente configuración en cuatro etapas: a) condensación permanente de humedad durante 24 horas⁽⁸⁶⁾, b) contaminación con cloruro sódico, durante 8 horas,

del agua retenida en el solape⁽³⁵⁾, c) retención de la solución salina en el solape durante 4 días (20°C y 95% HR), y d) secado mediante la exposición de las probetas en la atmósfera de laboratorio (23°C y 50% HR) durante el fin de semana.

- 2 Para la correcta marcha del ensayo y obtención de la adecuada información hay que tener en cuenta una serie de detalles relacionados con el diseño de la probeta de ensayo, así como con el desmontaje y técnicas de evaluación de resultados al finalizar el ensayo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) “Prevention of corrosion of motor vehicle body and chassis components”, Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report HS J447, Warrendale, PA (1981).
- (2) Z. Ahmed y F.A. Al- Sulaiman, *Br. Corros. J.*, 28(2) (1993) 112.
- (3) S. Fujita y H. Kajiyama, “Corrosion product of steel on vehicles used in North America”, Paper No. 378, Corrosion/95, NACE, Houston (1995).
- (4) A. W. Bryant y W.C. Oldenburg, “Body corrosion field survey – five and six year old vehicles”, Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 862025 (1985).
- (5) S. Yamamoto y T. Sakauchi, *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, 6(1) (1991) 37.
- (6) S. Fujita y K. Masamura, Proc. 12 Congreso Internacional de Corrosión, NACE, Houston (1993) 3200.
- (7) H.E. Townsend, *Corrosion* (NACE), 52(1) (1996) 66.
- (8) J.P. Moran y M.W. Egbert, “Galvanic corrosion of aluminium auto body sheet couplet to steel”, Paper No. 382, Corrosion/95, NACE, Houston (1995).
- (9) C.D. Hamm, Proc. 79th Meeting of the AGARD structures and Materials, Sevilla (1994) 14.1 – 14.11.
- (10) ECCA Test Methods T19-ECCA, “Recommendations for panel design and method for atmospheric testing”, ECCA (1989).
- (11) VDA 621-415: “Prüfung des korrosionsschutzes von kraftfahrzeuglackierungen bei zyklisch wechselnder beanspruchung”, Frankfurt (1982).

- (12) M. Simko, S. Ban y L.A. Roudabush, Galvatech'95. The use and manufacture of zinc and zinc-alloy coated sheet steel products into the 21 st Century (Proc. Conf.), Chicago, Illinois, USA, 17-21 Sep. (1995).
- (13) T.E. Dorsett y D.D. Davidson, "Design of a standard test coupon for perforation corrosion", Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 932366 (1993).
- (14) M. Nakazawa, Y. Miyoshi y D. Davidson, "Corrosion investigation from 10 year field exposure vehicles", Paper No. 375, Corrosion/95, NACE, Houston (1995).
- (15) F. Zhu, S. Hedlund y D. Thierry, *Br. Corros. J.*, 31(2) (1996) 113.
- (16) S. Wakano y M. Nishihara, "Perforation corrosion resistance of several coated steels in two simulated model tests", Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 890706 (1989).
- (17) K. Miki, M. Iwai y S. Nomura, "Weathering test of hem model set inside automotive door", Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 892568 (1989).
- (18) S. Wakano y col., Proceedings of the International Conference on zinc and zinc alloy coated steel sheet, Galvatech (1989).
- (19) R. Noumi, *Sumitomo Search*, 33 (1986).
- (20) Y. Ito y Y. Miyoshi, "Corrosion protection of galvanized steel sheet. Corrosion investigation of field vehicle and its laboratory evaluation methods", Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 892580 (1989).
- (21) M. Nakazawa, H. Nomura, K. Hayashi, Y. Ito, Y. Miyoshi y D.D. Davidson, Proc. 6th Automotive Corrosion and Prevention Conference, Dearborn, Michigan, USA, 4-6 Oct. (1993).

- (22) K. Hayashi y Y. Miyoshi, “Corrosion protection of galvanized steel sheet-corrosion investigation of field vehicle”, Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 912279 (1991).
- (23) Y. Miyoshi, H. Odashima, Y. Shindo, M. Yoshida y T. Kanamaru, *Nippon Steel Technical Report*, 57 (1993) 16.
- (24) K. Hayashi, Y. Ito y Y. Miyoshi, *Nippon Steel Technical Report*, 63 (1994) 8.
- (25) S. Hedlung, Proc. 6th Automotive Corrosion and Prevention Conference, Dearborn, Michigan, USA, 4-6 Oct. (1993).
- (26) S. Wakano y M. Nishihara, *The Sumitomo Search*, 39 (1989) 11.
- (27) E. Almeida y D. Santos, ECCA Own Programme; Its First Years of Life, ECCA Meeting, Lisboa, Mayo (1997).
- (28) Y. Miyoshi, J. Oka y S. Maeda, *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, 23(11) (1983).
- (29) S. Kobayashi, T. Irie y H. Takahashi, Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 820335 (1982).
- (30) G. Van de Streek, “Hem flange evaluation of corrosion performance”, Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 850565 (1985).
- (31) J.P. Moran, P.R. Ziman y M.W. Egbert, “Cosmetic corrosion of painted aluminium and steel automotive body sheet: Results from outdoor and accelerated laboratory test methods”, Paper No. 374, Corrosion/95, NACE, Houston (1995).
- (32) L.A. Roudabush y T.E. Dorsett, “A review of perforation corrosion testing – 1980 to 1990”, Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 912285 (1991).

- (33) Y. Miyoshi, M. Kitayama, Y. Ito y H. Koyahara, "A study on corrosion test methods for automotive steel sheet", Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 840210 (1984).
- (34) H. McArthur, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 65 (1982) 306.
- (35) ASTM B 117: "Test method for salt spray (fog) testing", ASTM, Philadelphia.
- (36) R. Baboian, 13th Congreso Internacional de Corrosión, Melbourne, Australia (1996).
- (37) S. Fujita, H. Kajiya, M. Yamashita y A. Nishimoto, *Tetsu – to – Hagan*, 81(12) (1995) 1162.
- (38) L.A. Roudabush, D.C. McCune y H.E. Townsend, "Update on the development of an improved cosmetic corrosion test by the automotive and steel industries", ASTM STP 1238, Cyclic Cabinet Corrosion Testing, G.S. Haynes, K. Tellefsen eds., ASTM, Philadelphia (1994).
- (39) H.E. Townsend, R.D. Granata, D.C. McCune, W.A. Schumacher y R.J. Neville, Proc. 5th Automotive Corrosion and Prevention Conference, Octubre (1991), SAE International, Paper No. 912275, 73-98.
- (40) ASTM G 85: "Standard practice for modified salt spray (fog) testing", ASTM, Philadelphia (1994).
- (41) Accelerated corrosion test for cars and trucks. Chrysler LP 461H-117.
- (42) M.L. Stephens, "Evaluation of corrosion test method", Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 892571 (1989).
- (43) F. Blakenhurst, "Hoogorens", en A151 Program Accelerated Corrosion Testing – A Co-operative Effort by the Automotive and Steel Industries, Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 892570 (1989).

- (44) N.D. Cremer, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 43(3) (1996) 16.
- (45) S. Fountalakis, "Perforation resistance of precoated steels in an accelerated automotive test", Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 860270 (1986).
- (46) U.R. Evans y T.P. Hoar, *Proc. Royal Soc. A.*, 137 (1932) 343.
- (47) C. Wagner y W. Traud, *Z. Elektrochem.*, 44 (1938) 391.
- (48) M. Stern y A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, 104 (1957) 56.
- (49) M. Stern y E.D. Weisert, *Proc. Am. Soc. Test. Mater.*, 59 (1959) 1280.
- (50) S. Feliu, Jr., M. Morcillo y S. Feliu, *Prog. Org. Coat.*, 25 (1995) 365.
- (51) S. Feliu, J.C. Galván y M. Morcillo, *Corros. Sci.*, 30 (1990) 989.
- (52) F. Mansfeld y W. Kendig, *Werk. Korr.*, 36 (1985) 473.
- (53) P.L. Bonora, F. Deflorian y L. Fedrizzi, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1073.
- (54) B.J. Hepburn, K.R. Gowers y J.D. Scantlebury, *Br. Corros. J.*, 21 (1986) 105.
- (55) A. Amirudin y D. Thierry, *Br. Corros. J.*, 30 (1995) 128.
- (56) G.W. Walter, *J. Electroanal. Chem.*, 118 (1981) 259.
- (57) S. Feliu, M. Morcillo y J.C. Galván, Proc. of the Symposium on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings, Abril 11-14 (1989) 280.
- (58) T. Simpson y P.J. Moran, *J. Electrochem. Soc.*, 46 (1990) 331.
- (59) C. Barreau y D. Thierry, *Rev. Métall.*, 7 (1990) 457.
- (60) A. Amirudin, C. Barreau, D. Massinon y D. Thierry, Proc. 2nd Int. Conf. on zinc and zinc alloy coated steel sheet, Galvatech'92, Amsterdam, Septiembre (1992).
- (61) A. Amirudin, P. Jernberg y D. Thierry, Proc. 12 Congreso Internacional de Corrosión, Houston, USA, Septiembre (1993).

- (62) A. Amirudin, C. Barreau, D. Massinon y D. Thierry, *Mater. Sci. Forum*, 111-112 (1992) 291.
- (63) J. Kruger y col., "Passive films, surface structure and stress corrosion and crevice corrosion susceptibility", NBSIR-83-2551.
- (64) E. Johansson y B. Rendahl, "Precoated sheet steels for manufacturing industry from the corrosion view point. Field exposure, one year", K.I. Report N 1990: 1. Estocolmo (Swedish Corrosion Institute) (1990) 59.
- (65) S. Yamamoto y T. Sakauchi, *JSAE Rev.*, 11 (1990) 55.
- (66) D. Massinon, D. Dauchelle y J.C. Charbonier, Proc. 11th Congreso Internacional de Corrosión, Vol. 1, pp. 31-55.
- (67) F. Geenen, "Characterization of organic coatings with impedance measurements", Ph. Thesis, Technische Universiteit Delf, Sept. (1991).
- (68) S. Kobayashi y col., "Perforation corrosion at lapped and cold formed portions in cold rolled and galvanized sheets steels", Society of Automotive Engineers (SAE), Technical Report No. 830492 (1983).
- (69) T. Kanamaru, S. Suzuki y K. Arai, Proc. Galvatech'92, Amsterdam, Septiembre (1992) 331.
- (70) Y.M. Choi y D.C. Bae, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 79(1) (1996) 16.
- (71) S. Fujita, *Zairyo to Processu*, 5(2) (1992) 638.
- (72) H. Adachi et al., Proc. Symposium on Corrosion and Protection by Organic Coatings, N.W. Kendig and H. Leidheiser, *Electrochem. Soc. Inc.*, (1987) 111 (Proc. Vol. 87-2).
- (73) J.J. Vicent and C.L. Coon, "Relative effect of paint film thickness on bimetallic and crevice corrosion", Proc. SAE'Corrosion, SAE, Detroit (1986) 7.
- (74) ISO 8565: "Metals and alloys. Atmospheric corrosion testing. General requirements for field tests", ISO.

- (75) ISO 9223: "Corrosion of metals and alloys. Classification of corrosivity of atmospheres", ISO (1991).
- (76) F. Mansfeld, C. Chen, C.C. Lee y X. Xiao, *Corros. Sci.*, 38(3) (1996) 497.
- (77) F. Mansfeld, S. L. Jeanjaquet y M.W. Kendig, *Atmospheric Environment*, 20 (1986) 1179.
- (78) F. Mansfeld y V. Kenkel, *Corros. Sci.*, 16 (1976) 111.
- (79) J.A. González, E. Otero y C. Cabañas, *Br. Corros. J.*, 19(2) (1984) 89.
- (80) N.D. Tomashov, "Theory of corrosion and protection of metals", Ed. Collier, MacMillan, London (1996) 367.
- (81) P.J. Sereda, *ASTM Bull*, Feb., 228 (1958) 53; May, 246 (1960) 47.
- (82) J.A. González, E. Otero y C. Cabañas, *Br. Corros. J.*, 25(2) (1990) 125
- (83) M. Morcillo, "Resistencia a la corrosión atmosférica del recubrimiento Algafort. Su comparación con la chapa galvanizada", CENIM, Madrid (1992).
- (84) S. Sugimoto y M. Gotou (Mitsui Min and Smelting Co, Ltd, Ageo, Japan 362), *Bosei Kanri* 33(1) (1989) 21.
- (85) DIN 50017: "Klimate und ihre technische anwendung. Kondenswasser-Prüfklimate", Berlin (1982)
- (86) ASTM D 4585: "Testing water resistance of coating using controlled condensation" (1987).
- (87) F.P. IJsseling, *Br. Corros. J.*, 15(2) (1980) 51.
- (88) G.N. Flint, *Corrosión y Protección*, 8 (1977) 23.
- (89) F.L. Laque, "Marine Corrosion", Wiley and Sons, Nueva York (1975) 164.
- (90) L.L. Sheir, "Corrosion", Vol. I, Newnes-Butterworths, Londres (1976) 1:143.

- (91) M.G. Fontana y N.D. Greene, "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, Nueva York (1967) 39.
- (92) U.R. Evans, *Inst. Metals*, 30 (1923) 239.
- (93) R.B. Mears y U.R. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, 30 (1934) 17.
- (94) R.J. Mckay, *Trans. Electrochem. Soc.*, 41 (1922) 201.
- (95) I.B. Ulanovskii y M. Korovin, *J. Appl. Chem.*, 31 (1958) 1352.
- (96) I.L. Rosenfeld y I.K. Marshakov, *Corrosion*, 24 (1968) 247.
- (97) H.H. Uhlig, *Trans. AIME*, 140 (1940) 411
- (98) I.B. Ulanovskii, *Zh. Prikl. Khim.*, 39 (1966) 814.
- (99) Z. Szklarska-Smialowska y J. Mankowski, *Corros. Sci.*, 15 (1975) 493.
- (100) Yu.M. Korovin y I.B. Ulanovskii, *Zashch. Metall.*, 6 (1970) 9.
- (101) H.H. Uhlig, *Mater. Prof. and Perf.*, 42 (1973).
- (102) Z. Szklarska-Smialowska, *Br. Corros. J.*, 10 (1975) 11.
- (103) G. Bombara, *Corros. Sci.*, 9 (1969) 519.
- (104) B. F. Brown, C.T. Fuji y E.P. Dahlberg, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 218.
- (105) B.F. Brown, *Corrosion*, 26 (1970) 349.
- (106) M. Pourbaix, J. Van Muyilder, E.D. Verink y A. Pourbaix, CEBELCOR, Rep. RT 214 (1973).
- (107) I.L. Rosenfeld, Proc. U.R. Evans Conf. Localised Corrosion, Williamsburg (1971) 373.
- (108) W.D. France, "Localised corrosion, cause of metal failure", ASTM STP 516 (1972).
- (109) G. Karlberg y G. Wranglen, *Corros. Sci.*, 11 (1971) 499.
- (110) I.L. Rosenfeld, Proc. 5th Int. Cong. Metall. Corros., Tokyo (1972) 53.
- (111) M. G. Fontana, "Corrosion Engineering", 3th Edition, Mac Graw-Hill Book Company, New York (1987).

-
- (112) E. Almeida y col., “Factors influencing the corrosion behaviour of coated steel sheets in the vicinity of lap-joints”, INETI, Lisboa (1998).