



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**EVALUACIÓN DE DIVERSAS
FORMULACIONES DE CONVERTIDORES
DE ÓXIDO APLICADOS EN PROBETAS DE
ACERO 1010 EXPUESTAS EN AMBIENTE
ÁCIDO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

MECÁNICA-METALMECÁNICA

P R E S E N T A :

ING. VÍCTOR MANUEL BARRITA ROJAS

TUTOR:

DRA. FRIDA MARÍA LEÓN RODRÍGUEZ



2007

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. TCHIJOV VLADIMIR
Secretario: Dra. LEÓN RODRÍGUEZ FRIDA MARÍA
Vocal: Dr. AGUILAR MARQUEZ ARMANDO
1^{er}. Suplente: M. I. CONTRERAS ESPINOZA JOSÉ JUAN
2^{do}. Suplente: M. I. CORTÉS MONTES DE OCA ROLANDO

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

TUTOR DE TESIS:
DRA. FRIDA MARÍA LEÓN RODRÍGUEZ

FIRMA

Índice

Resumen	1
Introducción	3
Objetivos e Hipótesis	6
1 Antecedentes	8
1.1 Consideraciones generales	8
1.2 Conceptos teóricos	8
1.2.1 Definición de corrosión	8
1.2.2 Pérdidas económicas originadas por la corrosión	10
1.2.3 Clasificación y características de los distintos procesos de la corrosión	11
1.3. Pasividad	12
1.3.1 Mecanismos de pasividad	15
1.3.2 Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivación	17
1.3.3 Pasivación en condiciones reales de operación.	20
1.3.4 Influencia de determinadas variables sobre las características de las curvas de pasivación	22
1.4 Repasivación	24
1.5 Convertidores de óxido	26
1.6 Los recubrimientos orgánicos	29
1.7 Las pinturas como recubrimientos protectores anticorrosivos	30
1.8 Componentes de las pinturas	31
1.8.1 Ligantes	34
1.8.2 Disolventes	37
1.8.3 Pigmentos	39
1.8.4 Aditivos	44
1.9 Tipos de pinturas	44
2 Materiales y métodos	46
2.1 Material utilizado	46
2.1.1 Características de los materiales.	46
2.2 Equipo utilizado	47
2.3 Preparación de las probetas de acero 1010	48
2.4 Preparación de las formulaciones de convertidores	50
2.4.1 Aplicación de las formulaciones a las probetas	51
2.5 Características y aplicación de los recubrimientos	54
2.5.1 Recubrimiento Súbalox E (pintura en polvo epóxica)	54

2.5.2 Recubrimiento Súbalox U (pintura base poliuretano)	54
2.5.3 Recubrimiento Súbalox V (pintura vinilacrílica)	54
2.6 Aplicación de los recubrimientos	55
2.7 Prueba en la cámara de rocío de niebla ácida	55
2.7.1 Descripción de la cámara de niebla ácida	55
2.7.1.1 Creación del ambiente ácido	56
2.7.1.2 Medida del pH de la solución ácida	57
2.7.1.3 Suministro de aire comprimido	57
2.7.1.4 Condiciones en la cámara de rocío ácido	57
2.8 Arreglo experimental de las probetas en la cámara	57
2.8.1 Inicio y término de la prueba	58
2.9 Pruebas de resistencia a la corrosión para el análisis y evaluación entre los tres esquemas de pintado	59
2.9.1 Caracterización para la evaluación entre los tres esquemas de pintado	60
2.9.1.1 Método de evaluación del grado de ampollamiento en los tres esquemas de pintado	60
2.9.1.2 Método de evaluación del grado de oxidación en las probetas con recubrimiento	61
2.9.1.3 Método de evaluación para los tres esquemas de recubrimiento	64
2.9.1.4 Método de adherencia de los recubrimientos	65
3 Análisis de resultados y discusión	69
3.1 Resultados de la evaluación del ampollamiento	69
3.2 Resultados de la evaluación del grado de oxidación en las probetas con recubrimiento	78
3.3 Evaluación de los tres esquemas de recubrimiento en ambientes corrosivos	85
3.4 Resultados de la evaluación en la adherencia de los recubrimientos	92
4 Conclusiones	99
5 Índice de cuadros	101
6 Índice de figuras	104
7 Bibliografía	106

Resumen

En el presente trabajo se evalúa el desempeño que tienen los ácidos tánico y fosfórico como convertidores de óxido, mediante la técnica descrita a continuación.

Esta técnica es una alternativa a utilizar ácidos naturales como el ácido tánico que se obtienen de algunas plantas y el ácido fosfórico, como inhibidores de la corrosión al utilizarlos como primarios, previos a una capa de pintura.

Los ácidos son diluidos y mezclados con alcoholes como el iso-propílico y el ter-butílico, que ayudan a la penetración sobre la superficie del metal, su composición química es materia orgánica. También se utiliza glicerina para tener mayor fijación en la superficie del metal. Estos ácidos se aplican en probetas de metal, en este caso, en placas de un tamaño de 7×12 cm de una lámina de acero al carbono SAE 1010 (UNS G 10080).

Previamente, las placas de acero al carbono pasan por el proceso de limpieza (*sand blast cleaning*) con arena. Esta limpieza se hace por medio de un ataque de arena sílica a presión que choca contra la placa de acero produciéndole cierta rugosidad y dejándola blanqueada, en seguida se limpian las probetas de acero con acetona y alcohol para remover todo tipo de suciedad. Posteriormente, en solución aireada al 3.5% de NaCl, se provoca una corrosión de grado C, después se remueven y limpian los polvos de óxido. A continuación se les aplica una de las quince formulaciones elaboradas a base de ácido tánico y fosfórico, diluidos en una mezcla de alcoholes isopropílico y terbutílico con la glicerina en diferentes concentraciones respectivamente.

Se estudia el efecto que tienen los ácidos como inhibidores de la corrosión sobre la superficie metálica aplicando tres esquemas de pintura comercial sobre éstos; uno es pintura vinilacrílica, otro es pintura de poliuretano y el tercero es pintura epóxica. Se someten a una prueba en cámara de niebla ácida.

Se realizó la exposición en un tiempo de 2500 hrs. en la que se evaluaron los recubrimientos, mediante pruebas de ampollamiento, oxidación y adherencia.

Introducción

Los metales se encuentran en la naturaleza, en general, formando compuestos (óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, etc.) con otros elementos.

El proceso por el cual el metal regresa a su estado natural y que corresponde a una oxidación, se conoce como corrosión y representa la conversión paulatina del metal en sus formas combinadas.

Sin embargo, en el caso de la corrosión metálica es posible, si no evitarla siempre, sí hacerla más lenta y conseguir que la vida útil de los metales se alargue, esto se consigue mediante las investigaciones realizadas por científicos dedicados a este tema; debido a la necesidad de evitar las grandes pérdidas económicas que conlleva, o lo que es lo mismo, por el enorme ahorro económico que supone que no se produzca.

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades físicas y químicas.

El medio ambiente, en el cual actúan los metales, puede variar desde una simple exposición a la atmósfera a temperatura ambiente o atmósferas que contienen gases reactivos a altas temperaturas, desde el suelo al agua, desde sustancias químicas poco reactivas a muy reactivas, desde metales líquidos a radiación nuclear.

A pesar de lo anterior, los materiales se usan en numerosas aplicaciones a la intemperie, debe tomarse en cuenta un aspecto muy importante, que es la velocidad de deterioro que sufren los metales, así como los tratamientos de protección adecuados para las condiciones de su uso.

El dióxido de azufre (SO_2) es uno de los principales agentes corrosivos de la atmósfera.

El dióxido de azufre (SO_2) se encuentra en las atmósferas que están contaminadas por humos industriales y de hogares domésticos, y se origina al quemar combustibles que contienen azufre. Esta sustancia química estimula grandemente la corrosión de las superficies metálicas humedecidas, ya que aumentan la actividad de la película acuosa.

Recientemente está despertando mucho interés el daño producido a los metales por la lluvia ácida, que se suma al efecto de la contaminación por gases y partículas en el aire.

La utilización de recubrimientos orgánicos para evitar la corrosión metálica data de hace varios siglos y encuentra un sinfín de aplicaciones industriales, a grandes estructuras metálicas expuestas a la acción atmosférica o a ambientes industriales fuertemente agresivos (a diminutos componentes electrónicos.)

Las superficies de los componentes del acero en los equipos y máquinas antes de recubrirse o pintarse deben ser tratadas a fin de que el proceso de recubrimiento sea efectivo y evite la corrosión del metal [1]. Estas superficies pueden ser tratadas mecánicamente y entre las diferentes técnicas de limpieza está el lijado con abrasivos que remueve eficientemente los óxidos y deja la superficie con la adecuada rugosidad para que el proceso de pintado sea eficiente.

Los tratamientos mecánicos y químicos no siempre son factibles de usar en todas las circunstancias; por ejemplo, la localización del equipo, los costos que son muy altos y su geometría no permite que se limpien adecuadamente; estos son factores limitantes, por lo que es necesario buscar métodos alternativos.

Un procedimiento alternativo de limpieza de las superficies de acero, previas a su pintado, es un tratamiento con convertidores de óxido, cuya función principal es

reaccionar con los óxidos de hierro a fin de lograr la pasivación del material formando una capa anticorrosiva, donde será aplicada la pintura.

En este trabajo se evalúa la protección lograda en el acero 1010 utilizando diferentes tratamientos primarios a base de ácido tánico, ácido fosfórico, alcohol isopropílico, alcohol terbutílico y glicerina, aplicados a tres sistemas de pinturas diferentes; el primero de pintura vinilacrílica, el segundo de pintura de poliuretano y el tercero de pintura epóxica.

Estudiaremos y revisaremos los antecedentes teóricos más importantes para el trabajo a desarrollar, así como las investigaciones previas acerca de los convertidores de óxido.

Objetivos e Hipótesis

Objetivos.

1. Evaluar la corrosión que sufren las probetas de acero 1010 expuestas en ambiente ácido, después de haber sido tratadas con diversas formulaciones de ácido tánico y fosfórico en combinación con alcohol terbutílico y alcohol isopropílico.
2. Evaluar la corrosión que sufren las probetas de acero 1010 con las diversas formulaciones de convertidores de óxidos con la que sufren las probetas sin tratamiento primario.
3. Investigar los daños que produce un ambiente ácido sobre las pinturas comerciales que son utilizadas en estructuras metálicas.
4. Establecer los resultados que sirvan para evaluar qué recubrimiento es el mejor en un ambiente ácido.
5. Investigar si los primarios a base de ácido tánico y fosfórico, en combinación con alcoholes como: el isopropílico y terbutílico, forman una capa pasivadora con los óxidos en el acero.
6. Recomendar el mejor esquema de primario y pintura para el acero 1010 en ambiente ácido.

Hipótesis.

Un tratamiento químico primario, aplicado a la superficie del acero antes de la aplicación de un recubrimiento, formará una capa de protección anticorrosiva. Los convertidores de óxido a base de ácidos tánico, fosfórico, y alcohol, transforman la estructura superficial del acero en fosfatos ácidos férricos consiguiendo la pasivación del material.

Se supone que los ácidos tánico y fosfórico permiten hacer la función del primario, que es una protección en la superficie de los metales a recubrirse con alguna pintura comercial, por lo que se espera que los esquemas de pintura expuestos a un ambiente ácido no sean dañados drásticamente.

1. Antecedentes

1.1. Consideraciones Generales.

Sin menospreciar la importancia que tiene el estudio de la corrosión con relación a otros aspectos, la principal motivación es, sin duda, de índole económica.

1.2. Conceptos teóricos

1.2.1 Definición de corrosión

La corrosión en los metales puede definirse como la tendencia espontánea y natural de recuperar el estado oxidado en que se encuentra en la naturaleza, con desprendimiento de energía [1]. Entendemos, por tanto, que se trata de la reacción de un metal o aleación con el medio, provocando el deterioro de sus propiedades.

La reacción básica de corrosión es por tanto:



De acuerdo con ello, también es posible definir la corrosión, desde un punto de vista más químico, como el tránsito de un metal, de su forma elemental a su forma iónica o combinada con cesión de electrones, a un no metal, como el oxígeno o el azufre, por ejemplo. Es decir, el metal, a través de la corrosión, retorna a la forma combinada formando óxidos; sulfuros, hidróxidos, etc., que es como los metales se encuentran habitualmente en la naturaleza, por tratarse de formas termodinámicamente más estables.

Desde el primer momento de su extracción, para lo cual es necesario cambiar las condiciones termodinámicas utilizando reductores, altas temperaturas, etc., el metal muestra una tendencia inherente a reaccionar con el medio ambiente

(atmósfera, agua, suelo, etc.), retornando a la forma combinada. El proceso de corrosión es natural y espontáneo, y cuando mayor es la energía gastada en la obtención del metal, a partir del mineral, tanto más fácilmente el metal regresa al estado combinado, es decir, tanto más favorecida termodinámicamente está la reacción de corrosión.

Metalurgia extractiva y corrosión son, por lo tanto procesos de acción opuesta.

El proceso de corrosión es la interacción de un metal con el medio que lo rodea, produciendo el consiguiente deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas. La característica fundamental de este fenómeno, es que sólo ocurre en presencia de un electrolito, ocasionando regiones plenamente identificadas, llamadas anódicas y catódicas: una reacción de oxidación es anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, consecuentemente, en la región catódica, la inmunidad del metal.

Los enlaces metálicos tienden a convertirse en enlaces iónicos, favoreciendo que el material pueda, en cierto momento, transferir y recibir electrones, creando zonas catódicas y zonas anódicas en su estructura. La velocidad a que un material se corroe es lenta y continua, dependiendo del ambiente donde se encuentre. A medida que pasa el tiempo se va creando una capa fina de material en la superficie, que van formándose inicialmente como manchas hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del metal.

Este mecanismo, que es analizado desde un punto de vista termodinámico y electroquímico, indica que el metal tiende a retornar al estado primitivo o de mínima energía, siendo la corrosión, por lo tanto, la causante de grandes perjuicios económicos en instalaciones.

1.2.2 Pérdidas económicas originadas por la corrosión

Las primeras estimaciones de los costos de la corrosión, así como las más recientes, coinciden en señalar que éstos corresponden a aproximadamente el 3% del PBI de un país. La corrosión es un fenómeno que puede afectar prácticamente a cualquier material y cuando ésta no es prevenida o controlada puede reducir significativamente la vida útil o la eficiencia de componentes, equipos, estructuras e instalaciones.

Las pérdidas económicas derivadas de la corrosión pueden clasificarse en directas e indirectas. Las pérdidas directas se relacionan con los costos necesarios para la reposición de estructuras, equipos, maquinaria o componentes que pueden quedar inservibles por efecto de la corrosión. Respecto a pérdidas indirectas, se pueden nombrar las siguientes: pérdidas por interrupciones en procesos de producción, pérdidas de productos, pérdidas por contaminación de productos, pérdidas de rendimiento, pérdidas por accidentes.

Se estima que la relación entre los gastos directos e indirectos se sitúa entre 1/6 y 1/10. Además se estima que entre el 10 y el 12% de la producción mundial de acero se pierde completamente cada año a causa de la corrosión.

Los paros de las plantas pueden ocurrir y ocurren como un resultado de la corrosión, provocando gastos directos e indirectos de aspecto económico y humano.

Dentro de los aspectos económicos tenemos:

- a)** Reposición del equipo corroído.
- b)** Coeficiente de seguridad y sobre diseño para soportar la corrosión.
- c)** Mantenimiento preventivo, como la aplicación de recubrimientos.
- d)** Paros de producción debido a fallas por corrosión.
- e)** Contaminación de productos.

- f) Pérdida de eficiencia, ya que los coeficientes de seguridad sobre diseño de equipo y productos de corrosión, por ejemplo, decrecen la velocidad de transmisión de calor en cambiadores de calor.
- g) Pérdida de productos valiosos.
- h) Daño de equipo adyacente a aquel en el cual se tuvo la falla de corrosión.

Dentro de los aspectos humanos y sociales tenemos:

- a) La seguridad, ya que fallas violentas pueden producir incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos.
- b) Condiciones insalubres, por ejemplo, contaminaciones debido a productos del equipo corroído o bien un producto de la corrosión misma.
- c) Agotamiento de los recursos naturales, tanto en metales como en combustibles usados para su manufactura.
- d) Apariencia, ya que los materiales corroídos generalmente son desagradables a la vista.

1.2.3 Clasificación y características de los distintos procesos de corrosión.

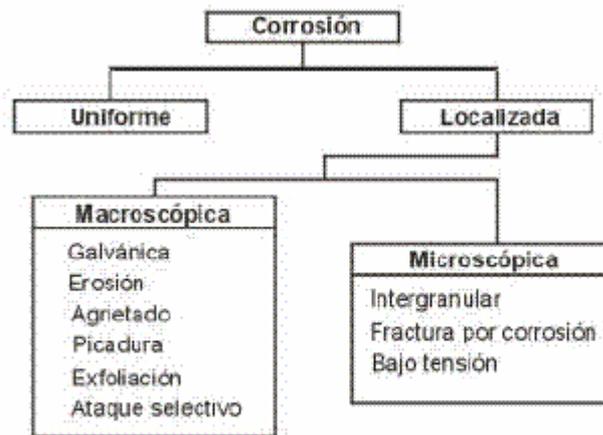
La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

- ◆ **Naturaleza de la sustancia corrosiva.** La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.
- ◆ **Mecanismo de corrosión.** Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.
- ◆ **Apariencia del metal corroído.** La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas pequeñas áreas.

La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar, que en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

En el ataque microscópico, la cantidad de metal disuelto es mínimo y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible.

Los diferentes tipos de corrosión se presentan en el cuadro No. 1.1 y se esquematizan a continuación.



Cuadro 1.1 Las diferentes formas de corrosión

1.3 Pasividad

Se entiende por pasividad la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y por tanto disolverse a velocidades altas a través de mecanismos de corrosión electroquímica.

Aunque parece que las primeras informaciones sobre el fenómeno datan de mediados del siglo XVIII, fue Schonbein casi un siglo después, (1836), el que publicó los primeros resultados de experimentos relacionados con estos hechos. Concretamente describe cómo el hierro sufre ataque violento, cómo es previsible, en contacto con HNO_3 diluido por mecanismos de corrosión ácida, con desprendimiento de hierro como reacción catódica, y, sin embargo,

sumergido en HNO_3 concentrado no se produce ataque, o éste ocurre con muy pequeña intensidad. También se observa que si el hierro entra en contacto con HNO_3 concentrado, y a continuación se sitúa en presencia de HNO_3 diluido tampoco hay ataque (ver esquema de la Figura 1.1). Parece que el HNO_3 concentrado es capaz de producir ciertas transformaciones en la superficie del hierro que le permiten comportarse como lo haría un metal noble. Schonbein definió este estado del hierro como pasivo, y al fenómeno le dio el nombre de pasivación o pasividad.

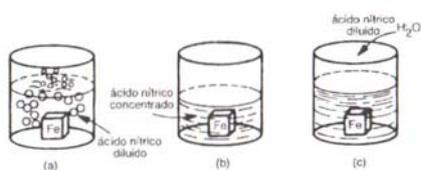


Figura 1.1. Experimento de Schonbein. (a) Corrosión ácida del hierro en contacto con HNO_3 diluido. (b) El hierro permanece prácticamente inerte en contacto con HNO_3 concentrado. (c) La inercia se mantiene al añadir agua (tomado de Jones, D. A. (*Principies and Prevention of Corrosión*)).

Faraday comprobó más tarde que una pila formada por platino y hierro en HNO_3 concentrado prácticamente no producía corriente, lo que significa que en este medio el hierro presenta alto potencial de reducción, es decir, se comporta como si fuera un metal noble. De acuerdo con este concepto, Faraday sugirió que el criterio para establecer si existe o no pasividad debería basarse en la magnitud de la corriente generada cuando el material forma pila con el platino.

La pasividad del hierro también puede inducirse por polarización anódica, es decir, obligando al material a trabajar por encima de un determinado valor de potencial. De acuerdo con esto, Wagner introduce una nueva definición del fenómeno de pasivación, en el sentido de que un metal o aleación se considera pasivable si al incrementar el potencial de corrosión hacia valores más nobles (condiciones más oxidantes) la velocidad de disolución, en un medio agresivo determinado, es menor que la registrada a potenciales inferiores. Esta definición podría generalizarse en el sentido de que un material metálico se considera pasivable cuando al aumentar la concentración de un agente oxidante (aumento del potencial en circuito abierto para la reacción catódica, y

consiguiente aumento del potencial de corrosión del material) la velocidad de corrosión es inferior a la registrada a concentraciones más bajas de oxidante. Todos estos aspectos se comprenderán mejor al analizar los conceptos electroquímicos ligados al fenómeno.

Esta propiedad de algunos metales y aleaciones es de máxima importancia, pues permite el empleo de metales activos de precio más o menos moderado como el aluminio o el cromo en medios de alta agresividad, en los que se comportan como si fueran metales nobles.

El caso quizás más relevante por su interés industrial es el de los aceros inoxidable. El cromo es un metal capaz de pasivarse simplemente en contacto con la atmósfera a pesar de que en estas circunstancias el potencial de corrosión no es muy alto. Cuando el cromo se alea con el hierro y entra en una concentración superior al 12% en peso (aceros inoxidables) es capaz de transferir este comportamiento a la aleación. Estas propiedades de pasividad en aleaciones Fe-Cr fueron descritas por primera vez por Monnartz en 1911 y hoy día constituyen, sin duda, el grupo de aleaciones resistentes a la corrosión más interesantes por sus múltiples aplicaciones industriales (alimentación, energía, química, transporte, ingeniería civil, arquitectura, etc.) y por su buena relación prestaciones-precio. La Figura 1.2 muestra, sobre un diagrama de Pourbaix para el hierro, la extensión de la zona en que los aceros inoxidables muestran pasividad por formación de una capa de Cr_2O_3 .

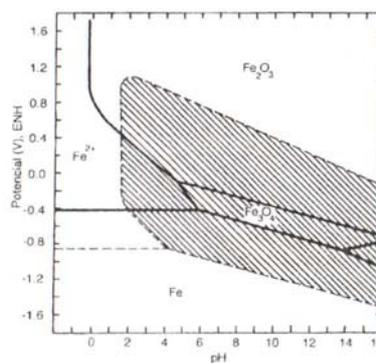


Figura 1.2 Extensión de la zona de pasividad superpuesta al diagrama de Pourbaix para el hierro en aceros inoxidables, y en general, para aleaciones que basan esta propiedad en la formación de capas pasivas de Cr_2O_3

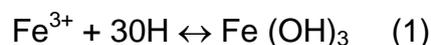
1.3.1 Mecanismos de pasivación

Aunque durante mucho tiempo se mantuvo una disparidad de criterios en cuanto a cuál es la razón de la pasividad, hoy se sabe que el fenómeno puede ser consecuencia de: a) la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta: adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio. Éste es el caso más habitual o bien, b) la presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, adsorbidas sobre las superficie metálica. Este caso es menos común.

A continuación se describe el mecanismo, dedicando atención al que se basa en la formación de la película de óxido.

En muchos casos, se sabe que, inicialmente se forman pequeños núcleos del producto oxidado pasivante que crecen extendiéndose posteriormente a lo largo de toda la superficie. En otros, como ocurre para el caso de las aleaciones de mayor interés tecnológico, como los aceros inoxidable, el proceso transcurre a través de la formación de una monocapa de óxido que se genera simultáneamente a lo largo de toda la superficie expuesta. El mecanismo químico para el caso del hierro puede ser el siguiente:

Si existen cationes metálicos en el electrolito provenientes de la reacción anódica y en presencia de OH^- provenientes de la reacción de reducción catódica de O_2 : *se lleva a cabo la siguiente reacción*

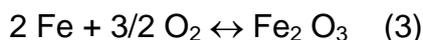


Y posteriormente se forma el óxido:

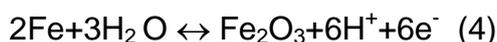


Si inicialmente no existen cationes metálicos en solución, es decir, si se forma el óxido antes de que comience la reacción electroquímica de corrosión éste se

puede producir por reacción (química entre el metal y el oxígeno adsorbido sobre su superficie):



O bien mediante la reacción:



Estas reacciones requieren, para poder llevarse a cabo, condiciones oxidantes -reacciones (1) (2) (4) o bien presencia de oxígeno adsorbido (3) y además, en muchos casos, las reacciones dependen del nivel de acidez del medio. Se requieren por tanto condiciones electroquímicas adecuadas en cuanto a pH y potencial, para que la película pueda formarse.

Además de éstos, otros factores, entre ellos, anódico, impuestos especialmente por la presencia de agua, condicionan a menudo el que se forme o no la película pasiva. El mecanismo de actuación de estos factores no siempre se conoce bien. Por ejemplo, como describe el profesor Galvele, el zirconio presenta una gran resistencia a la corrosión en presencia de medios ácidos no oxidantes con cloruros, incluso a alta temperatura; sin embargo, si el medio es anhidro, su resistencia es muy baja, pues en ausencia de agua no es posible la formación de la capa pasiva.

Una vez formada la capa pasiva inicial, constituida por una capa de óxido mono o diatómica, el crecimiento en espesor de la misma se lleva a cabo fundamentalmente como consecuencia de fenómenos de migración iónica propiciados por el fuerte campo eléctrico generado entre sus extremos, teniendo en cuenta la diferencia de potencial generada entre la intercara del metal y la película rica en catión y, por tanto, cargada positivamente y a la intercara película-electrolito rica en anión y cargada negativamente que puede ser cercana a 1 V. Para espesores de película, del orden de Amstroms, el campo que se genera toma valores comprendidos entre 10^6 - 10^7 V/cm, lo que justifica el transporte iónico por migración. A medida que la película crece, el campo disminuye hasta alcanzarse un estado estacionario, en el cual la veloci-

dad de formación de la película se iguala a la velocidad de disolución de la misma en el medio.

El espesor de la película pasiva se mide por métodos elipsométricos que relacionan el espesor con el grado de alteración que sufre la luz polarizada al reflejarse sobre la superficie, o eléctricos (coulombimetría), que relaciona el espesor con el número de coulombs necesarios para reducir electrolíticamente la película pasiva. Los espesores de las películas pasivas determinados por estos procedimientos son del orden de 10^{-9} m.

1.3.2 Características de la curva de polarización anódica en materiales metálicos pasivables.

Cuando se registran datos de intensidad para distintos valores de potencial a un material metálico pasivable de montaje potencioestático, se obtiene en general un registro como el que se muestra en la Figura 1.3. que se expone a continuación.

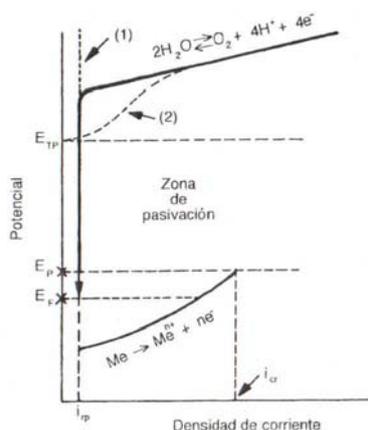


Figura 1.3 Curva de polarización anódica característica cuando se obtiene sobre un material metálico pasivable.

Cuando se imponen potenciales superiores al de Nerst para el equilibrio $Me^0 \leftrightarrow Me^{+n} + ne^{-}$, se produce el desplazamiento del mismo en oxidación, obteniéndose registros en intensidad que crecen al aumentar el potencial,

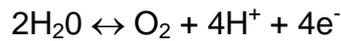
referido al trazado general de las curvas de polarización anódica para materiales convencionales. Sin embargo, si el material es pasivable, para un determinado valor de potencial, conocido como potencial de pasivación (E_p), y antes de que el sistema alcance la corriente límite de difusión, se produce una caída significativa de la respuesta en intensidad hasta un valor conocido como densidad de corriente residual de pasivación (i_{rp}). La disminución de la intensidad se debe a la aparición del fenómeno de pasivación originado fundamentalmente por la aparición de una capa pasiva de productos oxidados.

El valor máximo de corriente que se registra justo al situar el material al potencial de pasivación se conoce como densidad de corriente crítica de pasivación (i_{cr}). Para tener una idea real de la importancia del fenómeno obsérvese que, por ejemplo, en el caso del hierro, en contacto con un medio ligeramente ácido una chapa de 1 mm de espesor por la que circulara una i_{corr} que podría ser del orden de 10^{-2} A/cm², tardaría en perforarse unas 50 horas. En cambio, si el hierro trabaja a un potencial superior a E_p , y en consecuencia está pasivo y la corriente que circula (i_{rp}) tiene un valor del orden de 10^{-5} A/cm², tardaría en perforarse más de 8 años. En las mismas condiciones, el acero inoxidable duraría más de 1.000 años.

La película pasiva se mantiene estable en un margen de potenciales para los cuales la respuesta en intensidad es i_{rp} . Este intervalo de potenciales define la zona de pasivación.

Si la película pasiva es conductora de electrones, a potenciales suficientemente altos se puede desplazar en oxidación otro equilibrio de óxido-reducción distinto al correspondiente a la oxidación del metal. Concretamente, se producirá la oxidación del agua, puesto que, prácticamente en todos los casos, este compuesto estará presente sobre la superficie metálica. Cuando se alcanza, por tanto, el potencial de oxidación del agua se produce el paso de los electrones correspondientes a este nuevo equilibrio y comienza otra vez a registrarse un aumento en la respuesta en intensidad.

Si la capa pasiva no fuera conductora, la reacción



no podría tener lugar. En estas condiciones, y teniendo en cuenta el alto valor del campo eléctrico generado entre los extremos de la película (10^6 V/cm) se produce la migración iónica a través de la película, con el consiguiente crecimiento en espesor de la misma. Esta circunstancia se utiliza industrialmente, en determinados casos, para generar películas protectoras de espesor controlado que mejoren la resistencia a la corrosión de determinados metales o aleaciones.

Antes de que se alcance el potencial de oxidación del agua, puede ocurrir que comiencen a registrarse aumentos en el valor de la intensidad, de manera que la curva de polarización anódica (conocida como curva de pasivación cuando corresponde a un material metálico pasivable) toma el trazado (2) en la Figura 1.3. Este fenómeno recibe el nombre de transpasivación y tiene lugar en determinadas situaciones, que dependen de la composición de la capa pasiva a esos valores altos de potencial y del medio en que se encuentre el material metálico.

En concreto, se da el fenómeno cuando inicialmente, a potenciales más bajos, la capa pasiva está constituida por productos oxidados de muy baja o nula solubilidad en el medio y, por tanto, es estable, pero en condiciones más oxidantes se forman productos de oxidación distintos, solubles en el medio. Es el caso del cromo y de los aceros inoxidable en contacto con medios acuosos. En estos metales el tránsito consiste en:



El metal pasa entonces de la zona pasiva, en la que la corrosión es despreciable, a la zona transpasiva en la que la corrosión vuelve a ser relevante, similar a la correspondiente a la zona activa. Este fenómeno se da fundamentalmente, además en el cromo, en el manganeso y en el vanadio.

1.3.3 Pasivación en condiciones reales de operación.

Selección de materiales metálicos resistentes a la corrosión.

Como ya se ha dicho reiteradamente un material metálico en contacto con un medio agresivo determinado se sitúa a un potencial conocido como potencial de corrosión, que viene definido por la "semiintersección" de las curvas de polarización anódica y catódica en un diagrama de Evans. De acuerdo con ello, se discute a continuación la idoneidad de una aleación pasivable determinada para operar en distintos medios. Consideremos una aleación, con una curva de pasivación, como la representada en la Figura 1.4. Si este material se sitúa en contacto con un medio agresivo para el cual la curva de polarización catódica, cuyo trazado depende del tipo de oxidante presente y de su concentración, corresponde a (1) en la figura, la aleación trabajará a un potencial de corrosión inferior al de pasivación; en consecuencia, no se formará la capa pasiva, y la velocidad de corrosión será la correspondiente a i_1 .

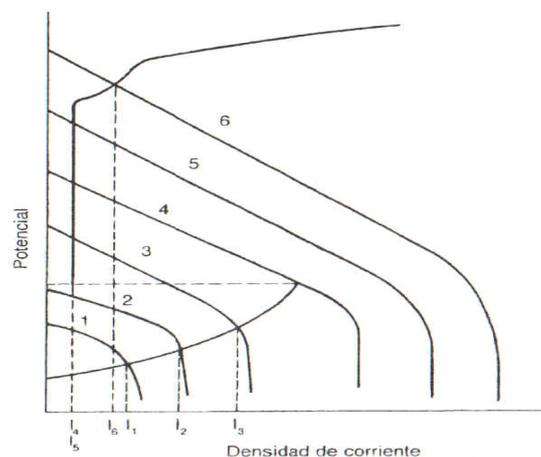


Figura 1.4. Comportamiento de la corrosión de un material metálico pasivable en contacto con medios de distinto carácter oxidante.

Si el medio es más oxidante, y la curva de polarización catódica fuera la (2) la aleación seguiría activa y la velocidad de corrosión correspondería a i_2 . La situación correspondiente al medio (3) será analizada al final de la exposición. La aleación será idónea para operar en el medio (4), pues en estas

condiciones, al situarse su potencial de corrosión entre el de pasivación y el de transpasivación, la capa pasiva se formará y se mantendrá estable, y la velocidad de corrosión es despreciable, pues corresponde a la corriente residual de pasivación I_4 . En un medio tan oxidante como el (6) el potencial de corrosión es superior al de transpasivación y, por tanto, en este medio la capa pasiva se disolvería, lo que se traduciría en un aumento de la velocidad de corrosión hasta el valor correspondiente a I_6 ,

Por lo que respecta al caso (3), se observa que la curva catódica corta a la anódica en la zona de pasivación y en la de actividad. Conceptualmente esta situación debe interpretarse de la siguiente manera: si el material metálico entra en contacto con el medio ya pasivo, ha de considerarse la interacción entre la curva catódica y la anódica en la zona de pasivación y, por tanto, la velocidad de corrosión sería la correspondiente a I_p . Es decir, la película pasiva se mantiene estable en ese medio. Por el contrario, si la aleación entra en contacto con el medio (3) activa, en ese medio no podría formarse la capa pasiva y, en consecuencia, debería considerarse la interacción con la región activa de la curva anódica y la velocidad de corrosión vendría dada por I_3 .

A partir de la exposición anterior pueden hacerse las siguientes reflexiones:

a) La velocidad de corrosión de una aleación pasivable puede ser menor en un medio más oxidante que en uno menos oxidante.

b) Para que una aleación pasivable opere en condiciones satisfactorias debe utilizarse en contacto con medios para los cuales la curva de polarización catódica presente un trazado tal que defina un potencial de corrosión situado entre el de pasivación y el de transpasivación.

En realidad, en la práctica, el proceso de selección del material idóneo se lleva a cabo analizando, entre varios, con distintas curvas de pasivación, y teniendo en cuenta la curva catódica correspondiente al medio agresivo donde se pretende que opere, el cuál trabajaría a un potencial de corrosión situado entre sus potenciales de pasivación y transpasivación. Si existen varios materiales que

cumplan este requisito, se elegirá aquél que presente valores más bajos de I_{rp} . Éste es el planteamiento científico, al margen de consideraciones de tipo económico relacionadas con el precio de los distintos materiales disponibles.

1.3.4 Influencia de determinadas variables sobre las características de las curvas de pasivación.

La Figura 1.5 muestra la tendencia general de los cambios que se observan en el trazado de la curva de pasivación, para un material determinado, cuando aumenta la concentración de H^+ , de Cl^- o la temperatura. De acuerdo con ello se puede concluir que:

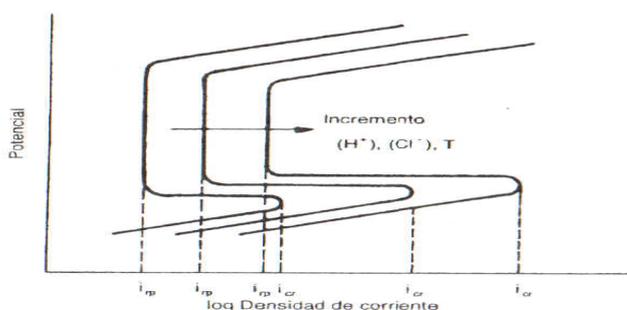


Figura 1.5. Modificaciones en la curva de pasivación al cambiar las concentraciones de protones, cloruros o la temperatura de operación.

- a)** Se produce un aumento de la intensidad o densidad de corriente crítica de pasivación (I_{cr}), lo que significa que se pueden producir aumentos en la velocidad de corrosión de la aleación cuando trabaja en la zona activa.

- b)** Aumenta el potencial de pasivación y disminuye el de transpasivación, es decir, disminuye el intervalo de potenciales para los cuales la capa pasiva es estable y por tanto el número de medios agresivos en los que el material puede operar con garantía.

- c)** Aumenta la densidad de corriente residual de pasivación (I_{rp}) es decir, que la velocidad de corrosión generalizada del material, cuando éste opera en condiciones idóneas, o sea, con capa pasiva estable, aumentará.

- ◆ Es importante destacar que la presencia de anión Cl^- además de producir aumentos en la corrosión generalizada puede provocar roturas locales de la película pasiva y, como consecuencia, fenómenos de ataque localizado a través de mecanismos relativos a corrosión por picadura.
- ◆ Con respecto a la influencia del nivel de acidez (concentración de H^+), independientemente del aumento de la I_p al aumentar su concentración, resulta ilustrativo ver el efecto sobre la tensión para la descarga de hidrógeno en la estabilidad de la capa pasiva, puesto que, en fenómenos de corrosión con reacción catódica de reducción de H^+ , el potencial de corrosión al que trabaja la aleación depende de la sobre tensión para la descarga de hidrógeno. Como se muestra en la Figura 1.6, el material metálico permanecería pasivo en contacto con un medio ácido si las regiones catódicas sobre las que se descarga el hidrógeno presentan baja tensión de hidrógeno, la capa pasiva sería inestable si la sobre tensión es intermedia y se mantendría activo si la sobre tensión es alta. A continuación se describen dos ejemplos ilustrativos:

1.- La cementita que actúa catódicamente respecto a la ferrita, presenta baja sobre tensión para la descarga de hidrógeno, por eso las mezclas de ácido sulfúrico y nítrico se almacenan y transportan en depósitos fabricados con acero del mas alto contenido de carbono compatible con las propiedades mecánicas necesarias. En estas condiciones la estabilidad de la capa pasiva del acero es mayor que si se utiliza un acero de bajo carbono.

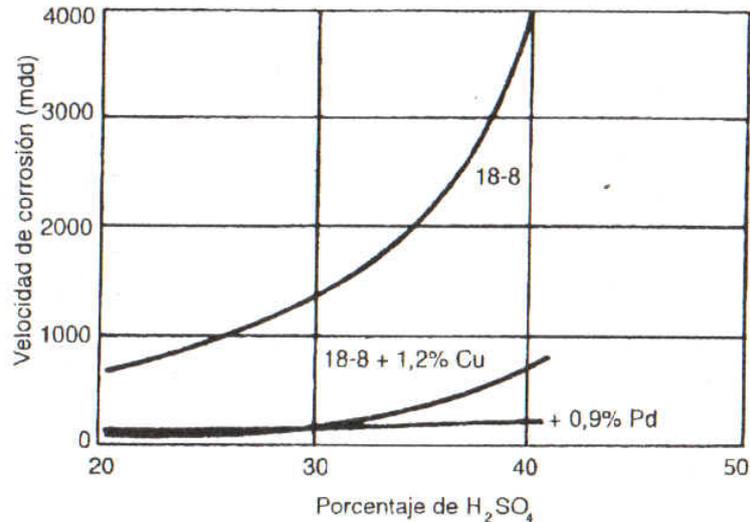


Figura 1.6. Diagrama de polarización de Evans para un material metálico pasivable que trabaja en medio ácido en función de la sobre tensión para la descarga de hidrógeno (tomado de Uhlig: Corrosión and Corrosión Control).

2.- Los aceros inoxidable presentan pasividad inestable en contacto con H₂SO₄ diluido. Sin embargo, si se alean con elementos metálicos nobles que presenten baja sobre tensión para la descarga de hidrógeno, como el paladio o el cobre, la descarga de hidrógeno se produce sobre las regiones ricas en estos elementos (fases o zonas preferentes de segregación) y la estabilidad de la capa pasiva aumenta significativamente

1.4 Repasivación

Si un material pasivable se encuentra operando a un potencial comprendido entre el de pasivación y el de transpasivación mantendrá estable, sobre su superficie, la capa pasiva. Si en estas condiciones se daña mecánicamente la película pasiva, el metal quedará desnudo expuesto al medio agresivo. Si se registra la respuesta en corriente del sistema, cuando se lleva a cabo la destrucción de la película, se observa una señal similar a la mostrada en la Figura 1.7. A partir de $t = 0$, momento en que se elimina la película, la densidad de corriente crece, al quedar el metal desnudo y, de nuevo, comienza a decrecer a medida que se regenera la capa pasiva (repasivación). El fenómeno de repasivación (relación entre valores de densidad de corriente y tiempo) se ajusta en general a un modelo hiperbólico del tipo:

$$i = A t^b$$

Siendo:

- ⊕ i : densidad de corriente en A/cm^2
- ⊕ t : tiempo de segundos.
- ⊕ A y b constantes.

El estudio de la repasivación tiene mucho interés, pues parece que si la velocidad de repasivación que viene dada por el valor de la constante b es alta, y la película se regenera en tiempos cortos se reduce mucho el riesgo de ataque localizado (picadura, agrietamiento por corrosión bajo tensión, etc.); sin embargo, si la velocidad de repasivación es lenta, el ataque local por picadura progresa con más facilidad. Velocidades de repasivación intermedias o bajas se relacionan con la nucleación de fisuras en fenómenos de corrosión bajo tensión.

La constante b (velocidad de repasivación) se determina con cierta facilidad representando los datos de repasivación en coordenadas doble logarítmicas.

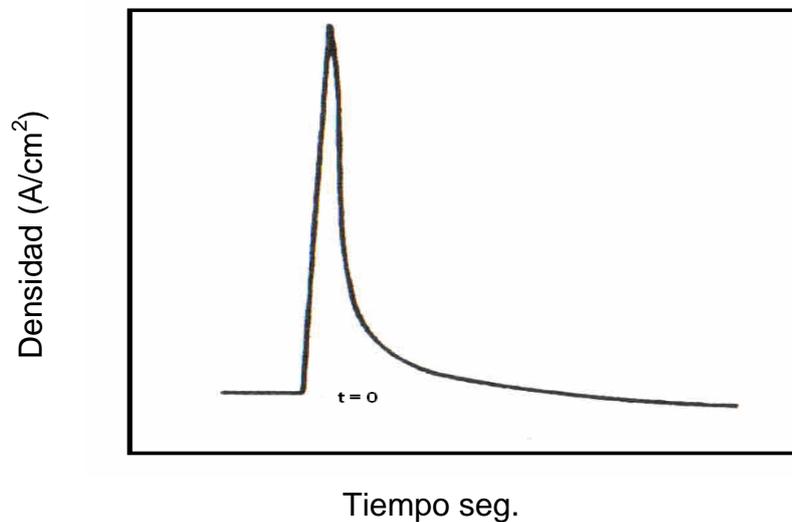


Figura 1.7. Respuesta del sistema en densidad de corriente frente a tiempo cuando se produce la destrucción de la película pasiva y su posterior reformación (repasivación) (tomado de González, J. A.: *Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*).

1.5 Convertidores de Óxido

Los convertidores de óxido, son formulaciones químicas que se aplican en el metal para convertir la superficie en óxidos, a fin de lograr la pasivación del material, eliminando la posibilidad de un ataque futuro después de la aplicación del recubrimiento.

Probar un convertidor de óxidos con diferentes cantidades de ácido tánico y ácido fosfórico con un esquema de pintura bajo determinadas condiciones, es el tema del presente trabajo de investigación, por lo que a continuación se describen los estudios desarrollados de este tema en los últimos años.

Rahim^[29]. Indica la importancia de los inhibidores inorgánicos de la corrosión y señala la importancia de este campo de investigación debido a su utilidad en varias industrias. La mayoría de los inhibidores eficientes conocidos en medios ácidos son los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, azufre, oxígeno y son utilizados como protectores temporales. Los taninos son una clase de compuestos orgánicos naturales, no tóxicos y biodegradables, extraídos de plantas como las acacias, que han sido propuesto como; posibles inhibidores de la corrosión en medios acuosos, como componentes de convertidores de óxido, pigmentos en pinturas, inhibidores de la corrosión al reforzar al acero en concreto y como productos químicos o agentes de limpieza para quitar depósitos de hierro.

Nasrazadani S. y Carroll^[22]. En años recientes, los productos comerciales que demandaban ser convertidores de óxido se han puesto y divulgado para transformar en protectores de óxido y de óxidróxidos de hierro en óxidos más protectores. La mayoría son formulaciones de patente, pero se sabe generalmente que los ácidos fosfóricos y/o tánicos son con frecuencia utilizados como sus principales componentes.

Arroyave et-al^[1]. Investigaron las características anticorrosivas de 18 convertidores de óxido. Se estudiaron los productos de corrosión en muestras

preoxidadas de acero dulce y su mecanismo de reacción con los convertidores. Se realizaron pruebas de corrosión acelerada. Se concluyó que una mezcla de alcohol ter-butílico y alcohol iso-propílico facilita la penetración y la adherencia de los convertidores. Sin embargo, el convertidor no alcanza la superficie del metal y las reacciones se restringen en gran parte a las capas externas.

Ivanov et-al^[18]. Estudiaron el comportamiento electroquímico del Fe en soluciones ácidas y neutras de taninos. Los inhibidores investigados demostraron mejorar las características anticorrosivas en medios acuosos utilizando convertidores de óxido.

Los taninos son ecológicos, inofensivos, naturales, se utilizan a menudo en la prevención de la corrosión en el tratamiento superficial del acero, especialmente, antes de la aplicación de la pintura anticorrosiva en superficies de acero parcialmente cubiertas de óxido, recubrimientos basados en caucho, látex o sintéticos solubles en agua. El documento tiene como objetivo generalizar los resultados así como intentar evaluar las posibilidades del uso de inhibidores para aumentar la eficacia protectora de medios anticorrosivos con taninos y convertidores de óxido hechos con formulaciones a base de agua.

Matamala et al^[20]. Evaluaron taninos extraídos de acacias y de pino como convertidores de óxido, aplicando posteriormente distintos tipos de pinturas y concluyendo en todos los casos que existía una mayor protección comparada con los tratamientos donde sólo se aplicó la pintura.

Szauer et-al^[30]. Capas para pintar sobre óxido generalmente tienen taninos o sus derivados como convertidores de óxido. Estos compuestos son hidrofílicos y realzan la absorción de agua en las capas que se pudieran ampollar prematuramente.

González et-al^[14]. Los taninos se utilizan muy a menudo en el desarrollo de los convertidores de óxido debido a sus características. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que hay diversos tipos de taninos y no todos se comportan de la misma forma. Para encontrar un método rápido para la evaluación de la eficacia de diversos taninos, uno debe considerar que la energía es un tema

importante en la investigación referente al desarrollo de los convertidores de óxido.

Galván et-al^[13]. Investigaron el efecto de diversos tratamientos con los ácidos: tánico, fosfórico y gálico, que se aplican en una superficie de acero oxidado para estabilizar la capa de óxido antes que se aplique una capa de pintura.

Morcillo et-al^[19]. Investigaron el uso del ácido tánico como inhibidor de la corrosión aplicándolo sobre una superficie oxidada, previo a una capa de pintura. Concluyeron que existe una alta solubilidad de los tanatos y baja eficiencia como tratamiento anticorrosivo.

Guruviah et al^[17]. Mencionan que la pintura es el método más conveniente, económicamente viable para prevenir la corrosión de las estructuras de acero. El funcionamiento de la pintura depende principalmente de la condición de la superficie y de los ambientes. Un tratamiento previo adicional de la superficie mejora el funcionamiento de la pintura enormemente, realza la adherencia de la pintura al sustrato, de tal modo se obtiene una mejor resistencia a la corrosión. La superficie puede ser preparada por métodos químicos o mecánicos.

Figyelo^[11]. Los convertidores de óxido se utilizan principalmente para la transformación de los pequeños centros de óxido que sigue habiendo en las superficies limpias por medios mecánicos tradicionales. Propone que las superficies que se tratan deben estar libres de grasa, recomienda que la primera capa de pintura a la segunda esté aplicada dentro de 24 a 48 hrs. y que los convertidores químicos se puedan utilizar principalmente para el tratamiento de los metales que preceden a la pintura.

Field^[21]. La Marina de Guerra de los Estados Unidos de América está investigando si el uso de convertidores de óxido en capas usadas en las superficies de acero puede controlar el óxido durante los despliegues en ambientes de guerra dos diferentes convertidores fueron evaluados en especímenes, pero solamente uno fue probado en tornillos de casquillo en la cabeza.

Axotla^[2], evaluó la corrosión que sufren las probetas de acero 1010 expuestas en ambiente salino, después de haber sido tratadas con diversas formulaciones de ácido tánico y fosfórico con una mezcla de alcohol isopropílico, con alcohol terbutílico, primario comercial “galvanox”, y sin tratamiento primario. Determinando que los ácidos tánico y fosfórico al ser disueltos en una mezcla de alcoholes isopropílico con terbutílico, mostraron mejores resultados como inhibidores de la corrosión.

Arroyo^[3], investigó que los primarios a base de ácido tánico y fosfórico en combinación con alcoholes como el isopropílico y terbutílico forman una capa pasivadora con los óxidos en el acero, demostrando que las formulaciones antes mencionadas sí forman una capa permeable en la superficie del acero que provoca la disminución de la corrosión.

1.6. Los recubrimientos orgánicos.

Uno de los métodos más ampliamente utilizados para retrasar los procesos de corrosión en los metales, como ya se ha citado anteriormente, lo constituyen los recubrimientos orgánicos. Excepto en los casos en los que ejercen una función puramente decorativa, un recubrimiento puede constituir una barrera aislante entre el sustrato y el medio que lo rodea, retardando el deterioro ocasionado por la atmósfera.

Dentro de los recubrimientos orgánicos nos centraremos, en particular, en las pinturas. Una pintura, según la Norma UNE-EN 971-1, es un producto pigmentado, en forma líquida, pasta o polvo, que al ser aplicado sobre un sustrato forma una película opaca con propiedades protectoras, decorativas y/u otras propiedades específicas. La calidad final de un recubrimiento de pintura y su eficacia dependerán, principalmente, de una adecuada selección de sus componentes y/o diseño del sistema de protección (formulación), del método empleado para su curado y de su aplicación sobre el sustrato, sin olvidar la preparación superficial de este [30].

1.7. Las pinturas como recubrimientos protectores anticorrosivos

Las pinturas ejercen diferentes tipos de protección sobre los sustratos metálicos en los que se aplican.

1. Efecto barrera. La capa de pintura posee un carácter aislante, impidiendo la entrada del oxígeno, agua ó iones a la superficie del metal, resultando eficaz debido a su impermeabilidad frente a estos agentes corrosivos, dado que inhibe la reacción catódica del proceso corrosivo. La experimentación científica del fenómeno ha demostrado que debido a la elevada permeabilidad al oxígeno y al agua de la mayoría de los recubrimientos de pintura, la protección anticorrosiva mediante este mecanismo está seriamente limitada [21].

La transmisión de estos agentes químicos ocurre no solamente a través de micro poros, poros u otros defectos de las capas de pintura, sino también a través de la capa de pintura. En sistemas altamente pigmentados la transmisión ocurre a través de los intersticios que existen entre las partículas de pigmento. En recubrimientos con baja concentración de pigmentación, la transmisión se verifica a nivel molecular con la ayuda de grupos polares hidratables presentes en la superficie de la pintura, propensos, como se sabe, al enlace con moléculas de agua. Una vez que la molécula de agua se ha fijado a la superficie de la pintura, la presión osmótica y los movimientos y vibraciones inducidos térmicamente en las moléculas de la película, hacen que aquélla pueda alcanzar la superficie del metal.

De este modo y aunque con la aplicación de un recubrimiento de pintura se intenta aislar la superficie metálica del medio corrosivo, pocas veces se consigue plenamente. Todas las películas orgánicas son permeables, en cierto grado, el oxígeno y el agua, son elementos fundamentales para el progreso de la corrosión metálica. Sin embargo, una correcta selección del vehículo y de los pigmentos de la pintura, junto con la determinación del adecuado espesor del

recubrimiento mediante capas sucesivas, puede dar lugar a bajas velocidades de transmisión.

2. Inhibidor. Este mecanismo de protección anticorrosivo lo presentan aquellas pinturas que en su formulación contienen pigmentos, por lo general, de naturaleza inorgánica, que actúan de algún modo impidiendo o retardando la reacción de corrosión. Su modo de actuación puede ser directo o indirecto. La acción directa corresponde a los inhibidores llamados solubles, que promueven el mantenimiento de una película superficial protectora de óxido sobre el metal. La acción indirecta la efectúan los inhibidores llamados básicos, que forman compuestos insolubles al reaccionar con productos o subproductos del vehículo. En definitiva, mediante cualquiera de estas acciones lo que se consigue es polarizar los ánodos y/o cátodos de las pilas de corrosión que se forman, una vez que el electrolito ha se difundido a través del recubrimiento, reduciéndose por tanto la intensidad del proceso corrosivo [21]. En ambos casos, la formación de una película pasivante dificulta el contacto metal-atmósfera [23].

1.8. Componentes de las pinturas

Los principales componentes de las pinturas son: el vehículo, formado por el ligante y los disolventes, los pigmentos y los aditivos (Cuadro 1.2.). Los ligantes son los componentes que al secarse polimerizan o reaccionan formando una capa sólida; los disolventes o diluyentes permiten la aplicación del recubrimiento al reducir su viscosidad; los pigmentos confieren color y opacidad, así como una mejora de su resistencia mecánica y los aditivos sirven para mejorar las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos [23].

Una pintura sin pigmento, sólo con vehículo, recibe el nombre de barniz, laca o esmalte [21]. Su acción protectora contra la corrosión se limita al efecto barrera. Los barnices no tienen carácter inhibidor. Se trata de recubrimientos que al ser aplicados sobre un sustrato, forman una película sólida, transparente, con propiedades protectoras, decorativas u otras propiedades

técnicas específicas (Norma UNE-EN 971-1). La norma, añade que se conoce como barniz al material de recubrimiento transparente que se seca, exclusivamente, por oxidación. Las lacas son compuestos líquidos que pueden o no estar coloreados y se caracterizan por formar una película sólida a través del mecanismo de evaporación del disolvente, siendo su secado mucho más rápido que el de los barnices. Normalmente, están compuestas por materiales termoplásticos que se ablandan con calor, siendo su secado de tipo físico y no químico; en el secado sólo se eliminan los disolventes en que están disueltas las resinas, ya que son solubles en diferentes tipos de disolventes. Finalmente, los esmaltes son capaces de formar películas excepcionalmente lisas en tiempos de curado, notablemente inferiores a las pinturas ordinarias, constituyendo películas más duras, aptas para una fase posterior de pulido y lustrado.

COMPONENTES FUNDAMENTALES DE LAS PINTURAS		
Vehículo	Conjunto de todos los componentes de la fase líquida de un recubrimiento.	Ligantes Parte no volátil del vehículo que forma la película.
		Disolvente Líquidos simples o mezclas de líquidos, volátiles en las condiciones de secado especificadas y capaces de disolver completamente al ligante.
PIGMENTOS		Sustancias, generalmente en forma de finas partículas, prácticamente insoluble en el vehículo. Utilizada por sus propiedades ópticas, protectoras o decorativas.
ADITIVOS		Sustancias añadidas en pequeñas cantidades a un recubrimiento para mejorar o modificar una o más propiedades. Sin éstas las pinturas no resultarían funcionales.

Cuadro 1.2. Composición básica de las pinturas

La cantidad de cada componente varía con el tipo de pintura, color y grado de brillo, pero su participación siempre responde a una composición porcentual aproximada [29] (Cuadro 1.3).

	PINTURA		Laca o	Barniz
	Mate	Brillante	Esmalte	
Ligantes	15-20%	35-45%	40%	50%
Disolventes	50-60%	20%	30%	30-45%
Pigmentos	15-20%	25-35%	30%	----
Aditivos	1-5%	1-5%	----	5%

Cuadro 1.3. Tipos de recubrimiento según su composición

1.8.1 Ligantes

Son los componentes básicos que forman o ligan la película, manteniendo juntas las partículas y uniéndolas al sustrato. Constituyen la parte fundamental de un recubrimiento, su función principal es dar cohesión y continuidad al film. Las propiedades del recubrimiento dependerán directamente de éstos. Generalmente, son de naturaleza orgánica. Entre las diferentes materias primas que pueden utilizarse como ligantes, podemos destacar los productos modificados a base de aceite de linaza y otros aceites secantes, las resinas poliméricas e incluso algunas sustancias inorgánicas como los silicatos.

Los tipos de ligantes a utilizar en la formulación de una pintura, se determinan en función de las propiedades físicas y químicas que requiera el recubrimiento. Las resinas poliméricas más comúnmente utilizadas son alquídicas, acrílicas (base disolvente o base agua), epóxicas, poliuretanos, poliésteres, vinílicas y nitrocelulas [30].

Podemos clasificarlos atendiendo a diversos criterios, uno de los más extendidos los divide en dos categorías, según su sistema de curado, sea por reacción o por evaporación del disolvente: termoestables y termoplásticas [4]. El primer grupo incluye aceites, oleorresinas, ligantes alquídicos (alcídicos), aminas, epóxicas, fenólicas, poliuretanos y siliconas, por ejemplo. En el segundo encontraríamos, entre otras, clorocauchos, acrílicas y vinílicas.

Destacaremos entre todos estos posibles ligantes, las resinas epóxicas, dado que van a constituir una parte fundamental dentro de esta investigación.

Las resinas epóxicas [4-6] son compuestos que contienen uno o más anillos oxirano en el que un átomo de oxígeno se encuentra unido a dos átomos de carbono adyacentes (Fig. 1.8). La naturaleza tensionada de este anillo le confiere su alta reactividad (tanto química como bioquímica) siendo fácilmente atacado por la mayoría de las sustancias nucleófilas, para dar compuestos de adición.

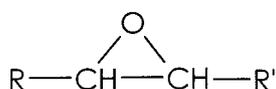


Figura 1.8. Grupo oxirano.

Comercialmente, son sin duda los éteres los más importantes, ya que el 95% de las resinas utilizadas son diglicil-éteres obtenidos por reacción de la Epiclorhidrina con el Bisfenol A (2-2 bis (p-hidroxifenil) propano) con formación de una molécula de diglicil éter de Bisfenol A (DGEBA) [6], cuya obtención puede verse en la Figura 1.9. La razón del uso de estas materias primas es, por una parte, la alta reactividad de la epiclorhidrina que permite su combinación con cualquier molécula portadora de hidrógenos activos, así como su fácil obtención. El Bisfenol A es comparativamente barato, al ser los productos de partida para su síntesis (acetona y fenol.)

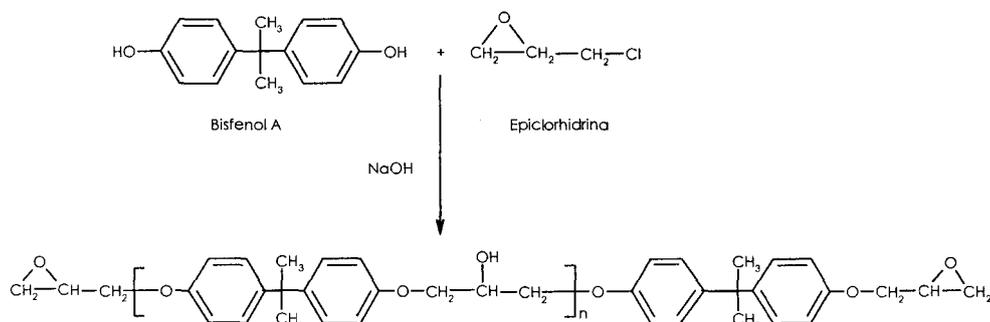


Figura 1.9. Obtención de una molécula de DGEBA.

Siendo n el grado de polimerización que depende de la proporción de los reaccionantes y que hará variar consecuentemente el peso molecular de las resinas. Por lo general, las resinas comerciales son mezclas de diferentes pesos, de manera que se conoce el peso molecular promedio pero no la distribución de los oligómeros en la muestra. Las resinas epóxicas líquidas tienen valores de n entre 0 y 1, mientras que para valores de n iguales o superiores a 2 son sólidas [32]. Las propiedades generales de las resinas epóxicas, clasificadas según la longitud de su cadena, se muestran en el Cuadro 1.4.

Longitud de la cadena (n)	Peso molecular (aprox.)	Punto de fusión (°C)	Centros reactivos	Posibles aplicaciones
0-1	400	Líquidas	Oxirano	Curado en frío por aminas para recubrimientos
2	1000	70	Oxirano	
4	2000	100	Oxirano-Hidroxilo	Esteres epoxidicos
8	3500	130	Hidroxilo	Secado por temperatura con resinas amínicas o fenolicas
12	6000	150	Hidroxilo	

Cuadro 1.4 Propiedades de las resinas epóxicas

La mayoría de las formulaciones epóxicas están basadas en el DGEBA, cuya síntesis fue patentada por Pierre Castan en los años 30 [15].

Las ventajas que presentan las resinas epóxicas son:

- Excelente adherencia a una amplia variedad de sustratos. Por su estructura química rica en grupos polares hidroxilos y éteres, las resinas

epóxicas son buenos adhesivos, sin necesidad de tiempos de exposición largos ni de grandes presiones.

- Baja contracción durante el proceso de curado, ya que habitualmente el proceso no implica la separación de productos secundarios volátiles.
- Altas propiedades mecánicas, superiores a las de cualquier otro recubrimiento. Su bajo índice de contracción disminuye la posibilidad de tensiones.
- Elevado poder como aislante eléctrico.
- Gran resistencia química, que vendrá influenciada por el agente de curado.
- Gran versatilidad: siendo los plásticos termoestables más versátiles, ya que pueden alterar sus propiedades al variar cualquiera de los modificadores y/o los agentes de curado.
- Cabe destacar además su baja viscosidad, elevada dureza y buena resistencia a la humedad y a la fatiga.

Todas estas características han supuesto que las resinas epóxicas posean múltiples aplicaciones:

- ◆ Adhesivos de gran resistencia
- ◆ Aditivos en el fraguado del cemento
- ◆ Recubrimientos
- ◆ Laminados
- ◆ Pavimentos
- ◆ Moldes
- ◆ Sellados

1.8.2. Disolventes

Constituyen la fracción volátil del recubrimiento y son, por lo general, sustancias orgánicas o agua. Proporcionan fluidez a la resina, disminuyendo su viscosidad y facilitando su aplicación. Se mezclan con los pigmentos y demás partículas, formando una dispersión o una suspensión coloidal, capaz de

penetrar en los poros o irregularidades del sustrato, en caso de que existan. Se evaporan durante el proceso de secado sin afectar las propiedades del recubrimiento y no forman parte de la película seca.

Se utilizan una amplia gama de disolventes tales como hidrocarburos alifáticos (*white spirit*), hidrocarburos aromáticos (xileno, tolueno), cetonas [metil etil-cetona (MEK), metil-isobutil-cetona (MIBK), ciclohexanona], alcoholes (metanol, isopropanol, isobutanol, butanol), ésteres (acetato de etilo, de isobutilo, de butilo, metoxipropilo) y éteres glicólicos (metoxipropanol, butilglicol, butildiglicol). En las formulaciones de pinturas se suelen efectuar combinaciones de varios disolventes. Los más utilizados son el tolueno, xileno, metil etil cetona (MEK), metil isobutil cetona (MIBK), acetato de butilo, etc.

El grado de humedad del ambiente afecta de manera significativa al proceso de evaporación del disolvente durante el secado [15]. La temperatura tiene una importancia relativa en la evaporación, ya que con la utilización de disolventes altamente volátiles, se han conseguido aplicar con éxito algunas pinturas vinílicas por debajo de los 0°C.

En una pintura, los disolventes que se encuentran próximos a la superficie, pueden evaporarse más fácilmente, de ahí la dificultad de evaporación cuando se trabaja con espesores elevados. En estos casos, se debe tener en cuenta que el aumento de viscosidad dificultará el paso del disolvente más cercano al sustrato.

De manera teórica, y sin tener en cuenta otros condicionantes, se puede decir que el tiempo de evaporación del disolvente aumenta proporcionalmente al cuadrado del espesor de la película de pintura aplicada.

1.8.3. Pigmentos

Son sustancias sólidas e insolubles, de materiales orgánicos o inorgánicos, dispersas en la resina para proporcionar color, brillo y opacidad al recubrimiento.

Mejoran también su resistencia mecánica y química. El tipo de pigmento determina el color y su estabilidad, mientras que la cantidad de pigmento determina el brillo y la opacidad del recubrimiento.

Los principales pigmentos empleados se pueden clasificar según su finalidad o función en el recubrimiento, [15]. Pueden ser:

- Inertes o de refuerzo. Son sustancias sólidas inorgánicas que ejercen un papel de relleno, dificultando el paso de los reactivos químicos a través de la capa de pintura y pudiendo llegar a influir en sus propiedades mecánicas. Poseen un débil poder colorante y cubriente, se incorporan al vehículo por razones técnicas o de costo, ya que son por lo general productos económicos si los comparamos con otro tipo de pigmentos. La mayoría son blancos o casi blancos en seco, aunque se vuelven transparentes al humectarlos, y los hay de variada absorción de aceite, tamaño de partícula y configuración geométrica. Las cargas económicas, como el carbonato de calcio de partícula gruesa se usan para rellenar volumen en los recubrimientos y tienen un impacto casi nulo en el comportamiento de la pintura.
- De color. La finalidad de los pigmentos coloreados no es otra que la de dar color y opacidad a las capas de pintura. Generalmente son de origen mineral y tienen como principal misión cubrir el soporte con el aspecto deseado, y en ocasiones, reforzar la acción del ligante. El poder cubriente y colorante de una pintura se mide por la cantidad en peso que es preciso emplear por unidad de volumen de pintura para obtener una

película patrón. El número de colores base es limitado por los pigmentos simples.

- Ignífugos. Los pigmentos ignífugos consumen el oxígeno del ambiente y, lo por tanto, disminuyen la facilidad de combustión por motivar ausencia de comburente.
- Dispersantes. Actúan facilitando la dispersión de los componentes de la pintura.
- Anticorrosivos. [1] Se utilizan para aumentar la resistencia a la corrosión de las pinturas. Los pigmentos anticorrosivos (Cuadro 1.5.) pueden actuar por efecto barrera, dificultando el camino del agua, el oxígeno y los contaminantes a través de la película, siendo químicamente inertes o mediante interacción química orientada a detener el avance de las reacciones de corrosión.

Clasificación de los pigmentos anticorrosivos.

Pigmentos anticorrosivos	Mecanismo de actuación
	EFEECTO BARRERA
	Aluminio en laminas Óxido de hierro micáceo
a base de...	QUÍMICO
PLOMO	Minio de Plomo – Pb_3O_4 Sílico-Cromato básico de Plomo ($3PbO.PbSiO_3 + PbO.PbCrO_4 + SiO_2$) Silicato básico de Plomo - $3PbO. 2SiO_2.H_2O$ Cianamida de Plomo - $Pb(CN)_2$
CROMATOS	Cromato de Zinc – $ZnCrO_4$ Cromato de Estroncio- $SrCrO_4$
MOLIBDATOS	Molibdato básico de zinc - $xZnO.ZnMoO_4$ Molibdato básico de zinc y calcio
BORATOS	Metaborato de Bario – $BaB_2O_4.H_2O$ Borato de zinc – ZnB_2O_4
FOSFATOS	Fosfato de cromo – $CrPO_4$ Fosfato de zinc – $Zn_3(PO_4)_2$ Fosfato de zinc y aluminio $xZn_3 (PO_4)_2.yAlPO_4.zH_2O$ Trifosfato de aluminio – $AlH_2P_3O_{10}.2H_2O$ Fosfato de hierro y de zinc $Zn_3(PO_4)_2 + Fe_3(PO_4)_4$
	Ferritas
	Pigmentos de Intercambio iónico
	Tanatos
	Polvo de zinc

Cuadro 1.5

Los más utilizados son:

Minio de Plomo

Su fórmula es Pb_3O_4 ($2PbO.PbO_2$), pero siempre contiene alguna cantidad de PbO libre. Su efecto protector se debe a una disminución de la permeabilidad del recubrimiento y a la pasivación del sustrato metálico. Por ejemplo, el acero en condiciones de preparación de superficies poco satisfactorias.

Cromato de zinc

Por su carácter oxidante, los cromatos actúan por pasivación del ánodo. El cromo hexavalente se reduce a cromo trivalente y la capa firmemente adherente que se deposita sobre el ánodo consiste en óxidos mixtos férricos y crómicos.

Los cromatos de zinc (y potasio) $3ZnCrO_4.K-2CrO_4Zn(OH)_2.2H_2O$ han dejado de utilizarse debido a la toxicidad de los compuestos solubles de cromo hexavalente. Su ventaja principal responde a la eficacia en un amplio abanico de concentraciones y ligantes, que se ha visto alterada por su carácter tóxico.

Fosfato de zinc

El fosfato de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$) constituye el grupo de pigmentos anticorrosivos en más creciente uso. Su efecto protector se debe a la formación de fosfatos complejos de zinc y de hierro en el ánodo y a la precipitación de hidróxido de zinc o incluso $Zn_2(OH)_2(PO_4)_2$ sobre el cátodo.

Pigmentos de intercambio iónico

Este tipo de pigmentos anticorrosivos posee una acción protectora basada en un mecanismo de intercambio de los cationes agresivos (H^+ , Na^+ , K^+) por

cationes inofensivos del pigmento como puede ser el Ca^{2+} . Este sistema presenta la ventaja de que la acción protectora se efectúa solamente a medida que es requerida, a diferencia de los pigmentos más o menos solubles en los que la solubilización va progresando independientemente del grado de ataque.

Polvo de zinc

Si bien la protección por sacrificio es la que se da de manera efectiva en los primeros tiempos de servicio del recubrimiento, con el tiempo los huecos entre partículas de zinc metálico se van llenando con los productos de oxidación del mismo zinc (óxidos e hidróxidos), formándose una barrera que impide el paso del agua y del oxígeno.

Aluminio en láminas

Mejora la impermeabilidad de la película, así como también protege de la radiación ultravioleta, visible e infrarroja. El aluminio tipo "*non-leafing*" no presenta tratamiento superficial y sus láminas se incorporan normalmente en el seno de la película, formando una barrera que impide el paso de los iones. El aluminio tipo "*leafing*" presenta un tratamiento superficial con ácido esteárico que impide que las laminas se mojen con los ligantes de las pinturas y en consecuencia tienden a flotar formando una capa de aluminio en el exterior del recubrimiento.

Óxido de hierro micáceo

Cabe destacar que este tipo de pigmento no contiene mica; su nombre se debe a la forma de sus partículas laminares. Proporciona un excelente grado de impermeabilización y protección frente a la radiación ultravioleta. No presenta una actividad anticorrosiva activa, pudiendo ser utilizado tanto en unión con pigmentos anticorrosivos activos, como en capas intermedias donde actuar como refuerzo mecánico y promotor de la adherencia.

1.8.4. Aditivos

Son sustancias que se añaden a la pintura en pequeñas cantidades no excediendo normalmente del 5% respecto al total de la pintura, con el fin de conseguir determinadas propiedades físicas y químicas del recubrimiento tales como secado, brillo, estabilización. Dentro de este grupo se incluyen tenso activos surfactantes, espesantes, biocidas, fungicidas y estabilizadores.

1.9. Tipos de pinturas

Las pinturas se clasifican según su composición, el método de secado, la aplicación a que van destinadas, la finalidad de la capa de pintura, el procedimiento empleado de aplicación.

En este punto se tratará tan sólo de su clasificación en función de la composición, que puede hacerse según el ligante, el disolvente o el pigmento [8-9].

a. Según el ligante

- Al aceite
- Óleo-resinosas
- Alquídicas
- Amínicas
- Fenolicas
- Vinílicas
- Epóxicas
- Poliuretanos

b. Según el disolvente

- Pinturas en base disolvente
- Pinturas en base agua
- Pinturas en polvo

- Pinturas de curado por radiación

C. Según el pigmento

- Antiincrustantes
- Anticorrosivas

Ignifugas

2. Materiales y Métodos

En este capítulo se detallan los materiales utilizados, los métodos aplicados, y equipo, para la realización del experimento.

2.1 Material Utilizado

El cuadro 2.1 muestra la relación de los materiales, soluciones y reactivos utilizados en la preparación de las probetas de acero para la experimentación en la cámara de rocío con niebla ácida. (Humedad + SO₂)

2.1.1 Características de los Materiales

La arena sílica fue utilizada para desbastar y realizar la limpieza en las probetas de acero 1010, el NaCl junto con el peróxido de hidrógeno se utilizaron para provocar la corrosión grado C según Norma SIS 05 59 00, los ácidos en combinación con los alcoholes son utilizados como primario para la formación de los óxidos y los recubrimientos son las pinturas comerciales; Subalox-U, Subalox-V Subalox -E.

Material y reactivos	Características
Lámina de Acero al Carbono	SAE 1010 (UNS G 10080)
Cloruro de Sodio NaCl	Pureza 99.5 %
Peróxido de Hidrogeno H ₂ O ₂	Pureza 30.5 %
Ácido Tánico	Pureza 98.7 %
Ácido Fosfórico H ₃ PO ₄	Ensayo 85.0 %
Alcohol Iso-propílico CH ₃ CHOHCH ₃	P.M 60.10
Alcohol Ter-butílico (CH ₃) ₃ COH	Ensayo 97.7 %
Alcohol Etílico Absoluto CH ₃ CH ₂ OH	Ensayo 99.5 %
Acetona (CH ₃) ₂ CO	Ensayo 99.5 %
Agua Destilada	Tipo IV
Glicerina	Pureza 99 %
Arena Sílica	Grado 10
Brocha de 1 ½ plg	GR Perfect Cerda natural
Subalox-U	Pintura Poliuretano
Subalox-V	Pintura Vinilacrílica
Subalox-E	Pintura Epóxica.
Vaso de Precipitado 1000 ml	Marca Pyrex
Vaso de Precipitado 250 ml	Marca Pyrex
Bureta Graduada 50 ml	Marca KIMAX
Desecador	Marca Pyrex
Cepillo de Alambre	GR Perfect 3 x 77
Cinta Adhesiva Semitransparente	3M 600

Cuadro 2.1

2.2 Equipo Utilizado

El cuadro 2.2 muestra las características del equipo utilizado para la determinación de los materiales del cuadro 2.1.

Equipo	Características
Compresor	Marca Truper. Mod. COMP-50L
Equipo de Sand Blast Cleaning	Compresor Ingerson Rall
Estufa Eléctrica	Marca BLUE M Mod. SW 17TA
Agitador Termo-magnético	Marca Magnestir, CAT No.1250
Balanza Analítica	Marca Sauter Feinwaage Typ 414/10
Cámara de niebla ácida	Marca ATLAS Mod. MPF-20 W/PC
pH-Metro / Conductividad	Marca OAKTON Mod. PC 510
Fresadora Mecánica	Marca OIMSA Mod. FTX-8
Marcador de Metal Eléctrico	Marca DREMEL Mod. 290
Secador de Aire Caliente	Marca CONAIR
Cizalla Mecánica	Marca JET 2500
Equipo de Aspersión	Marca ADIR Mod.650

Cuadro 2.2

2.3 Preparación de Probetas de Acero 1010.

De una lámina de acero al carbono 1010 con espesor de 3 mm, se obtuvieron mediante una cizalla mecánica, placas de acero de las medidas aproximadas a las requeridas. A continuación se rectificaron en fresadora hasta obtener las medidas requeridas de 7 x 12 cm, ésto es de acuerdo a la norma ASTM B917-94, Standar Practice for Operating Salt Spray Fog Testing Apparatus, que se refiere a la operación de equipo de prueba para rocío (niebla). Teniendo especial cuidado en el maquinado, al utilizar un refrigerante como lubricante, entre el cortador de la fresadora y las probetas de acero a rectificar para evitar el calentamiento en las probetas y como resultado, cambios en la estructura del metal.

Enseguida, las probetas ya rectificadas a las medidas requeridas, se sometieron a un proceso de limpieza con arena sílica a presión (sand blast cleaning), la cual choca con la superficie de una de las caras de la probeta, para eliminar totalmente la capas de laminación, óxidos y otras impurezas que no pertenecen al material, de acuerdo a la norma SSPC-SP-5-63, formando una cierta rugosidad en el metal de color blanco. La limpieza se realiza con el

fin de controlar el grado de oxidación que posteriormente se inducirá en las probetas. Una probeta de prueba se muestra en la figura 2.1.

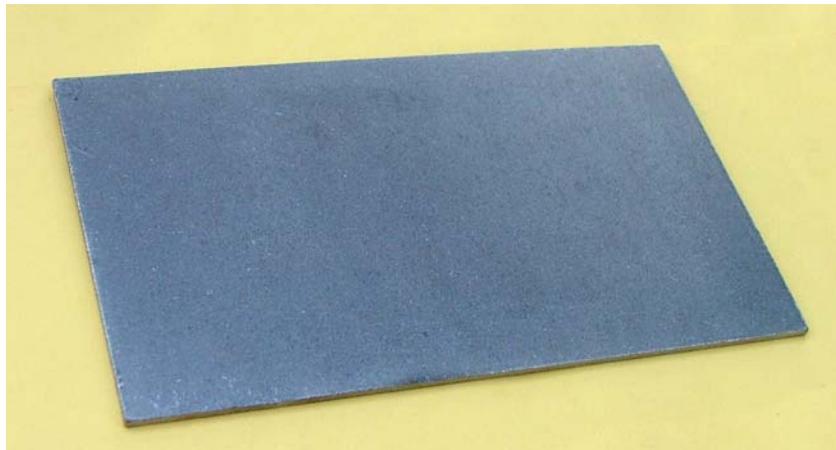


Figura 2.1

En la parte posterior de la probeta, utilizando un marcador eléctrico se marcaron las probetas con un número de identificación.

Posteriormente las probetas se lavaron con agua destilada caliente para eliminar todo rastro de tierra y polvo. Después se limpiaron con acetona y alcohol etílico, con el fin de remover grasas y cualquier otro tipo de suciedad sobre la superficie tratada y se secaron con aire caliente. Se colocaron en un desecador durante 72 hrs. para eliminar la humedad residual.

A continuación, se sometieron a un proceso de corrosión hasta alcanzar un grado C según la Norma SIS 055900. (El grado C es normalmente el estado de una superficie de acero que ha sido expuesta a la intemperie, sin protección, en una atmósfera medianamente corrosiva, durante 1 año, aproximadamente). La superficie del acero debe mostrar que la corrosión ha hecho resaltar la totalidad de la cascarilla de laminación, pero que todavía no presenta picaduras detectables a simple vista a fin de que los óxidos formados reaccionen con los convertidores de óxidos preparados y se forme la capa de pasivación correspondiente.

Para inducir este grado de corrosión, en un vaso de precipitado de capacidad de 1000 ml, se preparó una solución ácida al 3.5% de NaCl. Las probetas de

acero se colocaron en la solución, la cual se agitó en forma termomagnética para conseguir aireación. Para acelerar el proceso de oxidación, se añadieron 10ml de peróxido de hidrogeno y se calentó la solución a 50°C. Las probetas duraron en la solución quince minutos, para posteriormente secarse en estufa eléctrica a una temperatura de 50° C durante un período de quince minutos. Este proceso de inmersión y secado se realizó cuatro veces, al término de las cuales las probetas presentaron un grado C de corrosión, en el que es fácil desprender la capa de laminación y se presentaron pocas picaduras. La superficie se limpió con un cepillo de alambre para eliminar todo óxido que pueda desprenderse.

2.4 Preparación de las Formulaciones de Convertidores

La composición de las formulaciones de convertidores se realizó de la siguiente manera: en un matraz volumétrico se agregaron las sustancias en la proporción indicada en el cuadro 2.3 en el orden siguiente, primero agua destilada, segundo alcohol isopropílico, tercero alcohol terbutílico, cuarto ácido fosfórico, quinto glicerina, sexto ácido tánico y por último se aforó a 100 ml. La mezcla de las sustancias se realizó de esta forma porque el ácido tánico se puede precipitar si se agrega antes en la fórmula. Se prepararon 15 diferentes formulaciones variando %w/w de ácido tánico y ácido fosfórico como se muestra en el cuadro 2.3.

Cálculos Volumétricos												
Ácido Táxico		Ácido Fosfórico		Alcohol Isopropílico		Alcohol Terbutílico		Glicerina		Agua Destilada		Formulación No.
(%w/w)	gr	(%w/w)	ml	(%w/w)	ml	(%w/w)	ml	(%w/w)	gr	(%w/w)	ml	
3	3.039514	30	20.71251	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	32	32	1
3	3.039514	35	24.1646	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	27	27	2
3	3.039514	40	27.61668	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	22	22	3
6	6.079027	30	20.71251	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	29	29	4
6	6.079027	35	24.1646	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	24	24	5
6	6.079027	40	27.61668	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	19	19	6
9	9.118541	30	20.71251	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	26	26	7
9	9.118541	35	24.1646	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	21	21	8
9	9.118541	40	27.61668	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	16	16	9
12	12.15805	30	20.71251	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	23	23	10
12	12.15805	35	24.1646	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	18	18	11
12	12.15805	40	27.61668	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	13	13	12
15	15.19757	30	20.71251	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	20	20	13
15	15.19757	35	24.1646	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	15	15	14
15	15.19757	40	27.61668	12.5	16.00512	12.5	16.29843	10	10	10	10	15

Cuadro 2.3

2.4.1 Aplicación de Formulaciones a las Probetas.

La aplicación de formulaciones en la superficie de las probetas fue mediante inmersión, se sumergieron durante cinco segundos en la solución, después se dejaron secar al aire durante 96 hrs., con el fin de que los convertidores de óxidos pasivaran la superficie del metal; terminado el primer periodo de conversión, se lavaron las probetas con agua destilada para retirar la capa ya seca de las formulaciones y posteriormente aplicar otra mano, mediante el método antes descrito, dejándolas reaccionar otras 96 hrs. Al término del periodo de conversión se lavaron y se dejaron secar 72 horas. Al final de este lapso, la superficie muestra un color gris violeta característico de los tanatos férricos.

Las formulaciones se aplicaron completamente al azar, es decir, antes de ser marcadas se les aplicó el tratamiento primario y el número marcado en la probeta corresponde al número de tratamiento. El cuadro 2.4 muestra la aplicación correspondiente a cada una de las probetas a tratar.

Se dejaron 5 probetas oxidadas a grado C, a las cuales no se les aplicó ningún tratamiento primario y 5 probetas a las cuales no se les aplicó ningún tipo de corrosión, ni tratamiento, por lo tanto serán el grupo testigo.

A continuación, se procedió a la aplicación de los esquemas de recubrimientos en base a pintura vinilacrílica, pintura epóxica y pintura de poliuretano.

Aplicación de primarios y esquemas de pinturas			
Núm. De probeta	Tratamiento primario	Esquema de pintura	Pintura
17	1	1	Vinílica
15	2	1	Vinílica
31	3	1	Vinílica
5	4	1	Vinílica
41	5	1	Vinílica
36	6	1	Vinílica
16	7	1	Vinílica
9	8	1	Vinílica
56	9	1	Vinílica
1	10	1	Vinílica
48	11	1	Vinílica
40	12	1	Vinílica
24	13	1	Vinílica
10	14	1	Vinílica
45	15	1	Vinílica
7	1	2	Epoxyca
27	2	2	Epoxyca
37	3	2	Epoxyca
26	4	2	Epoxyca
19	5	2	Epoxyca
29	6	2	Epoxyca
58	7	2	Epoxyca
65	8	2	Epoxyca
53	9	2	Epoxyca
33	10	2	Epoxyca
4	11	2	Epoxyca
63	12	2	Epoxyca
46	13	2	Epoxyca
50	14	2	Epoxyca
25	15	2	Epoxyca
32	1	3	Poliuretano
39	2	3	Poliuretano
43	3	3	Poliuretano
13	4	3	Poliuretano
42	5	3	Poliuretano
8	6	3	Poliuretano
2	7	3	Poliuretano
38	8	3	Poliuretano
12	9	3	Poliuretano
59	10	3	Poliuretano
64	11	3	Poliuretano
62	12	3	Poliuretano
3	13	3	Poliuretano
14	14	3	Poliuretano
35	15	3	Poliuretano

Cuadro 2.4

2.5 Características y Aplicación de los Recubrimientos

2.5.1 Recubrimiento Subalox-E (Pintura en polvo Epóxica)

El subalox-E es una pintura en polvo epóxica, se recomienda para usos en interiores, donde la resistencia a los rayos U.V. o durabilidad en exteriores no son factores importantes, pero donde se requiere de la resistencia química. Además, estos recubrimientos tienen excelentes características de flexibilidad, dureza y resistencia a la rayadura.

2.5.2 Recubrimiento Subalox-U (Pintura base Poliuretano)

El Subalox-U es un acabado de poliuretano de dos componentes, formulado con pigmentos anticorrosivos, su relación de mezcla es de 3 a 1 en volumen. Acabado brillante, impermeable, buena dureza y adhesión. Resistente a la abrasión, impacto y a ambiente salino. Se recomienda para todas las superficies metálicas y mantenimiento en ambientes industriales, tales como refinerías, embarcaderos, plantas de generación de electricidad, torres de transmisión de electricidad, subestaciones, etc.

2.5.3 Recubrimiento Subalox-V (Pintura Vinilacrílica)

El Subalox-V es un recubrimiento vinilacrílico, de alto rendimiento, sin pigmentos resistentes a la corrosión, poca resistencia a la abrasión, excelente impermeabilizante. Se usa como acabado para garantizar un sistema altamente resistente a los reactivos químicos y al medioambiente corrosivo. Se recomienda para mantenimiento en ambientes industriales, tales como refinerías, plantas químicas, plantas de generación de electricidad, torres de transmisión de electricidad, subestaciones, etc.

2.6 Aplicación de los Recubrimientos

Los recubrimientos fueron aplicados en los laboratorios de la empresa Pyrolac S.A de C.V., por personas capacitadas para tal fin. Con esto se prevé que la superficie del recubrimiento sea uniforme, es decir, que todas las probetas tengan el mismo espesor de película.

Se procedió a aplicar una pintura vinilacrílica de acabado color amarillo y gris claro con un espesor de 3 μm sobre la superficie tratada de las probetas, una pintura de poliuretano de color oscuro con un espesor de 3 μm , una pintura epóxica de color azul marino con espesor de 3 μm .

Para aplicar el recubrimiento sobre la superficie tratada con ácidos en todas y cada una de las probetas se utilizó el método de aspersion con pistola.

2.7 Prueba en la Cámara de Rocío de Niebla ácida

La prueba debe garantizar las condiciones necesarias y requeridas para la Operación del Equipo de Prueba de Rocío de niebla ácida. Para este experimento no se encontró ninguna Norma, solamente se describen los aparatos, el procedimiento, las condiciones para crear y mantener el ambiente de rocío de niebla ácida que será la prueba a la que se someterán las probetas de acero.

Esta prueba será la utilizada para obtener información de las formulaciones con los esquemas de pintura utilizados.

2.7.1 Descripción de la Cámara de Niebla Ácida

La cámara de niebla ácida (figura 2.2) cuenta con los siguientes dispositivos: tiene un depósito que contiene agua destilada, cuenta a su vez con un suministro de aire comprimido, también cuenta con un sistema de inyección de gas, este sistema es controlado por un rotámetro, que a su vez controla el flujo

de gas por minuto que entra a la cámara; dentro de la cámara se encuentra una boquilla o torre atomizadora y cuenta con soportes para las probetas a exponer; tiene además un equipo para mantener la temperatura controlada dentro de la cámara. Para el control del funcionamiento dispone de hardware y software adecuado. El material de construcción de la cámara es tal que no es afectado por la corrosión que provoca la niebla ácida.



Figura 2.2

2.7.1.1 Creación del Ambiente Ácido.

- La solución ácida se generó por medio de la cámara de niebla húmeda combinada con gas SO_2 .
- En la primera etapa se utilizó una concentración de niebla ácida de 25 ppm de SO_2 .
- En la segunda etapa se utilizó solamente humedad relativa.
- Y en la tercera etapa se utilizó una concentración de niebla ácida de 200 ppm de SO_2 .

2.7.1.2 Medida del pH de la Solución Ácida

Se monitoreó el pH de la solución de recogida y esta siempre se encontró en el rango de 7.0 a 7.8 del pH. La medida de pH se realizó a 25° C, usando un potenciómetro. Se toma una muestra de 50 ml que son los acumulados aproximadamente en los dos colectores durante 24 horas.

2.7.1.3 Suministro de Aire Comprimido

Para asegurar que el suministro de aire comprimido que sale por la boquilla para atomizar la solución ácida esté libre de aceite y suciedad, se utilizaron filtros para aire y se mantuvo una presión de 69 y 172 KN/m² (10 y 25 psi).

2.7.1.4 Condiciones en la Cámara de Rocío Ácido

La temperatura en la zona de exposición dentro de la cámara se mantuvo a 35° +1.1° o -1.7°C. La temperatura se registró, en archivo, mediante el software con el que cuenta la máquina.

Para que la atomización y la cantidad de niebla sea homogénea en toda la cámara, se realizó el ajuste de la torre atomizadora, colocando dos colectores de niebla a distintas distancias dentro de la cámara. Se puso a funcionar el equipo durante dos horas y se comparó la cantidad recolectada. Este proceso se repitió varias veces hasta que la cantidad recolectada en los embudos fuese la misma.

2.8. Arreglo Experimental de las probetas en la cámara

El arreglo experimental utilizado se presenta en la figura siguiente, donde se muestran los racks o soportes donde se colocaron las probetas con una inclinación de 30° de la vertical y paralelas al flujo de niebla a través de la cámara, ésto se realiza para que la parte superior de la probeta sea rociada por la torre atomizadora de niebla ácida, cada uno de los racks o soportes contiene aproximadas doce probetas, las cuales están preparadas con uno de los

tratamiento de ácidos y su acabado de pintura; estos racks se introducen dentro de la cámara de rocío (niebla) ácida. Los racks son de un material no metálico llamado naylamid, ésto para evitar la corrosión galvánica que sucede cuando dos metales están unidos por un mismo electrolito. Se muestra una ilustración en la figura 2.3.

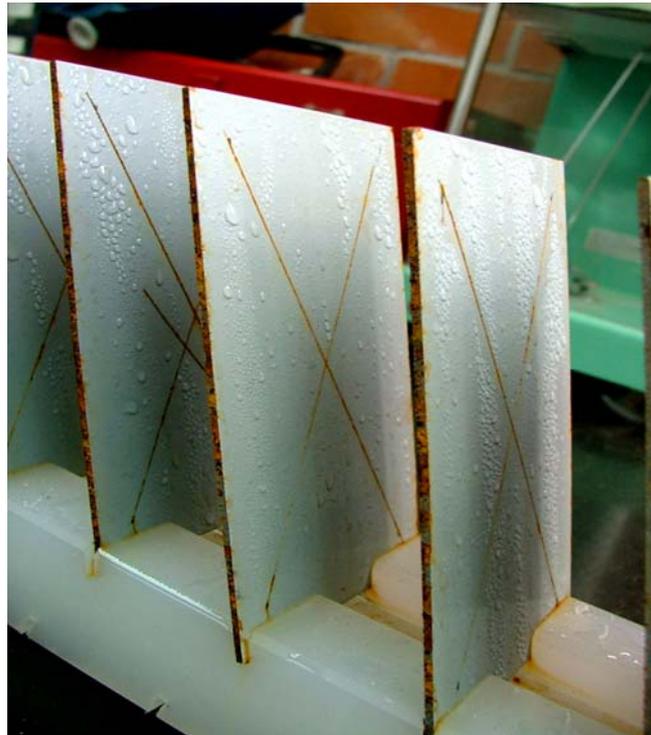


Figura 2.3

2.8.1. Inicio y Término de la Prueba

El periodo de exposición de las probetas se fijó en 2500 horas y continuamente se estuvieron monitoreando la temperatura, la presión, la solución recogida, nivel de la solución ácida y nivel de agua destilada.

Después de terminada la prueba, las probetas se lavaron con agua corriente para eliminar los depósitos de ácido en la superficie e inmediatamente se secaron con aire comprimido.

La evaluación de las probetas se realizó de acuerdo a los métodos que se describen a continuación.

2.9 Pruebas de resistencia a la corrosión para el Análisis y Evaluación entre los tres Esquemas de Pintado

Estas pruebas miden el tiempo y la forma en que los recubrimientos protegen al sustrato de la corrosión al someterlos a condiciones de ambientes agresivos. Para estas pruebas se realizó el análisis y estudio de la siguiente manera:

- ✦ Para la elaboración de la evaluación en el grado de ampollamiento, se siguió el procedimiento indicado por la Norma ASTM D 714-87 *Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints*, que se refiere al Método Estándar de la Prueba para Evaluar el Grado de Ampollamiento en Pinturas.
- ✦ Para la evaluación del grado de oxidación en las probetas recubiertas se utilizaron los métodos y procedimientos de la Norma ASTM D 610-95 *Standard Test Methods for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surface*, que se refiere al Método Estándar de Prueba para la Evaluación en el Grado de Oxidación en la Superficie del Acero Pintado.
- ✦ Para la evaluación de la pintura se realizó el procedimiento y métodos indicados en la Norma ASTM D 1654-92 *Standard Test Methods for Evaluating of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments*, que se refiere al Método Estándar para la Prueba de Evaluación de los Especímenes Pintados o Recubiertos Sujetos a los Ambientes Corrosivos.
- ✦ Para medir la adhesión de los recubrimientos fue utilizada la Norma ASTM D 3359-95 *Standard Test Methods for Measuring Adhesión by Tape Test*, que se refiere al Método Estándar de la Prueba para Medir la Adhesión por la Prueba de la Cinta.

2.9.1 Caracterización para la Evaluación entre los Tres Esquemas de Pintado.

2.9.1.1 Método de Evaluación del Grado de Ampollamiento en los Tres Esquemas de Pintado

El método de prueba para evaluar el grado de ampollamiento en los recubrimientos se realizó comparando las probetas con las fotografías de referencia.

En el Anexo 1 se muestran las fotografías para la evaluación del ampollamiento.

Un fenómeno peculiar para las superficies recubiertas con pinturas, es la formación de ampollas, debido a una cierta debilidad de adhesión de estas pinturas. Este método de prueba proporciona el procedimiento en el cual nos basamos para describir el tamaño y la densidad de las ampollas.

Las fotografías de referencia incluyen dos características, que son tamaño y frecuencia.

En cuanto al tamaño de la ampolla, se tiene una escala de 0 a 10, donde el 10 caracteriza el no ampollamiento. El número 8 caracteriza la ampolla más pequeña, que se puede apreciar a simple vista aumentando gradualmente conforme disminuye el número de plantilla.

La frecuencia clasifica el ampollamiento en cuatro categorías que son: D, denso, MD, medio denso, M, medio y P, poco.

Utilizando las fotografías de referencia en la figura 2.4, se evaluó el ampollamiento de las probetas experimentales.

2.9.1.2 Método de Evaluación del Grado de Oxidación en las Probetas con Recubrimiento

El método para la evaluación del grado de oxidación de la superficie del acero pintado, se determinó por el porcentaje que cubre el ampollamiento.

La cantidad de óxido debajo de una película de pintura es un factor significativo en la determinación de, si un sistema de recubrimiento debe ser reparado o sustituido. Este método de prueba proporciona el medio para cuantificar la cantidad de óxido presente.

Los patrones de referencia, se usan para evaluar únicamente el grado de óxido y fueron utilizadas teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- ⊕ Algunas probetas son manchadas por el óxido. Estas manchas no deben confundirse con la oxidación real implicada.
- ⊕ La suciedad acumulada puede dificultar la determinación del grado de oxidación.
- ⊕ Ciertos tipos de suciedad depositada, que contienen hierro o compuestos de hierro, pueden causar decoloración superficial, que no debe confundirse con algún grado de corrosión.
- ⊕ La oxidación, puede variar dependiendo de las dimensiones del área y entonces se debe seleccionar un sólo grado de oxidación que sea representativo de toda el área.
- ⊕ El color de la capa final debe ser considerado en la evaluación de las superficies, pues las fallas serán más evidentes al final.

Para determinar el porcentaje del área oxidada, se compara visualmente la superficie de las probetas con los patrones de referencia que se muestran en la figura 2.4, y se toma en cuenta la descripción señalada en el cuadro 2.5

Grado de oxidación	Descripción	ASTM Estándar de fotografías coloreadas
10	No presenta oxidación o es menor al 0.01 % de la superficie	No necesaria
9	Presenta minuciosa oxidación es menor al 0.03 % de la superficie	No. 9
8	Presenta pocos puntos aislados de óxido es menor al 0.1 % de la superficie	No. 8
7	Presenta menos del 0.3 % de óxido en la superficie	No. 7
6	Presenta extensas manchas de óxido son menos del 1 % de la superficie	No. 6
5	Presenta la oxidación al grado de 3 % de la superficie	No. 5
4	Presenta la oxidación al grado de 10 % de la superficie	No. 4
3	Presenta aproximadamente una sexta parte de la superficie con óxido	No. 3
2	Presenta aproximadamente una tercera parte de la superficie con óxido	No. 2
1	Presenta aproximadamente la mitad de la superficie con óxido	No. 1
0	Presenta aproximadamente el 100 % de la superficie con óxido	No necesaria

Cuadro 2.5

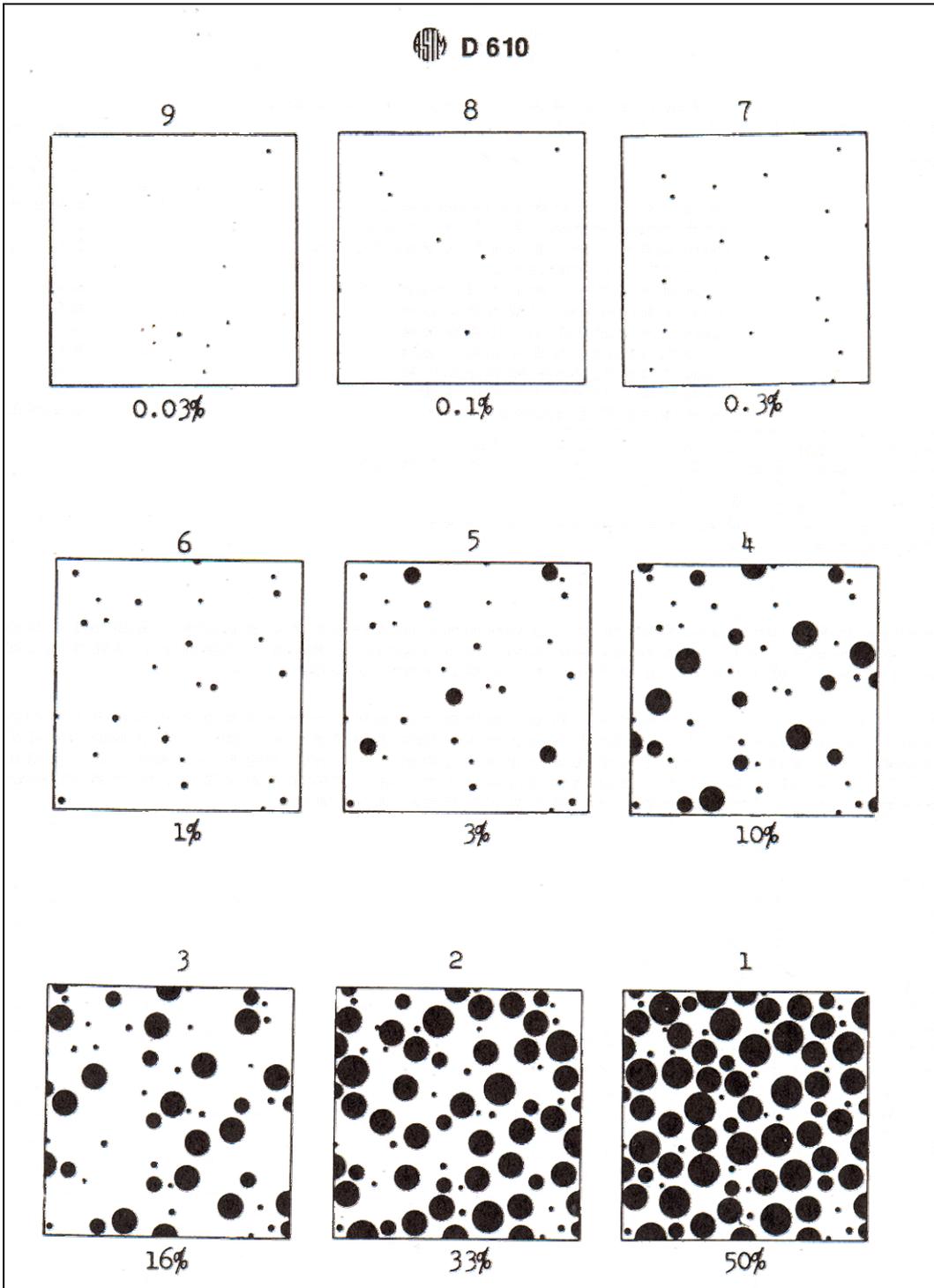


Figura 2.4

Los patrones de referencia no hacen uso de la escala de 0 y 10, sino que señalan el por ciento del área oxidada.

2.9.1.3 Método de Evaluación para los Tres Esquemas de Recubrimiento

Para realizar la evaluación en los esquemas de recubrimiento, se aplicaron los métodos y procedimientos que marca la Norma ASTM D 1654-92. Esta norma hace referencia al tratamiento de las probetas previamente recubiertas o pintadas que son expuestas a pruebas aceleradas de corrosión o de exposición atmosférica y cubre la evaluación con respecto a la corrosión, ampollamiento asociado con la corrosión y el daño a las películas de pintura.

Se realizó un trazo recto cruzando dos líneas en forma de cruz sobre las probetas pintadas mediante un cortador de tungsteno y utilizando una regla metálica. Estas líneas permitieron que las gotas de la solución ácida se deslicen a lo largo de todo el trazo. Se pueden trazar otro tipo de líneas rectas. En la figura 2.3 se muestra el trazo de las líneas rectas en forma de cruz.

La herramienta utilizada en el trazo se coloca a 45° con respecto a la superficie de la probeta, de tal manera que sólo la punta de la herramienta esté en contacto con ella. El corte y el movimiento deben ser uniformes. Frecuentemente se debe inspeccionar la herramienta para verificar el filo. El trazo debe penetrar las capas del recubrimiento hasta apreciar una línea uniforme y luminosa del metal, entonces se hace un corte en V a través de la capa de pintura formando un canal.

Después del período de exposición las probetas se lavan mediante un chorro de agua a temperatura por debajo de los 38°C. Se secan con aire comprimido, teniendo cuidado de no dañar evidencia alguna de los productos de corrosión.

Posteriormente se evalúan las manchas de corrosión, las ampollas y cualquier otro tipo de falla que puedan ser observadas de acuerdo a las normas: ASTM D714 y ASTM D610.

Se preparó una plantilla de plástico (acetato) transparente con cuadrícula de ½", y un margen sin cuadrícula de ½". Esta plantilla se muestra en la figura

2.5. Se utilizó además el cuadro 2.6 para evaluar el porcentaje de área con falla.

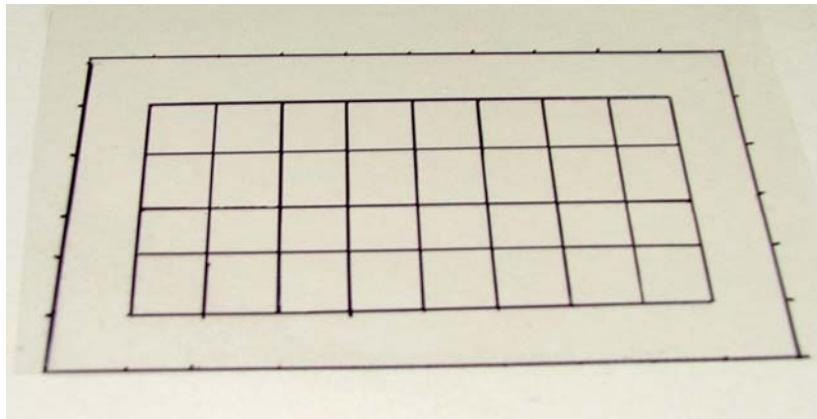


Figura 2.5

Área con falla %	Número de evaluación
Sin falla	10
0 a 1	9
2 a 3	8
4 a 6	7
7 a 10	6
11 a 20	5
21 a 30	4
31 a 40	3
41 a 55	2
56 a 75	1
Más de 75	0

Cuadro 2.6

2.9.1.4 Método de Adherencia de los Recubrimientos

El método utilizado en esta prueba fue conforme a la norma D3359-95 (Standard Test Methods for Measuring Adhesión by Tape Test) que se refiere a la evaluación de la adhesión de los recubrimientos o pinturas sobre las probetas metálicas por medio de la aplicación y retiro de una cinta adhesiva semitransparente (3M 600) sobre la película de pintura en el metal.

Sobre la probeta de prueba posterior a su exposición, se seleccionó un área libre de defectos y de imperfecciones superficiales de menor importancia, colocando la probeta en una mesa firme de trabajo y debajo de una lámpara luminosa. Se realizó, sobre la superficie de la probeta pintada, un patrón de rejilla con seis líneas en dirección perpendicular, utilizando un cutter como herramienta para realizar los cortes con un movimiento constante y presionando lo suficiente para que el filo alcance el metal. Se utilizó una regla graduada de acero para asegurar que los cortes fueran rectos, dejando espacios entre líneas de 2 mm. Después del trazo, se procedió a limpiar la probeta con una brocha para remover todo tipo de sobrantes y se colocó una cinta adhesiva sobre la superficie, la cual se frota con una goma de lápiz con el fin de que esté en contacto, con la pintura. El color debajo de la cinta es un indicador del contacto por lo que es necesario contar con una fuente de luz adecuada. Se desprende la cinta por uno de los extremos, jalando hacia atrás sobre sí misma, en un ángulo aproximadamente de 180°. Se examina el área de la rejilla, para clasificar la adherencia de acuerdo con la figura 2.6 en la escala correspondiente. Esta prueba se realiza a temperatura ambiente.

En la figura 2.6 y el cuadro 2.7, se muestra la clasificación para evaluar la adhesión de los recubrimientos sobre la superficie metálica de las probetas.

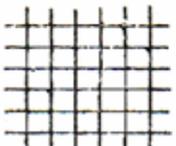
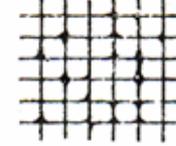
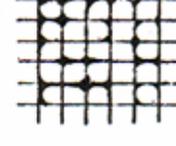
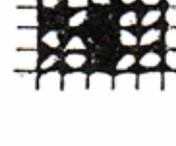
Clasificación	Superficie donde se han despegado escamas o capas de pintura en la zona del corte de la rejilla
5 B	
4 B	
3 B	
2 B	
1 B	
0 B	Mayor a 65%

Figura 2.6

El siguiente cuadro presenta la descripción de la clasificación en la evaluación de la adhesión por el método de la cinta.

Clasificación	Descripción
5B	Los bordes de los cortes son totalmente lisos; no se separa ningunos de los cuadrados de la rejilla; no existe porcentaje alguno de afectación.
4B	Las escamas o capas pequeñas del recubrimiento se separan en las intersecciones; menos de 5 % de área es afectada.
3B	Las escamas pequeñas del recubrimiento se separan a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada es de 5 a 15 % de la rejilla
2B	El recubrimiento tiene escamas a lo largo de los bordes y en las partes de las inter- secciones de los cuadros. El área afectada es 15 a 35 % de la rejilla
1B	El recubrimiento tiene escamas grandes a lo largo de los bordes y los cuadros enteros se han separado. El área afectada es 35 a 65 % de la rejilla.
0B	La formación y separación de escamas son mayores que las del grado 1B

Cuadro 2.7

3. Análisis de resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la investigación, después de haber expuesto las probetas de acero al carbono SAE 1010, previamente tratadas con convertidores de óxidos y con recubrimiento vinilacrílico, poliuretano y epoxico a 2500 horas en cámara de rocío de niebla ácida.

3.1. Resultados de la Evaluación del Ampollamiento

La evaluación del grado de ampollamiento que presentaron los recubrimientos en cada una de las probetas expuestas a la prueba acelerada en cámara de niebla ácida, se realizó por el procedimiento indicado y utilizando las fotografías ilustradas en la Norma ASTM D 714-87 *Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints*, que refiere al método estándar de la prueba para evaluar el grado de ampollamiento en pinturas.

La prueba tiene como objetivo evaluar el grado de ampollamiento que han sufrido las pinturas o recubrimientos de las probetas de prueba.

Se evaluaron; el tamaño de las ampollas y la frecuencia con la que se presentaron después de la exposición en la cámara.

En el cuadro 3.1 se presentan los resultados obtenidos del grado de ampollamiento de la probeta testigo que tienen sólo pintura vinilacrílica

Tratamiento	Número de probeta	Tamaño de ampolla
Sólo pintura vinilacrílica	71	8MD

Cuadro 3.1

Los resultados obtenidos para la probeta testigo mostraron este caso que el ampollamiento tiene un tamaño 8 y la frecuencia con que se presentan estas ampollas es medio densa. También se observa que la distribución del ampollamiento es uniforme.

En el cuadro 3.2 se muestran los resultados del grado de ampollamiento para la probeta testigo que tiene pintura vinilacrílica más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Tamaño de ampolla
Pintura vinilacrílica más primario comercial.	34	6MD

Cuadro 3.2

En este caso que el ampollamiento tiene un tamaño 6 y la frecuencia con que se presentan estas ampollas es medio densa. Además se observa que la distribución del ampollamiento es poco uniforme.

En el cuadro 3.3 se presentan los resultados del grado de ampollamiento para el esquema de pintura vinilacética con la variación de ácido tánico y fosfórico.

Tratamiento	Tamaño de ampolla	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)	
Vinil-acrítica más convertidores	1	0	17	3% tánico, 30% fosfórico
	2	6MD	15	3% tánico, 35% fosfórico
	3	6P	31	3% tánico, 40% fosfórico
	4	0	5	6% tánico, 30% fosfórico
	5	8D	41	6% tánico, 35% fosfórico
	6	0	36	6% tánico, 40% fosfórico
	7	6MD	16	9% tánico, 30% fosfórico
	8	6M	9	9% tánico, 35% fosfórico
	9	0	56	9% tánico, 40% fosfórico
	10	6P	1	12% tánico, 30% fosfórico
	11	6P	48	12% tánico, 35% fosfórico
	12	0	40	12% tánico, 40% fosfórico
	13	8P	24	15% tánico, 30% fosfórico
	14	8P	10	15% tánico, 35% fosfórico
	15	6P	45	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.3

En la figura 3.1, se muestra una fotografía donde se compara una de las probetas con las fotografías estándar de referencia. En este caso el ampollamiento tiene un tamaño 6 y la frecuencia con que se presentan estas

ampollas es medio densa. También se observa que la distribución del ampollamiento es uniforme.



Figura 3.1

Las probetas que presentaron este comportamiento fueron: la 15 con el tratamiento primario 2, la 16 con el tratamiento primario 7, y la probeta 9 con el tratamiento primario 8.

Las probetas que presentaron ampollamiento de tamaño 6 y la frecuencia con que se presentan estas ampollas fue poca son: la 31 con el tratamiento primario 3, la 1 con el tratamiento primario 10, la 48 con el tratamiento primario 11, la 45 con el tratamiento primario 15.

En el caso de las probetas que presentaron ampollamiento de tamaño 8 y la frecuencia con la que se presentan las ampollas fue denso y poco, éstas son la 41, con el tratamiento primario 5 que su frecuencia fue densa, la 24 con el tratamiento primario 13, y la 10 con el tratamiento primario 14.

Las probetas que no presentaron ningún ampollamiento fueron: la 17 con el tratamiento primario 1, la 5 con un tratamiento primario 4, la 36 con el tratamiento primario 6, la 56 con el tratamiento primario 9, y la 40 con el tratamiento primario 12. Las concentraciones de ácido tánico y fosfórico se presentaron en el cuadro 3.3.

En el cuadro 3.4 se presentan los resultados obtenidos del grado de ampollamiento de la probeta testigo que tienen sólo pintura epóxica.

Tratamiento	Número de probeta	Tamaño de ampolla
Sólo pintura epóxica	75	--

Cuadro 3.4

Como podemos observar en este caso la probeta testigo de este sistema de pintura no sufrió daño alguno.

En el cuadro 3.5 se muestran los resultados del grado de ampollamiento para la probeta testigo que tiene pintura epóxica más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Tamaño de ampolla
Pintura epóxica más primario comercial.	18	6MD

Cuadro 3.5

En este caso nos indica que tiene un tamaño 6, con una frecuencia medio denso y con una distribución poco uniforme.

En el cuadro 3.6 se presentan los resultados de la evaluación de la frecuencia y grado de ampollamiento para el esquema de pintura epóxica.

Tratamiento	Tamaño de ampolla	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)
Epóxica más convertidores	1	0	3% tánico, 30% fosfórico
	2	8P	3% tánico, 35% fosfórico
	3	0	3% tánico, 40% fosfórico
	4	0	6% tánico, 30% fosfórico
	5	0	6% tánico, 35% fosfórico
	6	0	6% tánico, 40% fosfórico
	7	0	9% tánico, 30% fosfórico
	8	0	9% tánico, 35% fosfórico
	9	0	9% tánico, 40% fosfórico
	10	0	12% tánico, 30% fosfórico
	11	0	12% tánico, 35% fosfórico
	12	0	12% tánico, 40% fosfórico
	13	0	15% tánico, 30% fosfórico
	14	0	15% tánico, 35% fosfórico
	15	0	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.6

En la figura 3.2, se muestra una fotografía donde se compara una de las probetas con las fotografías estándar de referencia. En este caso se muestra la única placa que sufrió ampollamiento, tiene un tamaño 8 y la frecuencia con que se presentan estas ampollas es poca. También se observa que la distribución del ampollamiento es escasa.

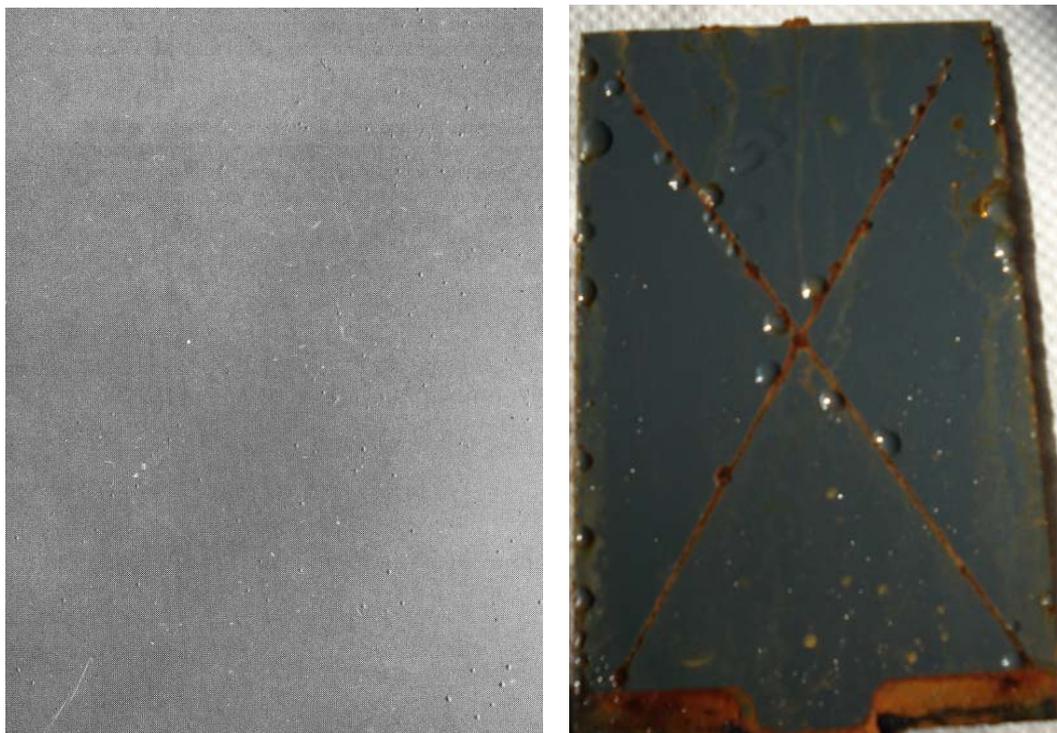


Figura 3.2

La probeta que presentó este tipo de ampollamiento fue la 27, con el tratamiento primario 2.

Las demás probetas de este sistema de pintura no sufrieron ampollamiento alguno (7,37,26,19,29,58,65,53,33,4,63,46,50,25). Las concentraciones de ácido tánico y fosfórico se presentaron en el cuadro 3.6.

En el cuadro 3.7 se presentan los resultados obtenidos del grado de ampollamiento de la probeta testigo que tienen sólo pintura poliuretano.

Tratamiento	Número de probeta	Tamaño de ampolla
Sólo pintura poliuretano	66	8MD

Cuadro 3.7

En este caso el ampollamiento tiene un tamaño 8 y la frecuencia con que se presentan estas ampollas es medio densa. Además se observa que la distribución del ampollamiento no es uniforme.

En el cuadro 3.8 se muestran los resultados obtenidos del grado de ampollamiento de la probeta testigo que tiene pintura poliuretano más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Tamaño de ampolla
Pintura poliuretano más primario comercial.	44	8D

Cuadro 3.8

Ahora observamos que el tamaño de la ampolla es 8, la frecuencia es densa y su distribución es uniforme.

En el cuadro 3.9 se presentan los resultados de la evaluación de la frecuencia y grado de ampollamiento para el esquema de pintura poliuretano.

Tratamiento	Tamaño de ampolla	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)	
Poliuretano más convertidores	1	8P	32	3% tánico, 30% fosfórico
	2	0	39	3% tánico, 35% fosfórico
	3	8P	43	3% tánico, 40% fosfórico
	4	0	13	6% tánico, 30% fosfórico
	5	0	42	6% tánico, 35% fosfórico
	6	0	8	6% tánico, 40% fosfórico
	7	0	2	9% tánico, 30% fosfórico
	8	0	38	9% tánico, 35% fosfórico
	9	0	12	9% tánico, 40% fosfórico
	10	8MD	59	12% tánico, 30% fosfórico
	11	8MD	64	12% tánico, 35% fosfórico
	12	0	62	12% tánico, 40% fosfórico
	13	0	3	15% tánico, 30% fosfórico
	14	0	14	15% tánico, 35% fosfórico
	15	0	35	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.9

En la figura 3.3, se muestra una fotografía donde se compara una de las probetas con las fotografías estándar de referencia. En este caso el ampollamiento es tamaño 8, la frecuencia con la que se presentan las ampollas es medio densa y la distribución es uniforme.

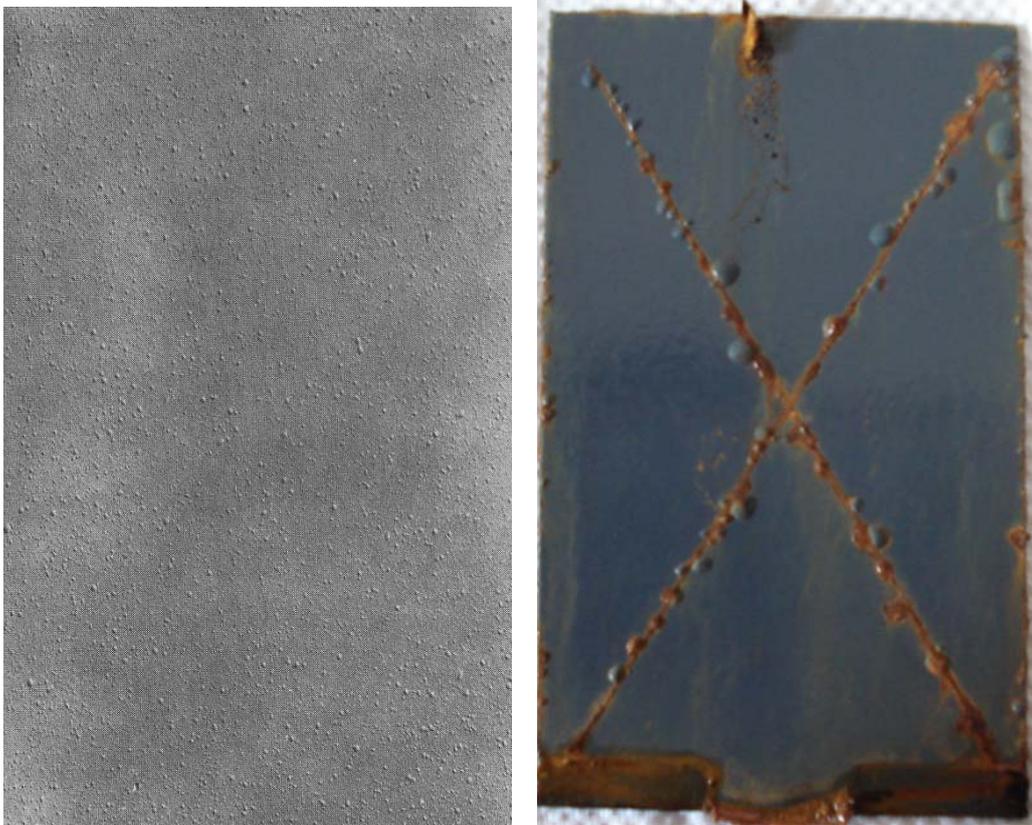


Figura 3.3

Las probetas que presentaron este caso son la 59 con el tratamiento primario 10 y la probeta 64 con el tratamiento primario 11.

Las probetas que presentaron un tamaño de ampollamiento 8, pero su frecuencia fue poca, son: la 32 con el tratamiento primario 1 y la probeta 43 con el tratamiento primario 3.

Las demás probetas de este sistema de pintura no sufrieron ampollamiento alguno las cuales son (39,13,42,8,2,38,12,62,3,14,35). Las concentraciones de ácido tánico y fosfórico se presentaron en el cuadro 3.10.

En nuestra evaluación presentamos los resultados de las comparaciones entre el tamaño de la ampolla, en la pintura vinilacética, contra el tamaño de la ampolla en la pintura de poliuretano, contra el tamaño de la ampolla, pintura epóxica; de igual manera, se dan los resultados de la frecuencia con que se presenta el ampollamiento y su distribución. La distribución del ampollamiento en todas las probetas fue distinta.

3.2 Resultados de la Evaluación del Grado de Oxidación en las Probetas con Recubrimiento

Para la evaluación del grado de oxidación que se presentó en las probetas recubiertas, se utilizaron los métodos y procedimientos de la Norma ASTM D610-95.

La cantidad de óxido debajo de una película de pintura es lo que determina si un sistema de recubrimiento debe ser substituido. Esta evaluación cuantifica la cantidad de óxido.

En la figura 3.4 se muestra la comparación de una de las probetas contra las plantillas de referencia. El ampollamiento que presenta la ilustración es de un grado de oxidación 1, el cual corresponde aproximadamente al 50 % o presenta aproximadamente la mitad de la superficie con óxido.

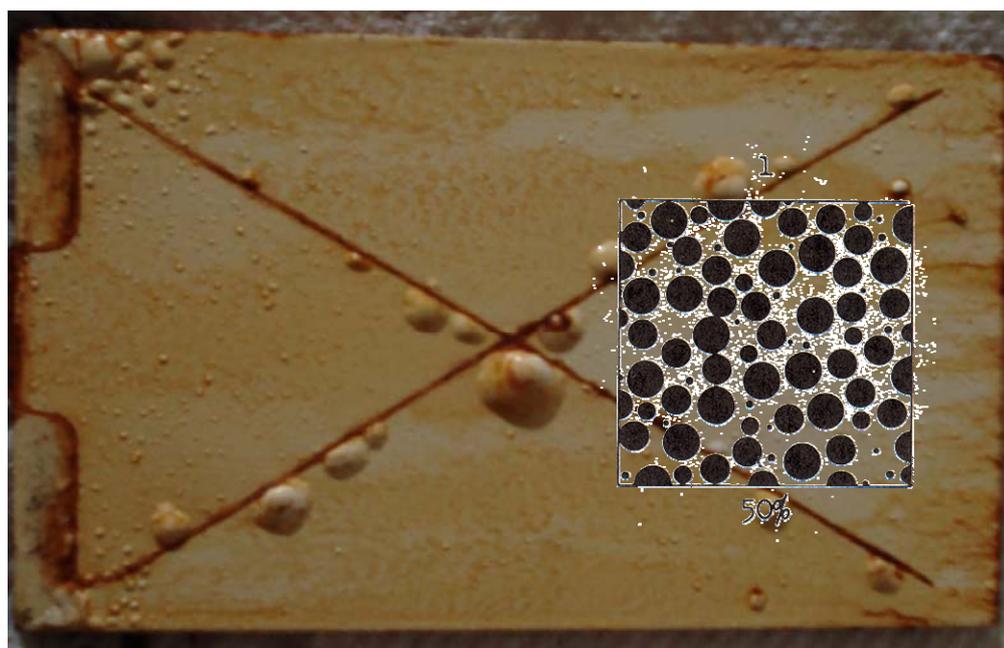


Figura 3.4

Los resultados obtenidos muestran las comparaciones del porcentaje de ampollamiento para el grupo de probetas recubiertas con pintura vinilacrílica.

En el cuadro 3.10 se resumen los resultados del grado de oxidación de las probetas del esquema de pintura vinilacrílica.

Tratamiento	Grado de oxidación	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)	
Vinilacrílica más convertidores	1	10	17	3% tánico, 30% fosfórico
	2	2	15	3% tánico, 35% fosfórico
	3	8	31	3% tánico, 40% fosfórico
	4	10	5	6% tánico, 30% fosfórico
	5	1	41	6% tánico, 35% fosfórico
	6	10	36	6% tánico, 40% fosfórico
	7	2	16	9% tánico, 30% fosfórico
	8	5	9	9% tánico, 35% fosfórico
	9	10	56	9% tánico, 40% fosfórico
	10	8	1	12% tánico, 30% fosfórico
	11	8	48	12% tánico, 35% fosfórico
	12	10	40	12% tánico, 40% fosfórico
	13	8	24	15% tánico, 30% fosfórico
	14	3	10	15% tánico, 35% fosfórico
	15	5	45	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.10

En las formulaciones 1,4,6,9,12, como primarios, las probetas 17,5,36,56, y 40 no presentan grado de oxidación es decir 10, mientras que las formulaciones

3,10,11,13 con las probetas 31,1,48,y 24 presentan grado 8, que representa aproximadamente el 0.01% de su superficie con oxidación, para las formulaciones como primarios 2 y 7, con las probetas 15 y16 presentan grado 2 que representa una tercera parte de la superficie con oxidación, para las formulaciones como primarios 8 y 15 con las probetas 9 y 45 presentan grado 5 que representa una oxidación del 3% de la superficie, para la formulación como primario 14 con la probeta 10 presenta grado 3 que representa aproximadamente una sexta parte de la superficie con óxido y en la formulación 5 como primario, con la probeta 41 presenta un grado 1 que representa aproximadamente la mitad de la superficie con óxido.

El cuadro 3.11 indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura vinilacrílica

Tratamiento	Número de probeta	Grado de oxidación
Sólo pintura vinilacrílica	71	2

Cuadro 3.11

El grado de oxidación que sufrió esta probeta testigo es 2, que representa aproximadamente una tercera parte de la superficie con óxido.

El cuadro 3.12 indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que tiene pintura vinilacrílica más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Grado de oxidación
Pintura vinilacrílica mas primario comercial	34	i

Cuadro 3.12

El grado de oxidación que muestra la probeta testigo con pintura vinilacrílica más primario comercial es 1, es decir presenta aproximadamente la mitad de la superficie con óxido.

En el cuadro 3.13 se resumen los resultados del grado de oxidación de las probetas con el esquema de pintura epóxica.

Tratamiento	Grado de oxidación	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)	
Epóxica más convertidores	1	10	7	3% tánico, 30% fosfórico
	2	9	27	3% tánico, 35% fosfórico
	3	10	37	3% tánico, 40% fosfórico
	4	10	26	6% tánico, 30% fosfórico
	5	10	19	6% tánico, 35% fosfórico
	6	10	29	6% tánico, 40% fosfórico
	7	10	58	9% tánico, 30% fosfórico
	8	10	65	9% tánico, 35% fosfórico
	9	10	53	9% tánico, 40% fosfórico
	10	10	33	12% tánico, 30% fosfórico
	11	10	4	12% tánico, 35% fosfórico
	12	10	63	12% tánico, 40% fosfórico
	13	10	46	15% tánico, 30% fosfórico
	14	10	50	15% tánico, 35% fosfórico
	15	10	25	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.13

En las formulaciones 1,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15 como primarios, las probetas 7,37,26,19,29,58,65,53,33,4,63,46,50 y 25 no presentan grado de oxidación, es decir su grado es 10, en este sistema de pintura sólo falló la probeta 27 con la formulación como primario 2 con el grado de oxidación 9 que representa minuciosa oxidación menor al 0.03 % de la superficie.

El cuadro 3.14 indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura epóxica.

Tratamiento	Número de probeta	Grado de oxidación
Sólo pintura epóxica	75	10

Cuadro 3.14

El grado de oxidación que sufrió esta probeta testigo es 10, no presenta oxidación o es menor al 0.01 % de la superficie.

El cuadro 3.15 indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que tiene pintura epóxica más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Grado de oxidación
Pintura epóxica más primario comercial	18	2

Cuadro 3.15

El grado de oxidación que muestra la probeta testigo con pintura epóxica más primario comercial es 2, es decir presenta aproximadamente una tercera parte de la superficie con óxido.

En el cuadro 3.16 se resumen los resultados del grado de oxidación de las probetas con esquema de pintura poliuretano.

Tratamiento	Grado de oxidación	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)	
Poliuretano más convertidores	1	9	32	3% tánico, 30% fosfórico
	2	10	39	3% tánico, 35% fosfórico
	3	9	43	3% tánico, 40% fosfórico
	4	10	13	6% tánico, 30% fosfórico
	5	10	42	6% tánico, 35% fosfórico
	6	10	8	6% tánico, 40% fosfórico
	7	10	2	9% tánico, 30% fosfórico
	8	10	38	9% tánico, 35% fosfórico
	9	10	12	9% tánico, 40% fosfórico
	10	2	59	12% tánico, 30% fosfórico
	11	2	64	12% tánico, 35% fosfórico
	12	10	62	12% tánico, 40% fosfórico
	13	10	3	15% tánico, 30% fosfórico
	14	10	14	15% tánico, 35% fosfórico
	15	10	35	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.16

En las formulaciones 2,4,5,6,7,8,9,12,123,14,15, como primarios, las probetas 39,13,42,8,2,38,12,62,3,14 y 35 presentan grado de oxidación 10, es decir no presentan oxidación. Mientras que las formulaciones 1 y 3 con las probetas 32 y 43 presentan grado 9, que representa minuciosa oxidación y es menor al 0.03 % de la superficie para las formulaciones como primarios 10 y 11, con las probetas 59 y 64 presentan grado 2 que representa una tercera parte de la superficie con oxidación.

El cuadro 3.17 indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura poliuretano.

Tratamiento	Número de probeta	Grado de oxidación
Sólo pintura poliuretano	66	3

Cuadro 3.17

El grado de oxidación que sufrió esta probeta testigo es 3, presenta aproximadamente una sexta parte de la superficie con óxido.

El cuadro 3.18 indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que tiene pintura poliuretano más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Grado de oxidación
Pintura poliuretano mas primario comercial	44	1

Cuadro 3.18

El grado de oxidación que muestra la probeta testigo con pintura poliuretano más primario comercial es 1, es decir presenta aproximadamente la mitad de la superficie con óxido.

3.3 Evaluación de los tres Esquemas de Recubrimiento en Ambientes Corrosivos

La evaluación se realizó de acuerdo a la Norma ASTM D 1654-92. Se evalúan las manchas de corrosión, las ampollas y cualquier otro tipo de falla que se pueda observar.

En la figura 3.5, se muestra una de las probetas con la plantilla de referencia superpuesta. El ampollamiento, corrosión y película de pintura dañada se realiza evaluando el área según la tabla 2.5, la figura 3.5 presenta una probeta con un área dañada de más del 50% que corresponde a un número de evaluación 2.

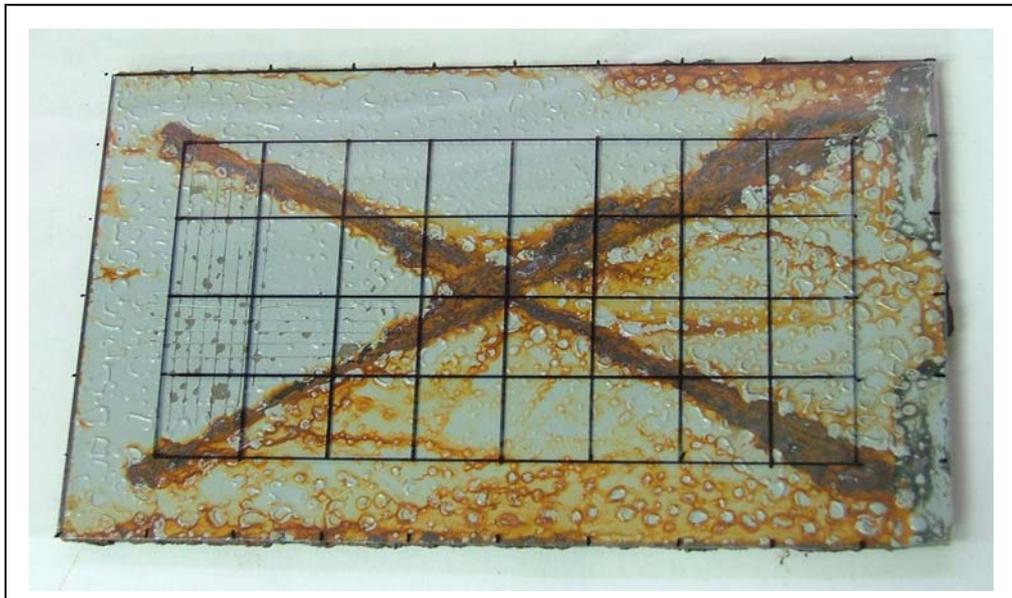


Figura 3.5

Los resultados obtenidos en las probetas de prueba se presentan en el cuadro 3.19 para la pintura vinilacrílica. Se observa que no en todas y cada una de las probetas en su superficie existe algún tipo de falla como, ampollamiento, corrosión y desprendimiento de la pintura, siendo este tipo de pintura el más afectado.

Tratamiento		Evaluación Norma 1654-92	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)
Vinilacrílica más convertidores	1	10	17	3% tánico, 30% fosfórico
	2	3	15	3% tánico, 35% fosfórico
	3	9	31	3% tánico, 40% fosfórico
	4	10	5	6% tánico, 30% fosfórico
	5	2	41	6% tánico, 35% fosfórico
	6	10	36	6% tánico, 40% fosfórico
	7	3	16	9% tánico, 30% fosfórico
	8	8	9	9% tánico, 35% fosfórico
	9	10	56	9% tánico, 40% fosfórico
	10	9	1	12% tánico, 30% fosfórico
	11	9	48	12% tánico, 35% fosfórico
	12	9	40	12% tánico, 40% fosfórico
	13	10	24	15% tánico, 30% fosfórico
	14	5	10	15% tánico, 35% fosfórico
	15	8	45	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.19

El cuadro 3.20 indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura vinilacrílica.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma 1654-92
Sólo pintura vinilacrílica	71	3

Cuadro 3.20

El cuadro 3.21 indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura vinilacrílica más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma 1654-92
Pintura vinilacrílica más primario comercial	34	2

Cuadro 3.21

En el cuadro 3.22 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación de la norma 1654-92 para el sistema de pintura epóxica. Se observa que solamente una probeta tiene algún tipo de daño.

Tratamiento	Evaluación Norma 1654-92	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)	
Epóxica más convertidores	1	10	7	3% tánico, 30% fosfórico
	2	9	27	3% tánico, 35% fosfórico
	3	10	37	3% tánico, 40% fosfórico
	4	10	26	6% tánico, 30% fosfórico
	5	10	19	6% tánico, 35% fosfórico
	6	10	29	6% tánico, 40% fosfórico
	7	10	58	9% tánico, 30% fosfórico
	8	10	65	9% tánico, 35% fosfórico
	9	10	53	9% tánico, 40% fosfórico
	10	10	33	12% tánico, 30% fosfórico
	11	10	4	12% tánico, 35% fosfórico
	12	10	63	12% tánico, 40% fosfórico
	13	10	46	15% tánico, 30% fosfórico
	14	10	50	15% tánico, 35% fosfórico
	15	10	25	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.22

El cuadro 3.23 indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura epóxica.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma 1654-92
Sólo pintura epóxica	75	10

Cuadro 3.23

El cuadro 3.24 indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura epóxica más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma 1654-92
Pintura epóxica más primario comercial	18	3

Cuadro 3.24

Los resultados obtenidos de la norma 1654-92 en las probetas de prueba se presentan en el cuadro 3.25 para la pintura poliuretano.

Tratamiento		Evaluación Norma 1654-92	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)
Poliuretano más convertidores	1	9	32	3% tánico, 30% fosfórico
	2	10	39	3% tánico, 35% fosfórico
	3	9	43	3% tánico, 40% fosfórico
	4	10	13	6% tánico, 30% fosfórico
	5	10	42	6% tánico, 35% fosfórico
	6	10	8	6% tánico, 40% fosfórico
	7	10	2	9% tánico, 30% fosfórico
	8	10	38	9% tánico, 35% fosfórico
	9	10	12	9% tánico, 40% fosfórico
	10	3	59	12% tánico, 30% fosfórico
	11	3	64	12% tánico, 35% fosfórico
	12	10	62	12% tánico, 40% fosfórico
	13	10	3	15% tánico, 30% fosfórico
	14	10	14	15% tánico, 35% fosfórico
	15	10	35	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.25

El cuadro 3.26 indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura poliuretano.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma 1654-92
Sólo pintura poliuretano	66	5

Cuadro 3.26

El cuadro 3.27 indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura poliuretano más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma 1654-92
Pintura poliuretano más primario comercial	44	2

Cuadro 3.27

3.4 Resultados del Método de Evaluación en la Adherencia de los Recubrimientos

En cada una de las probetas se seleccionó la parte con menor número de defectos y una menor área de imperfecciones en la cual se marcaron seis líneas con 2mm de separación en cada una y se realizaron cortes con ayuda de una regla rígida de metal y una navaja tipo cutter de acuerdo con la norma ASTM D3359-95. Posteriormente se realizaron otros seis cortes con la misma separación entre ellos de 2 milímetros, pero ahora en forma perpendicular con respecto a los primeros cortes realizados.

Inmediatamente después se colocó cinta adhesiva semitransparente marca 3M 600 sobre este rayado cuadrangular para después jalar la cinta y evaluar la adhesión del recubrimiento. Este procedimiento se realizó en todas las probetas de prueba.

El cuadro 3.28 muestra los resultados de la evaluación de la norma D3359-95 para la adherencia de los recubrimientos, en este caso para la pintura vinilacrilica.

Analizando el cuadro determinamos que las probetas 15,16 y 45 obtuvieron una la clasificación 2B es decir que el recubrimiento tiene escamas a lo largo de los bordes y en las partes de las intersecciones de los cuadros. El área afectada es de 15 a 35 % de la rejilla.

La probeta 31 obtuvo la clasificación 3B, que revela que pequeñas escamas del recubrimiento se separan a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada es de 5 a 15 % de la rejilla.

En el caso de las probetas 41,9,1,48,24,10, tienen una clasificación 4B que nos enseña que escamas o capas pequeñas del recubrimiento se separan en las intersecciones; menos de 5 % de área es afectada.

Y para las probetas 17,5,36,56,40 se tiene una clasificación 5B es decir no existe porcentaje alguno de afectación, los bordes de los cortes son totalmente lisos; no se separa ninguno de los cuadros de la rejilla.

Tratamiento	Evaluación norma D3359-95	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)	
Vinilacrílica más convertidores	1	5B	17	3% tánico, 30% fosfórico
	2	2B	15	3% tánico, 35% fosfórico
	3	3B	31	3% tánico, 40% fosfórico
	4	5B	5	6% tánico, 30% fosfórico
	5	4B	41	6% tánico, 35% fosfórico
	6	5B	36	6% tánico, 40% fosfórico
	7	2B	16	9% tánico, 30% fosfórico
	8	4B	9	9% tánico, 35% fosfórico
	9	5B	56	9% tánico, 40% fosfórico
	10	4B	1	12% tánico, 30% fosfórico
	11	4B	48	12% tánico, 35% fosfórico
	12	5B	40	12% tánico, 40% fosfórico
	13	4B	24	15% tánico, 30% fosfórico
	14	4B	10	15% tánico, 35% fosfórico
	15	2B	45	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.28

El cuadro 3.29 indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que evalúa la adherencia de los recubrimientos, en este caso para la probeta testigo que solamente tiene pintura vinilacrílica.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma D3359-95
Sólo pintura vinilacrílica	71	5B

Cuadro 3.29

En este caso, tanto la probeta testigo que solamente tiene pintura y la probeta testigo con pintura más primario comercial tienen una clasificación 5B es decir, no existe porcentaje alguno de afectación, los bordes de los cortes son totalmente lisos; no se separa ninguno de los cuadros de la rejilla.

El cuadro 3.30 indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura vinilacrílica más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma D3359-95
Pintura vinilacrílica más primario comercial	34	5B

Cuadro 3.30

El cuadro 3.31 muestra los resultados de la evaluación de la norma D3359-95 para la adherencia de los recubrimientos este caso para la pintura epóxica.

En este esquema de pintura la probeta 27 con el tratamiento primario 2 tiene la clasificación 4B que nos indica qué escamas o capas pequeñas del recubrimiento se separan en las intersecciones; menos de 5 % de área es afectada.

Todas las demás probetas de este sistema de pintura obtuvieron la clasificación 5B, la cual nos indica que los bordes de los cortes son totalmente

lisos, no se separa ninguno de los cuadros de la rejilla no existe porcentaje alguno de afectación.

Tratamiento	Evaluación norma D3359-95	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)	
Epóxica más convertidores	1	5B	7	3% tánico, 30% fosfórico
	2	4B	27	3% tánico, 35% fosfórico
	3	5B	37	3% tánico, 40% fosfórico
	4	5B	26	6% tánico, 30% fosfórico
	5	5B	19	6% tánico, 35% fosfórico
	6	5B	29	6% tánico, 40% fosfórico
	7	5B	58	9% tánico, 30% fosfórico
	8	5B	65	9% tánico, 35% fosfórico
	9	5B	53	9% tánico, 40% fosfórico
	10	5B	33	12% tánico, 30% fosfórico
	11	5B	4	12% tánico, 35% fosfórico
	12	5B	63	12% tánico, 40% fosfórico
	13	5B	46	15% tánico, 30% fosfórico
	14	5B	50	15% tánico, 35% fosfórico
	15	5B	25	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.31

El cuadro 3.32 indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que evalúa la adherencia de los recubrimientos, en este caso, para la probeta testigo que solamente tiene pintura epóxica.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma D3359-95
Sólo pintura epóxica	75	5B

Cuadro 3.32

La probeta testigo tiene una clasificación 5B, es decir, no existe porcentaje alguno de afectación, los bordes de los cortes son totalmente lisos; no se separa ninguno de los cuadros de la rejilla.

El cuadro 3.33 indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura epóxica más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma D3359-95
Pintura epóxica más primario comercial	18	5B

Cuadro 3.33

El cuadro 3.34 muestra los resultados de la evaluación de la norma D3359-95 para la adherencia de los recubrimientos por último, para la pintura poliuretano.

Analizando el cuadro 3.34, observamos que las probetas 59 y 64 con los tratamientos primarios 10 y 11 obtuvieron la clasificación 3B, revelando que escamas pequeñas del recubrimiento se separan a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada es de 5 a 15 % de la rejilla.

Las probetas 32 y 43 con los primarios 1 y 3 tienen clasificación 4B que nos indica que escamas o capas pequeñas del recubrimiento se separan en las intersecciones; menos de 5 % de área es afectada.

En el caso de las probetas 39,13,42,8,2,38,12,62,3,14,35, obtuvieron la clasificación 5B, es decir no existe porcentaje alguno de afectación, los bordes de los cortes son totalmente lisos; no se separa ninguno de los cuadros de la rejilla.

Tratamiento		Evaluación norma D3359-95	Número de Probeta	Convertidor de óxido (%w/w)
Poliuretano más convertidores	1	4B	32	3% tánico, 30% fosfórico
	2	5B	39	3% tánico, 35% fosfórico
	3	4B	43	3% tánico, 40% fosfórico
	4	5B	13	6% tánico, 30% fosfórico
	5	5B	42	6% tánico, 35% fosfórico
	6	5B	8	6% tánico, 40% fosfórico
	7	5B	2	9% tánico, 30% fosfórico
	8	5B	38	9% tánico, 35% fosfórico
	9	5B	12	9% tánico, 40% fosfórico
	10	3B	59	12% tánico, 30% fosfórico
	11	3B	64	12% tánico, 35% fosfórico
	12	5B	62	12% tánico, 40% fosfórico
	13	5B	3	15% tánico, 30% fosfórico
	14	5B	14	15% tánico, 35% fosfórico
	15	5B	35	15% tánico, 40% fosfórico

Cuadro 3.34

El cuadro 3.35 indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que evalúa la adherencia de los recubrimientos, en este caso para la probeta testigo que solamente tiene pintura poliuretano.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma D3359-95
Sólo pintura poliuretano	66	5B

Cuadro 3.35

La probeta testigo tiene una clasificación 5B, es decir no existe porcentaje alguno de afectación, los bordes de los cortes son totalmente lisos; no se separa ninguno de los cuadros de la rejilla.

El cuadro 3.36 indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura poliuretano más primario comercial.

Tratamiento	Número de probeta	Evaluación de la norma D3359-95
Pintura poliuretano más primario comercial	44	3B

Cuadro 3.36

Esta probeta testigo tiene una clasificación 3B, es decir escamas pequeñas del recubrimiento se separan a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada es de 5 a 15 %de la rejilla.

Conclusiones

De acuerdo a las evaluaciones realizadas en base a las normas ASTM D714-87, ASTM D610-95, ASTM D1654-92, ASTM3359-95 se puede concluir que las diversas formulaciones de los convertidores de óxido pueden modificar el ampollamiento que sufren los recubrimientos metálicos, la resistencia a la oxidación, la velocidad de la corrosión, y el comportamiento de las propiedades de adhesión de éstos sobre los substratos metálicos

Los ácidos tánico y fosfórico al ser disueltos en proporciones diferentes en una mezcla de alcoholes isopropílico, terbutílico y glicerina, mostraron sus propiedades como inhibidores de la corrosión.

Con base en los resultados, podemos concluir que las propiedades que tienen los ácidos tánico y fosfórico como pasivadores en el acero 1010, dependerá fuertemente de las concentraciones que se utilicen, así como también de la relación mezcla de alcohol isopropílico y terbutílico que se formule.

Debemos mencionar que el tiempo de reacción de los convertidores de óxido es un factor importante para lograr la pasivación del material.

Aplicando convertidores y pintura vinilacrílica, se determinó que en la mayor parte de las probetas, existe algún tipo de falla como, ampollamiento, corrosión y desprendimiento de la pintura, siendo este tipo de pintura el más afectado por lo cual no es recomendable este esquema de pintura para un ambiente ácido.

Los resultados, para el esquema de pintura epóxica, mostraron que todas las formulaciones de convertidores de óxido más este esquema de pintura, funcionaron eficientemente, por lo tanto, mediante los resultados obtenidos podemos recomendar ampliamente este esquema de pintura para un ambiente ácido.

Se determinó que para el esquema de pintura poliuretano las formulaciones 1, que contenían una composición de 3% de ácido tánico con 30% de ácido fosfórico, la formulación 3 que contenía una composición de 3% de ácido tánico con 40% de ácido fosfórico, la formulación 10 que contenía una composición de 12% de ácido tánico con 30% de ácido fosfórico y la formulación 11 que contenía una composición de 12% de ácido tánico con 35% de ácido fosfórico fueron las únicas afectadas, ya que las demás no sufrieron daño alguno por lo que podemos concluir que este esquema de pintura funciona adecuadamente en ambiente ácido con las formulaciones apropiadas de convertidores de óxido.

Podemos recomendar que los especímenes de prueba, que presentan mejores resultados en las evaluaciones, son las probetas recubiertas con pintura epóxica ya que fue este esquema, junto con los convertidores de óxido los que obtuvieron mejores resultados.

Las probetas testigo revelan que los primarios hechos con ácido tánico y fosfórico tienen una mejor eficiencia que los primarios comerciales, ya que este estudio reveló que son excelentes inhibidores de la corrosión junto con un esquema de pintura adecuado por lo que se puede lograr una buena protección de material y así prolongar su vida útil.

Los primarios hechos con ácido tánico y ácido fosfórico son alternativas más económicas que los primarios comerciales.

Se desprenden líneas de investigación para determinar cuál sería la combinación óptima de ácido fosfórico y ácido tánico para la protección del acero 1010 contra la corrosión dependiendo de la pintura utilizada. Se debe continuar investigando, partiendo de los resultados obtenidos en este trabajo, para obtener superficies de respuesta que determinen la mejor formulación para un ambiente ácido.

5 Índice de cuadros

	Pág.
Cuadro 1.1. Las diferentes formas de corrosión.	12
Cuadro 1.2. Composición básica de las pinturas.	33
Cuadro 1.3. Tipos de recubrimientos según su composición.	34
Cuadro 1.4. Propiedades de las resinas epóxicas.	36
Cuadro 1.5. Clasificación de los pigmentos anticorrosivos.	41
Cuadro 2.1. Características de los materiales.	47
Cuadro 2.2. Equipo utilizado.	48
Cuadro 2.3. Composición de las formulaciones.	51
Cuadro 2.4. Aplicación de primarios y esquemas de pinturas.	53
Cuadro 2.5. Descripción del porcentaje de área.	62
Cuadro 2.6. Porcentaje de área con falla.	65
Cuadro 2.7. Clasificación en la evaluación de la adhesión.	68
Cuadro 3.1. Resultados obtenidos del grado de ampollamiento de la probeta testigo que tienen sólo pintura vinilacrílica	69
Cuadro 3.2. Resultados del grado de ampollamiento para la probeta testigo que tiene pintura vinilacrílica más primario comercial.	70
Cuadro 3.3. Resultados del grado de ampollamiento para el esquema de pintura vinilacrílica	71
Cuadro 3.4. Presenta los resultados obtenidos del grado de ampollamiento de la probeta testigo que tienen sólo pintura epóxica	73
Cuadro 3.5. Muestra los resultados del grado de ampollamiento para la probeta testigo que tiene pintura epóxica más primario comercial.	73
Cuadro 3.6. Presenta los resultados de la evaluación de la frecuencia y grado de ampollamiento para el esquema de pintura epóxica.	74
Cuadro 3.7. Presenta los Resultados obtenidos del grado de ampollamiento de la probeta testigo que tienen sólo pintura poliuretano.	76
Cuadro 3.8. Resultados obtenidos del grado de ampollamiento de la probeta testigo que tiene pintura poliuretano más primario comercial.	76
Cuadro 3.9. Presenta los resultados de la evaluación de la frecuencia y grado de ampollamiento para el esquema de pintura poliuretano	77
Cuadro 3.10. Resume los resultados del grado de oxidación de las	80

probetas del esquema de pintura vinilacrílica.

Cuadro 3.11. Indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura vinilacrílica	81
Cuadro 3.12. Indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que tiene pintura vinilacrílica más primario comercial.	82
Cuadro 3.13. Resume los resultados del grado de oxidación de las probetas con el esquema de pintura epóxica.	82
Cuadro 3.14. Indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura epóxica.	83
Cuadro 3.15. Indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que tiene pintura epóxica más primario comercial.	83
Cuadro 3.16. Resume los resultados del grado de oxidación de las probetas con esquema de pintura poliuretano.	84
Cuadro 3.17. Indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura poliuretano.	85
Cuadro 3.18. Indica el resultado del grado de oxidación que sufrió la probeta testigo que tiene pintura poliuretano más primario comercial.	85
Cuadro 3.19. Resultados obtenidos de la evaluación de la norma 1654-92 en las probetas de prueba para la pintura vinilacrílica.	87
Cuadro 3.20. Indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura vinilacrílica	88
Cuadro 3.21. Indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura vinilacrílica más primario comercial.	88
Cuadro 3.22. Muestran los resultados obtenidos de la evaluación de la norma 1654-92 para el sistema de pintura epóxica.	89
Cuadro 3.23. Indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura epóxica.	90
Cuadro 3.24. Indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura epóxica más primario comercial.	90
Cuadro 3.25. Resultados obtenidos de la norma 1654-92 en las probetas	91

de prueba para la pintura poliuretano.

- Cuadro 3.26.** Indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que solamente tiene pintura poliuretano. **92**
- Cuadro 3.27.** Indica el resultado de la evaluación de la norma 1654-92 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura poliuretano más primario comercial. **92**
- Cuadro 3.28.** Muestra los resultados de la evaluación de la norma D3359-95 para la adherencia de los recubrimientos, este caso para la pintura vinilacrílica. **94**
- Cuadro 3.29.** Indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que evalúa la adherencia de los recubrimientos en este caso para la probeta testigo que solamente tiene pintura vinilacrílica. **95**
- Cuadro 3.30.** Indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura vinilacrílica más primario comercial. **95**
- Cuadro 3.31.** Muestra los resultados de la evaluación de la norma D3359-95 para la adherencia de los recubrimientos este caso para la pintura epóxica. **96**
- Cuadro 3.32.** Indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que evalúa la adherencia de los recubrimientos en este caso para la probeta testigo que solamente tiene pintura epóxica. **97**
- Cuadro 3.33.** Indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura epóxica más primario comercial. **97**
- Cuadro 3.34.** Muestra los resultados de la evaluación de la norma D3359-95 para la adherencia de los recubrimientos por último para la pintura poliuretano. **98**
- Cuadro 3.35.** Indica el resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que evalúa la adherencia de los recubrimientos, en este caso para la probeta testigo que solamente tiene pintura poliuretano **99**
- Cuadro 3.36.** Resultado de la evaluación de la norma D3359-95 que sufrió la probeta testigo que tiene pintura poliuretano más primario com. **100**

6 Índice de figuras

Pág.

Figura 1.1. Experimento de Schonbein.	13
Figura 1.2. Extensión de la zona de pasividad superpuesta al diagrama de Pourbaix para el hierro en aceros inoxidable.	15
Figura 1.3. Curva de polarización anódica característica cuando se obtiene sobre un material metálico pasivable.	18
Figura 1.4. Comportamiento de la corrosión de un material metálico pasivable en contacto con medios de distinto carácter oxidante.	21
Figura 1.5. Modificaciones en la curva de pasivación al cambiar las concentraciones de protones, cloruros o la temperatura de operación.	23
Figura 1.6. Diagrama de polarización de Evans para un material metálico pasivable.	24
Figura 1.7. Respuesta del sistema en densidad de corriente frente al tiempo.	26
Figura 1.8. Grupo oxirano.	35
Figura 1.9. Obtención de una molécula de DGEBA.	36
Figura 2.1. Probeta de prueba.	49
Figura 2.2. Cámara de niebla ácida.	56
Figura 2.3. Rack de prueba.	58
Figura 2.4. Patrones de referencia.	63
Figura 2.5. Plantillas.	65
Figura 2.6. Área de adherencia.	67
Figura 3.1. Compara una de las probetas con las fotografías estándar de referencia.	72
Figura 3.2. Muestra una fotografía donde se compara una de las probetas con las fotografías estándar de referencia en este caso para la pintura epóxica.	75
Figura 3.3. Muestra una fotografía donde se compara una de las probetas con las fotografías estándar de referencia, ahora para la pintura poliuretano.	78
Figura 3.4. Fotografía que muestra el porcentaje de ampollamiento en una probeta recubierta con pintura vinilacrílica.	79

Figura 3.5. Se presenta una probeta con un área dañada de más del 50% que corresponde a un número de evaluación 2.

86

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Arroyave C. E., Barrero C. A., Ocampo L. M., Possible improvements in the action of some rust converters, *Corrosion Science (USA)*, June 2001, Vol. 43, no. 6, pp. 1003-1018.
- [2]. Arroyo Páramo G., Evaluación de primarios aplicados a lamina de acero con diferentes esquemas de recubrimiento (vinilacrilico y poliuretano), UNAM, México 2006.
- [3]. Axotla García J.C, Evaluación de diversas formulaciones de convertidores de óxido aplicados en probetas de acero 1010 expuestas en ambiente salino, UNAM, México 2006.
- [4]. Asbeck W. K., Van Loo M. "Critical pigment volume relationships", *Ind. Eng. Chem.*, 41(1949) p. 1470.
- [5]. Bierwagen, G. P., "Critical pigment volume concentration (CPVC) as a transition point in the properties of coatings", *d. Coat. Tech.*, Vol. 64, 806 (1992) 71.
- [6]. Braunshausen, R. W., Baltrus, dr. R. A., de Bolt, L. "A review of methods of CPVC determination", *d. Coat. Tech*, 64, 810 (1992) 51.
- [7]. Burns Robert Martín y Bratley W.W., *Recubrimientos protectores de los metales*, interciencias, Madrid 1964, 680p.
- [8]. D. M. Drazi and V. Vascic The inflection point on the polarization curve and its use in corrosion rate measurements Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, P.O. Box 494, 11001, Belgrade, Yugoslavia. Received 22 October 1984. Available online 17 April 2003.

- [9]. Dr. Bernhard Wesslin, Ormecon Chemic GmbH & C. KG, Ammersbek. Scientific Engineering of Anti-Corrosion Coating Systems based on Organic Metls (Polyanieline).
- [10]. F. Mansfeld, Laboratory studies of atmospheric corrosion—I. Weight loss and electrochemical measurements, Rockwell International Science Center, Thousand Oaks, CA 91360, U.S.A. Received 20 April 1979; revised 21 July 1979. Available online 6 May 2003.
- [11]. Figyelo, A Guide for the Use of Hungarian Rust Converters, Korroz, (USSR) 1978, Vol. 18, No.5, pp. 170-173.
- [12]. G.W. Walter Critical analysis of some electrochemical techniques including polarization resistance, for the study of zinc coating performance in near neutral chloride solutions Corporate Research and Technology, John Lysaght (Australia) Limited, Newcastle, N.S.W., Australia. Received 22 May 1974. Available online 8 September 2005.
- [13]. Galván J. C., Feliu S. Jr., Simancas J., Morcillo M., Bastidas J. M., Almeida and Feliu S., Effect of treatment with tannic, galic and phosphoric acids an the elevantrochemical behavior of rusted steel., *Electrochimica Acta* 1983, 37 p.
- [14]. Gonzalez M. I., Becquer C., Gourriel M., Chelating Action of tanines on iron oxides, *Rev. Cuba. Quim.* 1987, Vol. 3, pp. 34-40.
- [15]. Gowri S., Balakrishnan K., "The effect of the PVC / CPVC ratio on the corrosion resistance properties of organic coatings", *Prog. Org. Coat.*, 23 (1994) 363.
- [16]. Grohens, Y., George, B. Touyeras, F. *Polymer testing* 16 (1997) p. 417.

- [17]. Guruviah S., Sundaram M., Rust Converting Primer, Advances in Surface Treatment of Metals ASTM 87; Bombay; India 1987. pp. 216-220.
- [18]. Iwanow J., Kuznetsov Y. U. I., Setkowicz K., 14 Corrosion inhibitors in rust converters containing Mimosa and Oak tannins, Academy of sciences of the USSR 1991.
- [19]. M. Morcillo, S. Feliu, J. Simancas, J. M. Bastidas, J. C. galvan, S. Feliu, Jr. and E. M. Almeida. (1992). Corrosion of rusted steel in aqueous solutions of tannic acid Corros. NACE 48 12p. 1032.
- [20]. Matamala, w. Smelter et al, (200). Comparison of steel anticorrosivo protection formulated with natural tannis extracted from acacia and from pine bark. Corrosion Science. 42 p. 1351.
- [21]. Meath, A. R., Handbook of adhesives. Van Nostrand Reinold, New York (1990) p. 347.
- [22]. Nasrazadani S., Carroll S., Effects of phosphoric-tannic acids on rusting kinetics of clean and rusted low carbon steels, Corrosion 2002; Denver, CO, USA; 7-11 Apr. 2002. 13 p.
- [23]. Norma ASTM D 714-87
- [24]. Norma ASTM D 610-95
- [25]. Norma ASTM D 1654-92
- [26]. Norma ASTM D 3359-95
- [27]. Otero Huerta Enrique, Corrosión y degradación de materiales, Editorial Síntesis, Madrid 2001. 14p.

- [28]. Rahim A. Abdul, Rocca E., Steinmetz J., Adnan R., Kassim M. J., Mangrove taninis as corrosion inhibitors in acidic medium- Study of flavanoid monomers, EUROCORR 2004: Long Term prediction & Modelling of corrosion, Nice; France 2004, 12-16 p.
- [29]. Reidar Tunold and Aasmund Broli, Anodic and cathodic behaviour of tin in acidic sulphate solutions, The University of Trondheim, Norwegian Institute of Technology, Department of Industrial Electrochemistry, 7034, Trondheim—NTH, Norway, Received 16 October 1972. Available online 27 July 2004.
- [30]. Shechter, L., Wynstra, J., Kurkky, R. P., Ind. Eng. Chem., 48 (1956) p. 81.
- [31]. Szauer T., Bordzilowski J., Brandt A., New alternatives to painting on rust, Constr. Build. Mater. Mar. 1990, Vol. 4, no. 1, pp. 47-48.
- [32]. Wicks, Z. W., "Corrosion protection by coatings", Federation of Societies for Coatings Technology, Philadelphia, PA, 1987.