



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

FORMULACION DE SISTEMAS PROTECTORES DE PINTURA Y LA MEDIDA
DE SU DETERIORO MEDIANTE DIAGRAMAS DE IMPEDANCIA

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA

MECANICA - METALMECANICA

PRESENTA:

ING. IVAN NOE MATA VARGAS

TUTOR:

DR. ARMANDO AGUILAR MARQUEZ



UNAM
CUAUTITLÁN

2010

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Frida María León Rodríguez
Secretario: Dr. Ricardo Gaitan Lozano
Vocal: Dr. Armando Aguilar Márquez
1er. Suplente: M.I. Miguel de Nazareth Pineda Becerril
2do. Suplente: M.I. Juan Carlos Axotla García

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de Estudios Superiores - Cuautitlán

TUTOR DE TESIS:

Dr. Armando Aguilar Márquez

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, que es la máxima casa de estudios, por la íntegra formación que nos brinda y por ser parte fundamental en desarrollo científico, ser orgulloso de formar parte de ella.

Al Dr. Armando Aguilar Márquez por su apoyo, paciencia y dedicación para la dirección de este proyecto de tesis, por su atención, tiempo, tolerancia y consejos recibidos en el desarrollo de esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la realización del proyecto, para concluir mis estudios de maestría.

A los miembros del jurado: Dra. Frida Ma. León Rodríguez, Dr. Ricardo Gaitan Lozano, M.I. Miguel de Nazareth Pineda Becerril y M.I. Juan C. Axotla García.

A los técnicos académicos en el Centro de Asimilación Tecnología: Ing. Juan José García Ruiz e Ing. Noé Cortés Guerrero por el tiempo, apoyo, consejos y asesorías proporcionadas en el Laboratorio de Degradación de Materiales, al Tec. A. Draucin Jiménez Celi, responsable del Taller de soplado de vidrio, por los tubos lugging que nos proporciono.

DEDICATORIAS

A mis padres Fernando y Martha Roxana por el apoyo incondicional en todo momento, por su afecto, cariño y confianza que me han brindado durante toda la vida, por la libertad de pensamiento y decisión que siempre me han otorgado. Por los sacrificios que han hecho por nuestra familia y por brindarnos todo lo necesario para nuestro desarrollo personal

A mis hermanos Itzel y Jonathan por su apoyo, por ser unos hermanos ejemplares. A Samantha y Elías por su ocurrencias y cariño.

A Yazmin Ivette por su cariño, comprensión, amor, valor, por apoyarme en todo momento y no dejar que me diera por vencido nunca, y poder contar en cualquier momento con su ayuda “So wie du bist- ich liebe dich” y de igual manera a Daniela por los consejos y apoyos que me ha brindado y por todos los buenos ratos que hemos pasado en todos estos años. Mil gracias a las dos

A familiares y amigos por su apoyo incondicional en todos estos años, así como a los profesores que durante mi formación fueron parte de importante en el proceso profesional y personal.



TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	III
OBJETIVOS	VI
HIPÓTESIS	VII
CAPITULO I FUNDAMENTO TEÓRICO	
I Generalidades sobre recubrimientos	1
I.1 Introducción a los recubrimientos	1
I.2 Recubrimientos orgánicos	2
I.3 Recubrimientos protectores	3
I.4 Composición de los recubrimientos (Pinturas)	4
I.4.1 Ligante o vehículo	4
I.4.1.1 Resina epóxica	5
I.4.2 Pigmentos	5
I.4.2.1 Tipos de pigmentos	6
I.4.2.2 Fosfatos	7
I.4.2.3 Fosfatos de zinc	7
I.4.2.3.1 Mecanismo de protección del fosfato de zinc	8
I.4.2.3.2 Donación de iones fosfato	8
I.4.2.3.3 Creación de películas protectoras en el ánodo	8
I.4.2.3.4 Extractos acuosos de inhibición formada con algunos aceites que contiene la solución del ligante oleoresinosa.	9

I.4.2.3.5 Polarización del sustrato	9
I.4.2.4 Pigmentos de barrera	9
I.4.2.4.1 Información general y mecanismo de protección	9
I.4.2.4.2 Micáceos óxido de hierro (MIO)	10
I.4.3 Solventes	10
I.4.4 Aditivos	12
I.5 Preparación de la superficie	12
I.5.1 Preparación del sustrato	12
I.5.1.1 Limpieza por abrasivos	12
I.5.1.2 Limpieza por solventes	13
I.6 Aplicación del recubrimiento	13
I.6.1 Métodos de aplicación	13
I.6.1.1 Por brocha	13
I.6.1.2 Por rodillo	14
I.6.1.3 Por pintado con pistola	14

CAPITULO II ANTECEDENTES DE LA CORROSIÓN

II Corrosión	15
II.1. Definición de corrosión	15
II.2 Formas de corrosión y medios ambientes	15
II.3 Procesos de corrosión electroquímica	16
II.3.1 Celda de corrosión	16
II.4 Mecanismos de protección contra la corrosión de los recubrimientos orgánicos	23

II.4.1 Difusión de agua y oxígeno	23
II.4.2 Resistencia electrolítica	24
II.4.3 Adhesión	25
II.4.4 Pasivación con pigmentos	26
II.4.5 Ánodos alternativos (Protección catódica)	26
II.5 Medición de la velocidad de corrosión	26
II.5.1 Técnicas electroquímicas utilizadas	26
II.5.1.1 Técnicas electroquímicas potencioestáticas	26
II.5.1.2 Técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica	27
II.6 Antecedentes de investigaciones preliminares	30

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Preparación de los especímenes de prueba, de acuerdo a las normas ASTM aplicables	34
III.2 Diseño del experimento de las mezclas para los sistemas protectores de pintura	35
III.3 Síntesis del fosfato de zinc	37
III.4 Preparación del disolvente empleado	39
III.5 Preparación de las diferentes formulaciones	41
III.6 Aplicación de los recubrimientos	43
III.7 Métodos de evaluación	44
III.7.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) sobre las probetas con recubrimiento	45
III.7.2 Ensayo potencioestático	46

III.7.3 Ensayo de intemperismo acelerado	47
III.7.4 Ensayo de colorimetría	48
III.7.5 Ensayo de Adherencia	49

CAPITULO IV ANALISIS DE RESULTADOS

IV.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	51
IV.1.1 Capacitancia del recubrimiento C_r .	63
IV.1.2 Resistencia del recubrimiento R_r	64
IV.1.3 Capacitancia de doble capa C_{dc}	64
IV.1.4 Resistencia a la transferencia de carga R_{tc}	65
IV.2 Potenciómetro. (Método de extrapolación de Tafel)	70
IV.3 Intemperismo Acelerado	75
IV.4 Colorimetría. (Luminancia y Índice de amarillamiento)	76
IV.5 Prueba de Adhesión	84

V DISCUSION Y CONCLUSIONES

V DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	87
BIBLIOGRAFIA	92

RESUMEN

El propósito de este trabajo de investigación fue desarrollar un sistema de pintura que permita proteger a los metales del ataque del medio al que se encuentran expuestos. Los recubrimientos orgánicos con contenido de cromo y plomo son muy eficientes, pero están prohibidos por su toxicidad, lo que ha traído como consecuencia el tener que desarrollar alternativas viables. Se ha utilizado ampliamente el fosfato de zinc sin alcanzar altos niveles de protección. En este trabajo se desarrollaron once formulaciones distintas de mezcla de resina epóxica, fosfato de zinc y óxidos metálicos laminares, los cuales se adicionaron debido a que se ha demostrado que reducen la permeabilidad al aumentar el camino a recorrer por la especie agresiva que atraviesa el recubrimiento. Las formulaciones se evaluaron mediante métodos no estacionarios, específicamente diagramas de impedancia, los cuales son una alternativa a otros ensayos más largos y costosos. Además se realizaron pruebas de potencióstato, adherencia, colorimetría e intemperismo acelerado.

ABSTRACT

The objective of this work was to develop a system that allows paint to protect metals from attack of the medium to which they are exposed. The organic coatings containing chromium and lead are very efficient, but are forbidden because of this toxicity, which has resulted in the need to develop viable alternatives. It has been used extensively zinc phosphate without reaching high levels of protection. In this work were developed eleven different formulations mixing epoxy resin, zinc phosphate and laminated metal oxides, which were added because it has been shown to reduce the permeability increase the way forward by aggressive species that crosses coating. Formulation were evaluated through static methods not specifically impedance diagrams, which are an alternative to other more lengthy and costly trials. Further tests were done on potentiostat, adherence and accelerated weathering.

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de corrosión se presenta en los metales y sus aleaciones que siguen siendo el grupo más importante de materiales de ingeniería y la demanda de materiales metálicos con alta resistencia y propiedades especiales es base al incremento del avance tecnológico. Sin embargo, una desventaja grave en los materiales metálicos es el deterioro de sus propiedades mecánicas y físicas con su interacción en distintos medios ambientes con los cuales están en contacto. El problema de corrosión posee una importancia en cualquiera de sus formas, las pérdidas generadas por los procesos corrosivos son considerables, y hacen que cada año se gasten cantidades gigantescas de dinero en restituir estructuras metálicas y maquinaria que interactúan en medios ambientes agresivos como consecuencia del deterioro sufrido por el ataque de los agentes corrosivos.

La forma más importante y económica de evitar los procesos corrosivos es la aplicación de recubrimientos orgánicos desarrollados por medio de pinturas. El propósito de las pinturas anticorrosivas es el de proteger a estructuras metálicas, maquinas y otros equipos que son propensos a que sufran oxidación. Es un hecho ampliamente reconocido que las pinturas tienen muchas ventajas técnicas y monetarias para la protección contra la corrosión.

Los recubrimientos orgánicos son extensamente usados controlar la corrosión de la estructuras de acero, tanto para mantener la apariencia y para prevenir la pérdida de la fiabilidad estructural. Los recubrimientos orgánicos son comúnmente utilizados para proteger a los metales de la corrosión. La eficacia de estos recubrimientos, los cuales proporcionan una delgada, resistente y durable barrera al sustrato, dependerá de muchos factores, como la conveniencia de materiales orgánicos por sí mismos, como ellos son aplicados en la superficie metálica, las condiciones del medio ambiente corrosivo donde se encuentran, etc.

Un recubrimiento orgánico salvaguarda a un sustrato de metal de un ataque electroquímico; principalmente a través de dos mecanismos: porque se desenvuelve como una barrera contra reactivos (agua, oxígeno, iones etc.) y por que actúa como un deposito de inhibidores de corrosión. Las propiedades de barrera del recubrimiento son mejoradas por la presencia de algún pigmento (cromatos, óxidos metálicos, fosfatos, etc.). Una efectiva forma de disminuir las velocidades de la

corrosión de los metales, es proteger a la superficie de los metales con recubrimientos. Por lo general, debido al envejecimiento de los sistemas protectores, los recubrimientos son permeables al agua y algunos iones, de modo que las reacciones de corrosión continúan en la interfaz del metal-recubrimiento. La velocidad de corrosión depende del transporte de especies corrosivas a través de la película o capa: la difusión del agua a través del recubrimiento y su acumulación en el recubrimiento/frontera de fase del metal (absorción de agua), la difusión y conducción de iones a través de la película del recubrimiento protector, y finalmente, la naturaleza de las reacciones de corrosión.

Sin embargo, las condiciones ambientales son un limitante para el empleo de los inhibidores más satisfactorios, los óxidos de plomo, sales y cromatos. Últimamente, varias publicaciones tienen una investigación concentrada en encontrar otras formulaciones para pinturas pigmentadas. El manejo de recubrimientos orgánicos es una manera efectiva de proteger al acero contra medios ambientes corrosivos. Normalmente, las pinturas anticorrosivas contienen compuestos de plomo o compuestos de cromo hexavalente; estos pigmentos contribuyen a la contaminación del medio ambiente. El fosfato de zinc es uno de los substitutos principales de pigmentos base cromo y plomo.

Los pigmentos son incorporados a la pintura con el fin de mejorar el efecto de barrera o para funcionar como inhibidor. En el primer caso, ellos protegen por un mecanismo fisicoquímico y en segundo caso, ellos protegerán por un mecanismo electroquímico. Los pigmentos como el óxido de hierro laminares (*micáceos* o *micaceous*) protegen por un mecanismo fisicoquímico; por lo general tiene una forma de laminar, hojuelas o escamas, que generalmente aumentaran la longitud de las trayectorias o recorridos para la difusión del oxígeno y del agua, de este modo disminuye la permeabilidad.

La determinación de vida de servicio esperada de materiales de recubrimientos orgánicos es un esfuerzo actual durante el desarrollo de nuevos materiales de recubrimiento. Por lo tanto es necesario acelerar las influencias perjudiciales de los medios ambientes a los cuales el recubrimiento va a ser expuesta durante su empleo posterior.

La sustitución de recubrimientos tradicionales que contienen compuestos orgánicos como solventes para crear otras nuevas formulaciones, basadas en el uso del agua como disolvente, es una estrategia que se ha desarrollado en los últimos años. El principal impulso de conducir el mercado

de pinturas hacia el uso de productos a base de agua es la presión de las regulaciones destinadas a reducir los impactos al medio ambiente adversos mediante el fomento de la utilización de productos con bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (*VOC*'s por sus siglas en inglés).

Ante el número creciente de nuevos productos en la industria de la pintura, es necesario encontrar métodos para la evaluación rápida de la capacidad anticorrosiva protectora de estos recubrimientos, en función de sus condiciones específicas de aplicación. El factor clave para un método de ensayo que se considere práctico, es que debe haber una buena correlación entre el laboratorio y pruebas en el terreno de la realidad en la predicción de la duración de la vida útil en servicio de la pintura.

Hasta ahora, los métodos clásicos de intemperismo acelerado (niebla salina, cámara de humedad, irradiación *UV*, pruebas cíclicas simulando varias condiciones como inmersión, altas y bajas temperaturas y/o humedad) son las más populares. Desde hace unos años las técnicas electroquímicas como Espectroscopia Electroquímica de Impedancia se utilizan como un ojo sensible y no destructivo para la observación del comienzo del deterioro a partir de las propiedades de la barrera del recubrimiento.

Los métodos electroquímicos, principalmente la Espectroscopia Electroquímica de Impedancia (*EIS* por sus siglas en inglés), han llegado a ser empleados satisfactoriamente en la supervisión de los cambios que ocurren en las propiedades físicas de una pintura durante su exposición en un medio particular corrosivo. Sin embargo, de las mediciones confiables del *EIS*, es difícil de hacer las predicciones de la evolución con el tiempo del comportamiento de una pintura, o hacer comparaciones entre sistemas de pintura metálica diferentes sobre la manera en que van a evolucionar.

El propósito del presente trabajo de estudio fue investigar el comportamiento anticorrosivo de once sistemas de pintura con diferentes porcentajes de resina epóxica, así como distintos porcentajes de pigmentos sólidos, fosfato de zinc y óxido metálico laminar.

OBJETIVOS

Objetivo general

- *Desarrollar una pintura que permita proteger eficientemente a los metales del deterioro producido por el medio al que se encuentran expuestos.*

Objetivos particulares

- *Evaluar el desempeño de los sistemas de pintura por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)*
- *Evaluar la velocidad de corrosión de los sistemas de pintura en probetas cilíndricas de acero al carbono 1020 aplicando la norma ASTM G5*
- *Evaluar los sistemas de pinturas a la exposición cíclica de rayos UV aplicando la norma ASTM G53*
- *Evaluación de color y luminancia de los sistemas de pintura aplicando la norma ASTM E313 y ASTM D3633 respectivamente.*
- *Determinar la pérdida de adhesión de los sistemas de pintura aplicando la norma ASTM D4541.*
- *Determinar el sistema de pintura con el mejor desempeño contra la corrosión en especímenes de acero al carbono 1020.*
- *Determinar el sistema o sistemas de pinturas óptimos para proteger al acero al carbono 1020 de la corrosión.*

HIPÓTESIS

Las formulaciones con diferentes contenidos de fosfato de zinc, óxido metálico laminar y resina epóxica favorecerán a una buena protección de sustratos metálicos contra la corrosión. Asimismo obtener una formulación anticorrosiva más eficiente y resistente al deterioro del sustrato ocasionado por las especies corrosivas al que se encuentran expuestos y su evaluación por pruebas electroquímicas como pruebas potencioestáticas y espectroscopia de impedancia electroquímica; además, pruebas de intemperismo acelerado, colorimetría y adhesión en los recubrimientos de acuerdo a normas aplicables.

CAPITULO I FUNDAMENTO TEORICO

I Generalidades sobre recubrimientos.

I.1 Introducción a los recubrimientos.

Los metales son seleccionados por sus propiedades mecánicas y su bajo precio para maquirarlos, mientras que al mismo tiempo deberán ser resistentes a la corrosión. Muy raras veces estas propiedades se encuentran en el mismo material. Es donde los recubrimientos entran en aplicación. Al usar un correcto recubrimiento, un metal base con buenas propiedades mecánicas puede ser utilizado en tanto que un apropiado recubrimiento proporcione una buena protección contra la corrosión. En otras ocasiones, el recubrimiento puede ser aplicado para propósitos decorativos.

La mayoría de los recubrimientos son aplicados en superficies externas para proteger al sustrato del metal de la corrosión atmosférica natural y de la contaminación atmosférica. En ocasiones, esto también puede ser también necesario para proveer protección de derrames y salpicaduras accidentales de alguna substancia. En algunas instancias, los recubrimientos son aplicados internamente dentro de recipientes para la resistencia de la corrosión. Bajo estas circunstancias, el material aplicado por lo general es mencionado un revestimiento. Básicamente, hay cuatro diferentes clases de recubrimientos que se presentan en la figura I.1 [1]

A través de los años y en función de su aplicación, los recubrimientos los han diferenciado en tres grupos dependiendo de su empleo en los metales clasificándolos en: pinturas, recubrimientos y revestimientos con se observa en la siguiente tabla I.1.

Tabla I.1 Clasificación de los recubrimientos

Clasificación	Función	Espesor
Pinturas	Estética	50 μm
Recubrimientos	Protección anticorrosiva	50 – 1000 μm
Revestimientos	Protección anticorrosiva en ambientes muy agresivos y erosivos	> 1000 μm

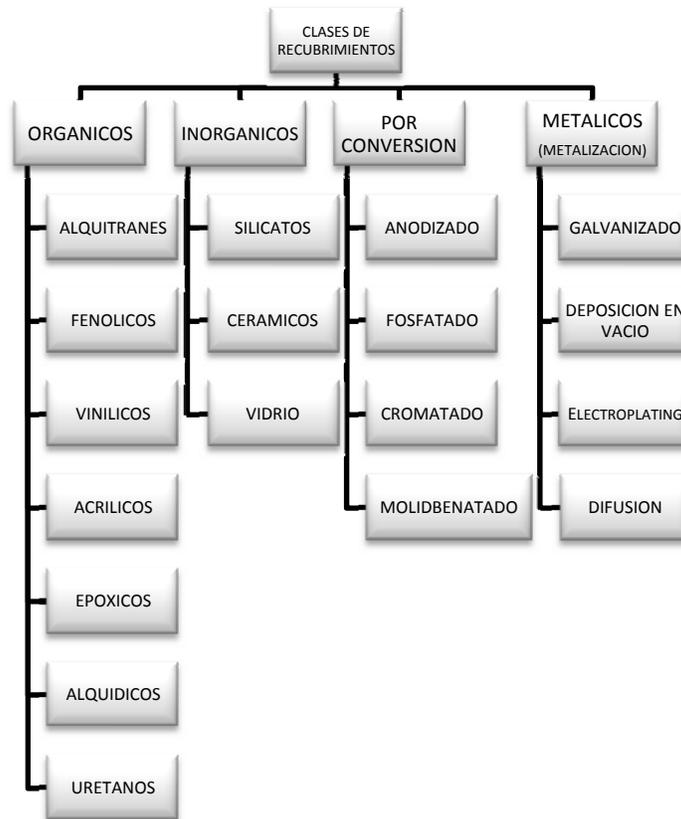


Figura I.1 Clases de recubrimientos

1.2 Recubrimientos orgánicos.

Los recubrimientos orgánicos proporcionan cualquier protección por una acción de barrera de la capa del mismo o de la inhibición activa de la corrosión proporcionada por los pigmentos en el recubrimiento. En la práctica, las propiedades de la barrera son limitadas debido a que todos los recubrimientos orgánicos son permeables hasta cierto punto al agua y al oxígeno. El promedio de la velocidad de transmisión de H_2O al recubrimiento es aproximadamente 10 a 100 veces más grande su velocidad de consumo sobre una superficie libremente y en condiciones normales al aire libre, un recubrimiento orgánico es saturado con agua al menos la mitad de su vida de servicio. Para el resto del tiempo, contendrá una cantidad de agua comparada dentro del comportamiento atmosférico de alta humedad. En la mayoría de los casos, se ha determinado que la difusión del oxígeno a través del recubrimiento es suficientemente grande para permitir ilimitadamente la corrosión. Tomando estos factores en consideración nos muestra que las barreras físicas por si solas no explican la acción protectora de los recubrimientos.

Una protección adicional puede ser suministrada por inhibidores resistentes, los cuales también son parte del mecanismo de barrera. Para retardar la acción corrosiva se logra por la inhibición el transporte de cargas entre donde están situados el cátodo y ánodo. La velocidad de la reacción puede ser reducida por medio de un incremento en la resistencia eléctrica o la resistencia iónica en el ciclo de corrosión. Aplicar un recubrimiento orgánico a la superficie metálica incrementara la resistencia iónica. La resistencia eléctrica puede incrementarse por medio de la formación de una capa de óxido sobre el metal; como en el caso de sustratos de aluminio.

La corrosión del sustrato debajo del recubrimiento orgánico es un proceso electroquímico que sigue el mismo principio de un sustrato sin recubrimiento. Durante las primeras etapas de corrosión, pequeños volúmenes de líquido están presentes, pudiendo causar extremos valor de pH y concentraciones de iones. El proceso total de corrosión se presenta de la siguiente forma: 1) Migración a través del recubrimiento de agua, oxígeno u iones, 2) desarrollo de fase acuosas en el recubrimiento/interfaz del sustrato, 3) activación de la superficie del sustrato para las reacciones anódicas y catódicas y 4) deterioro del enlace del recubrimiento/interfaz del sustrato.

I.3 Recubrimientos protectores.

Son productos únicos en su especialidad, y constituyen el método más empleado para proteger al sustrato de metal en el control de la corrosión. Generalmente son materiales compuestos de resinas y pigmentos, o incluso pueden ser películas delgadas metálicas o cerámicas que al utilizarse en un metal adecuado, tendrán la función de brindar una protección a largos plazos en medios agresivos que puede ir desde la exposición atmosférica hasta la inmersión en soluciones con especies altamente agresivas. Además, estos recubrimientos pueden proporcionar una buena apariencia estética gracias a su color, brillo y textura final que se obtenga.

Estos recubrimientos son de hecho de una combinación compleja de varios materiales. El recubrimiento completo y común es conocido como pintura y consiste de una o más capas, cada una de las cuales se seleccionara de acuerdo a la función de cumplir con la protección o decoración del metal de la corrosión.

1.4 Composición de los recubrimientos (Pinturas).

Las pinturas consisten de resinas, pigmentos, aditivos y solventes. Los recubrimientos orgánicos pueden proteger estructuras metálicas en contra un específico u otro medio corrosivo de una forma relativamente económica. El grado de protección dependerá del número total de propiedades del sistema de pintura, las cuales consisten de la película del recubrimiento, el sustrato de metal y su pre-tratamiento.

Los recubrimientos y pinturas se producen con componentes naturales, materiales sintéticos o una mezcla de ambos. Los sistemas de recubrimientos son clasificados de acuerdo al tipo genérico de la resina y además, son agrupados por medio del mecanismo de curado o endurecimiento inseparable dentro del tipo genérico. Aunque la resina tiene el efecto predominante en la resistencia y en las propiedades de la pintura, el tipo y cantidad de pigmentos, solventes y aditivos tiene una influencia en las propiedades de aplicación y la capacidad protectora de la película.

1.4.1 Ligante o vehículo.

El ligante o resina forma la matriz del recubrimiento, en la cual otros componentes pueden ser incorporados en la fase continua polimérica. La resina es el agente formador de película de la pintura. La densidad y la composición son fundamentalmente los responsables para la determinación de la permeabilidad, la resistencia química y resistencia a la irradiación ultravioleta (*UV*) en el recubrimiento. Una película continua se forma ya sea por un curado físico, un curado químico o por una combinación de ambos. El curado químico involucra la formación de la película a través de una reacción química. Estas reacciones pueden ser por un curado reactivo o un curado oxidativo. Un curado reactivo, es una red de polímeros formada a través de poli-condensación o una reacción de poli-adición. En una reacción de curado oxidativo, el oxígeno de la atmosfera reacciona con monómeros del ligante, causando la polimerización. La formación de película en los recubrimientos a base de solvente, común en las pinturas de casa, éste físicamente se evapora para el curado de la película, causando la unión de las moléculas del ligante y empezar las reacciones químicas de polimerización.

I.4.1.1 Resina Epóxica.

Las resinas epóxicas son utilizadas por su alta resistencia química y por su adhesión a los sustratos, también son la clase más importante de las pinturas anticorrosivas algunas características se presentan en la tabla siguiente.

TABLA I.2 CARACTERISTICAS DE LA RESINA EPOXICA
PROPIEDADES MECANICAS MUY FUERTES
MUY BUENA ADHESION A SUSTRATOS DE METAL
EXCELENTE RESISTENCIA QUIMICA, ACIDA Y AL AGUA
MEJOR RESISTENCIA DE LOS ÁLCALIS QUE OTRAS TIPOS DE POLIMEROS
SENSIBILIDAD A LA DEGRADACION UV

Los ligantes de la pintura epóxicas se fabrican a partir del *bisfenol A* y de la *epiclorhidrina* en distintas proporciones conservadas en la resina, según las propiedades esperadas del producto terminado. No se polimerizan por si solas, si no que necesitan catalizadores, tales como aminas, resinas aminas, poliamidas, ácidos grasos y resinas fenólicas. El peso molecular más elevado está unido generalmente con una mayor tenacidad y resistencia a la abrasión, humedad y ataque químico, pero con poder de disolución más bajo y menos contenido de sólidos a la viscosidad de aplicación.

I.4.2 Pigmentos.

La adición de pigmentos es útil para dos propósitos. El primero, proveer de color al sistema de pintura para mejor aspecto, y el segundo, son agregados para mejorar las propiedades de protección contra la corrosión del recubrimiento. Este ultimo mejoramiento puede ser obtenido, por ejemplo, incorporando pigmentos paralelos a la superficie del sustrato en forma de escama o laminilla. Cuando una grande concentración en volumen es usado, las escamas dificultaran la infiltración de un medio corrosivo dentro del recubrimiento por el alargamiento de los caminos de difusión.

Como alternativa, los pigmentos anticorrosivos pueden adicionarse para proveer una activa protección del ataque corrosivo. Estos pigmentos tienden a disolverse lentamente en el recubrimiento y proporcionan protección en lugares susceptibles al ataque electroquímico debajo del recubrimiento; en sacrificio se corroen ellos mismos, protegiendo así al sustrato o pasivando la superficie.

El bloqueo de pigmentos puede adsorberse en la superficie activa del metal, reduciendo así el área activa de la corrosión y la formación de una barrera para el transporte de especies iónicas y del sustrato.

Los pigmentos de color son seleccionados para proveer de un valor estético, retención de color y brillo, así como ayudan a la estructura e impermeabilidad. Algunos ejemplos son óxidos de hierro, dióxido de titanio, carbón o negro de humo. Los pigmentos galvánicos son partículas de metal no nobles en relación con el sustrato metálico. En exposición, estas partículas (polvo de zinc o acero) preferentemente sufren corrosión, mientras que la superficie original del metal solamente la reacción catódica toma lugar. Los pigmentos pasivantes reconstruyen y estabilizan la capa de óxido del expuesto sustrato. Los cromatos (por ejemplo, cromato de zinc, cromato de estroncio) con una limitada solubilidad en agua son utilizados para este propósito. En un sistema acuoso pueden estos pigmentos causar pasivación anódica de la superficie de un metal con cromo muy estable y oxígeno que contiene capa. Los pigmentos deben ser compatibles con la resina y deberían también ser algo resistentes al medio ambiente.

I.4.2.1 Tipos de Pigmentos.

Los pigmentos se presentan en tres tipos principales: inhibidores, de sacrificio y de barrera. Los recubrimientos utilizan pigmentos inhibidores liberando solubles especies, tales como molidenatos o fosfatos del pigmento en el agua que penetra al sustrato. Estas especies son llevadas a la superficie del metal, donde ellos inhibirán la corrosión fomentando el crecimiento de capas de protección de la superficie. Los parámetros críticos en los pigmentos inhibidores son su solubilidad y su reactividad. Los pigmentos de sacrificio necesitan cantidades suficientemente grandes de zinc permitiendo el flujo de la corriente eléctrica. Cuando están en contacto eléctrico con la superficie del acero, la película de zinc actuará como el ánodo de una grande celda de corrosión y protege al cátodo que es el acero. Los pigmentos de sacrificio como los inhibidores son solamente efectivos a la capa inmediatamente adyacente al acero (como los primarios). Los recubrimientos de barrera son los más viejos tipos de recubrimiento y los requisitos de sus pigmentos son completamente distintos. Específicamente, la química y una forma de laminilla o escama son lo que se necesitara para los pigmentos de barrera. Distinto a los recubrimientos de sacrificio e inhibidores, los recubrimientos de barrera pueden ser usados como primarios, como capa intermedia, o capa final o acabado; porque sus pigmentos no reaccionan con el metal.

Tabla I.3 Información de toxicidad crónica para varios grupos de pigmentos	
Plomo rojo	Acumulación de plomo, efectos irreversibles en la biosíntesis de la hemoglobina
	Cat. 1
Cromatos de zinc	Cancerígenas (cáncer-genic)
	Cat. 1
Cromatos de estroncio	Cancerígenas (cáncer-genic)
	Cat. 1
Fosfatos de zinc y fosfatos libres de zinc	Sin efectos observados

Fuente: Krieg, S., *pitture e vernici*, 78, 12, 1996.

La toxicidad del plomo, el cromo, el cadmio y el bario han hecho que su uso en pinturas de estos elementos sea altamente indeseable. Los problemas de salud y del medio ambiente asociados con estos metales pesados son graves. La manufactura ha desarrollado muchos pigmentos alternativos, tales como fosfatos de zinc, ferritas de calcio, trifosfatos de aluminio solo por nombrar unos pocos. El número de alternativas propuestas no faltan, los tipos y números disponibles son casi abrumadores.

I.4.2.2 Fosfatos.

El termino de "fosfato" es usado para referirse a un grupo grande de pigmentos que contiene fosforo y un grupo funcional de oxígeno.

Tabla I.4 Tipos de fosfatos	
Fosfatos que contienen zinc	Fosfatos libres de zinc
Fosfato de zinc, primera generación $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	Fosfato de aluminio
Fosfato básico de zinc $Zn_2(OH)PO_4 \cdot 2H_2O$	Polifosfato de estroncio aluminio
Fosfato de aluminio zinc	Hidroxifosfato de fierro
Fosfato de zinc molibdeno	Hidroxifosfato de cromo

I.4.2.3 Fosfatos de Zinc.

Los fosfatos de zinc son ampliamente usados en muchos ligantes, ligantes base aceite, ligantes de alquídicos y ligantes epóxicos. Su baja solubilidad y actividad los hacen extremadamente versátiles y podrán ser utilizados en resinas, donde muchos pigmentos álcali poseen problemas de estabilidad.

Los típicos niveles de carga son de 10 % a 30 % en recubrimientos de mantenimiento. La popularidad de los fosfatos de zinc (una condición que abarca un entero grupo de pigmentos) es muy fácil de entender cuando la información toxicológica es examinada. De una forma u otra el plomo, el cromo, el bario y el estroncio son todos catalogados como tóxicos.

El fosfato de zinc no debe utilizarse solo en largas exposiciones de tiempo porque sufre hidrolización y desaparece continuamente de la película de la pintura, por lo tanto, deberá ser utilizado conjuntamente con otro pigmento anticorrosivo.

I.4.2.3.1 Mecanismo de protección del Fosfato de Zinc.

La familia de los pigmentos de fosfato de zinc puede proveer de protección al acero de la corrosión por múltiples mecanismos:

I.4.2.3.2 Donación de iones fosfato.

Se puede utilizar para metales ferrosos. Como el agua penetra a través del recubrimiento, se produce la ligera hidrólisis del fosfato de zinc, resultando iones de fosfato secundarios. Estos iones de fosfato a su vez forman una capa pasiva protectora que cuando el espesor es lo suficientemente grueso impide la corrosión anódica. La porosidad de los recubrimientos de fosfato está estrechamente relacionada con el comportamiento protector del recubrimiento. Una aproximada fórmula para el compuesto metálico fosfatizado es $Zn_5Fe(PO_4)_2 * 4H_2O$

I.4.2.3.3 Creación de películas protectoras en el ánodo [Pryor].

En este modelo, el oxígeno disuelto en la película es adsorbido en el metal. Ahí sufre una reacción heterogénea para formar una capa protectora de $\gamma - Fe_2O_3$; esta película se espesa hasta que logra alcanzar un valor de equilibrio de 20 nm. Los iones de fosfato no parecen contribuir directamente a la formación de la película de óxido sino más bien actúan para completar o mantener las películas rellenando las discontinuidades con aniones de precipitados de iones de $Fe(III)$. Para este mecanismo se usan fosfatos bastante solubles que los fosfatos que generalmente se usan en los recubrimientos.

I.4.2.3.4 Extractos acuosos de inhibición formada con algunos aceites que contiene la solución del ligante oleoresinosa.

Los componentes del ligante, como los de los grupos hidroxil y carboxil, forman complejos con algún fosfato de zinc o forman compuestos intermedios cuando el zinc fosfato empieza a disociarse e hidratarse. Estos compuestos complejos pueden reaccionar con productos de corrosión para adherirse fuertemente formando una capa inhibidora sobre el sustrato.

I.4.2.3.5 Polarización del sustrato [Clay y Cox].

Este mecanismo de sales básicas casi insolubles se forma y se adhieren muy bien a la superficie del metal. Estas sales limitaran el acceso para disolver el oxígeno que se encuentra en la superficie del metal y polarizar las áreas catódicas.

I.4.2.4 Pigmentos de barrera.

I.4.2.4.1 Información general y mecanismo de protección.

Los recubrimientos de barrera protegen al acero contra la corrosión reduciendo la permeabilidad de los líquidos y gases a través de la película de la pintura. Dependerá de varios factores cuanta permeabilidad del agua y del oxígeno puede ser reducida como: el espesor de la película, la estructura de la película (tipo de polímero usado como ligante), concentración de pigmentos en volumen, tipo y forma de la partícula del pigmento, grado de entrecruzamiento o unión del ligante.

Los pigmentos para recubrimientos de barrera son diametralmente opuestos al pigmento activo usado en otro recubrimiento anticorrosivo en un sentido: en recubrimientos de barrera, los pigmentos deben ser inertes y completamente insolubles en agua. Los pigmentos de barrera que son usados se clasifican comúnmente en dos grupos:

- Materiales a base de minerales, tales como mica, *MIO* (óxido de fierro micáceo), hojuelas de cristalinas.
- Hojuelas metálicas de aluminio, zinc, acero inoxidable, níquel y de aleaciones de cobre-níquel.

En el segundo grupo se deberá tener cuidado para evitar la posible interacción electroquímica del pigmento metálico y el sustrato metálico.

I.4.2.4.2 Micáceos de óxido de hierro (*MIO*).

MIO es una forma natural de pigmento de óxido de hierro que contiene como mínimo 85 % de Fe_2O_3 . El término de "*micáceo*" se refiere a la forma de la partícula, la cual es laminar o parecida a una hojuela: las partículas son muy delgadas comparadas con su área. Esta forma de la partícula del *MIO* es sumamente importante en la protección del acero. Sus partículas se orientan así mismas dentro del recubrimiento, así que las hojuelas permanecerán paralelas a la superficie del sustrato. Múltiples capas de hojuelas forman una barrera efectiva contra la humedad y los gases. Además, es una forma de óxido que ha sido usado como un pigmento efectivo en recubrimientos de barrera por décadas para proteger al acero de la oxidación.

Para propiedades efectivas de barrera, el *PVC*'s son usados rangos del 25 % a 45 % y la pureza debe ser mínimo del 80 % de *MIO* (en peso). Porque el *MIO* es un mineral que se encuentra de forma natural, puede variar de una fuente a otra, tanto en composición química y en la distribución del tamaño de partícula. Más pequeñas hojuelas constituyen más capas de pigmento en la película seca, las cuales incrementarían las trayectorias que el agua deberá viajar para alcanzar al sustrato metálico. En una distribución del tamaño de partícula típica como 10% de las partículas podrían ser demasiado grandes para ser efectiva en recubrimientos delgados, porque no existirían suficientes capas de hojuelas que proporcionarían una barrera contra el agua. Para proveer una buena barrera en las inmediaciones de estas partículas grandes, el *MIO* se utiliza en recubrimientos gruesos o multicapas.

Además de promover una barrera contra la difusión de especies agresivas por el recubrimiento, el *MIO* contiene otras ventajas: proporciona un refuerzo mecánico, puede bloquear la luz ultravioleta, de este modo protege al ligante de esta destructiva forma de radiación. Algunas veces el *MIO* se utiliza en formulaciones de acabado de capa final para aumentar la intemperabilidad. La química inerte del *MIO* significa que puede ser usado en una variedad de ligantes como copolímeros de vinil, poliuretanos, epóxicos, etc.

I.4.3 Solventes.

Los solventes son útiles para reducir la viscosidad del ligante y otros componentes así como permitir su mezclado homogéneo. Además, la reducción de la viscosidad hace posible aplicar el recubrimiento como una delgada, lisa y continua película en una superficie específica. El papel del

solvente en un recubrimiento antes de su aplicación y después de su aplicación es contradictorio. En estado líquido, previamente a su aplicación, la pintura podría formar una solución o una dispersión estable o una emulsión de ligante con pigmentos y aditivos en el solvente. Todos los compuestos deberán permanecer más o menos distribuidos homogéneamente en la fase líquida. Esto requerirá de una alta compatibilidad entre el solvente y los compuestos, también dependerá de la presencia de fuerzas repulsivas entre los componentes para evitar el agrupamiento. En contraste, después que se aplica la pintura, una mayor fuerza atractiva entre los componentes será necesaria para la formación de una película continua. La interacción con el solvente debe disminuir para permitir la evaporación del solvente para el curado de la película. Para conseguir el óptimo almacenamiento y propiedades para su aplicación, una elección correcta de aditivos es fundamental. La selección de un material correcto para la formulación de un recubrimiento es con frecuencia una operación complicada, donde la complicada experiencia práctica es una exigencia. Los solventes orgánicos (el agua se considera un solvente o un emulsionado) normalmente son requeridos para aplicar el recubrimiento y su posterior aplicación, son designados para evaporar la película mojada en la pintura. La velocidad a la cual los solventes se evaporan influyen fuertemente en las características de aplicación del recubrimiento, si los solventes se mantienen parcialmente y no se evaporan totalmente, bastante a menudo el recubrimiento fallará prematuramente debido a un ampollamiento y un (agujeramiento) agrietamiento. Los recubrimientos son formulados para aplicarlos en condiciones ambientales de aproximadamente 24 °C y una humedad relativa del 50 %. Si las condiciones del ambiente son considerablemente altas o bajas que los rangos óptimos anteriores, entonces el balance del solvente deberá ser modificado para proveer una mejor aplicación del recubrimiento y liberación del solvente.

TABLA I.5 Velocidades de evaporación de solventes

solvente	Velocidad de evaporación ^A
Tolueno	4.5
Xileno	9.5
Metiletilcetona	2.7
Metil isobutil cetona	9.4
Etil acetato	2.7
Etanol	6.8
Acetona	3.3
Alcohol isopropilico	2.8

^ALa velocidad de evaporación del Butil acetato es igual a 1

En algunos casos, las pinturas orgánicas pueden mezclarse y aplicarse sin la presencia de solventes, estos sistemas de pintura son referidos como "*libres de solvente*". Los recubrimientos epóxicos pueden mezclarse y aplicarse sin usar un solvente, como los dos componentes tienen una baja viscosidad.

I.4.4 Aditivos.

La mayoría de los aditivos en la pintura se formulan a menudo en pequeñas cantidades para proporcionar una función específica. Los aditivos de recubrimientos son incorporados en la formulación para diferentes propósitos. Además, los aditivos son indispensables en la formulación de recubrimientos plásticos. El uso de un aditivo particular puede ser fundamental para el rendimiento de la pintura, porque los aditivos normalmente son añadidos en cantidades que pueden ser más difíciles de detectar en los análisis de la pintura.

I.5 Preparación de la superficie.

La preparación incluye la limpieza y el pre-tratamiento, que es el paso principal en cualquier operación de recubrimiento. Para la adherencia de los recubrimientos las superficies del metal a proteger deben estar libres manchas aceitosas, productos de corrosión y de partículas sueltas. Los metales son limpiados mediante el uso de solventes o químicos acuosos o por medio de *blasting*, arenado y cepillado. La elección del método de limpieza dependerá de la forma y tamaño del sustrato.

I.5.1 Preparación del sustrato.

Básicamente es la preparación de la superficie que va a ser pintada. Inicialmente, se hace una inspección para la preparación de la superficie. Esta inspección determinara si se necesitara un trabajo adicional realizado con otras herramientas antes de empezar la preparación de la superficie a pintar. La preparación específica de la superficie es basado por el sistema de pintura que vamos aplicar.

I.5.1.1 Limpieza por abrasivos.

La herrumbre y productos de corrosión son removidos por medio de voladura o demolición (*blasting*), poder de arenado y poder de voladura. El medio de *blasting* se logra mediante la propulsión, bajo

presión, de materiales tales como arena, óxidos metálicos, etc. De modo que afectan las superficies para ser limpiadas.

I.5.1.2 Limpieza por solventes.

Los solventes orgánicos son efectivos para remover suciedad provocada por aceites. Los métodos empleados son la limpieza a mano, por medio de algún atomizador o por inmersión. Los solventes y limpiadores se contaminan con los aceites, por lo tanto, deben ser cambiados frecuentemente para prevenir residuos aceitosos sobre la superficie a limpiar del sustrato.

I.6 Aplicación del recubrimiento.

A través del tiempo ha habido muchos cambios en las formulaciones de pinturas que han afectado los métodos por los cuales son aplicados al sustrato. Varios de estos cambios han sido causa de relaciones gubernamentales, que han regulado los espacios donde utilizan y trabajan con materiales peligrosos, haciendo necesario el uso de alternativas en materiales para recubrimientos y para modificar los procedimientos de aplicación. Los recubrimientos a base de agua, de polvo, de altos sólidos cumplen con las regulaciones. Es importante que, durante la aplicación de cualquier recubrimiento, se tenga una ventilación adecuada para la eliminación de solventes, debe siempre considerarse un adecuado y seguro acceso para trabajar en el pintado. Existen métodos para la aplicación por brocha, rodillo, pintado con pistola, aspersión sin aire, electrodeposición de polímeros y multicapas.

I.6.1 Métodos de aplicación.

El método de aplicación de un recubrimiento contra la corrosión dependerá del propósito para el cual será usado el producto pintado, el medio ambiente en el cual el recubrimiento estará expuesto, el tipo de pintura, la forma y tamaño del objeto a pintar, el tiempo en el proceso de aplicación y el costo.

I.6.1.1 Por brocha.

El pintado con brocha es un método relativamente simple y efectivo para aplicar la pintura, particularmente en poros y superficies irregulares, aplicado como primario. Este método es lento, y es utilizado en pequeños trabajos, así como en superficies con configuraciones complejas (esquinas,

orillas, etc.) o donde la superficie posee un problema grave. El recubrimiento por brocha tiene ciertas ventajas: las aplicaciones son simples y económicas, complicadas configuraciones y formas pueden pintarse, gruesas películas se obtienen con una capa, particularmente son útiles para aplicar un recubrimiento anti-óxido.

I.6.1.2 Por rodillo.

La ventaja más importante cuando se pinta con rodillo es al recubrir áreas grandes y planas que no requieren uniformidad o suavidad que pueden ser obtenidos por pistola de aire. También puede ser usado en el interior de áreas donde la superficie presenta problemas de limpieza. Tiene dificultad de penetrar en poros, grietas y otras irregularidades de la superficie. Cuando se usa el rodillo, se mezcla el aire con la pintura y deja zonas donde la humedad puede penetrar a la película. El pintado por rodillo es el mejor procedimiento cuando es usado para aplicar una capa final sobre un primario que se aplicó por otro método.

I.6.1.3 Por pintado con pistola.

Una más lisa y uniforme superficie puede ser lograda con pintado con pistola que con brocha o rodillo porque estos últimos métodos tienen tendencia a dejar marcas de brocha o salpicadura y un espesor irregular. El método de pintado con pistola convencional se apoya del aire para la atomización de la pintura. Chorros de aire comprimidos introducen el flujo de pintura en la boquilla, rompiendo el flujo en gotitas diminutas que son llevadas a la superficie por el flujo de aire. Las pérdidas de pintura como consecuencia al rebote o a la superficie pueden ser altas debido a las grandes cantidades de aire mezclado con la pintura durante la aplicación. Algunas desventajas de este método de aplicación son: es difícil de recubrir esquinas, bordes, resquicios, etc. debido que son resultados no buscados.

El sistema de aspersión sin aire consiste de una bomba de embolo que suministra alta presión a la pintura, una pistola atomizadora sin aire y una manguera resistente a altas presiones. La alta viscosidad de los sistemas de recubrimientos calentados antes de rociarlos. Esta técnica tiene ventajas sobre el pintado con pistola ya que la relación de adhesión de la pintura incrementa de 25 a 40 %, una capa más gruesa puede aplicarse, el escurrimiento de la pintura en el sustrato se reduce y en pinturas con alta viscosidad pueden utilizarse. Sus desventajas son: el peligro de las presiones altas y el alto costo sobre otras técnicas de atomización.

CAPITULO II ANTECEDENTES DE LA CORROSIÓN

II Corrosión.

II.1 Definición de corrosión.

La corrosión es especificada como el deterioro de un metal y sus propiedades debido a la interacción química o electroquímica natural con el medio ambiente por una inevitable oxidación. La corrosión es el resultado de una reacción química entre un metal o una aleación metálica y su entorno. En la corrosión el metal intenta regresar a un estado combinado en compuestos químicos que son similares o casi idéntico a la forma mineral de los metales fueron extraídos.

II.2 Formas de corrosión y medios ambientes.

La corrosión se manifiesta en formas que tienen ciertas similitudes que se pueden clasificar en ciertos grupos específicos. La corrosión general es el ataque corrosivo que provoca el adelgazamiento uniforme del metal. La corrosión atmosférica implica el aire natural, pero el componente real del aire que causa la corrosión es la humedad (humedad relativa). En ambientes muy secos, las piezas de acero permanecen brillantes y sin empañarse durante periodos muy largos. Se ha visto que la corrosión solo ocurre cuando el aire contiene cierta cantidad de humedad relativa mínima de alrededor del 50 al 70 %.

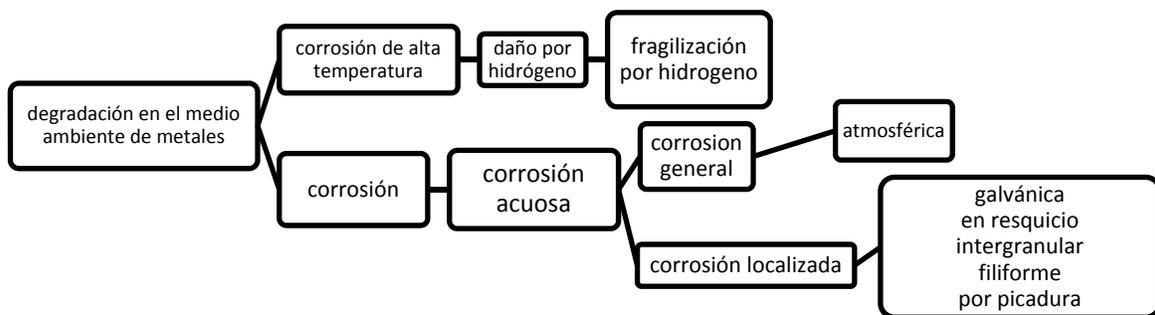


Figura II.1 Formas y mecanismos de corrosión.

La corrosión se intensifica cuando la superficie del metal está mojada, con depósitos o capas visibles de agua que se han formado por efectos de lluvia, salpicaduras de agua de mar o rocío. A la temperatura ambiente, la corrosión atmosférica es de naturaleza acuosa. Las soluciones acuosas

como las aguas naturales y otras soluciones creadas por el hombre, son los ambientes que se suelen asociar con los problemas de corrosión.

II.3 Procesos de corrosión electroquímica.

La corrosión en soluciones acuosas es la más común de todos los procesos corrosivos. La humedad en la atmósfera y el agua en el suelo explican la corrosión acuosa en estos medios. El agua casi nunca se presenta en forma pura, más bien, diferentes sales y gases permanecen en disolución en ella y realizando su disociación producen que el agua sea conductora, que actuará como electrolito y su naturaleza química puede ser acida, alcalina o neutra. Para metales que se corroen es la reacción de oxidación o anódica es de la siguiente forma:



Donde Me es el metal, n número de electrones que pierde el metal al disolverse o carga del ion metálico y e^{-} son los electrones.

II.3.1 Celda de corrosión.

Una celda de corrosión está formada sobre una superficie del metal cuando el oxígeno y el agua están presentes. El lugar donde la reacción anódica u oxidación toma lugar es nombrado ánodo y el lugar donde se lleva a cabo la reacción de reducción o catódica es nombrado cátodo.

Las reacciones electroquímicas que ocurren en la celda de corrosión además de la reacción anódica de la ecuación (1); las especies como el oxígeno disuelto, ion hidrógeno o agua se reducen por la aceptación de electrones provenientes del metal.

Reacción catódica o de reducción del oxígeno en soluciones neutras y alcalinas:



Reacción catódica del oxígeno en soluciones acidas:



Reacción catódica en soluciones acidas o evolución del hidrógeno:



Reacción catódica o reducción del agua:



Para el hierro la reacción total de corrosión será:



Cuando existe un exceso de electrones se observa que la velocidad de corrosión expresada por la ecuación de reacción anódica (1) disminuye mientras que la velocidad de la reacción catódica de evolución de hidrógeno (4) aumenta.

El diagrama de Evans representa el mecanismo de corrosión de la celda de corrosión. La corriente catódica esta expresada en la misma dirección como la corriente anódica. En la tabla II.1, E es el valor del potencial para $\frac{H_2}{H^+}$ o $\frac{O_2}{OH^-}$ para en el catodo y E_a es el valor del potencial para un *metal/metal* en equilibrio en el ánodo. El potencial es dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (7)$$

Donde E es el potencial, E^0 es el potencial estándar, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, n es la carga del ion, F es la constante de Faraday y a es la actividad de un ion.

Cuando $a=1$, $E = E^0$. El potencial estándar E^0 muestra el grado de actividad en el metal y gas.

Las series electroquímicas consisten en un arreglo de los metales en orden de su potencial de electrodo. Los más negativos potenciales, son los potenciales más activos. La tabla II.1 presenta los potenciales de varios metales y no metales reactivos.

Cuando la fuerza electromotriz ($E_c - E_a$) es suministrada, la celda de corrosión se forma con el flujo de la corriente entre el ánodo y el cátodo. El electrodo de potencial catódico es cambiado hacia dirección menos noble. El cambio de potenciales se llama polarización anódica y catódica.

La gráficas de la velocidad de reacción ($E - i$) es conocida como curvas de polarización anódica o catódica. El potencial de corrosión E_{corr}^0 y la corriente de corrosión i_{corr} son obtenidas por la

intersección de las curvas de polarización catódica y anódica, que nos indican que ambos electrodos reaccionan en la misma velocidad en el proceso de corrosión.

Las curvas de polarización en rangos de densidad de corriente que son mayores que i_{corr} son nombradas curvas de polarización externa, y las que se encuentran en rangos menores a i_{corr} son llamadas curvas de polarización internas. Por medio del barrido del potencial del electrodo para el potencial de corrosión en dirección anódica o catódica, la polarización externa puede ser determinada. La polarización interna no puede ser medida directamente por medio de alguna técnica electroquímica porque es complicado de distinguir separadamente la corriente del ánodo y cátodo, la cual se encuentra en el electrodo. A través de un análisis de iones metálicos disueltos y la reacción oxidante se puede determinar la curva de polarización interna.

El sobre potencial anódico o catódico es representado por la diferencia de potencial entre E_{corr} y E_a o E_{corr} y E_c y se puede expresar como η_a o η_c respectivamente donde:

$$\eta_a = E_{corr} - E_a \quad \eta_a > 0 \quad (8)$$

$$\eta_c = E_{corr} - E_c \quad \eta_c > 0 \quad (9)$$

La resistencia anódica y catódica, ésta es obtenida por $\frac{\eta_a}{i_{corr}}$. Tan pronto como el circuito de celda se forme, la reacción de corrosión empieza:

$$E - E_a = [\eta_c] - i_{corr} \cdot R \quad (10)$$

Donde R es la resistencia del electrodo entre el ánodo y el cátodo. Como la corriente pasa por el proceso (el proceso de transporte de electrolitos, el proceso anódico y el proceso catódico), la fuerza electromotriz (FEM) de la celda de corrosión es disipada. Cuando el electrodo es polarizado, el sobre potencial η esta compuesto por la activación del sobre potencial η^a y de la concentración de sobre potencial η^c :

$$\eta = \eta^a + \eta^c \quad (11)$$

El sobre potencial de activación η^a resulta de la barrera del potencial de energía para superar una carga para cruzar la doble capa de la interface ($Me \rightarrow Me^{+n} + ne^-$) y es obtenida de la siguiente forma.

TABLA II.1 SERIE ELECTROQUIMICA (POTENCIALES ESTANDARES DE REDUCCIÓN E^0)

Eléctrodo	Proceso catódico de reducción	E^0 (volt)
Li ⁺ Li	Li + e = Li	-3,045
K ⁺ K	K ⁺ + e = K	-2,925
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e = Na	-2,714
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e = Al	-1,662
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ + 2e = Mn	-1,179
OH ⁻ H ₂ (Pt)	2H ₂ O + 2e = H ₂ + 2OH ⁻	-0,828
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
S ²⁻ S (Pt)	S + 2e = S ²⁻	-0,479
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e = Fe	-0,44
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Pt	Cr ³⁺ + e = Cr ²⁺	-0,408
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Tl ⁺ Tl	Tl ⁺ + e = Tl	-0,336
Co ²⁺ Co	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni ²⁺ Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Sn ²⁺ Sn	Sn ²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e = Pb	-0,126
Fe ³⁺ Fe	Fe ³⁺ + 3e = Fe	-0,037
H ⁺ H ₂ (Pt)	2H ⁺ + 2e = H ₂	0,000
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Pt	Sn ⁴⁺ + 2e = Sn ²⁺	+0,150
Cu ²⁺ , Cu ⁺ Pt	Cu ²⁺ + e = Cu ⁺	+0,153
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,336
OH ⁻ O ₂ (Pt)	O ₂ + 2H ₂ O + 4e = 4OH ⁻	+0,401
Cu ⁺ Cu	Cu ⁺ + e = Cu	+0,520
I ⁻ I ₂ (Pt)	I ₂ + 2e = 2I ⁻	+0,535
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺	+0,770
Hg ₂ ²⁺ Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e = 2Hg	+0,788
Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,799
Hg ²⁺ Hg	Hg ²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ Pt	2Hg ²⁺ + 2e = Hg ₂ ²⁺	+0,919
Br ⁻ Br ₂ (Pt)	Br ₂ + 2e = 2Br ⁻	+1,066
H ⁺ O ₂ (Pt)	O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	+1,229
Tl ³⁺ , Tl ⁺ Pt	Tl ³⁺ + 2e = Tl ⁺	+1,252
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ , Cr ³⁺ Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ + 6e = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	+1,333
Cl ⁻ Cl ₂ (Pt)	Cl ₂ + 2e = 2Cl ⁻	+1,359
Au ³⁺ Au	Au ³⁺ + 3e = Au	+1,497
MnO ₄ ⁻ , H ⁺ , Mn ²⁺ Pt	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e = Mn ²⁺ + 4H ₂ O	+1,507
Au ⁺ Au	Au ⁺ + e = Au	+1,691
Pb ⁴⁺ , Pb ²⁺ Pt	Pb ⁴⁺ + 2e = Pb ²⁺	+1,693
Co ³⁺ , Co ²⁺ Pt	Co ³⁺ + e = Co ²⁺	+1,808
F ⁻ F ₂ (Pt)	F ₂ + 2e = 2F ⁻	+2,865

En la reacción anódica:

$$\eta_a^a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{oa}} \quad (\text{ecuacion de Tafel}) \quad (12)$$

$$\beta_a = 2.3 \log \frac{RT}{\alpha n F} \quad (13)$$

En la reacción catódica:

$$\eta_c^a = \beta_c \log \frac{i_c}{i_{oc}} \quad (\text{ecuacion de Tafel}) \quad (14)$$

$$\beta_c = 2.3 \log \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (15)$$

Donde η_a^a es el sobre potencial en la región anódica, η_c^a es el sobre potencial en la región catódica, β_a es el coeficiente anódico de Tafel, β_c es el coeficiente catódico de Tafel, α es el coeficiente de transferencia, i_a es la densidad de corriente anódica, i_c es la densidad de corriente catódica, i_{oa} es la densidad de corriente de intercambio del ánodo y i_{oc} es la densidad de corriente de intercambio del cátodo.

El grado de contribución de la energía eléctrica para la energía de activación en la reacción del electrodo ($0 < \alpha < 1$) se encuentra indicado por medio del factor de energía de transferencia, el cual se encuentra en la mayoría de los casos en un rango de 0.3 a 0.7. El intercambio de la densidad de corriente de i_a o i_c el flujo de carga que pasa a través de la doble capa eléctrica en el potencial de equilibrio simple E_a o E_c . Una relación lineal entre η^a y $\log i_a$ o $\log i_c$ es posible. El coeficiente de Tafel β_a o β_c en la pendiente $\frac{d\eta^a}{d(\log i_a \text{ o } \log i_c)}$ de la curva de polarización. Por lo tanto, β el coeficiente de Tafel es uno de los factores importantes que controlaran la velocidad de corrosión. Las reacciones eléctricas en las bajas velocidades de reacción son contraladas por medio del sobre potencial de activación. Uno de los procesos que controla el sobre potencial de activación es la reacción catódica en solución acida ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$).

El sobre potencial de activación varía con el tipo de metal y la condición del electrolito. La disolución del metal y deposición de iones metálicos son normalmente contraladas por el sobre potencial de activación.

El sobre potencial anódico se obtiene de la siguiente forma:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{oa}} \quad (16)$$

A altas velocidades de reacción, el sobre potencial de concentración se hace el factor de control en la reacción del electrodo. En este caso, la reacción del electrodo es controlada por medio de un proceso de transferencia de masa, el cual es una velocidad de difusión de las especies reactivas.

La corriente de difusión es obtenida como:

$$i = \frac{nFD(C-C_0)}{\delta} \quad (17)$$

Donde i es la densidad de corriente, D es el coeficiente de difusión, n es la transferencia de electrones, F la constante de Faraday, C la concentración de especies reactivas en la solución, C_0 es la concentración de las especies reactivas en la interface y δ es el espesor de la capa de difusión. Cuando la concentración de las especies reactivas en la interfaces cero ($C_0=0$) y la densidad de corriente alcanza un valor crítico i_L denominado densidad de corriente límite dado como:

$$i_L = \frac{nFDC}{\delta} \quad (18)$$

De las ecuaciones (17) y (18) se obtiene:

$$\frac{C_0}{C} = 1 = \frac{i}{i_L} \quad (19)$$

El sobre potencial de concentración esta dado por:

$$\eta^c = \left[\frac{2.3RT}{nF} \right] \log \left[\frac{C_0}{C} \right] \quad (20)$$

De las ecuaciones (19) y (20) obtenemos:

$$\eta^c = \left[\frac{2.3RT}{nF} \right] \log \left[1 - \frac{i}{i_L} \right] \quad (21)$$

En la ecuación 21 se observara que el sobre potencial de concentración incrementará rápidamente como i aproximándose a i_L .

La reacción catódica está controlada por medio del sobre potencial de activación η_c^a y el sobre potencial de concentración η_c^c . El sobre potencial catódico es:

$$\eta_c = \eta_c^a + \eta_c^c \quad (22)$$

El sobre potencial catódico se puede escribir como:

$$\eta_c = \beta_c \log \left[\frac{i_c}{i_{oc}} + \frac{2.3RT}{nF} \right] \log \left[1 - \frac{i_c}{i_{cL}} \right] \quad (23)$$

La velocidad de corrosión puede determinarse de los sobre potenciales anódicos y catódicos porque el proceso para determinar la velocidad es establecido por medio de la pendiente de las curvas de polarización.

El papel del recubrimiento es aislar al sustrato del medio ambiente. El recubrimiento logra estas bases en dos características de los materiales de recubrimiento: i) la resistencia a la corrosión de los materiales del recubrimientos cuando el recubrimiento se le forma un defecto libre en la capa continua y ii) la acción electroquímica de los materiales del recubrimiento cuando la capa del recubrimiento tiene algún defecto como un poro o una grieta. El mecanismo de la celda de corrosión puede explicar la acción requerida en la capa del recubrimiento, describiendo el comportamiento y reescribiendo la ecuación (10):

$$i_{corr} = \frac{(E_c - E_a) - [\eta_c][\eta_a]}{R} \quad (24)$$

Un recubrimiento resistente a la corrosión es alcanzado por medio de uno de los cinco diferentes métodos para disminuir la corriente de corrosión i_{corr} en base a la ecuación (24).

- Control de protección por *FEM*: disminución en la fuerza electromotriz ($E_c - E_a$).
- Control de protección catódica: incremento del sobre potencial catódico $|\eta_c|$.
- Control de protección anódica: incremento del sobre potencial anódico $|\eta_a|$.
- Control de protección mixto: incremento de ambos sobre potenciales anódico $|\eta_a|$ y catódico $|\eta_c|$.
- Control de protección por resistencia: incremento de la resistencia R de la celda de corrosión.

II.4 Mecanismos de protección contra la corrosión de los recubrimientos orgánicos.

Para la corrosión de un metal pintado se necesitan todos los siguientes elementos: agua, oxígeno y algunas otras especies reducibles, un proceso de disolución en el ánodo, un cátodo y una trayectoria electrolítica entre el ánodo y el cátodo. Cualquiera de estos elementos puede potencializar el control de la velocidad. Un recubrimiento que pueda suprimir uno o más de estos elementos mencionados anteriormente podrán limitar la cantidad de corrosión. Los principales mecanismos de protección usados por los recubrimientos son:

- Crear una barrera efectiva contra la corrosión de las reacciones de agua y oxígeno.
- Crear una trayectoria sumamente alta de resistencia eléctrica, por lo tanto se inhiben las reacciones ánodo-cátodo.
- Pasivando la superficie del metal con pigmentos solubles.
- Proporcionando un ánodo alternativo para el proceso de disolución.

La utilización de todos estos mecanismos en un recubrimiento es una tarea imposible. Para que algunos pigmentos se pasiven la superficie metálica con la disolución de sus iones requerirán agua para poder realizar la pasivación. Esto excluye su uso en una verdadera barrera de recubrimiento, cuando la penetración de agua sea lo más baja posible. La utilidad de cada mecanismo dependerá del medio ambiente en donde el metal estará en servicio.

II.4.1 Difusión de agua y oxígeno.

La mayoría de los recubrimientos no protegen los sustratos por medio de la prevención de la difusión de agua. La fuerza atractiva del agua con la mayoría de los recubrimientos es simplemente demasiado fuerte. Esto se observa de manera general que la cantidad de agua que puede difundirse a través de recubrimientos orgánicos de espesores razonables, es mayor que el necesario para el proceso de corrosión.

La cantidad de agua necesaria para la velocidad de corrosión de 0.07 grs de Fe/cm²/año es estimada a ser de 0.93 grs /m²/dia. Por lo tanto, un recubrimiento con baja velocidad de permeabilidad podrá ser aplicado en el espesor suficiente tal que el agua no alcance al metal en cantidades necesarias para la corrosión. Sin embargo, el papel de la infiltración del agua en el recubrimiento no debe ser completamente ignorado. Aunque la permeabilidad del agua no es

normalmente, interviene en contra de la velocidad de corrosión, puede ser el factor determinante de la velocidad en la pérdida de adhesión.

La cantidad de oxígeno requerido para una velocidad de corrosión de 0.07 grs de Fe/cm²/año es estimada a ser 575 cc/m²/dia. Las velocidades de infiltración de oxígeno para varios tipos de recubrimientos en los cuales se encontró que ellos tiene velocidades muy abajo que las necesarias para mantener las reacciones de corrosión. Las cantidades de oxígeno que llegan a la superficie del metal podrían ser muy altas, porque el agua transporta oxígeno disuelto con ello infiltrándose en el recubrimiento. En general, el agua y el oxígeno son necesarios para los procesos de corrosión, sin embargo, su penetración a través del recubrimiento no es determinante para la velocidad de corrosión.

II.4.2 Resistencia Electrolítica.

El más importante mecanismo de protección contra la corrosión de los recubrimientos orgánicos es el de crear un recorrido sumamente alto de resistencia eléctrica entre los ánodos y los cátodos. Esta resistencia eléctrica reduce el flujo de corriente disponible para las reacciones de corrosión ánodo-cátodo. El agua penetra en la mayoría de los recubrimientos, por lo tanto, el agua que alcanza la superficie del sustrato es libre de iones.

El acero es corroído muy lentamente en agua pura, por los iones del fierro y los iones hidroxilo forman hidróxido de fierro. El hidróxido de fierro $Fe(OH)_2$ tiene una solubilidad muy baja en agua (0.0067 grs/L a 20°C), los precipitados dan lugar a la corrosión e inhiben la difusión necesaria para continuar la corrosión. Si iones cloruro o iones sulfato están presentes, estos reaccionarían con el acero para formar cloruros de fierro y sulfatos complejos. Estos son solubles y pueden difundirse lejos del lugar donde ocurre la corrosión. Después de difundirse lejos, ellos pueden ser oxidados, hidrolizados y precipitados como herrumbre distancias lejanas al sitio de la corrosión. La estimulación aniones de cloruros (Cl^-) o aniones de sulfatos (SO_4^{2-}) se liberan y entran de nuevo al ciclo de corrosión hasta que empiezan a cerrarse físicamente en productos insolubles de corrosión.

La resistencia electrolítica de un recubrimiento inmerso depende de al menos dos factores: la actividad del agua en la cual el recubrimiento está inmerso y la naturaleza de contrarrestar el ion dentro del polímero. Una buena protección contra la corrosión en recubrimientos son las que

mantienen una resistencia de $108 \Omega/cm^2$ en período de exposición de varios meses; en recubrimientos que no presentan el mismo resultado su resistencia registró debajo de este valor. La resistencia de recubrimientos inmersos pueden cambiar con el tiempo, un cambio rápido el cual puede ocurrir con pocos minutos de inmersión y un cambio lento, el cual puede suceder en semanas o meses.

El cambio rápido está relacionado con la cantidad de agua en la película. El cambio lento es controlado mediante la concentración de electrolitos en la solución de inmersión. El intercambio de cationes en el electrolito para iones de hidrógeno en el recubrimiento puede estar detrás de esta caída estable, por varios meses, en la resistencia del recubrimiento. Los cambios estructurales causados por este intercambio de iones podrían destruir lentamente las propiedades protectoras de la película.

II.4.3 Adhesión.

Al corroerse un sustrato metálico, la pintura ya no se adhiere a él. Es muy importante la adhesión de un recubrimiento orgánico al sustrato y al desarrollo de métodos de prueba para cuantificar la adhesión. Una muy fuerte adhesión ayudara a contener la corrosión mediante la resistencia a los productos de corrosión que se desarrollen, la evolución de hidrógeno o la acumulación de agua abajo del recubrimiento. El papel de la adhesión es crear condiciones necesarias para que un mecanismo de protección contra la corrosión opere.

Una buena adhesión del recubrimiento al sustrato se podría describir como una condición necesaria pero no suficiente para una buena protección corrosiva. Una buena adhesión de la pintura al metal es una condición necesaria. Sin embargo, solo una buena adhesión no basta; en ensayos de adhesión en aislamiento no predicen la capacidad de un recubrimiento para el control de la corrosión.

Hay dos aspectos en la adhesión que son de importancia: la resistencia inicial de enlace recubrimiento-sustrato y lo que pasa con el enlace con los años del recubrimiento. Pruebas sobre recubrimientos envejecidos son útiles no solo para averiguar si el recubrimiento todavía se adhiere al metal pero también da información acerca del mecanismo de falla del recubrimiento. Estudios en los cambios en las pruebas de adhesión donde falla antes y después de un intemperismo puede permitir mucha información acerca del deterioro del recubrimiento.

II.4.4 Pasivación con pigmentos.

Los pigmentos anticorrosivos en un recubrimiento se disuelven en la presencia de agua. Sus iones disociados migran hacia la interface recubrimiento-metal y pasivandolo mediante el apoyo de la formación de unas capas delgadas para productos insolubles de corrosión, que inhiben la corrosión.

II.4.5 Ánodos alternativos (Protección catódica).

Algunos recubrimientos anticorrosivos efectivos permiten las condiciones necesarias para que la corrosión suceda, podrían estar presentes agua, oxígeno y iones; el recubrimiento no ofrece mucha resistencia eléctrica o los pigmentos que contiene no pasivan la superficie del metal. Estos recubrimientos no protegen mediante la supresión del proceso de corrosión, mas bien, proveerán de otro metal que pueda corroerse en lugar del sustrato.

II.5 Medición de la velocidad de corrosión.

Los métodos utilizados para medir la velocidad de corrosión se pueden dividir en grupos:

- 1) En ensayos de pérdida de peso.
- 2) En técnicas electroquímicas de corriente directa como polarización potenciodinámica, polarización potencioestática y resistencia a la polarización.
- 3) En técnicas electroquímicas de corriente alterna como la espectroscopia de impedancia electroquímica
- 4) En técnicas electroquímicas sin perturbación como ruido electroquímico.

II.5.1 Técnicas electroquímicas utilizadas.

La corrosión acuosa es de naturaleza electroquímica. Por lo tanto, es posible medir la velocidad de corrosión por medio de técnicas electroquímicas. Los métodos electroquímicos permiten la medición rápida y precisa de la velocidad de corrosión, además se podrá medir la velocidad de corrosión en sistemas que ser inspeccionados visualmente o estar sujetos a ensayos de pérdida de peso.

II.5.1.1 Técnicas electroquímicas potencioestáticas.

Es un método electroquímico de corriente directa. Se trabaja con tres electrodos: electrodo de trabajo (*T*), electrodo auxiliar (*A*) y electrodo de referencia (*R*). El electrodo sujeto a estudio es el

eléctrodo de trabajo. El proceso electrolítico se desarrollará entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. El electrodo de referencia no interviene en el proceso, ya que solo controla la diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y de referencia. El control lo realizara por medio de un potenciostato. El potenciostato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un líquido y un conductor; un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia. Como el potencial del electrodo de referencia (E_R) es constante y fijo, el potencial que automáticamente quedara establecido será el potencial de trabajo (E_T); estableciendo el valor de la corriente del electrodo de trabajo (I_T) que va ser igual a la corriente del electrodo auxiliar (I_A) que determina así misma el valor del potencial del electrodo auxiliar (E_A). Por lo tanto, el voltaje de la celda quedara definido como:

$$dV = E_T - E_A \quad (25)$$

Este voltaje carece de importancia y se desconoce. El hecho de conocer el valor de E_T y I_T permitirá realizar el trazado de una curva del comportamiento de electrodo de trabajo, la cual es la curva de polarización de T. La reacción del sistema frente a esta diferencia de potencial se observa a través de la medición de la intensidad de corriente que corresponderá a cada valor del potencial aplicado ($E_{aplicado}$) cuando se haya alcanzado las condiciones de equilibrio, que es la estabilización de la densidad de corriente. Al aplicar sucesivamente incrementos en el potencial en uno u otro sentido y se registran los valores de la intensidad de corriente, estos valores nos darán puntos de la curva de polarización potencioestática, la cual involucra la relación entre la corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) en condiciones estacionarias, donde los puntos son representados en un diagrama E vs log i.

II.5.1.2 Técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Es un método electroquímico de corriente alterna, utilizado para el estudio de la corrosión. Las respuestas de los electrodos de corrosión a las señales alternas de amplitudes muy pequeñas son analizadas por este método. Los resultados de impedancia se visualizan gráficamente mediante los diagramas de Bode y Nyquist. Estos diagramas representan las componentes resistivas y capacitivas de la interface electroquímica, como la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga, etc.; lo que permite que se pueda determinar la efectividad del recubrimiento orgánico e inorgánico frente al proceso de corrosión.

La respuesta de la corriente con respecto al tiempo $I(t)$ de la superficie del electrodo a una señal de potencial alterno sinusoidal (una forma de onda en la que la magnitud que varía con el tiempo tiene el aspecto de seno o coseno) representado por un voltaje con respecto al tiempo $V(t)$, que se puede expresar como una frecuencia angular representada como ω , la cual dependerá de la impedancia $Z(\omega)$. La impedancia es la tendencia de un circuito a resistir o impedir el flujo de corriente eléctrica en un circuito de corriente alterna.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \quad (26)$$

$$V(t) = V_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (27)$$

$$I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (28)$$

Donde t es el tiempo y θ es el ángulo entre la corriente con respecto al tiempo $I(t)$ y el voltaje con respecto al tiempo $V(t)$.

Varios procesos en la superficie absorben energía eléctrica a frecuencias discretas, lo que causa un desfase y apreciable ángulo de fase θ , entre la excitación dependiente del tiempo y la señal de respuesta. Este proceso es simulado por redes eléctricas de resistivas-capacitivas.

La impedancia $Z(\omega)$, se puede expresar en términos de componente real $Z'(\omega)$ y componente imaginario $Z''(\omega)$.

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (30)$$

El comportamiento de un electrodo puede ser representado en un diagrama de Nyquist de $Z''(\omega)$ en función de $Z'(\omega)$ o por un diagrama de Bode del $\log|Z|$ y $\log \theta$ versus la frecuencia f en ciclos por segundo (*Herz*), donde $\omega = 2\pi f$. Estos diagramas para un simple circuito conectado en paralelo de resistencia-capacitancia se muestran en la figura II.2

Este circuito es a menudo una representación adecuada de una superficie corroída bajo control de activación. El diagrama de Nyquist muestra un semicírculo, con frecuencia creciente en sentido contrario a las agujas del reloj. En muy altas frecuencias, el componente imaginario ($Z''(\omega)$) desaparece dejando solamente la resistencia de solución (R_Ω). En muy bajas frecuencias, el componente imaginario ($Z''(\omega)$) también no aparece, dejando la suma de la resistencia de solución

(R_{Ω}) y la reacción de resistencia de farádica o la resistencia de polarización (R_p). El diagrama de Bode obtiene un resultado análogo. En frecuencias intermedias la gráfica de la capacitancia es lineal con una pendiente de -1 y un máximo de ángulo de fase θ .

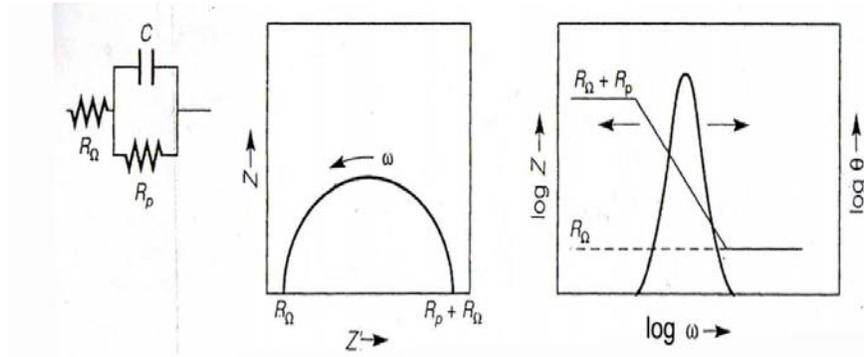


Figura II.2 Representación del diagrama de Nyquist y diagrama de Bode.

La reacción de resistencia farádica o la resistencia de polarización, es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión como se observa en la figura anterior. En la ilustración se hace evidente que la medición de R_{Ω} en altas frecuencias podrá ser restada de la suma de $R_p + R_{\Omega}$ a bajas frecuencia para obtener una valor de R_p libre de interferencias óhmicas.

En el caso frecuente del control por difusión en el electrolito (polarización por concentración) o en una película o recubrimiento. Un elemento de resistencia adicional llamada impedancia de Warburg (W), deberá ser incluido en el circuito. El elemento W es evidente a bajas frecuencias en el diagrama de Nyquist mediante una línea recta sobrepuesta a 45° en ambos ejes.

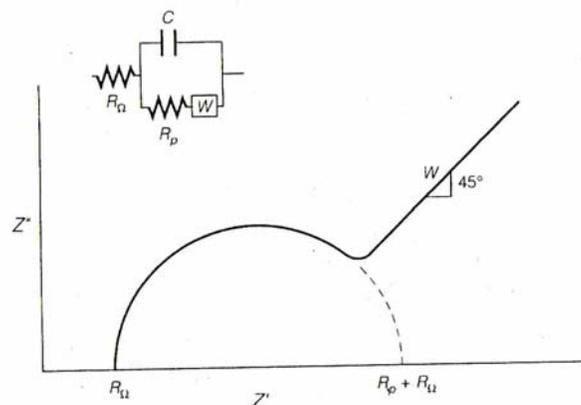


Figura II.3 Diagrama de Nyquist con efecto de control de difusión con impedancia de Warburg (w).

II.6 Antecedentes de investigaciones preliminares.

El trabajo realizado en el 2001 por C.G. Oliveira y M.G.S. Ferreira titulado “**Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: intact coatings**” evaluaron la degradación de capas de pintura utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*). En los sistemas de pintura estudiados fueron probados por *EIS* en una solución al 3 % NaCl en temperaturas ambientales y fue utilizado con éxito para evaluar la degradación y la clasificación de los recubrimientos de pintura. Además, las pruebas para acelerar la degradación de pinturas sólo afectaran los fenómenos de transporte de especie activa por la capa de pintura.

En el trabajo del 2001 presentado por los autores anteriores se desprende una segunda parte titulada “**Ranking high-quality paint systems using EIS. Part II: defective coatings**” donde plantean la existencia de una gran evidencia de que los recubrimientos de pintura muestran que el rendimiento es distinto cuando tiene un defecto o cuando está intacto. Igualmente, parece que las propiedades de protección que ofrecen estos recubrimientos de pintura en el sustrato es una combinación de dos factores principales las cuales son: la adherencia de la pintura al sustrato y las propiedades corrosivas de la barrera en medio ambiente.

Los autores V. I. Pokhmurs'kyi, I. M. Zin', L. M. Bilyi, y A. V. Vasylyk en el 2000 investigaron en el artículo “**Influence of anticorrosión pigments on protective properties of epoxy coatings**” las características de impedancia de recubrimientos epóxicos que contengan en su primer capa un pigmento o que contengan varios pigmentos de cromatos, mezcla de fosfato y calcio. Los recubrimientos se aplicaron en aceros de bajo carbono y recubiertos de zinc. Los estudios se realizaron en un medio corrosivo que simula la precipitación atmosférica ácida. Además, sobre las mediciones de impedancia, se puede sacar una conclusión acerca de los diferentes mecanismos de protección acción de tipos de pigmentos en la capa de epóxica y los pigmentos pueden ser una alternativa prometedora a los en los revestimientos de protección epóxica, porque son más eficientes en un acero normal que en un acero recubierto de zinc.

La investigación realizada en el 2001 por B. del Amo, G. Blustein, M. Deyá y R. Romagnoli en su trabajo titulado “**Protección del acero con pinturas anticorrosivas formuladas a base de fosfato de cinc y aluminio**” donde platearon que de todos los fosfatos existentes en el mercado, el fosfato de zinc es el que ha alcanzado más amplia difusión. El comportamiento de estos pigmentos está basado en la pasividad originada por el anión fosfato. Se estudiaron dos pigmentos comerciales a

base de fosfato de zinc, uno de ellos contiene aluminio en su formulación. Su objetivo fue la de comparar la eficiencia anticorrosiva del fosfato de zinc y aluminio contra el fosfato de zinc tradicional, en pinturas orgánicas de base solvente y de base acuosa. Los resultados indicaron que el fosfato de zinc y aluminio resultó más eficiente para proteger el acero que el fosfato de zinc y los mejores resultados se obtuvieron con la resina epóxica.

M. Beiro, A. Collazo, M. Izquierdo, X.R. Nóvoa y C. Pérez en su investigación en el 2002 **“Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness”** estudiaron el efecto de barrera del fosfato de zinc sobre diferentes sistemas de pinturas mediante técnicas de *EIS* y técnicas gravimétricas. La incorporación de este pigmento en la pintura da lugar a una clara mejora de las propiedades de barrera. La misma conclusión se obtuvo utilizando ambas técnicas. El comportamiento de resina epóxicas será un resultado de dos contradictorios efectos: (1) la buena barrera del pigmento y (2) la peor reticulación del ligante es debido al movimiento de zinc.

La investigación de M. Irigoyen, E. Aragon, F.X. Perrin y J.L. Vernet en el 2006 investigan El efecto de la fotoquímica de envejecimiento artificial (*UVA*) sobre el comportamiento electroquímico de una pintura anticorrosiva se ha estudiado por espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*) en **“Effect of UV aging on electrochemical behavior of an anticorrosión paint”** observaron que la evolución de la absorción de agua el tratamiento de UV genera una disminución de un volumen de agua importante. Además, investigaron la evolución de la propiedad de barrera de distintos sistemas de anticorrosión momentos después de la degradación artificial de *UV*. La alta temperatura utilizada en los rayos *UV* pruebas de envejecimiento (60 °C) parece ser importante durante el esfuerzo de envejecimiento *UV* para la evolución de las propiedades anticorrosión y pocos tiempos exposición, la degradación fotoquímica solo ha influido en color y brillo. Concluyendo que estos resultados tienen importantes consecuencias sobre los parámetros utilizados en pruebas de envejecimiento artificial para la cualificación de las pinturas de anticorrosión.

En la publicación de 1998 titulada **“Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate painted carbon steel”** los investigadores A. Guenbour, A. Benbachir y A. Kacemi estudiaron el efecto de la concentración de pigmentos, la resistencia a la corrosión en las propiedades de las pinturas del fosfato de zinc sobre la base de resina epóxica, ha sido investigado por el uso acelerado de ensayos de corrosión (niebla salina, el cambio climático cíclico) de muestras acero al carbono

pintado combinada con la espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados muestran que todas las pinturas de actuar como una capa protectora de la corrosión y el comportamiento de las muestras de acero pintado resultó ser dependiente de la concentración de pigmentos.

En la investigación realizada en el 2003 por M. Beiro, A. Collazo, M. Izquierdo, X.R. Nóvoa y C. Pérez titulada “**Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness**” estudian el efecto de fosfato de zinc sobre las propiedades de barrera de diferentes pinturas, fue estudiado usando técnicas electroquímicas *EIS* y la técnica gravimétrica. La incorporación de este pigmento a la pintura transfirió una clara mejora sobre las propiedades de barrera del mismo; obteniendo una conclusión similar usando ambas técnicas. Por otra parte, la adición de fosfato de zinc a las pinturas conduce a una mejora en sus propiedades dieléctricas (deducidas en la medición de impedancia) y a características de resistencia a la permeabilidad. Por último, El comportamiento de la resina epóxica-amina es un resultado de dos contradictorios efectos: (1) la buena barrera del pigmento y (2) la peor reticulación del ligante debido a la perturbación de zinc.

En la investigación realizada en el 2006 por A. Kalendova, D. Veselý y P. Kalenda titulado “**A study of effects of pigments and fillers on the properties of anticorrosive paints**”. Estudian las propiedades de recubrimientos con varios tipos de pigmentos y rellenos para realizar una comparación desde el punto de vista de sus propiedades físico-mecánicas y anticorrosivas; seleccionando al fosfato de zinc como un pigmento anticorrosivo. Los recubrimientos fueron formulados con un ligante base de resina epóxica con un endurecedor o catalizador de poliamina estudiados mediante pruebas corrosivas. La eficiencia de la evaluación contra la corrosión resulto ser eficiente en general por la barrera-adhesión y efecto inhibitor de la corrosión de la película del recubrimiento, donde el fosfato de zinc resulto ser efectivo. Sin embargo, el fosfato de zinc tiene un efecto de un típico pigmento anticorrosivo. Finalmente, esta investigación demostró que la aplicación de un resina epóxica con una alta resistencia a la corrosión facilita la preparación de recubrimientos con alta capacidad protectora.

Denise M. Lenz, Michel Delamar y Carlos A. Ferreira en su investigación del 2004 titulada “**Methodology for zinc phosphate pigment incorporation into polypyrrole matrix**” estudian la incorporación de un pigmento de fosfato de zinc en matriz de polipyrrole (PPY) durante su síntesis electroquímica sobre el acero que fue estudiada para producir películas de compuesto de fosfato

PPY/ZINC como una capa protectora contra la corrosión. El análisis mostró que el fosfato de zinc puede ser encontrado en la matriz polimérica: (i) como una minoría conductora iónica que se forma y (ii) como una mayoría no conductora y no iónica para niveles de incorporación más altos. La exploración de la microscopía de electrones mostró que el fosfato de zinc es distribuido heterogéneamente sobre la superficie del polímero. Además, El pigmento de fosfato de zinc no es un pigmento inerte y es parcialmente soluble y la presencia de iones en este medio puede dificultar la formación PPY; sin embargo, no hubo una incorporación considerable de fosfato de zinc en condiciones de polimerización óptima. Finalmente, el análisis puso de manifiesto que el fosfato de zinc se ha incorporado de dos maneras en la matriz: en forma sólida, sobre todo en el exterior en capas de polímero con una distribución heterogénea, y como contra-iones, incorporados de especies de Zn solubles de Zn en el medio y distribuidos en forma homogénea en el interior de la película, pero en pequeña cantidad.

Los autores Long Lin, J. T. Guthrie y Wei D. He en el 2003 plantean en “**Computer-aided modelling of anti-corrosión coatings formulations**” la eficiencia y la fiabilidad de los modelos que se han desarrollado son relevantes para los sistemas de recubrimiento anticorrosión. Por lo tanto, el comportamiento de los más complejos sistemas de revestimiento puede ser simulado e interpretado. Concluyendo que el modelo basado en la interpolación proporciona únicamente una eficiente solución a la modelización de las relaciones propiedades/composiciones de sistemas de recubrimiento.

CAPITULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Preparación de los especímenes de prueba, de acuerdo a las normas ASTM aplicables.

Se fabricaron probetas planas y cilíndricas de acero al carbono 1020, de acuerdo a las normas ASTM D4329 y ASTM F746; para muestras planas y muestras cilíndricas, respectivamente como se observa en la figura III.1. Para obtener las muestras planas se cortaron placas de 1/8" de espesor de acero en una cizalla automática, teniendo cuidado de no exceder las dimensiones que indica la norma por más de 3 mm. Se les realizó un maquinado final en los costados por medio de una fresadora para tener las dimensiones correctas.

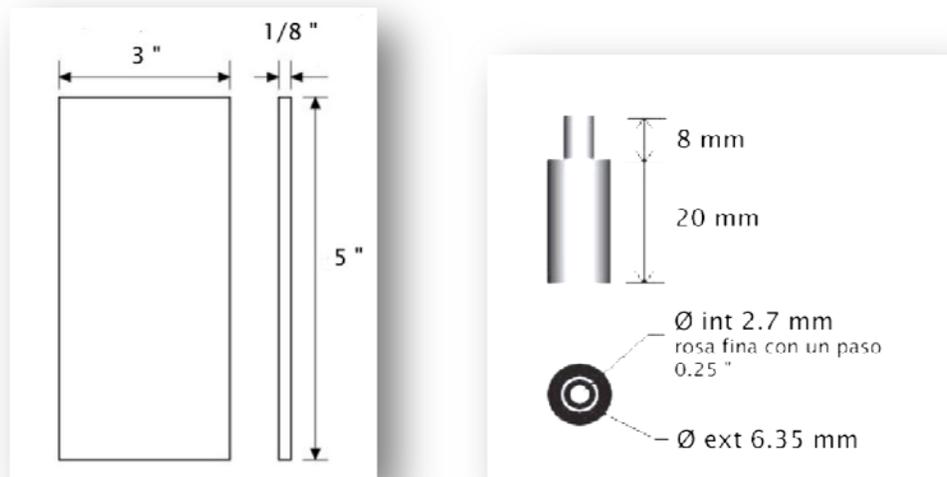


Figura III.1 Dimensiones de las probetas planas y cilíndricas de acero al carbono 1020 de acuerdo a norma ASTM aplicables.

Para la fabricación de las muestras cilíndricas, se partió de un redondo de acero de 1/2" de espesor, en seguida se realizó un desbaste de la sección longitudinal en un torno horizontal hasta obtener el diámetro principal, después se volvió a desbastar para obtener el diámetro menor y se cortó para obtener la dimensión establecida; por último, se roscaron los extremos con un machuelo de 3 mm y un paso de 0.25".

La limpieza de los especímenes se llevó a cabo por arenado a presión, para eliminar la capa de óxido en la superficie por medio de un "sandblasting" como se muestra en la figura III.2. El óxido de

aluminio se utilizó como material de limpieza, desprendiendo el óxido y mostrando el real sustrato del metal, lo que proporciona una superficie de anclaje adecuada para el recubrimiento.



Figura III.2 Maquina para realizar el "sandblasting" y acabado de la superficie final de las probetas después de este proceso.

Finalmente, se realizo la identificación de todas las probetas por medio de un marcador eléctrico para su posterior utilización.



Figura III.3 Identificación de las probetas cilíndricas y planas.

III.2 Diseño del experimento de las mezclas para los sistemas protectores de pintura.

Los componentes o factores considerados para calcular las diferentes mezclas fueron: resina epóxica, fosfato de zinc y óxido metálico laminar. Con tres componentes, el espacio muestral es un triángulo cuyos vértices corresponden formulaciones que son componentes puros. Los tres componentes de la mezcla, la región experimental estará representada en un sistema coordenado trilineal.

En un diseño de experimento con mezclas restringido, se usan los vértices de la región restringida como la base del diseño, junto una subserie de puntos dentro de la región restringida. Para seleccionar estos puntos se utilizan los criterios de un diseño *D-Óptimo*.

Se definieron las restricciones para los tres componentes en base a la región óptima en una investigación anterior¹ que se proporcionan a continuación.

Tabla III.1 RESTRICCIONES PARA DISEÑO EXPERIMENTAL DE MEZCLA (% en peso)
$0.35 \leq \text{Resina epóxica} \leq 0.54$
$0.09 \leq \text{Fosfato de zinc} \leq 0.32$
$0.20 \leq \text{Oxido metálico laminar} \leq 0.50$

Utilizando un diseño *Optimal D* y las restricciones para los tres componentes se obtienen 11 diferentes formulaciones; para el cálculo de éstas, se utilizó el software "*Design Expert® V. 7.0'*" (Ver Fig. III.4) La región experimental obtenida por el programa de cómputo es un polígono irregular llamado politopo se muestra de color amarillo en la figura III.5. Obteniendo las 11 formulaciones se planteo el diseño del experimento para las pruebas y la asignación de las probetas para realizar los ensayos correspondientes como se muestra en la figura III.6.

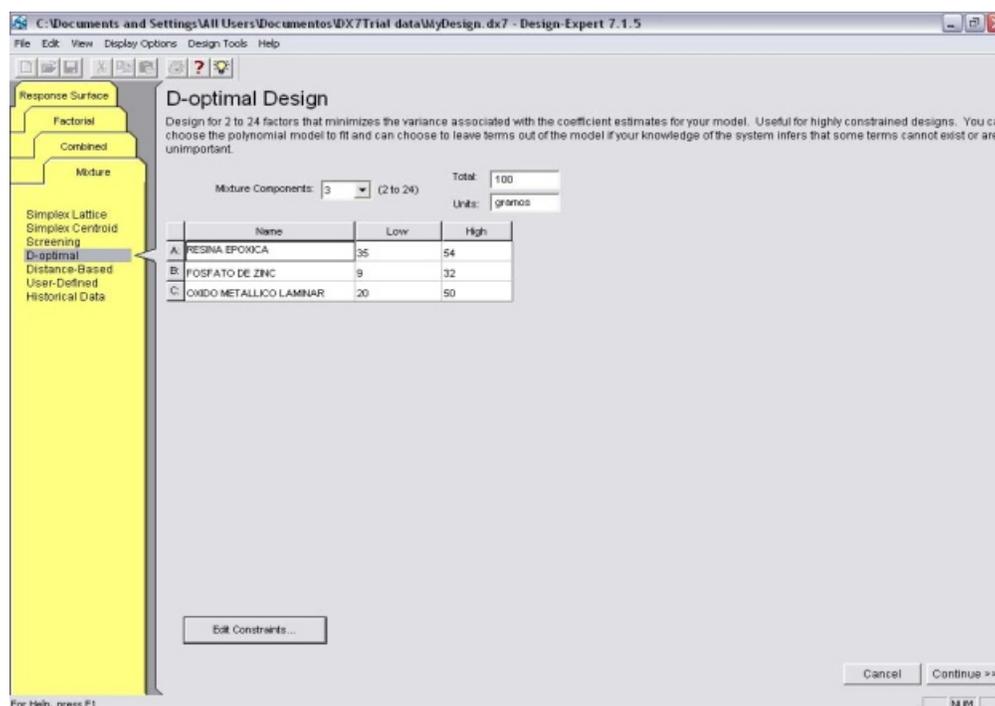


Figura III.4 Ventana del software "*Design Expert® V. 7.0'*".

¹ Restricciones encontradas en base a una región óptima en la investigación de Vázquez Suárez. Determinación de la formulación óptima de un recubrimiento epóxico con pigmentos de óxidos metálicos laminares y fosfato de zinc de gran resistencia a la radiación ultra violeta, UNAM, FES –C.

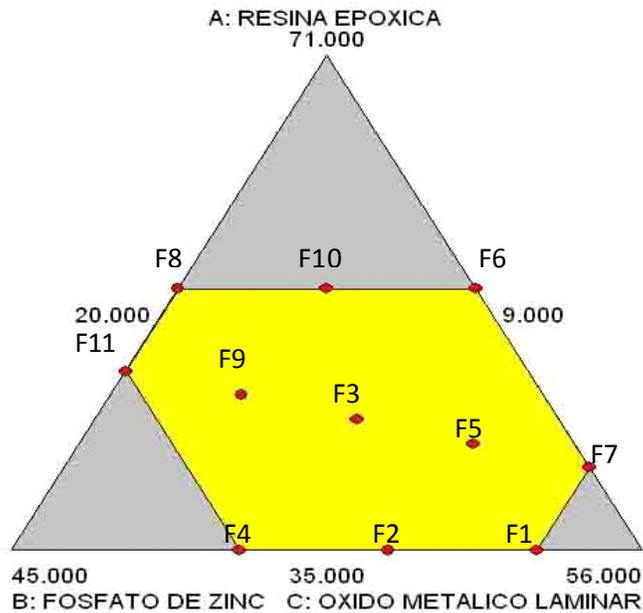


Figura III.5 Politopó obtenido con las restricciones planteadas y señaladas las formulaciones.

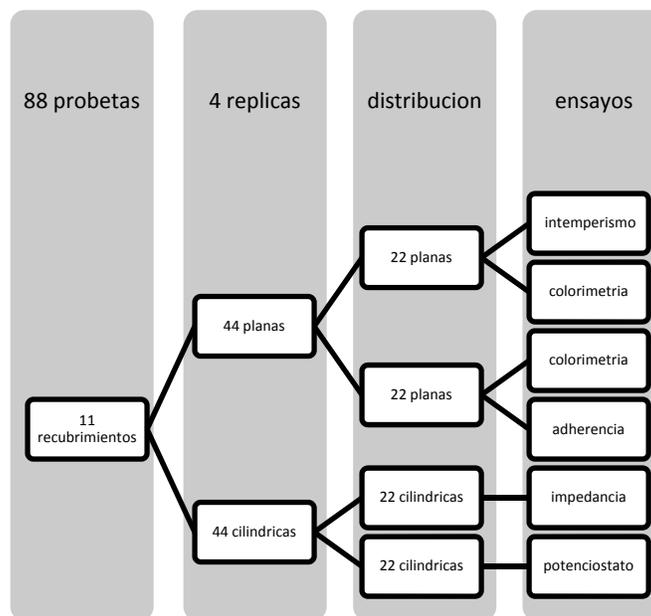


Figura III.6 Diseño del experimento y distribución de las probetas para las respectivas pruebas.

III.3 Síntesis del fosfato de zinc.

El fosfato de zinc es extensamente usado en ligantes como la resina epóxica. El fosfato de zinc se preparó mezclando una solución con 1.3 M de nitrato de zinc y una solución con 1.4 M de ácido

fosfórico. Ambas soluciones se incorporaron de forma simultánea, dejándolas caer muy lentamente en un vaso de precipitado que contenía 500 ml de agua destilada. Se ajustó el pH de la solución obtenida a 5.7.

Para modificar el pH de la solución se le añadió perlas de hidróxido de sodio, las cuales se incorporaron de forma gradual. Con la ayuda de un agitador de vidrio se fue disolviendo el hidróxido de sodio.

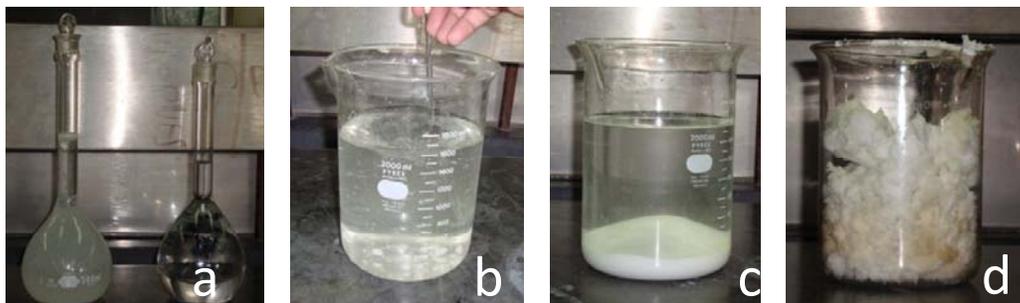


Figura III.7 Proceso para la síntesis del fosfato de zinc; a) una solución con 1.3 M de nitrato de zinc (izq.) y una solución con 1.4 M de ácido fosfórico (der.), b) mezcla de las dos soluciones con hidróxido de sodio, c) precipitación del fosfato de zinc, d) síntesis final del fosfato de zinc

Después, se procedía a medir a medir el pH, y se repitió este procedimiento hasta llegar al pH indicado. El pH de la solución se controló con un pHmetro digital calibrado. Cuando el pigmento de fosfato de zinc precipitó, se separó por precipitación como se observa en la figura III.7.

Tabla III.2 Compuestos usados en la síntesis del fosfato de zinc

FORMULA QUIMICA	NOMBRE DEL COMPUESTO	CANTIDAD USADA
$Zn(NO_3)_2$	Nitrato de zinc	193.36 grs
H_3PO_4	Acido fosfórico	42.06 ml
$NaOH$	Hidróxido de sodio	50-60 grs

Posteriormente, el fosfato de zinc se lava 4 veces con agua destilada para posteriormente filtrarlo por medio de un embudo *Büchner* y se seco en desecadores de vidrio con cloruro de calcio anhidrido por una semana ver la figura III.8. Finalmente, cuando estuvo completamente seco el pigmento se molió en un pequeño molino para café marca *Braun* en lapsos de 20 segundos ver la figura III.9.



Figura III.8 procedimiento posterior a la sinterización del fosfato de zinc; e) filtrado del fosfato de zinc, f) eliminar restas de humedad por medio de un desecador, g) fosfato de zinc seco listo para tamizar y moler.

Por medio de un tamiz de pruebas físicas de la marca "Mont Inox" con una abertura de 25 *micrones* (1 *micrón*=.001 *mm*) se caracterizo un tamaño de partícula de 0.025 *mm*. Se sintetizo una cantidad de pigmento de fosfato de zinc de aproximadamente de 350 *grs*.



Figura III.9 Moliendo el fosfato de zinc

III.4 Preparación del disolvente empleado.

El disolvente casi siempre realiza una de las dos funciones siguientes: realizar un proceso de separación al disolver selectivamente un material de una mezcla. Puede ser un auxiliar en el proceso de fabricación de un material (pintura u otro material polimérico) al disminuir su viscosidad.

Una pintura sin el disolvente tendría una viscosidad muy elevada y no podría aplicarse en películas delgadas. Un disolvente para recubrimientos permite la aplicación de la pintura por el procedimiento adecuado (brocha, rodillo, pistola de aspersión) confiriéndola una consistencia adecuada. No sólo debe disolver todos los componentes de la pintura sino proporcionar una viscosidad baja y orientar las moléculas del ligante en la película final, ya que esto influye en muchas otras propiedades.

Otra de sus misiones es facilitar el proceso de fabricación y mantener su estabilidad en el envase. La elección del disolvente es, por tanto, de importancia crítica ya que de él dependen las propiedades de la película final. El parámetro de solubilidad (δ), que es igual a la raíz cuadrada de la energía necesaria para separar las moléculas de determinado tipo. Los polímeros y las resinas se disuelven cuando el parámetro de solubilidad del disolvente tiene un valor lo más próximo o igual a su parámetro de solubilidad ver siguiente tabla.

Tabla III.3 de parámetros de solubilidad de disolventes y resina utilizados

Disolventes	δ	Polímero	δ
Alcohol isopropílico	11.5	Resina epóxica	10.9
Acetona	10		

La formula siguiente encontrará el parámetro de solubilidad al mezclar dos tipos de solventes:

$$\frac{1}{\delta} = \frac{A}{\delta_A} + \frac{B}{\delta_B} \quad (3.1)$$

Donde δ es parámetro de solubilidad buscado, δ_A es el parámetro de solubilidad del disolvente A, δ_B es el parámetro de solubilidad del disolvente B, A es la proporción del disolvente A ($0 < A < 1$) y B es la proporción del disolvente B ($0 < B < 1$). El parámetro A es el alcohol isopropílico y la acetona es el parámetro B ver los efectos del parámetro de solubilidad entre δ del polímero y δ del disolvente en la tabla III.4

Sustituyendo los valores de los compuestos usados en la ecuación (3.1) para obtener un disolvente apropiado correspondiente al valor del parámetro de solubilidad de la resina epóxica ($\delta = 10.9$)

$$\frac{1}{\delta} = \frac{0.63}{11.5} + \frac{0.37}{10}$$

Resultando

$$\delta = 10.89$$

Tabla III.4 Efectos del parámetro de solubilidad entre δ del polímero y δ del disolvente usado.

(Alcohol Isopropílico/Acetona contra Resina Epóxica)

δ del disolvente contra δ del polímero	Efecto en el polímero
δ disolvente < δ polímero	Hinchamiento
δ disolvente = δ polímero ó δ disolvente \cong δ polímero	Disolución
δ disolvente > δ polímero	Degradación



Figura III.10 Preparación del disolvente 63 % alcohol isopropílico/37% acetona.

Como el valor obtenido es aproximado al valor del parámetro de solubilidad de la resina se preparó un litro de disolvente mezclando 370 *ml* de acetona con 630 *ml* de alcohol isopropílico, el cual fue depositado en un recipiente de vidrio de color ámbar para su posterior utilización y porque hay que tener cuidado con los recipientes plásticos pues la acetona los disuelve o degrada algunos de ellos.

III.5 Preparación de las diferentes formulaciones.

Se obtuvieron once formulaciones con la ayuda de el programa de computo (software) "Design Expert® V. 7.0" para un diseño experimental de mezclas; además, se empleó un diseño *Optimal D* y se aplicó las restricciones anteriormente presentadas.

Las formulaciones con diferentes proporciones en % peso (*grs*) de resina epóxica, fosfato de zinc y óxido metálico laminar se indican en la tabla III.5. y se muestran los componentes en la figura III.11.

Tabla III.5 Composiciones en % en peso de las once formulaciones obtenidas

Numero de la formulación	Resina epóxica [grs]	Fosfato de zinc [grs]	Óxido metálico laminar [grs]
F1	35	15	50
F2	35	23.5	41.5
F3	44.5	20.5	35
F4	35	32	33
F5	42.75	14.75	42.5
F6	54	9	37
F7	41	9	50
F8	54	26	20
F9	46.25	26.25	27.5
F10	54	17.5	28.5
F11	48	32	20



Figura III.11 Componentes utilizados para la elaboración de los 11 sistemas de pintura.

Se elaboraron 100 *gramos* de cada una de las once formulaciones. La metodología a seguir para la obtención de las mezclas fue la siguiente:

- Se vació el porcentaje en peso de la resina en un recipiente de plástico, a continuación se añaden en forma gradual los componentes sólidos: fosfato de zinc y óxido metálico laminar.

- Se añadió un aditivo reológico líquido para sistemas con y sin disolventes *BYK-410* para obtener un comportamiento reológico pseudoplástico y tixotrópico que evita la sedimentación y el descuelgue, y se incorporo bajo agitación en la última etapa de la fabricación.
- Para incorporar los componentes se utilizo una batidora con espas para amasar a bajas revoluciones para evitar formación de burbujas de aire, teniendo cuidado de remover los lados laterales y el fondo del recipiente para una mejor incorporación.

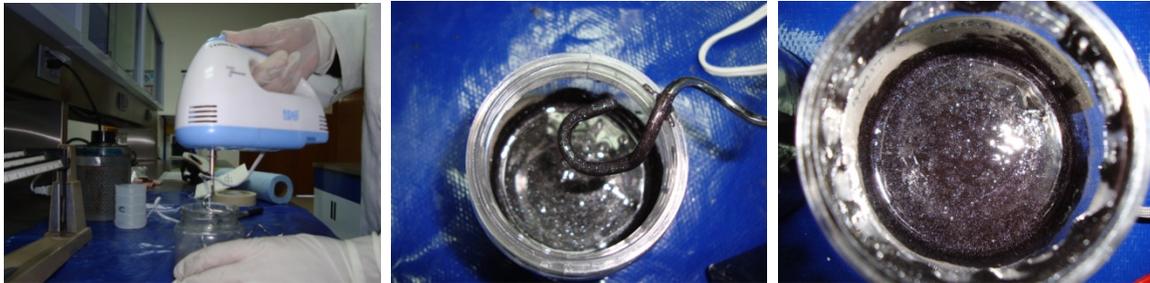


Figura III.12 Preparación de las 11 formulaciones.

Terminadas las formulaciones, se envasaron en unos recipientes de plástico debidamente identificados como se muestra en la siguiente figura.



Figura III.13 Almacenamiento e identificación de los 11 sistemas de pintura.

III.6 Aplicación de los recubrimientos.

El proceso de pintado fue realizado en una pequeña cámara para pintar, de 1.20 *m* de largo, por 1 *m* de ancho y por 1 *m* de altura ver figura III.14. Se necesitará de una buena ventilación para la extracción de los vapores de alcohol y acetona, ya que provocan irritación así como el uso de un cubre bocas y guantes para su aplicación. Se prepararon 25 *grs* de recubrimiento incorporándole un endurecedor de poliamida, (por cada tres partes de resina se adicione una parte de endurecedor en

volumen) para facilitar las proporciones se convirtieron las cantidades de endurecedor a peso por medio la densidad de la resina ($\rho_{resina\ epoxica} = 1.19\ gr/ml$).

Todas las probetas planas y cilíndricas recibirán dos capas de recubrimiento, aplicado con una pistola de aire a una presión de $4\ kg/cm^2$ que será alimentado con aire comprimido. Las probetas se pintaron con trazos horizontales a velocidad constante, cubriendo siempre media parte del abanico formado, hasta que se recubra por completo la probeta, realizando esta operación para cada mano. En el caso de las probetas cilíndricas, únicamente se fueron girando y se recubrió la parte superior al final.



Figura III.14 Pintado de las probetas planas y cilíndricas.

La segunda mano fue aplicada 1 hora después. Se tendrá un tiempo de 1 hora para poder aplicar la primera mano, ya que la mezcla se va haciendo más viscosa con el tiempo, hasta que endurece. Las probetas recubiertas permanecerán curándose por un periodo de dos semanas en el laboratorio a temperatura ambiente, antes de realizar cualquier prueba. Este periodo se estableció para asegurar el perfecto endurecimiento del recubrimiento.

III.7 Métodos de evaluación.

Las pruebas en base a normas *ASTM* de cómo se evaluaron los recubrimientos sobre sustratos de acero 1020 después de su curado se presentan en la tabla siguiente:

TABLA III.6 Ensayos con los que se evaluaron los recubrimientos empleados	
Ensayo	Norma ASTM
Espectroscopia de impedancia electroquímica	G106, G3
Potenciostático	G5-94
Intemperismo acelerado	D4329-05, G53-95
Colorimetría	E313-05, D3964-04
Adhesión	D4541-95

III.7.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) sobre las probetas con recubrimiento.

Las mediciones de EIE se llevaron a cabo con un sistema de impedancia electroquímica serie G300 de Gamry Instruments, así como del software del equipo Gamry Framework y Echem Analysis. Estas fueron realizadas bajo control potencioestático en potencial de circuito abierto (OCV). Las condiciones de prueba son mostradas en la tabla III.7.

Tabla III.7 condiciones de prueba para la prueba de EIE

Eléctrodo de trabajo	Sustrato de metal (acero1020)
Eléctrodo de referencia	Calomel
Eléctrodo auxiliar o contador	Grafito
Electrolito	Cloruro de sodio (NaCl)
Concentración del electrolito	0.6 M (35.06 gr/l) 3.5% NaCl
Área de prueba	0.00 cm ²
Rango de frecuencia	0.01 - 100 000 Hz
Potencial AC	10 mV
Potencial DC	0 mV

En un cilindro de vidrio marca Pyrex de capacidad 1000 ml, se preparo una solución salina al 0.6 M de NaCl con agua destilada. Las pruebas se realizaron a 25 °C y se fue midiendo el pH de la solución. Se utilizo un sistema de tres electrodos. Un electrodos de grafito como electrodos auxiliar o electrodos contador, uno de referencial de calomel dentro de un tubo capilar Luggin y como electrodos de trabajo cada uno de los especimenes con sustrato de acero 1020 con recubrimiento de acuerdo a normas ASTM G 106 y G 3.

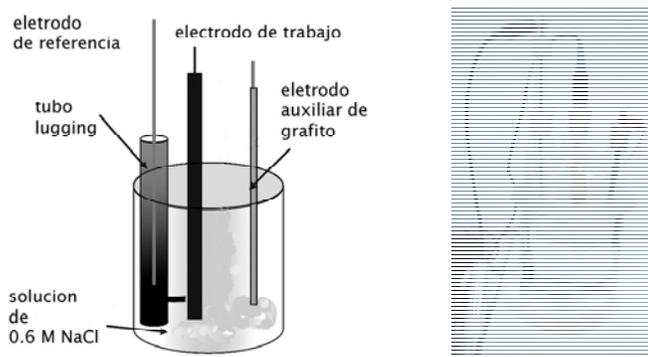


Figura III.15 Esquema de la celda electroquímica y celda utilizada.

La calibración del equipo se realizó en una celda *Dummy* compuesta por una resistencia en serie de 200Ω con un circuito en paralelo conformado por una resistencia $3.01\text{ k}\Omega$ y con capacitor $1\ \mu\text{F}$.

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se evaluó en un intervalo de frecuencias de 100000 Hz a 1 mHz con una amplitud de señal de 10 mV y registrando 10 puntos por década de frecuencia. Se aplicó EIE en un intervalo de 0, 1, 3 y 50 días. Las mediciones se hicieron a la primera hora de exposición, al primer día de exposición, al tercer día de exposición, y a los cincuenta días de exposición.

III.7.2 Ensayo potencioestático.

Las mediciones para determinar las velocidades de corrosión electroquímica fueron realizadas de acuerdo a la norma *ASTM G5-94*. Se utilizó un potencioestado de la marca *G300 Gamry Instruments*, así como del software del equipo *Gamry Framework* y *Echem Analysis*. Se utilizó un cilindro de vidrio marca *Pyrex* de capacidad 1000 ml , y se preparó una solución salina al 0.6 M de NaCl con agua destilada como electrolito para la celda del potencioestado. Se utilizó un sistema de tres electrodos. Un electrodo de trabajo para cada uno de los especímenes con sustrato de acero 1020 con recubrimiento, un electrodo de grafito como electrodo auxiliar o electrodo contador y un electrodo de referencia de calomel dentro de un tubo capilar Luggin, el cual se coloca a una distancia máxima de dos diámetros del tubo capilar como se muestra en la figura III.16. Para evitar que nuestra probeta se polarice por los productos de corrosión fue utilizado un agitador magnético a baja velocidad. En la tabla III.8 se muestran las condiciones de prueba.

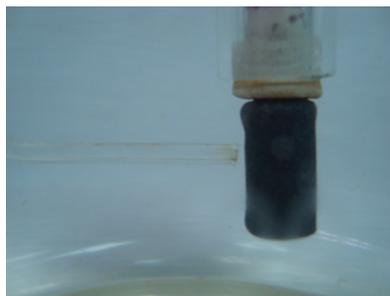


Figura III.16 Tubo Luggin en la celda electroquímica.

Después por medio del software de *Gamry* el cual proporcionará las curvas de Tafel las cuales serán útiles para encontrar velocidades de corrosión en milipulgadas por año (mpa).

Tabla III.8 Condiciones de prueba para la prueba potenciostatica.

Eléctrodo de trabajo	Sustrato de metal (acero1020)
Eléctrodo de referencia	Calomel
Eléctrodo auxiliar o contador	Grafito
Electrolito	Cloruro de sodio (NaCl)
Concentración del electrolito	0.6 M (35.06 gr/l) 3.5% NaCl
Área de prueba	0.00 cm ²
Potencial DC	0 mV

III.7.3 Ensayo de intemperismo acelerado.

Las mediciones se realizaron en una cámara de intemperismo acelerado marca *Q-LAB* modelo *QUV*. La cámara tiene forma de pirámide con un conjunto de 8 lámparas de radiación UV tipo A de 40 *watts* cada una y con un espectro de 315 a 400 *nm*. Esta prueba evalúa los daños causados por la luz solar, la lluvia y el rocío. Los recubrimientos serán expuestos a ciclos alternos de luz y humedad a temperaturas controladas, simulando el efecto de la luz solar mediante lámparas ultravioletas fluorescentes, mientras que la simulación de la humedad de condensación será por medio de una representación de lluvia y rocío.

Este ensayo puede reproducir los daños causados por meses o años en unos pocos días o semanas. La evaluación de los especímenes se basaron en la normas *ASTM G53-95* y *ASTM D4329*.

Las probetas se colocaron con la superficie con el recubrimiento a exponer de frente a las lámparas UV y se fijan por medio de aros de acero inoxidable en unos rieles de aluminio, cubriendo los espacios con paneles blancos para mantener las condiciones de prueba ver figura III.17. Se programan las condiciones de prueba: tiempo de operación continua y ciclos de repetición. En la tabla III.9 se observa el ciclo para la cámara de intemperismo acelerado empleado.

Las muestras fueron expuestas a un ciclo de condensación repetitivo y alternativamente a la luz ultravioleta. Una vez que se puso en funcionamiento la cámara solo se deberá abrir cada 24 horas de preferencia cuando se pase de un ciclo de ultravioleta a un ciclo de condensación. Los especímenes se mantuvieron un total de 240 horas en las cuales transcurrieron 10 ciclos y en un

intervalo de 120 horas se detuvo la prueba para ver el deterioro del recubrimiento realizando 5 ciclos.

TABLA III.9 Condiciones de la cámara de intemperismo acelerado	
CICLO	DURACION (1440 min=24 hrs= 1 día)
Subciclo	
"Día con lluvia por la noche"	
Radiación UV (60°C, 1.55 w/m ²)	240 min
Condensación (50°C)	238 min
Rocío	2 min
Subciclo	
"Día y noche"	
Radiación UV (60°C, 1.55 w/m ²)	240 min
Condensación (50°C)	238 min
Rocío	2 min
Subciclo	
"Día caluroso con lluvia antes de la noche"	
Radiación UV (60°C, 1.55 w/m ²)	240 min
Rocío	2 min
Condensación (50°C)	238 min



Figura III.17 Máquina para la prueba de intemperismo acelerado *Q-Panel QUV*.

III.7.4 Ensayo de colorimetría.

Las mediciones de colorimetría fueron realizadas por medio del uso de un colorímetro *Konica Minolta* Modelo *CR-410* figura III.18. La prueba estuvo basada en la norma *ASTM E313-05* para el cálculo del índice de amarillamiento y blanqueamiento en plásticos, pinturas y recubrimientos; a partir de censos de color por coordenadas. Se utilizó la escala *CIELAB* la cual censa las componentes de luminancia o brillo (L^*) y los valores de componentes de colores primarios detectados en términos de *X*, *Y* y *Z*. Para una correcta selección visual y una conservación del brillo de los recubrimientos se consultó la norma *ASTM D3964-04*.

Para las tomas de las mediciones consistió en colocar el cabezal cilíndrico sobre el espécimen a evaluar y hacer uso del gatillo del instrumento, consiguiendo tener una cámara oscura y siempre evitando que el cabezal fuese levantado para evitar que censara la luz dentro del laboratorio, obteniendo finalmente el censo de colorimetría.

Para todos los recubrimientos elaborados se tomo tres mediciones de colorimetría antes de someterlos a la prueba de intemperismo acelerado, censando solo la componente de luminancia y los valores de componentes de colores primarios detectados en términos de X , Y y Z para obtener el índice de amarillamiento por medio de la formula de la norma anteriormente mencionada.



Figura III.18 Calibración, pantalla y utilización de colorímetro Konica Minolta Modelo CR-410.

Después de 120 hrs de intemperismo acelerado y después de 240 hrs de intemperismo acelerado se realizaron las mediciones correspondientes a los especímenes.

III.7.5 Ensayo de Adherencia.

La prueba de adherencia fue evaluada para cada recubrimiento con un adhesímetro marca *Poliest* de acuerdo a la norma *ASTM D4541-95*. El adhesímetro es compuesto por un pistón hidráulico que se fija al espécimen por medio de unas piezas de sujeción pegadas sobre el recubrimiento por medio de un pegamento base epóxico con su endurecedor con un curado de 12 horas. El área total de prueba será de $4\pi \text{ cm}^2$. El pistón se desplaza manualmente mediante una palanca hasta que se desprenda la pieza de sujeción y el recubrimiento. El adhesímetro censa la fuerza máxima soportada en unidades de presión (Megapascuales [*Mpa*]) y el resultado de esta fuerza máxima se muestra en una pantalla digital como se aprecia en la siguiente figura.

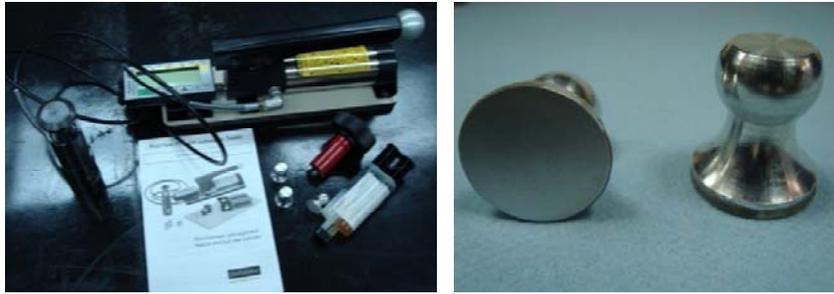


Figura III.19 Adhesímetro digital marca *Poliest* para la prueba pull-of y probetas de prueba (*Dolly*) de 20 mm de diámetro.

Las piezas metálicas de sujeción y las superficies de los recubrimientos a evaluar se fueron talladas tenuemente con una fibra para facilitar la adhesión por medio de un rayado superficial ligero para después limpiar ambas superficies con alcohol isopropílico. Para evitar el deslizamiento y entrada de aire se sujetan con cinta adhesiva alrededor de la pieza de sujeción y recubrimiento.

CAPITULO IV ANALISIS DE RESULTADOS

IV.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

Los espectrogramas de impedancia para las sistemas de pintura expuestos en una solución 0.6 M de NaCl (3.5% *p/p*) se realizaron por duplicado, sin embargo se muestra el más representativo. Se realizaron mediciones en 0, 1, 3 y 50 días. Únicamente se analizan y se presentan los espectrogramas de inicio y del final de la exposición para una mejor apreciación de los cambios experimentados en las formulaciones. Se presentan los diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode. El diagrama de Bode contiene el modulo de la impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase theta θ (en grados $^{\circ}$) en función de un intervalo de frecuencia aplicada (100kHz a 10 mHz).

El diagrama de impedancia correspondiente al tiempo inicial de inmersión como se observa representado en un Diagrama de Nyquist en la figura IV.1, se observa que solos los recubrimientos F8 , F6 y F3 presentaron una valor de impedancia total superiores a $2 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ pero solo el recubrimiento F3 mostro un valor de la impedancia total mayor de $4 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$, deacuerdo a la literatura un buen recubrimiento con un óptimo desempeño alcanza valores de impedancia (resistencia) muy altos del orden de $1 \times 10^9 \Omega \cdot cm^2$ en ausencia de algún defecto. Los recubrimientos que presentaron un semicírculo (constante de tiempo denominada *CPE* por sus siglas en ingles), el cual está muy bien definido son los recubrimientos F3, F8 y F9 este último es un semicírculo muy pequeño con un valor de impedancia del orden de $3 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$ comparado con los dos primeros cuyo valor tota de impedancia para F3 es del orden de $4 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ y para F8 del orden de $3.5 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$.

La presencia de semicírculos en el diagrama de Nyquist nos indica que se está llevando un proceso de corrosión simple, donde también se presenta una doble capa electroquímica formada por la formación de óxido o hidróxido sobre la superficie. Para ver el estado del recubrimiento se analiza el primer semicírculo del diagrama de Nyquist, y con ayuda de un software "*Echem Analyst*" se determina el diámetro del semicírculo. Si se presenta solo un semicírculo en todo el intervalo de inmersión indicara que el recubrimiento tendrá un excelente comportamiento para proteger al sustrato metálico.

En la figura IV.2 el recubrimiento F8 presenta dos semicírculos lo cual indica que se debe a que se puede estar llevando un proceso de transferencia de carga, lo que la corrosión del metal bajo el recubrimiento esta contralado por la resistencia de transferencia de carga.

En la figura IV.3 se presenta el diagrama de Bode en el tiempo inicial de inmersión se observa que en el límite de las bajas frecuencias el modulo de la impedancia de los recubrimientos F3, F6 y F8 presentan los valores más altos del orden de $3 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ hasta $4 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ y los valores mas bajos fueron presentados para las formulaciones F1, F2, F7 y F11 presentando valores del orden de $1 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$ hasta $9 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$. Las formulaciones F4, F5, F9 y F10 presentan valores del orden de $1 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$ hasta $3 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$. Para los valores del ángulo de fase theta en altas frecuencias en el diagrama de Bode presentan valores cercanos a 90° y se van haciendo cada vez menores a bajas frecuencias. Estos cambios indican que el recubrimiento va perdiendo sus propiedades protectoras conforme transcurre el tiempo de inmersión debido a procesos parciales de corrosión. Las formulaciones que presentan este comportamiento son las siguientes: F3, F4, F6, F8 y F9

El diagrama de Nyquist en el tiempo final de inmersión figura IV.4, se observa que solamente el recubrimiento F3 presento un valor de impedancia total superior a $7 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$. Los recubrimientos F4 y F11 presentan valores de impedancia del orden $1.46 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$ y $1.89 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$ respectivamente. Los valores más altos de impedancia total se puede apreciar que han disminuido 2 órdenes de magnitud los que nos está indicando que el recubrimiento ha sufrido algo de degradación y que la porosidad específica del recubrimiento es alta.

Todos los recubrimientos presentaron un semicírculo a altas frecuencias y se puede apreciar en la figura IV.5 que después del primer semicírculo aparece una línea con una pendiente, ésta pendiente es característica de la impedancia de Warburg que parece formar un segundo semicírculo muy difuso a bajas frecuencias, indicando que el proceso de corrosión entre el recubrimiento y el metal está controlado por difusión. Los valores de la impedancia total de las formulaciones en los recubrimientos F1, F5, F6, F7, F8, F9 y F10 presentan valores de impedancia del orden de $1 \times 10^3 \Omega \cdot cm^2$ hasta $9 \times 10^3 \Omega \cdot cm^2$, siendo F7 el valor más bajo con $1.29 \times 10^3 \Omega \cdot cm^2$ y F9 con el valor más alto con $9.96 \times 10^3 \Omega \cdot cm^2$ de este intervalo. El recubrimiento F2 fue el que tuvo el valor muy bajo de impedancia $9.66 \times 10^2 \Omega \cdot cm^2$.

En la figura IV.6 se presenta el diagrama de Bode en el tiempo final de inmersión en el límite de las bajas frecuencias el modulo de la impedancia las recubrimientos presentan los valores del modulo de impedancia del orden de $1 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$ hasta $7 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$.

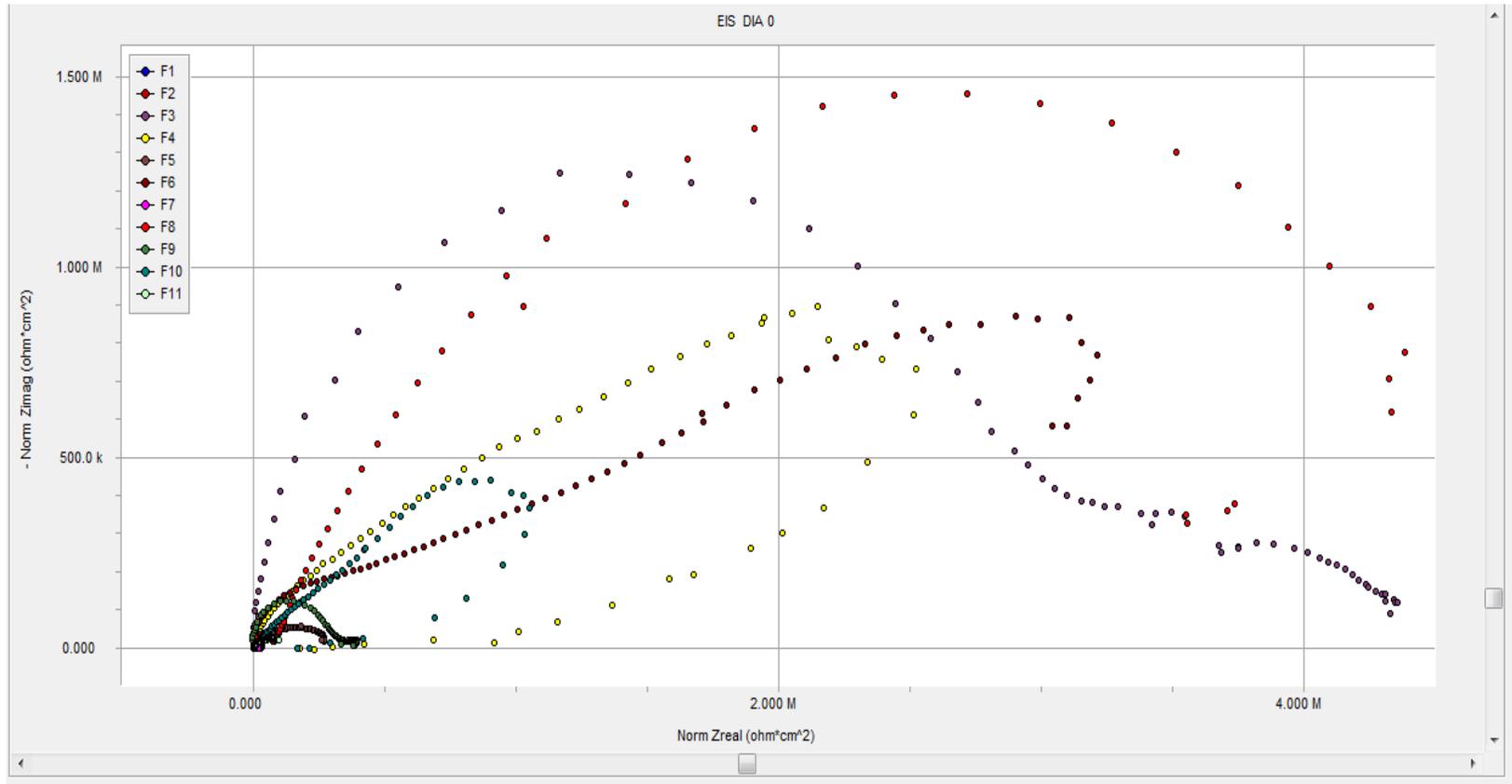


Figura IV.1 diagrama de Nyquist para todos los recubrimientos al inicio de la prueba de espectroscopía impedancia electroquímica (0 días; 0 horas).

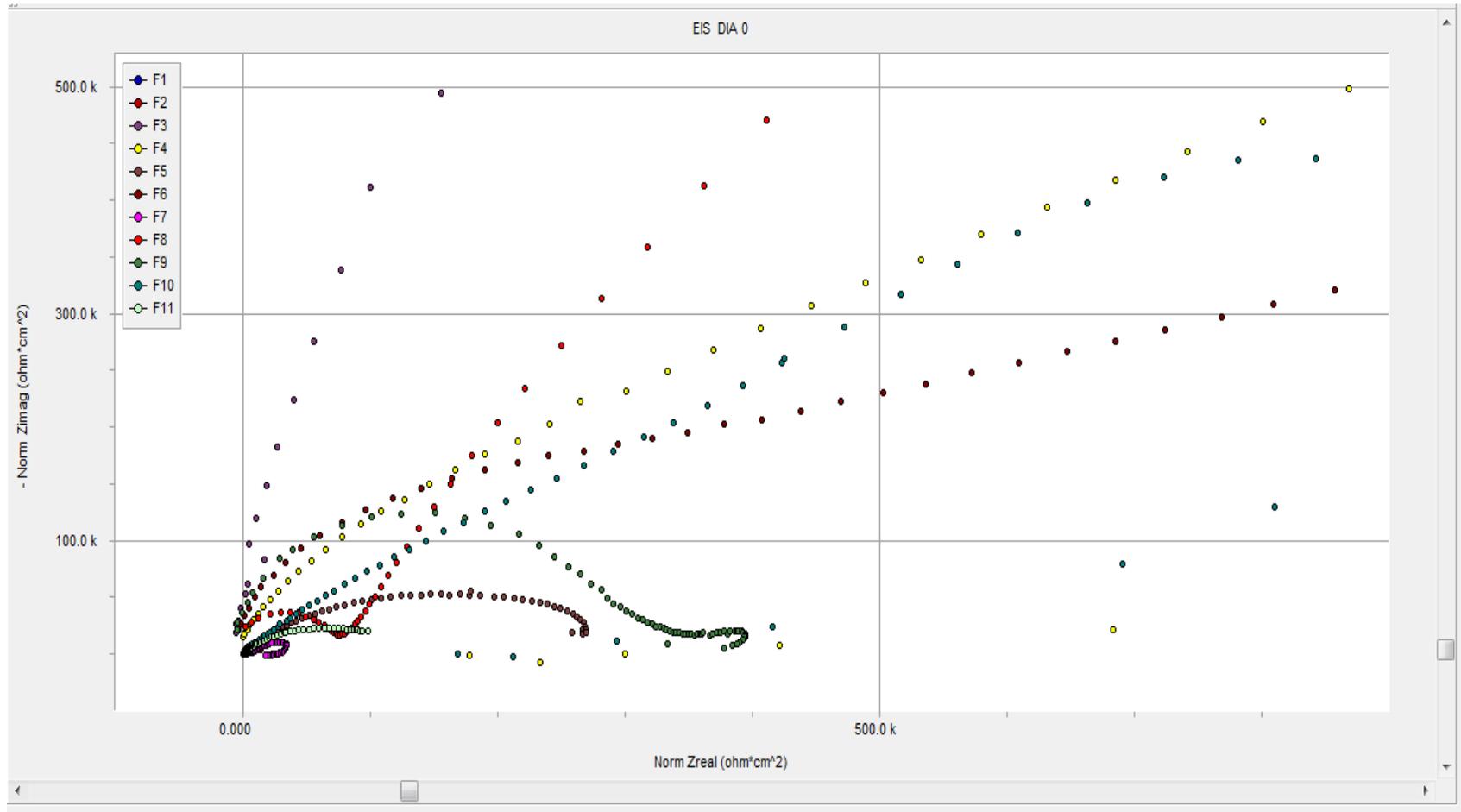


Figura IV.2 Acercamiento del diagrama de Nyquist.

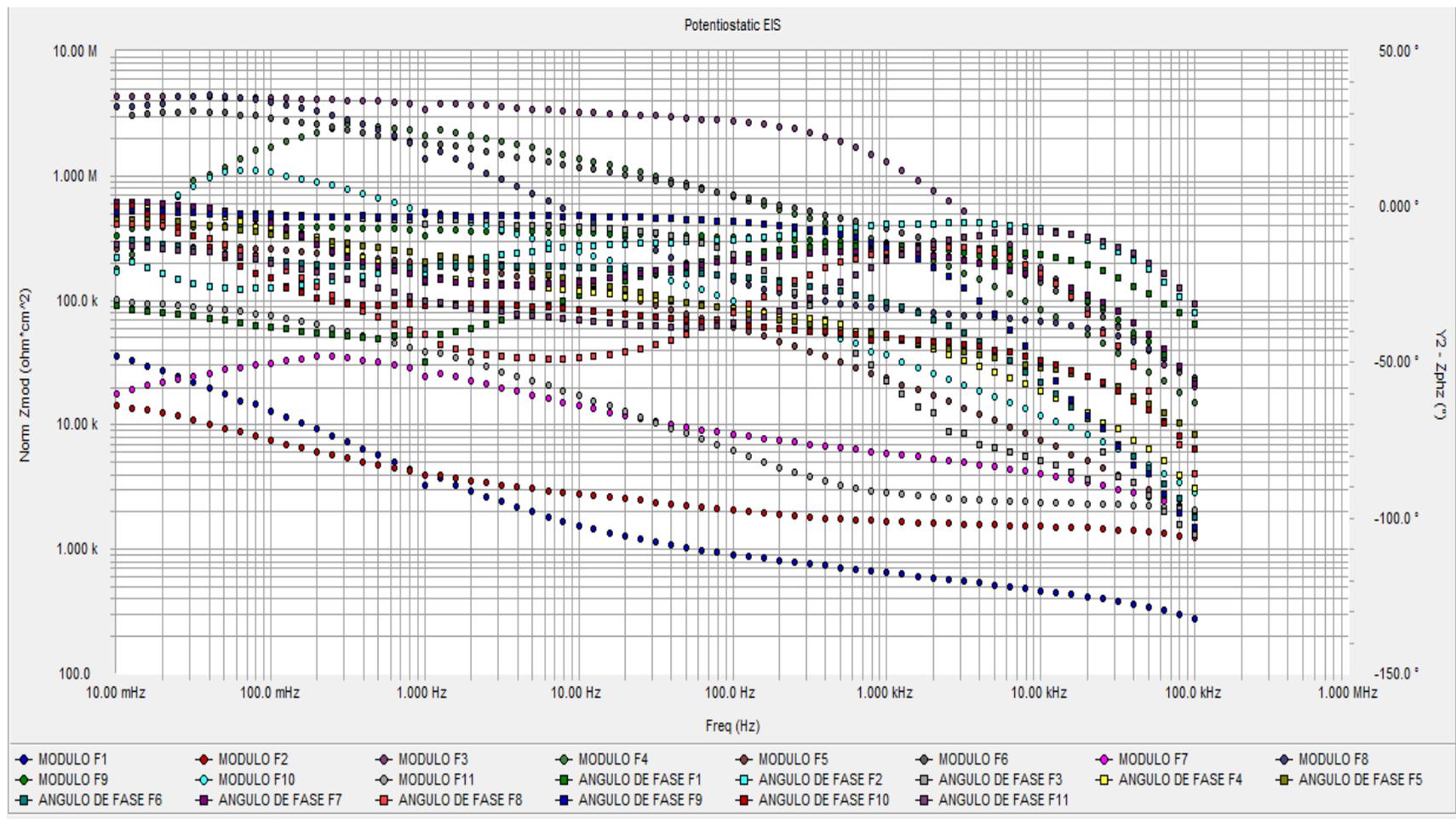


Figura IV.3 Diagrama de Bode para todos los recubrimientos al inicio de la prueba de espectroscopía impedancia electroquímica (0 días; 0 horas)

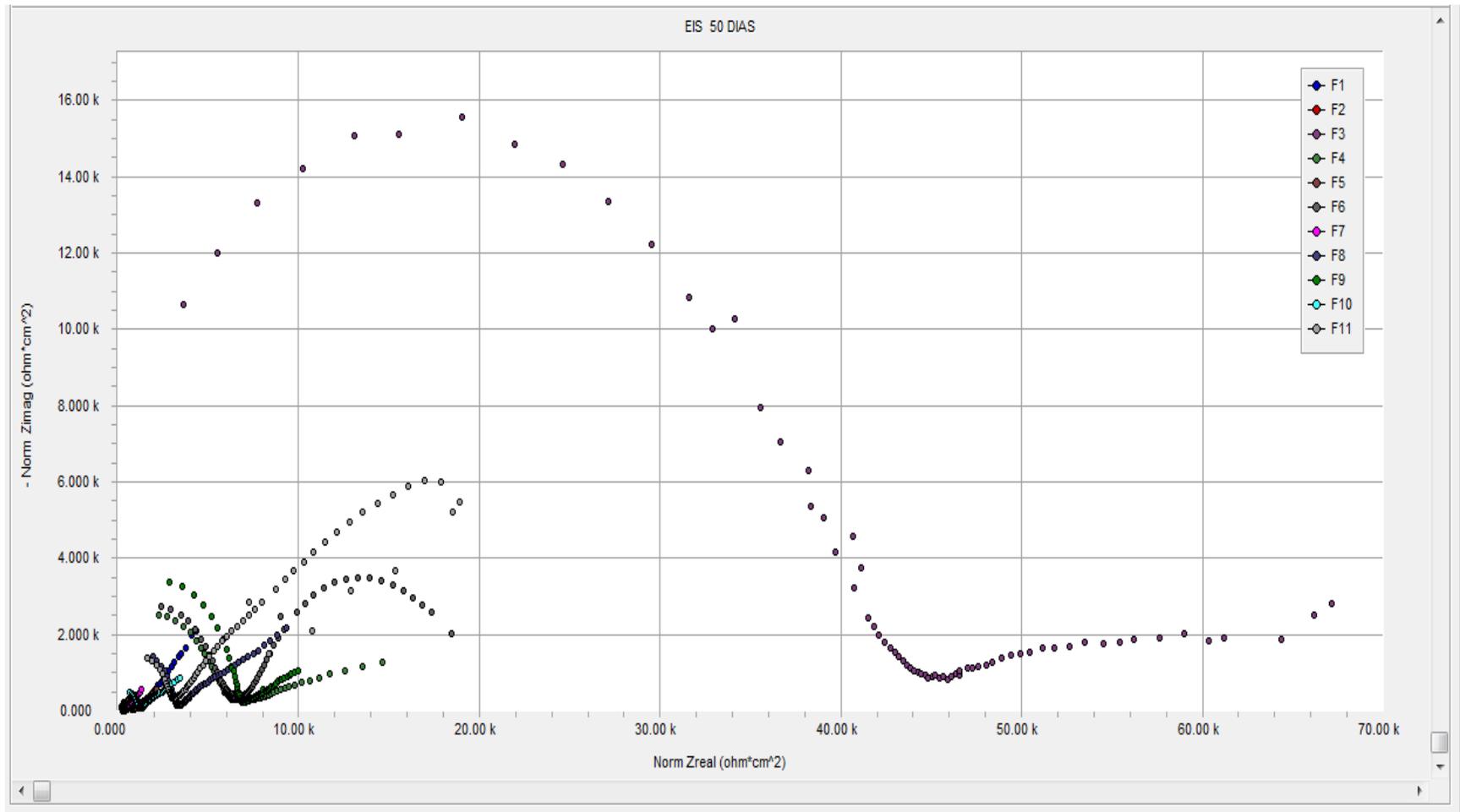


Figura IV.4 Diagrama de Nyquist para todos los recubrimientos al inicio de la prueba de espectroscopía impedancia electroquímica (50 días; 1200 horas).

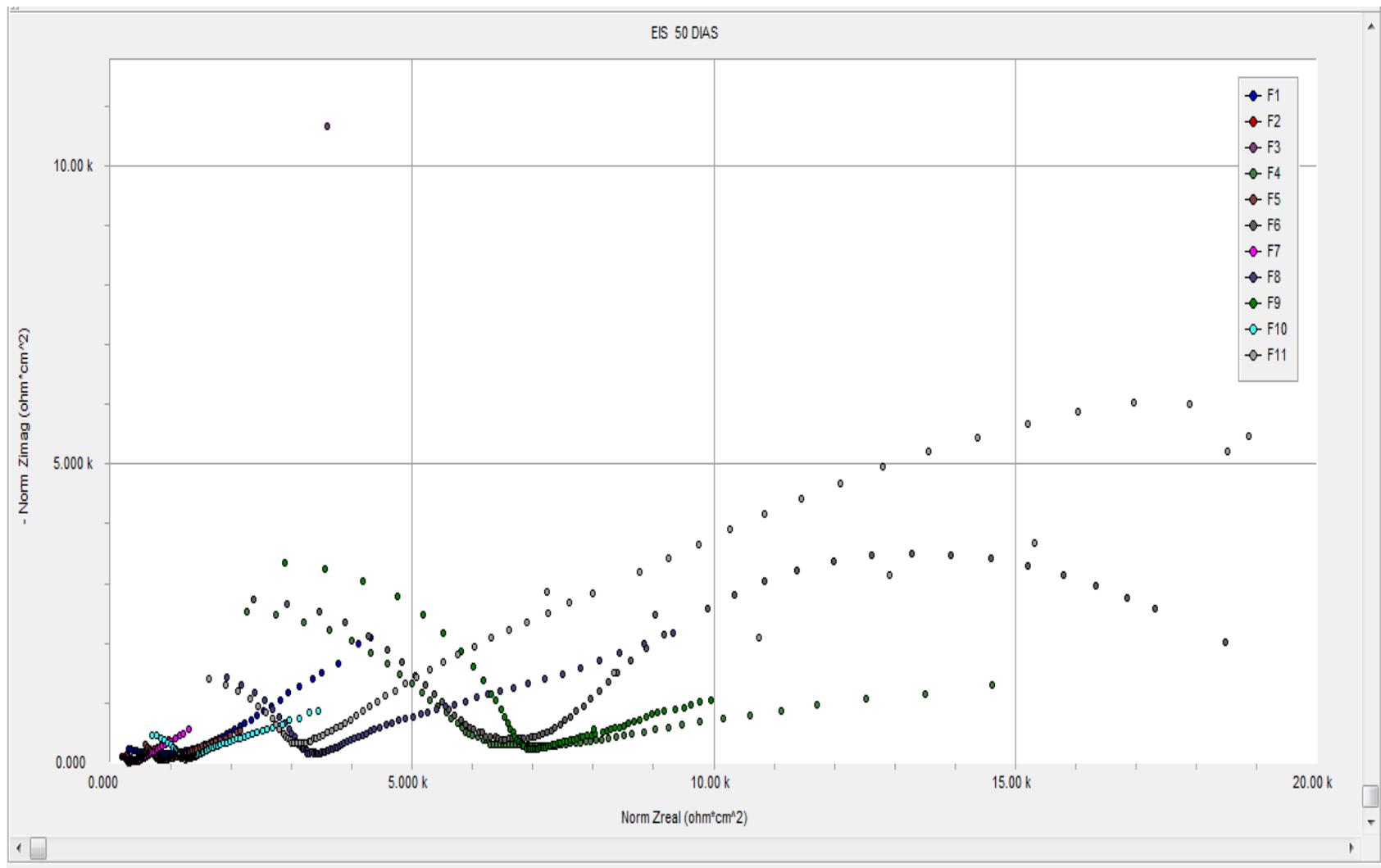


Figura IV.5 Acercamiento del diagrama de Nyquist.

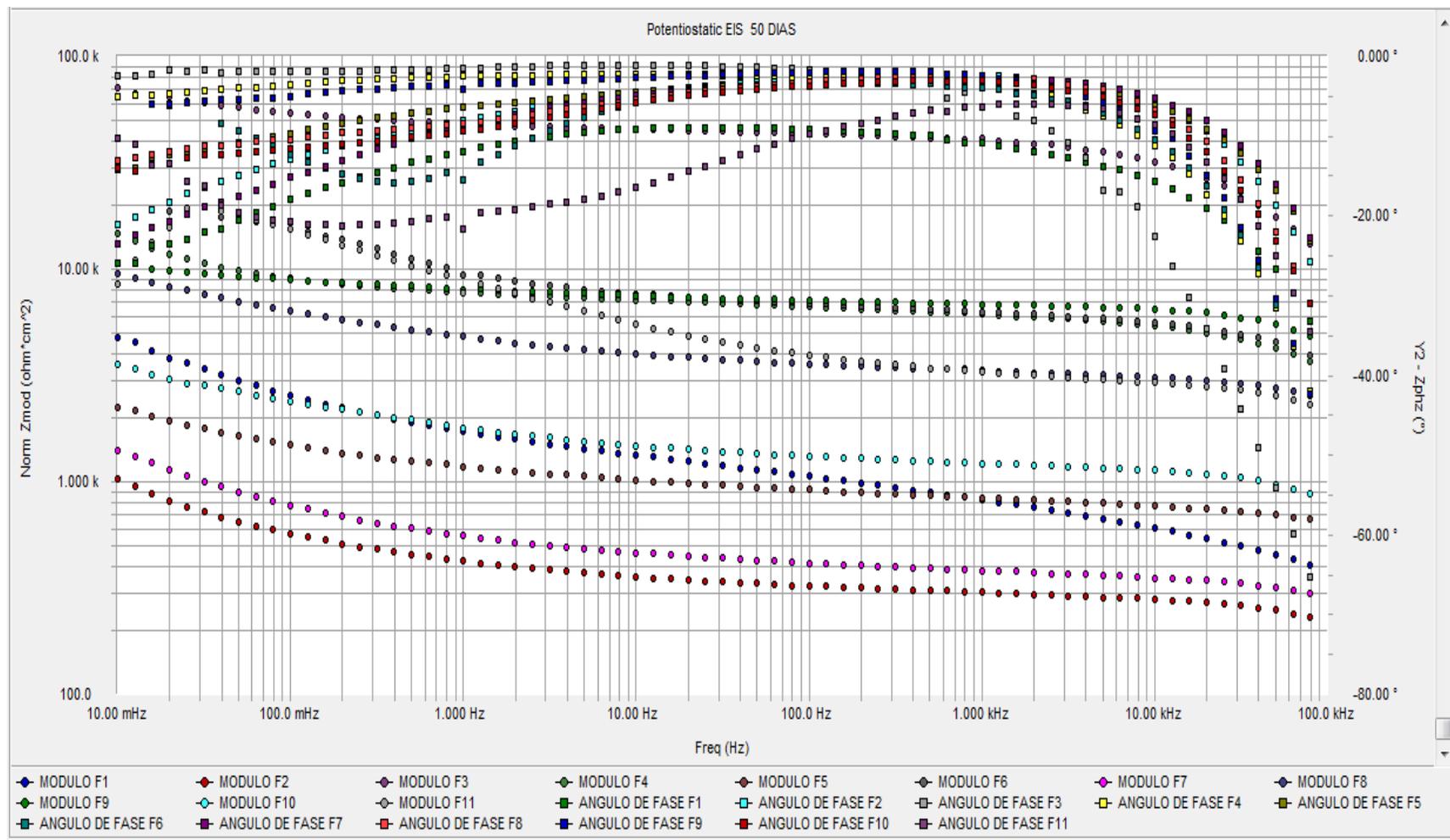


Figura IV.6 Diagrama de Bode para todos los recubrimientos al inicio de la prueba de espectroscopia impedancia electroquímica (50días; 1200 horas).

El recubrimiento que presento valores más alto fue el F3 con un valor del orden de $7.08 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ seguido de las formulaciones F6, F4 y F9 con valores en un intervalo del orden de $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta $1.86 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Las formulaciones acomodadas de menor a mayor se presentan de la manera siguiente: F2, F7, F5, F10, F1 y F11 presentan valores del orden de $1.04 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta $8.48 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Para los valores del ángulo de fase theta en la alta frecuencia aplicada, las formulaciones que sobrepasan los 45° son los recubrimientos F3, F4, F6 y F9, lo que indica un inicio de un intercambio aniónico entre el electrolito y el interior del recubrimiento. El recubrimiento F3 es que más sobrepasa este ángulo en el rango de frecuencia aplicadas en altas frecuencias.

Todos los diagramas de impedancia se han simulado por medio de un mismo circuito eléctrico. Los resultados de los diagramas de impedancia serán analizados siguiendo los parámetros establecidos por la técnica de impedancia electroquímica, apoyados en los diagramas de Nyquist y Bode.

En probetas de metal recubierto, el intervalo a altas frecuencias rangos esta usualmente relacionado con propiedades dieléctricas de recubrimientos orgánicos, mientras que a bajas frecuencias de rangos corresponden a una respuesta a reacción de metal, durante el proceso de corrosión. Basado en estas consideraciones, un método común utilizado para el análisis de los espectros *EIE* es mediante un Modelo del Circuito Equivalente (*MCE*) y para metal recubierto con una capa polimérica expuesto a una solución electrolítica es adecuadamente descrita por el modelo del circuito eléctrico equivalente fue utilizado que se observa en la figura IV.7, este modelo frecuentemente se usa para el comportamiento de metales con recubrimiento en solución y el cual ha sido seleccionado para simular las respuestas del sistema estudiado.

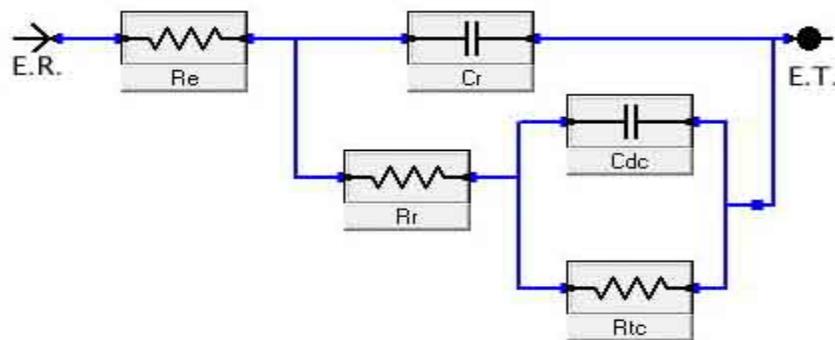


Figura IV.7 Modelo del circuito equivalente para metales con recubrimiento empleado.

De acuerdo al *MCE* utilizado R_e representa la resistencia del electrolito (3.5% de NaCl), que es la resistencia entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia; que es un electrodo de calomel saturado (*SCE* por sus siglas en ingles), C_r es la capacitancia del recubrimiento o de la película del recubrimiento y R_r es la resistencia del recubrimiento, que una medida de la porosidad y la degradación del recubrimiento. El parámetro C_{dc} es la capacitancia de la doble capa del recubrimiento y fue usada como una medida de la perdida de adhesión de la pintura, y por último R_{tc} representa la resistencia a la transferencia de carga, que esta asociado con la cinética del proceso de corrosión y este parámetro es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y al área donde la oxidación ocurre o se lleva a cabo.

Es natural la tendencia a decrecer con el tiempo de exposición. El parámetro $E. R.$ representan el electrodo de referencia y el parámetro $E. T.$ representa el electrodo de trabajo. En algunos casos C_r puede ser usada como una medida del grado de degradación del recubrimiento, y también R_r puede ser relacionada con la absorción de agua o a la permeabilidad de la pintura.

Por medio de un ajuste de los datos de los espectros del circuito eléctrico equivalente propuesto los valores de los parámetros anteriormente citados fueron obtenidos y se muestran en las tablas IV.1.1, IV.1.2, IV.1.3. y IV.1.4. Nótese que durante los días iniciales de inmersión, solamente en las formulaciones F4, F5, F6, F7 y F10 un semicírculo está definido en el espectro, así que solo los valores correspondientes a R_r y C_r pueden ser calculados. En cambio en las formulaciones F1, F2, F3, F7, F8, F9 y F10 se define un segundo semicírculo pudiéndose se calcular también los valores de R_{tc} y C_{dc} .

Tabla IV.1 Evolución de los elementos eléctricos del Modelo del Circuito Equivalente para 0 días

Formulación	Parámetros			
	$C_r[F/cm^2]$	$R_r[\Omega cm^2]$	$C_{dc}[F/cm^2]$	$R_{tc}[\Omega cm^2]$
F1	248.3×10^{-9}	0.6101×10^3	58.08×10^{-6}	16.93×10^3
F2	4.279×10^{-9}	1.047×10^3	97.05×10^{-6}	7.324×10^3
F3	90.18×10^{-12}	2.715×10^6	14.61×10^{-9}	1.265×10^6
F4	212.4×10^{-12}	412.8×10^3		
F5	2.179×10^{-9}	26.39×10^3		
F6	102.0×10^{-12}	445.1×10^3		
F7	2.156×10^{-9}	4.744×10^3		
F8	72.69×10^{-12}	87.45×10^3	51.08×10^{-9}	3.030×10^6
F9	74.48×10^{-12}	274.8×10^3	11.88×10^{-9}	88.10×10^3
F10	1.158×10^{-9}	33.34×10^3		
F11	1.918×10^{-9}	1.572×10^3	991.0×10^{-9}	46.82×10^3

Tabla IV.2 Evolución de los elementos eléctricos del Modelo del Circuito Equivalente para 1 día

Parámetros				
Formulación	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
F1	$1.604x10^{-9}$	$5.305x10^3$	$706.8x10^{-9}$	$10.40x10^3$
F2	$729.4x10^{-12}$	$6.086x10^3$	$2.714x10^{-6}$	$4.598x10^3$
F3	$207.1x10^{-12}$	$392.3x10^3$	$2.243x10^{-9}$	$663.6x10^3$
F4	$584.2x10^{-12}$	$10.13x10^3$	$6.576x10^{-6}$	$29.36x10^3$
F5	$2.671x10^{-9}$	$5.686x10^3$	$31.44x10^{-9}$	$11.21x10^3$
F6	$166.0x10^{-12}$	$69.49x10^3$	$45.59x10^{-9}$	$1.004x10^3$
F7	$714.5x10^{-12}$	$10.89x10^3$	$9.531x10^{-9}$	$10.91x10^3$
F8	$144.4x10^{-12}$	$102.3x10^3$	$563.9x10^{-9}$	$110.3x10^3$
F9	$136.4x10^{-12}$	$237.4x10^3$	$1.570x10^{-9}$	$142.1x10^3$
F10	$1.258x10^{-6}$	$7.295x10^3$	$9.259x10^{-6}$	$45.06x10^3$
F11	$758.9x10^{-12}$	$4.039x10^3$	$3.012x10^{-6}$	$23.95x10^3$

Tabla IV.3 Evolución de los elementos eléctricos del Modelo del Circuito Equivalente para 3 días

Parámetros				
Formulación	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
F1	$11.33x10^{-9}$	$0.4121x10^3$	$160.0x10^{-6}$	$0.6624x10^3$
F2	$4.179x10^{-9}$	$0.8625x10^3$	$241.1x10^{-6}$	$3.771x10^3$
F3	$208.0x10^{-12}$	$61.57x10^3$	$938.2x10^{-12}$	$38.09x10^3$
F4	$428.8x10^{-12}$	$16.85x10^3$	$41.51x10^{-6}$	$24.22x10^3$
F5	$9.451x10^{-9}$	$0.2559x10^3$	$5.229x10^{-6}$	$0.6411x10^3$
F6	$335.2x10^{-12}$	$20.39x10^3$	$441.4x10^{-9}$	$40.35x10^3$
F7	$2.335x10^{-9}$	$1.813x10^3$	$4.107x10^{-6}$	$5.427x10^3$
F8	$202.1x10^{-12}$	$32.89x10^3$	$3.545x10^{-6}$	$18.65x10^3$
F9	$193.9x10^{-12}$	$31.18x10^3$	$236.6x10^{-9}$	$18.67x10^3$
F10	$650.4x10^{-12}$	$2.400x10^3$	$20.88x10^{-6}$	$18.83x10^3$
F11	$2.114x10^{-9}$	$1.720x10^3$	$11.26x10^{-6}$	$2.764x10^3$

Tabla IV.4 Evolución de los elementos eléctricos del Modelo del Circuito Equivalente para 50 días.

Formulación	Parámetros			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
F1	8.97×10^{-8}	0.6573×10^3	3.68×10^{-4}	2.00×10^3
F2	1.79×10^{-8}	0.1795×10^3	3.22×10^{-3}	4.13×10^2
F3	1.88×10^{-10}	3.87×10^4	1.58×10^{-5}	1.43×10^4
F4	7.56×10^{-10}	4.97×10^3	1.04×10^{-4}	3.23×10^3
F5	8.01×10^{-9}	4.42×10^2	7.16×10^{-4}	7.68×10^2
F6	6.43×10^{-10}	5.24×10^3	3.79×10^{-5}	8.82×10^3
F7	1.90×10^{-8}	2.00×10^2	2.45×10^{-3}	6.36×10^2
F8	1.05×10^{-9}	2.41×10^3	1.20×10^{-4}	3.40×10^3
F9	3.60×10^{-10}	6.34×10^3	6.60×10^{-5}	1.95×10^3
F10	3.60×10^{-9}	8.4×10^2	3.03×10^{-4}	1.31×10^3
F11	1.35×10^{-9}	2.42×10^3	1.31×10^{-5}	8.56×10^3

IV.1.1 Capacitancia del recubrimiento C_r .

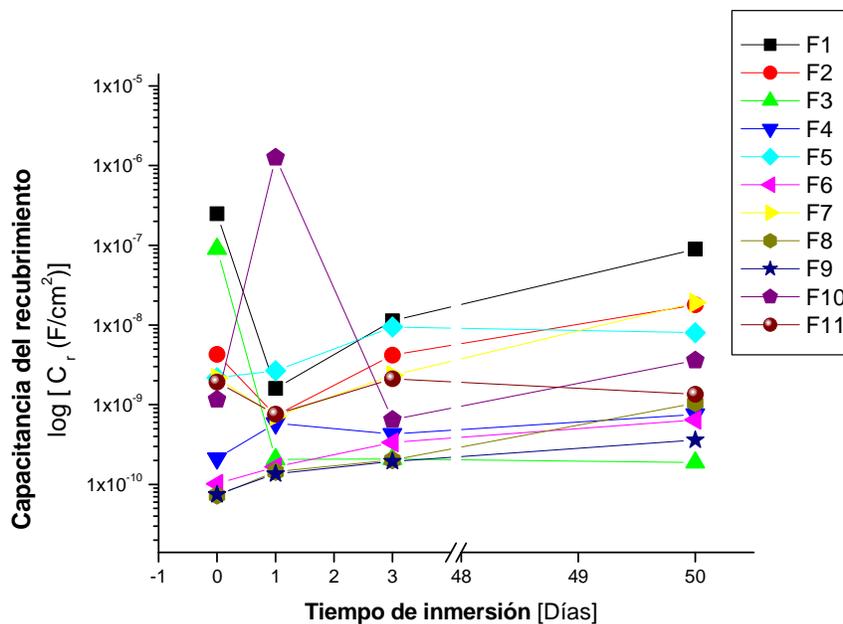


Figura IV.8 Gráfica de la dependencia del tiempo de la capacitancia del recubrimiento para los sistemas de pinturas estudiados inmersos en 0.6 M de NaCl.

Después de 50 días de inmersión la más baja fue para los recubrimientos F11, F8, F4, F6, F9 y F3 en este orden, seguidas F10, F5, F2 y F7 en ese orden y F1 fue la más alta. Además es evidente el incremento de las pendientes de C_r en las sistemas de pintura F1, F2, F4, F6, F7, F8 F9 y F10; y para las formulaciones F5 ,F11y F3 es más bajo que el incremento de las pendientes. El incremento en C_r podría estar relacionado a 2 fenómenos i) alta permeabilidad relativa (ϵ_r) del pigmento a la capa que resulta en alta capacitancia seca del recubrimiento, ii) una alta relativa permeabilidad de agua incrementa la humedad de la capacitancia del recubrimiento.

IV.1.2 Resistencia del recubrimiento R_r .

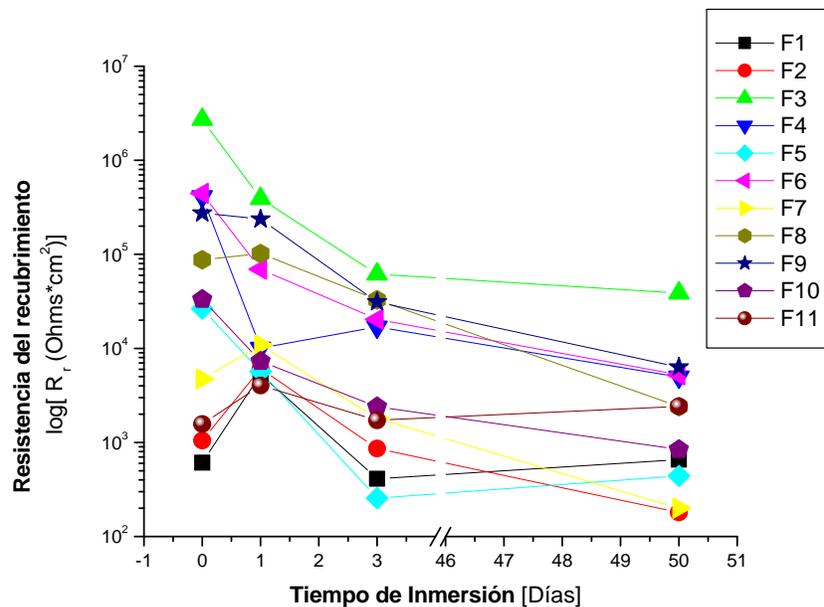


Figura IV.9 Gráfica de la dependencia del tiempo de la resistencia del recubrimiento para los sistemas de pinturas estudiados inmersos en 0.6 M de NaCl.

En la figura IV.9 se observa que después de 50 días en una solución de cloruro de sodio (0.6 M) la resistencia del recubrimiento de los sistemas de pintura decrece en las formulaciones F2, F3, F4, F6, F7, F8, F9 y F10. Un incremento en las pendientes de los recubrimientos se aprecia en F1, F5 y F11 esto podría estar relacionado a dos mecanismos o efectos secundarios: 1) un efecto negativo en el curado del fosfato de zinc o 2) la formación de un sistema capilar entre las partículas de los pigmentos.

IV.1.3 Capacitancia de doble capa C_{dc} .

Como se observa en la figura IV.10 después de 50 días de inmersión la capacitancia de doble capa C_{dc} en los sistemas de pintura F2, F7, F5, F1 y F10 en este orden son altos, lo cual podría ser derivado al mecanismo de la propagación de tapar los poros del fosfato de zinc o taponeo.

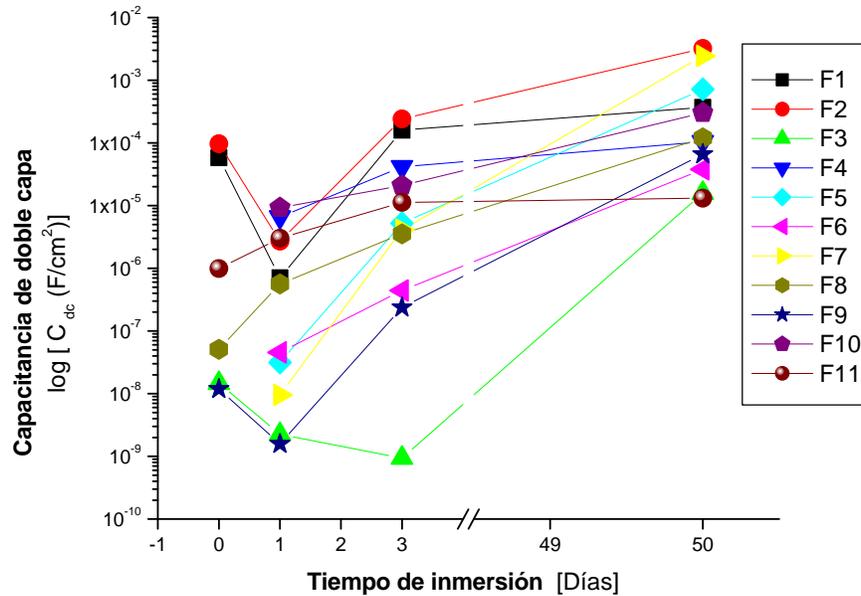


Figura IV.10 Gráfica de la dependencia del tiempo de la capacitancia de la doble capa para los sistemas de pinturas estudiados inmersos en $0.6 M$ de $NaCl$.

.Además, se incrementa la posibilidad de la penetración de iones de Cl^- , como el Cl^- es un ion agresivo para aumentar la posibilidad de una delaminación, si incrementa C_{dc} .

IV.1.4 Resistencia a la transferencia de carga R_{tc} .

Pasados 50 días de inmersión el parámetro de la resistencia a la transferencia de carga del sistema como se muestra en la figura IV.11 es más bajo en las formulaciones F3, F11 y F6 que la resistencia de transferencia de carga R_{tc} de los sistemas de pintura F1, F4, F8, F9 y F10. Y los sistemas de pintura F2, F5 y F7 presentan una alta resistencia a la transferencia de carga. De nuevo, esto podría derivarse del mecanismo de taponeo.

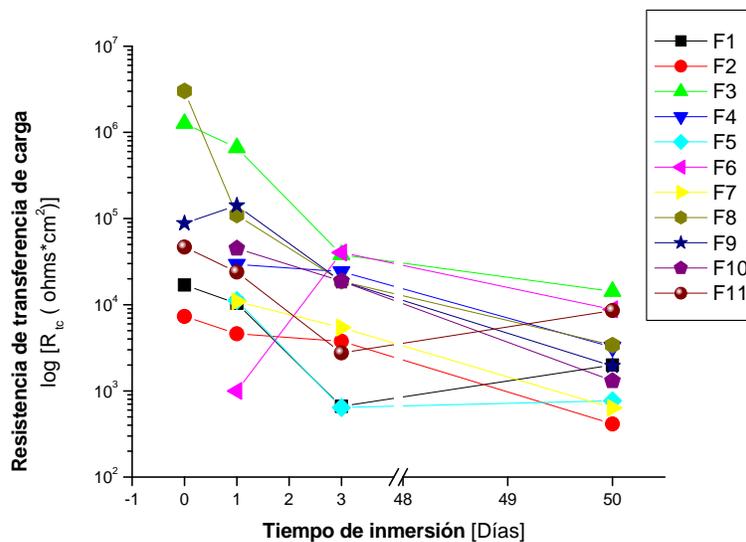


Figura IV.11 Gráfica de la dependencia del tiempo de la resistencia de transferencia de carga para los sistemas de pinturas estudiados inmersos en 0.6 M de NaCl.

Con los resultados obtenidos de ajuste de los diagramas de impedancia de Nyquist, se genero una superficie de respuesta para los parámetros de capacitancia del recubrimiento y resistencia del recubrimiento, donde los puntos rojos son las formulaciones obtenidas en con el software *Design Expert*® distribuidos en el politipo, las curvas en color negro son curvas que conectan los puntos con un mismo valor constante obtenidas de los datos experimentales, las cuales se llaman isólineas.

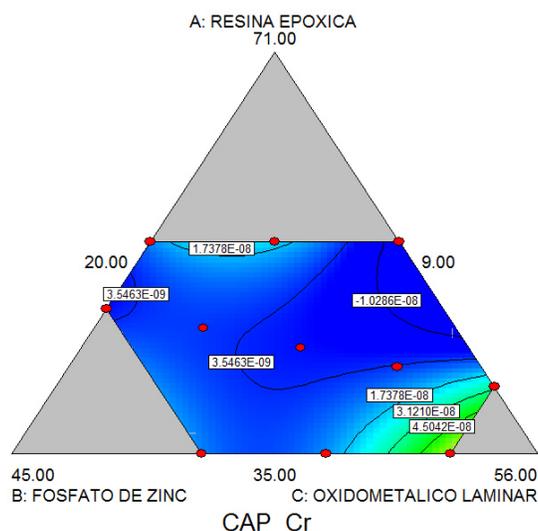


Figura IV.12 Superficie de respuesta del parámetro de Capacitancia del recubrimiento.

Tabla IV.7 Resultados de EIE para la Formulación 3

tiempo (días)	F3 (RE: 44.5 grs FZ: 20.5 grs OML: 35 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	90.18×10^{-12}	2.715×10^6	14.61×10^{-9}	1.265×10^6
1	207.1×10^{-12}	392.3×10^3	2.243×10^{-9}	663.6×10^3
3	208.0×10^{-12}	61.57×10^3	938.2×10^{-12}	38.09×10^3
50	1.88×10^{-10}	3.87×10^4	1.58×10^{-5}	1.43×10^4

Tabla IV.8 Resultados de EIE para la Formulación 4

Tiempo (días)	F4 (RE: 35 grs FZ: 32 grs OML: 33 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	212.4×10^{-12}	412.8×10^3		
1	584.2×10^{-12}	10.13×10^3	6.576×10^{-6}	29.36×10^3
3	428.8×10^{-12}	16.85×10^3	41.51×10^{-6}	24.22×10^3
50	7.56×10^{-10}	4.97×10^3	1.04×10^{-4}	3.23×10^3

Tabla IV.9 Resultados de EIE para la Formulación 5

Tiempo (días)	F5 (RE: 42.75 grs FZ: 14.75 grs OML: 42.5 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	2.179×10^{-9}	26.39×10^3		
1	2.671×10^{-9}	5.686×10^3	31.44×10^{-9}	11.21×10^3
3	9.451×10^{-9}	0.2559×10^3	5.229×10^{-6}	0.6411×10^3
50	8.01×10^{-9}	4.42×10^2	7.16×10^{-4}	7.68×10^2

Tabla IV.10 Resultados de EIE para la Formulación 6

Tiempo (días)	F6 (RE: 54 grs FZ: 9 grs OML: 37 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	102.0×10^{-12}	445.1×10^3		
1	166.0×10^{-12}	69.49×10^3	45.59×10^{-9}	1.004×10^3
3	335.2×10^{-12}	20.39×10^3	441.4×10^{-9}	40.35×10^3
50	6.43×10^{-10}	5.24×10^3	3.79×10^{-5}	8.82×10^3

Tabla IV.11 Resultados de EIE para la Formulación 7

Tiempo (días)	F7 (RE: 41 grs FZ: 9 grs OML: 50 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	2.156×10^{-9}	4.744×10^3		
1	714.5×10^{-12}	10.89×10^3	9.531×10^{-9}	10.91×10^3
3	2.335×10^{-9}	1.813×10^3	4.107×10^{-6}	5.427×10^3
50	1.90×10^{-8}	2.00×10^2	2.45×10^{-3}	6.36×10^2

Tabla IV.12 Resultados de EIE para la Formulación 8

Tiempo (días)	F8 (RE: 54 grs FZ: 26 grs OML: 20 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	72.69×10^{-12}	87.45×10^3	51.08×10^{-9}	3.030×10^6
1	144.4×10^{-12}	102.3×10^3	563.9×10^{-9}	110.3×10^3
3	202.1×10^{-12}	32.89×10^3	3.545×10^{-6}	18.65×10^3
50	1.05×10^{-9}	2.41×10^3	1.20×10^{-4}	3.40×10^3

Tabla IV.13 Resultados de EIE para la Formulación 9

Tiempo (días)	F9 (RE: 46.25 grs FZ: 26.25 grs OML: 27.5 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	74.48×10^{-12}	274.8×10^3	11.88×10^{-9}	88.10×10^3
1	136.4×10^{-12}	237.4×10^3	1.570×10^{-9}	142.1×10^3
3	193.9×10^{-12}	31.18×10^3	236.6×10^{-9}	18.67×10^3
50	3.60×10^{-10}	6.34×10^3	6.60×10^{-5}	1.95×10^3

Tabla IV.14 Resultados de EIE para la Formulación 10

tiempo (días)	F10 (RE: 54 grs FZ: 17.5 grs OML: 28.5 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	1.158×10^{-9}	33.34×10^3		
1	1.258×10^{-6}	7.295×10^3	9.259×10^{-6}	45.06×10^3
3	650.4×10^{-12}	2.400×10^3	20.88×10^{-6}	18.83×10^3
50	3.60×10^{-9}	8.4×10^2	3.03×10^{-4}	1.31×10^3

Tabla IV.15 Resultados de EIE para la Formulación 11

Tiempo (días)	F11 (RE: 48 grs FZ: 32 grs OML: 20 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	1.918×10^{-9}	1.572×10^3	991.0×10^{-9}	46.82×10^3
1	758.9×10^{-12}	4.039×10^3	3.012×10^{-6}	23.95×10^3
3	2.114×10^{-9}	1.720×10^3	11.26×10^{-6}	2.764×10^3
50	1.35×10^{-9}	2.42×10^3	1.31×10^{-5}	8.56×10^3

Tabla IV.16 Resultados de EIE para la Formulación Testigo

Tiempo (días)	FT (RE: 48 grs FZ: 14.5 grs OML: 37.5 grs)			
	$C_r [F/cm^2]$	$R_r [\Omega cm^2]$	$C_{dc} [F/cm^2]$	$R_{tc} [\Omega cm^2]$
0	89.76×10^{-12}	52.88×10^3	22.77×10^{-12}	1.370×10^3
1	251.0×10^{-12}	26.59×10^3	358.4×10^{-9}	87.69×10^3
3	7.396×10^{-12}	81.09×10^3	22.91×10^{-6}	50.87×10^3
50	1.24×10^{-7}	1.18×10^3	2.78×10^{-5}	4.13×10^3

IV.2 Potenciómetro. (Método de extrapolación de Tafel).

Para lograr establecer la velocidad de corrosión se determinaron las curvas de polarización potenciodinámica entre -2.5 a 2.5 *mV* mediante el Método de extrapolación de pendientes de Tafel. El ensayo se realizó por triplicado sin embargo sólo se presenta las curvas representativas de cada formulación. Los potenciales se midieron mediante el uso de un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia. Los potenciales de equilibrio para los 11 recubrimientos en inmersión en una solución de cloruro de sodio al 0.6 *M* (3.5% *p/p*) obteniendo los siguientes resultados:

Tabla IV.17 Parámetros de la prueba Potenciométrica (Tafel)

Formulaciones	Parámetros electroquímicos calculados		
	$Vel_{corrosión}$ [<i>mpa</i>]*	$j_{corrosión}$ [<i>A/cm</i> ²]	$E_{corrosión}$ [<i>mV</i>]
F1	0.06381	140.0x10⁻⁹	-571.0
F2	0.01836	40.2x10⁻⁹	-601.0
F3	0.04066	89.00x10⁻⁹	-676.0
F4	0.05008	110.0x10⁻⁹	-609.0
F5	0.0098	21.40x10⁻⁹	-561.0
F6	0.04258	93.20x10⁻⁹	-658.0
F7	0.01699	37.20x10⁻⁹	-536.0
F8	0.05688	124.0x10⁻⁹	-604.0
F9	0.1272	278.0x10⁻⁹	-626.0
F10	0.02401	52.50x10⁻⁹	-618.0
F11	0.05536	121.0x10⁻⁹	-633.0

* *milipulgadas por año*

De la tabla IV.2.1 se observa que los potenciales se desplazan a valores negativos entre -500 y -700.

En la figura IV.2.1 se observa que los recubrimientos cuyos vertices se encuentran más hacia la izquierda presentaran menores perdidas de material ocasionada por el proceso de corrosión y además los valores de densidad de corriente son menores. El recubrimiento F5 presenta un buen comportamiento con valores de densidad de corriente cercanos a 10 *p A/cm*². Así mismo los recubrimientos F7, F2, F10, F3 Y F6 sus vertices están más posicionados hacia la izquierda que los recubrimientos F4, F11, F8, F1 y F9 que sus vertices están un poco más hacia la derecha.

En estado estable el recubrimiento F3 presenta un potencial de corrosión más negativo que los otros recubrimientos y el recubrimiento F9 el más positivo. La menor velocidad de corrosión fue presentada por el recubrimiento F5 y la mayor fue presentada por el recubrimiento F9. De lo cual se puede expresar para las velocidades de corrosión en milipulgas por año que $F5 < F7 < F2 < F10 < F3 < F6 < F4 < F11 < F8 < F1 < F9$.

Los potenciales de equilibrio para los 11 recubrimientos después de 50 días de inmersión en una solución de cloruro de sodio al 0.6 M (3.5% p/p) obteniendo los siguientes resultados presentados en la tabla IV.2.2 después de 50 días de inmersión en el electrolito.

De la tabla IV.2.2 se observa que los potenciales se desplazan a valores negativos entre -400 y -800 mV. En la figura IV.2.2 se observa que los recubrimientos cuyos vertices se encuentran más hacia el lado izquierdo el sustrato tendra menores perdidas de material ocasionado por el proceso de corrosión e igualmente los valores de densidad de corriente tambien son menores. El recubrimiento que se comporta mejor es el F4 que presenta un buen valor de densidad de corriente cercano a 10 n A/cm^2 .

Asi mismo los sistemas de pintura F8, F1, F6, F5 Y F3 sus vertices estan mas posicionados hacia la izquierda que los sistemas protectores F11, F7, F10, F9 y F2

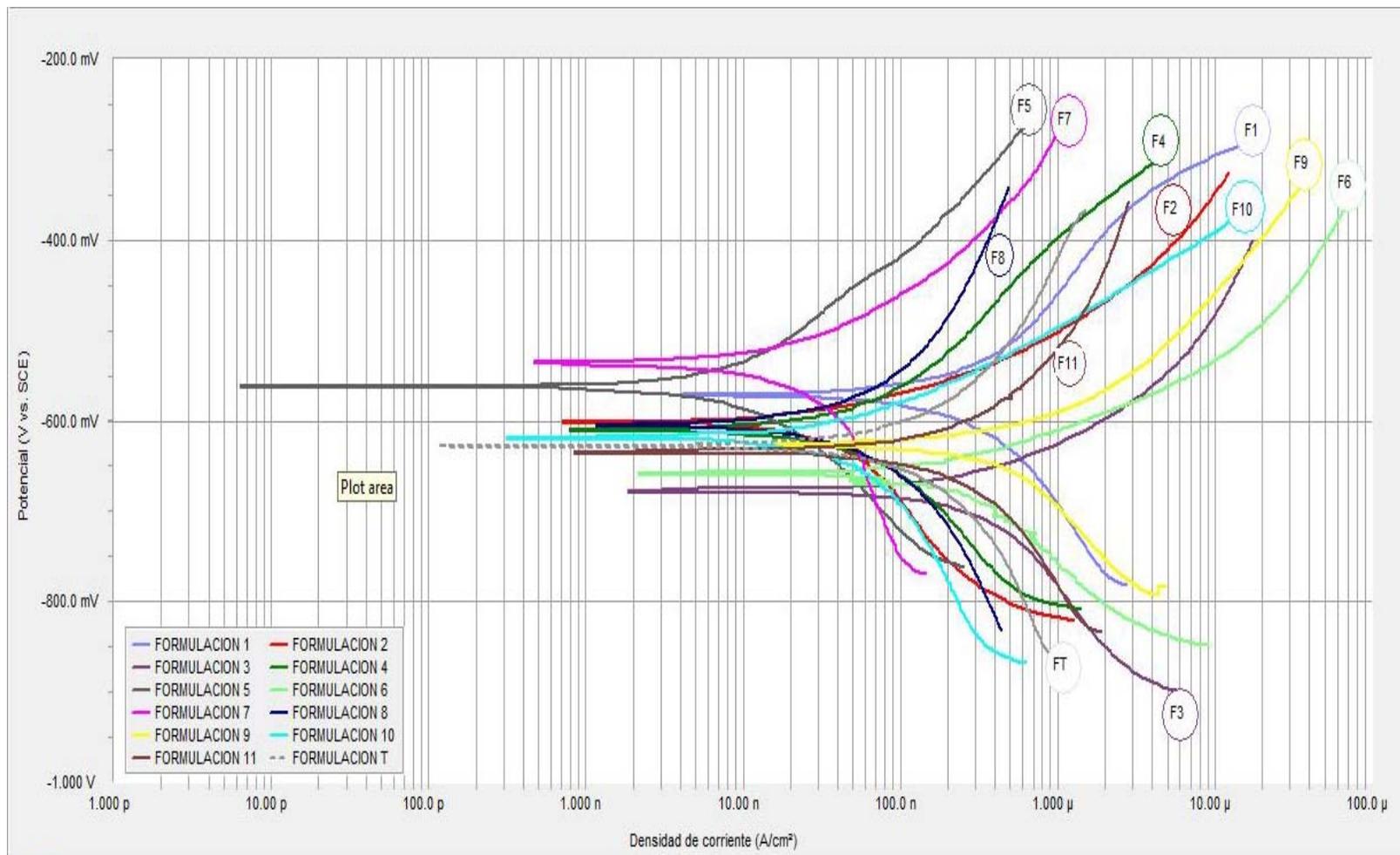


Figura IV.14 gráfica de curvas de Tafel comparativa de las 11 formulaciones al inicio de la prueba

Tabla IV.18 Parámetros de la prueba potenciométrica después de 50 días mediante extrapolación de pendientes de Tafel

Formulaciones	Parámetros electroquímicos calculados		
	$Vel_{corrosión}$ [mpa]*	$j_{corrosión}$ [A/cm ²]	$E_{corrosión}$ [mV]
F1	2.155	4.72×10^{-6}	-639
F2	4.967	1.09×10^{-5}	-649
F3	3.412	7.47×10^{-6}	-492
F4	1.482	3.24×10^{-6}	-589
F5	3.791	8.30×10^{-6}	-688
F6	2.17	4.75×10^{-6}	-582
F7	4.802	1.05×10^{-5}	-631
F8	1.727	3.78×10^{-6}	-609
F9	4.926	1.08×10^{-5}	-548
F10	4.837	1.06×10^{-5}	-559
F11	4.186	9.16×10^{-6}	-555

* milipulgadas por año

En un transcurso de cincuenta días el recubrimiento F5 presenta un potencial de corrosión más negativo que los otros recubrimientos y el recubrimiento F3 el más positivo. La menor velocidad de corrosión fue presentada por el recubrimiento F4 y la mayor fue presentada por el recubrimiento F2. De lo cual se puede expresar para las velocidades de corrosión en milipulgadas por año que $F4 < F8 < F1 < F6 < F3 < F5 < F11 < F7 < F10 < F9 < F2$.

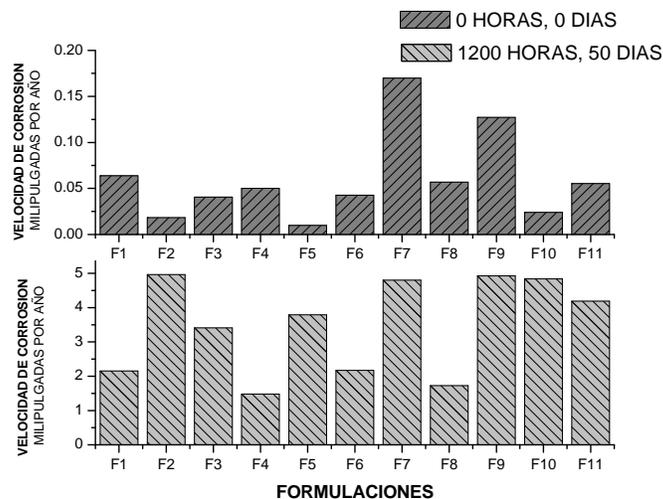


Figura IV.16 Comparación de las velocidades de corrosión.

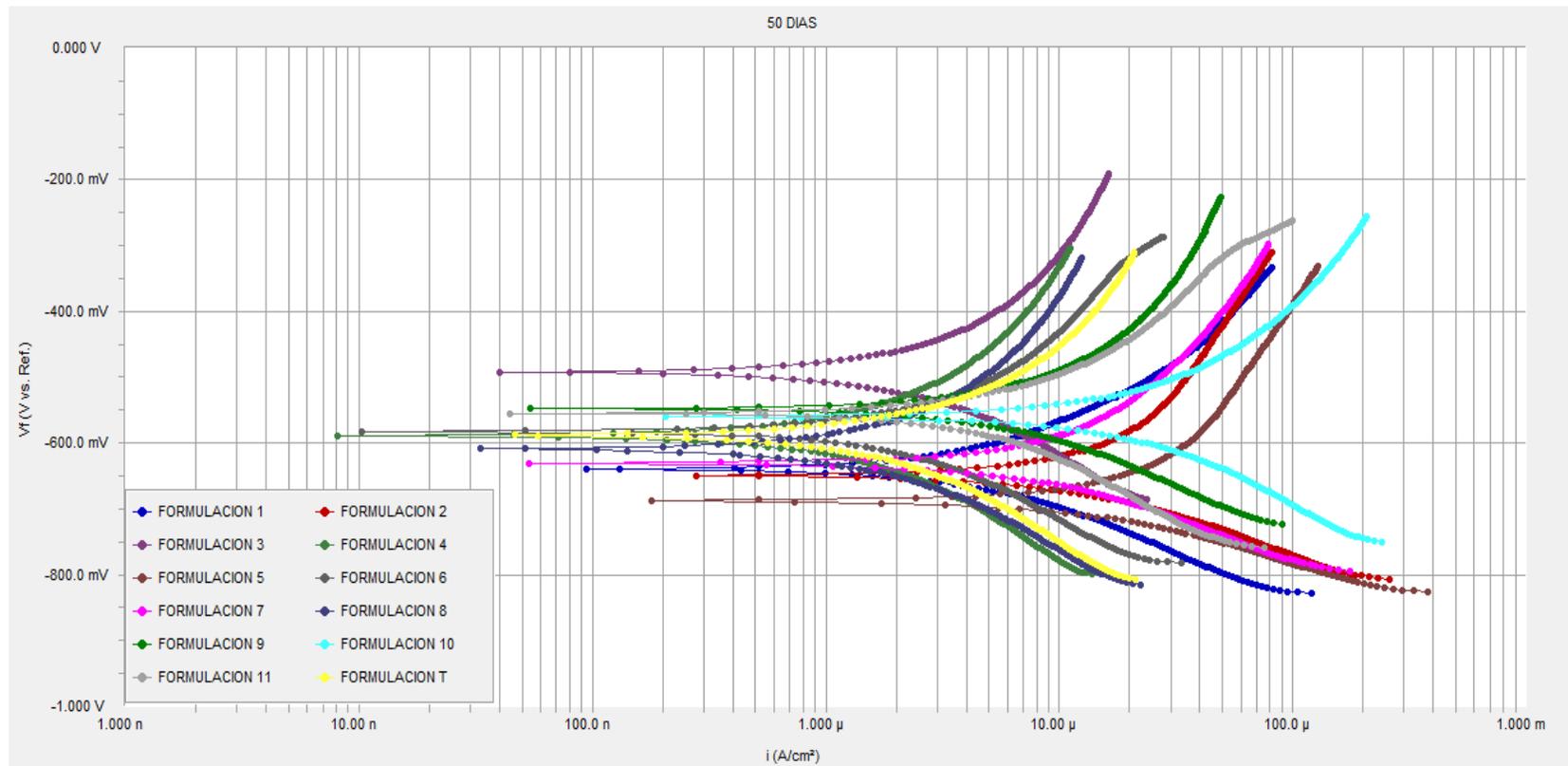


Figura IV.15 gráfica de curvas de Tafel comparativa de las 11 formulaciones al final de la prueba.

Su superficie de respuesta para la prueba para obtener la velocidad de corrosión se muestra en la figura IV.17. Los sistemas protectores de pintura después de 50 días de inmersión que presentaron mejor desempeño que todos los demás se encuentran en la región azul fuerte dentro de la isolínea de 1.99. Los sistemas de pintura con un desempeño regular se encuentran en las regiones de azul claro y los con muy baja eficiencia en regiones rojas, amarillas o naranjas.

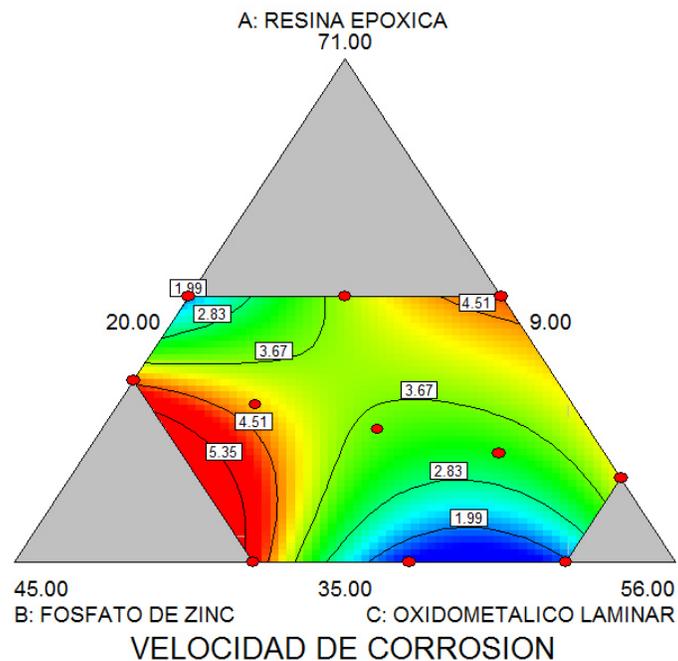


Figura IV.17 Superficie de respuesta del parámetro de velocidad de corrosión.

Los sistemas de pintura con un buen desempeño fueron F1, F2 y F8.

IV.3 Intemperismo Acelerado.

Los recubrimientos fueron expuestos en la cámara en dos ciclos, el primer ciclo fueron 5 días (120 horas) y el segundo fueron 5 días (120 horas) de intemperismo acelerado, en total estuvieron 10 días (240 horas) en la prueba. Se efectúa una inspección visual para corroborar cambios significativos en la apariencia, tonalidad de los recubrimientos en la cámara de intemperismo

acelerado si presentaban tonos grises y gris-blanquicos. Si presentaban tonos amarillos presentaban baja apariencia y cambio de la tonalidad significativa.

Los sistemas de pintura en general presentaran un buen comportamiento, de los cuales destaca F6 seguido por los sistemas F10, F8, F9 y F11, seguidos por F1, F2, F3, F4, F5 y F7; estos últimos sistemas fueron los más grisáceos blanquicos en 120 horas en la prueba de intemperismo acelerado. Para 240 horas de la prueba los sistemas de pintura F6, F5, F2, F10, F8 y F7 no son significativos como los sistemas F1, F3, F4, F9 y F11

IV.4 Colorimetría. (Luminancia e Índice de amarillamiento).

La pérdida o reducción de brillo (*luminancia*) es un efecto del fenómeno de degradación de los recubrimientos durante las pruebas de intemperismo acelerado. En la tabla siguiente se presentan los resultados de la prueba de colorimetría.

Formulaciones	0 horas (0 días)	120 horas (5 días)	240 horas (10 días)
F1	34.32	45.77333333	51.35333333
F2	36.31	48.5	50.93333333
F3	36.23666667	46.47666667	51.35333333
F4	34.90333333	47.18	48.12666667
F5	34.74333333	43.17666667	45.50666667
F6	36.53666667	38.92	43.92
F7	37.81333333	42.69	46.54666667
F8	37.96666667	39.50666667	45.95
F9	37.08333333	38.65333333	46.09333333
F10	37.80333333	39.05666667	42.44
F11	38.51	39.96666667	44.65

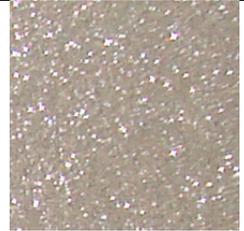
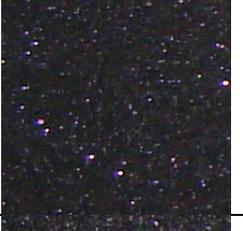
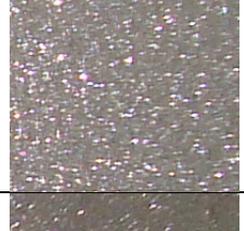
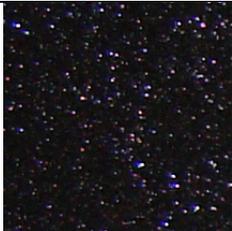
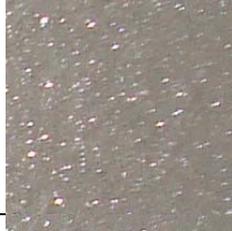
Tabla IV.19 Fotografías digitales mostrando la evolución de las pinturas tras ser ensayadas en la prueba de intemperismo acelerado.			
FORMULACION	0 HORAS	120 HORAS	240 HORAS
F1			
F2			
F3			
F4			
F5			
F6			

Tabla IV.19.1 continuación de fotografías digitales mostrando la evolución de las pinturas tras ser ensayadas en la prueba de intemperismo acelerado.			
FORMULACION	0 HORAS	120 HORAS	240 HORAS
F7			
F8			
F9			
F10			
F11			
FT			

Se puede confirmar que los valores de luminancia aumentan conforme aumenta el tiempo de exposición en la cámara de intemperismo acelerado lo que no ocurre en pinturas y recubrimientos comerciales donde el paso del tiempo en la prueba los vuelve más opacos. La reducción del brillo y el aumento de la luminancia se deben principalmente a la erosión del recubrimiento y a una posible reducción del espesor por la degradación del recubrimiento por la exposición de ciclos de lluvia, ciclos de condensación, ciclos de luz ultravioleta y rugosidad de la superficie, además, los pigmentos reflejan un color determinado de luz blanca.

La norma *ASTM D3363 (Standar Test Method for Specular Gloss)* se refiere al brillo que presentan los recubrimientos, los cuales no deberán tener una pérdida no mayor al 50 % con respecto al valor inicial medido, siempre y cuando el recubrimiento no presente fisuras perceptibles a simple vista.

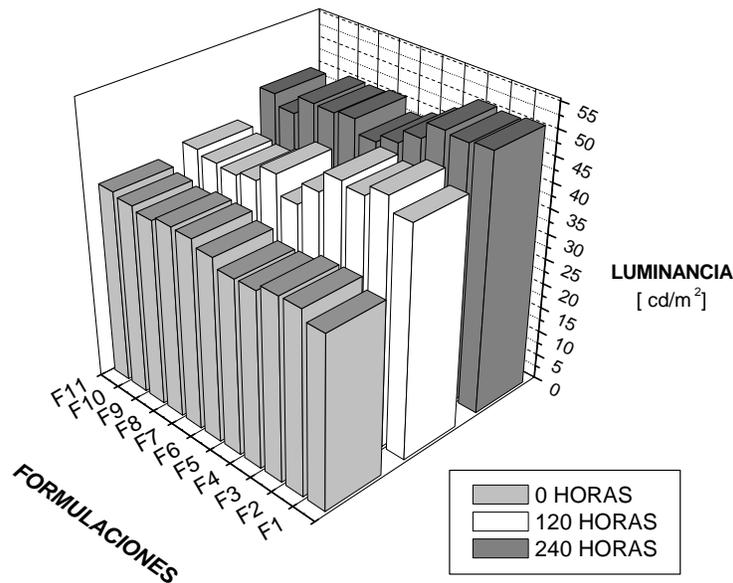


Figura IV.18 Gráfica de los valores de luminancia de los sistemas de pintura expuestos UV.

Todos los recubrimientos presentan una pérdida no mayor a 50 %, las formulaciones que presentaron una mejor luminancia son los recubrimientos F10 y F11. Seguidos por los recubrimientos F6, F8, F7 y F9.

Tabla IV.21 Cambios de las luminancias en % después de las pruebas de intemperismo con respecto a las luminancias de las condiciones iniciales

Formulaciones	120 horas	240 horas
F1	33.3721834	49.6309246
F2	33.5720187	40.2735702
F3	28.2586699	41.7164934
F4	35.1733359	37.8855888
F5	24.2732419	30.9795644
F6	6.52312745	20.2080102
F7	12.8966855	23.0959097
F8	4.05618964	21.0272169
F9	4.23370787	24.2966292
F10	3.31540429	12.2652323
F11	3.7825673	15.9439107

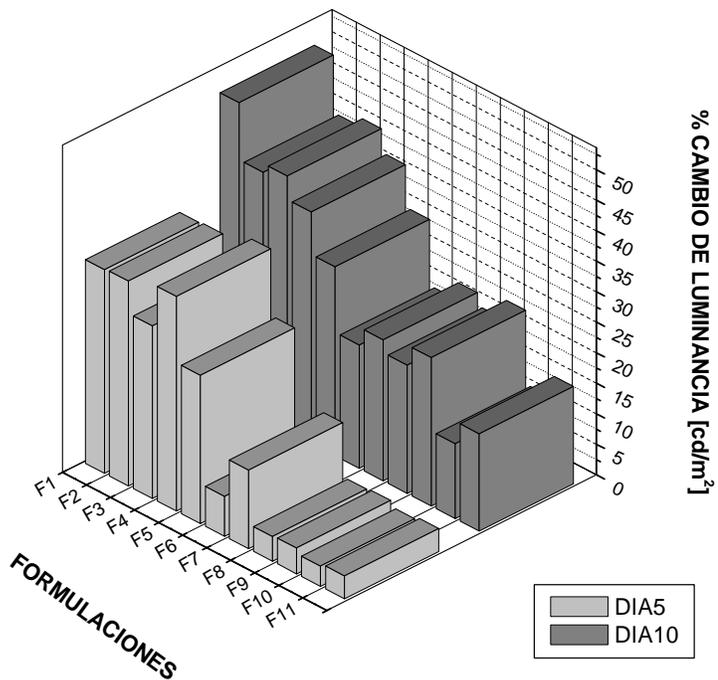


Figura IV.19 Gráfica del cambio de luminancia en porcentaje de los sistemas de pintura para las 120 horas (5 días) y 240 horas (10 días) expuestas en la cámara UV.

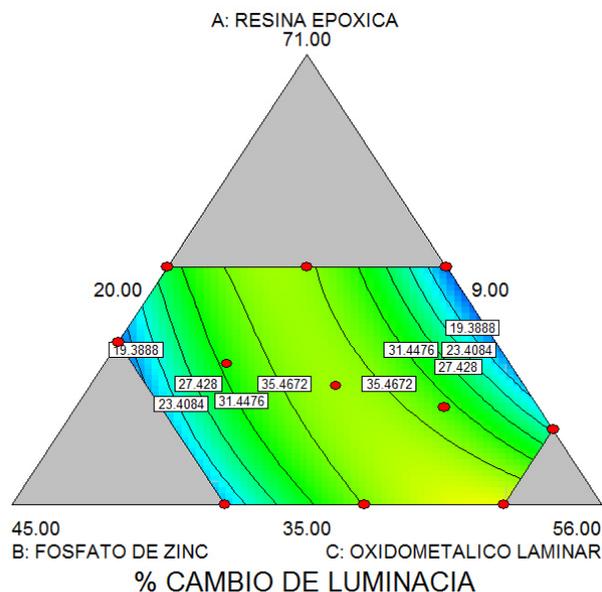


Figura IV.20 Superficie de respuesta del parámetro de porcentaje en el cambio de luminancia en %.

Tabla IV.22 Valores promedios de colorimetría en condiciones iniciales antes de la prueba de intemperismo acelerado (0 horas, 0 días)

FORMULACION	X	Y	Z
F1	8.076666667	8.163333333	10.06
F2	9.08	9.17	11.25666667
F3	8.703333333	8.786666667	10.70333333
F4	8.376666667	8.446666667	10.37666667
F5	8.263333333	8.373333333	10.35
F6	9.2	9.29	11.36
F7	9.843333333	9.986666667	12.5
F8	10.01333333	10.06666667	12.17333333
F9	9.516666667	9.586666667	11.65666667
F10	9.916666667	9.98	12.18333333
F11	10.32333333	10.37666667	12.51

La superficie de respuesta para el cambio de luminiscencia en por ciento se presenta en la gráfica IV.20, en la cual se muestran las regiones en donde presentaron mejor desempeño los sistemas de pintura, los cuales presentaron los tonos más azulados. Los sistemas que tuvieron un buen comportamiento de acuerdo a la superficie de respuesta presentada fueron las formulaciones F6 y F11 seguidas con un menor desempeño las formulaciones F4 y F7.

Tabla IV.23 Valores promedios de colorimetría después 120 horas de la prueba de intemperismo acelerado (5 días)

FORMULACION	X	Y	Z
F1	14.77	15.6	16.58666667
F2	16.78333333	17.2	18.72
F3	15.20666667	15.62	17.64333333
F4	15.77	16.15666667	17.91
F5	12.96666667	13.27666667	15.40333333
F6	10.42	10.61333333	12.3
F7	12.65333333	12.95	14.86333333
F8	10.78	10.95666667	12.06666667
F9	10.27666667	10.46	11.76
F10	10.50333333	10.69333333	11.98666667
F11	11.04666667	11.23	12.42

Por medio de un espectrofotómetro se calculan valores que representan una descripción tridimensional de cualquier color a través de un espacio de color la Tabla IV.3.1.3 se presentan los valores tridimensionales de los recubrimientos antes de la prueba de intemperismo acelerado y en las Tablas IV.3.1.4 y IV.3.1.5 se muestran los valores tridimensionales de los recubrimientos para 120 horas (5 días) y 240 horas (10 días) respectivamente.

Tabla IV.24 Valores promedios de colorimetría después 240 horas de la prueba de intemperismo acelerado (10 días)

FORMULACION	X	Y	Z
F1	19.16	19.57666667	20.43
F2	18.79	19.21333333	20
F3	19.16	19.57666667	20.43
F4	16.48666667	16.89666667	18.12666667
F5	14.55	14.91	16.84
F6	13.45333333	13.78333333	15.58666667
F7	15.28	15.67666667	17.53333333
F8	14.91	15.23	16.16
F9	14.94333333	15.34333333	16.87
F10	12.96666667	12.89333333	14.56333333
F11	13.99333333	14.29666667	15.42

Otro método para evaluar los recubrimientos es la evaluación el índice de amarillamiento que presentan los recubrimientos después de la cámara de intemperismo acelerado. La fórmula utilizada para calcular el índice de amarillamiento (*IA*) con los valores tridimensionales de los recubrimientos según la norma *ASTM E313-05* es la siguiente:

$$IA\% = \left(\frac{1.28 * X - 1.06 * Z}{Y} \right) * 100$$

Valores negativos en los índices de amarillamiento y bajos indican que la resina tiene buenas propiedades ópticas, y si no presentan buenas propiedades los recubrimientos los valores de amarillamiento serán altos.

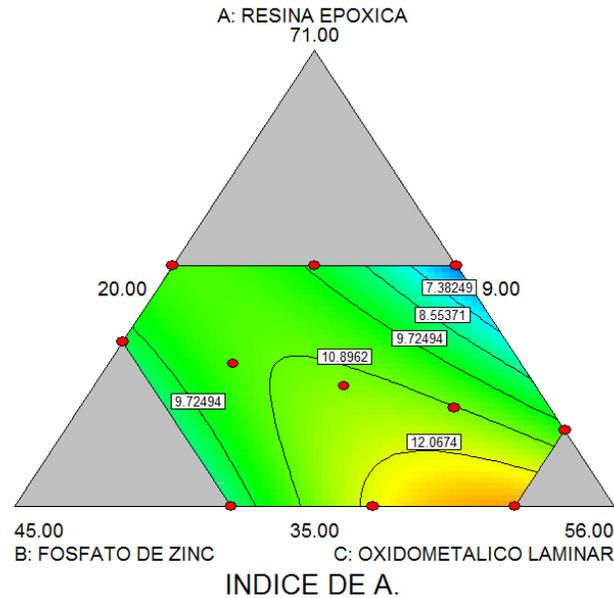


Figura IV.20 Superficie de respuesta del parámetro del porciento del índice de amarillamiento.

La superficie de repuesta para el índice de amarillamiento se presenta en la figura IV.22 en donde la formulacion F6 tuvo un buen desempeño por debajo de la isolínea 7.38249 % del índice de amatrillamiento (*I*A) asi como también los sistemas de pintura F4 y F11 que se encuentran por debajo de la isolínea 9.72494 %.

Tabla VI.25 Valores de los índices de amarillamiento después de las pruebas de intemperismo acelerado

FORMULACION	<i>I</i> A para 0 horas	<i>I</i> A para 120 horas	<i>I</i> A para 240 horas
F1	-3.98693344	8.48547009	14.6552018
F2	-3.37695383	9.53178295	14.8396947
F3	-2.33611533	4.8822023	14.6552018
F4	-3.28097869	7.433464	11.1777471
F5	-4.70461783	2.03213658	5.18846412
F6	-2.85898816	2.82286432	5.06698912
F7	-6.51401869	3.40643501	6.20710185
F8	-0.86092715	9.19744448	12.8378201
F9	-1.82267038	6.58253665	8.1160113
F10	-2.21442886	6.90523691	8.99844881
F11	-0.45036942	8.67794598	10.9554675

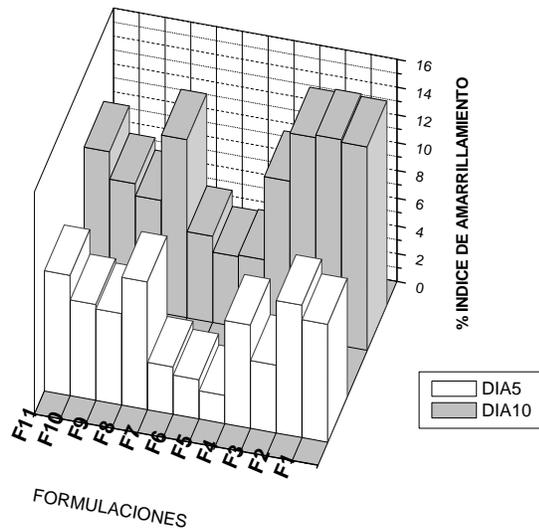


Figura IV.21 Gráfica del índice de amarillamiento de los sistemas de pintura para las 120 horas (5 días) y 240 horas (10 días) expuestas en la cámara UV.

IV.5 Prueba de Adhesión.

Es importante mencionar que este es un ensayo mecánico para la medición de la fuerza de adherencia de los recubrimientos empleados sobre sustratos de placas planas de acero al carbono 1020 con un específico diámetro de prueba con un $\varnothing = 20 \text{ mm}$ de la probeta (*Dolly*) por la aplicación de fuerza hidráulica.

De acuerdo a la norma *ASTM D4541* se evalúa la adhesión de los recubrimientos por la determinación de una fuerza tensil (*pull-off*) que puede ocurrir antes de desprenderse el recubrimiento y la información se presenta en la tabla IV.26.

Por los resultados obtenidos se observa que presentan muy poca dispersión en los valores de adherencia promedio se encuentran entre 5 y 7 *Mpa*, por lo que indica que es importante realizar un tratamiento a la superficie para mejorar las propiedades de adherencia del recubrimiento sobre el sustrato de metal.

Los valores promedios más altos de la fuerza de adhesión fue para los sistemas de recubrimiento F1, F3 y F6 con una fuerza de adhesión entre 6.605 *Mpa* y 6.985 *Mpa*, los valores promedios intermedios fueron para los sistemas F10, F8, F7 y F9 de mayor a menor respectivamente con

valores entre 6.325 MPa y 6.575 MPa. Finalmente los valores promedios más bajos de la fuerza de adhesión fueron para los sistemas F5, F2, F4 y F11 de mayor a menor con valores entre 5.325 MPa y 6.045 MPa.

Tabla IV.26 Valores promedios de los resultados de la prueba de adhesión.

FORMULACIONES	PRESION [MPa] ^a	Adhesión (diámetro de la probeta de prueba fue de 20 mm)
F1	6.985	Sin falla
F2	5.765	Sin falla
F3	6.905	Sin falla
F4	5.67	Sin falla
F5	6.045	Sin falla
F6	6.605	Sin falla
F7	6.47	Sin falla
F8	6.485	Sin falla
F9	6.325	Sin falla
F10	6.575	Sin falla
F11	5.355	Sin falla

^a Todos los valores son promedios de dos observaciones

En los sistemas F1, F3, F7 y F11 no hubo alguna remoción de pintura, en los sistemas F5, F6, F8, F9, y F10 se observó que se desprende una pequeña porción de una capa de pintura más externa en los recubrimientos y en los sistemas F2 y F4 fue observado que menos de la mitad de la capa de pintura más externa se desprende., sobre este acontecimiento se debe tener en cuenta que la posible falla fue localizada sobre o dentro del recubrimiento y no en la interface o intercara recubrimiento metal.

Es difícil establecer una precisa descripción física y aclaratoria sobre la tendencia entre las consideraciones sobre la influencia entre la superficie con un previo tratamiento superficial en este caso un sandblasting y posterior limpieza con alcohol isopropílico sobre las fuerzas de adhesión de los resultados obtenidos de esta prueba. Sin embargo, la composición química del recubrimiento, el alto grado de limpieza y la topografía estructural de la superficie del sustrato contribuyen a una excelente adhesión.

Con los resultados obtenidos se manejaron restricciones para encontrar una región donde se encuentre un óptimo sistema de pintura, en la tabla IV.27 se muestran los valores de restricción plateados.

Tabla IV.27 Parámetros establecidos para las restricciones para una formulación óptima futura
<i>Velocidad de corrosión</i> ≤ 2 mpa
% cambio de luminacia ≤ 25 %
% Índice de amarillamiento ≤ 7%
Capacitancia del recubrimiento ≤ $1 \times 10^{-11} F/cm^2$
Resistencia del recubrimiento ≤ $1 \times 10^6 \Omega cm^2$

Con las restricciones se generó una superficie de respuesta sobreponiendo las superficies de respuesta de las pruebas realizadas, lo cual creó un solo grafico, en donde el área con figura circulares representa la región óptima.

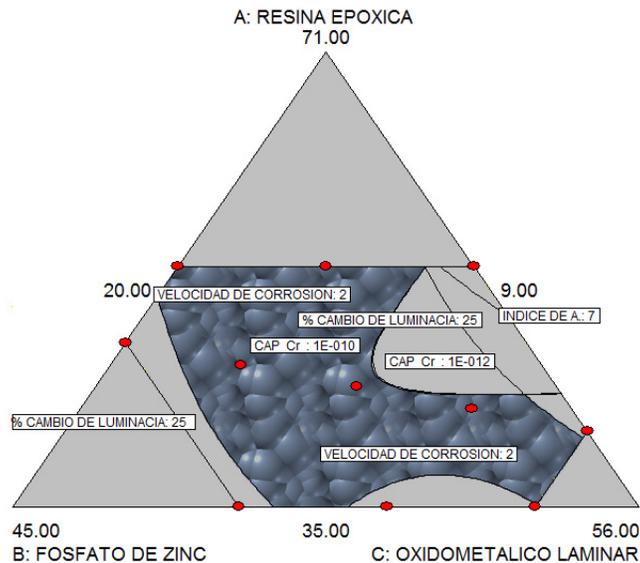


Figura IV.22 Superficie de las respuestas sobrepuestas con las restricciones antes mencionadas.

En el siguiente cuadro se presentan las restricciones iniciales y las nuevas restricciones encontradas en este estudio.

Restricciones iniciales (% en peso)	Región óptima (% en peso)
$0.35 \leq \text{Resina epóxica} \leq 0.54$	$0.35 \leq \text{Resina epóxica} \leq 0.54$
$0.09 \leq \text{Fosfato de Zinc} \leq 0.32$	$0.14 \leq \text{Fosfato de Zinc} \leq 0.22$
$0.20 \leq \text{O. Metalico Laminar} \leq 0.50$	$20 \leq \text{O. Metalico Laminar} \leq 0.50$

V DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las *pruebas de impedancia electroquímica* es una prueba muy apropiada para la evaluación de las propiedades protectivas de sistemas de recubrimiento usados en la industria y es generalmente asumido que los elementos del circuito equivalente son correlacionados con las propiedades de corrosión del sistema: la resistencia del recubrimiento R_r es una medida de la porosidad y degradación del recubrimiento, el incremento de la capacitancia del recubrimiento C_r con el tiempo está relacionado a la absorción del agua por el recubrimiento, la resistencia de transferencia de carga R_{tc} y la capacitancia de doble capa C_{dc} son dos parámetros usados para especificar la delaminación de la capa superior del recubrimiento y la aparición de corrosión en la interface metal/recubrimiento.

En general, un sistema de metal recubierto el cual tiene un buen desempeño en corrosión es caracterizado por altas resistencias R_r y R_{tc} y bajas capacitancias C_r y C_{dc} . En base a lo anterior mencionado las formulaciones *F3* (óxido metálico laminar: 35 %, fosfato de zinc: 20.5 % y resina epóxica: 44.5 %), *F6* (óxido metálico laminar: 37 %, fosfato de zinc: 9 % y resina epóxica: 54 %) y *F9* (óxido metálico laminar: 27.5 %, fosfato de zinc: 26.25 % y resina epóxica: 46.25 %) en los cincuenta días de inmersión tuvieron un buen desempeño comparado con los demás sistemas de pintura en la prueba de *E/E*.

Aunque cabe mencionar que de acuerdo con algunos autores los valores bajos de R_r que oscilan entre 10^7 o $10^6 \Omega \cdot cm^2$ revelan que los recubrimientos presentan pobre comportamiento como protección del metal, ya que la aparición de un segundo semicírculo revela que la corrosión del metal ha empezado. Para nuestro estudio los valores de R_r caen hasta tres órdenes de magnitud al final de la prueba lo que indica que después de 50 días de inmersión los recubrimientos pierden sus propiedades protectivas.

Debe mencionarse que los valores de la capacitancia de los recubrimientos se incrementan rápidamente después de la etapa inicial y después empieza a ser dependientes del tiempo. Estos resultados pueden asociarse con la penetración de electrolito en la película de la pintura.

La diferencia del comportamiento de las interfaces del recubrimiento/metal ensayadas puede ser atribuida a la rápida degradación de los sistemas.

Para las *pruebas de potenciostato* para 50 días de inmersión las velocidades de corrosión fueron muchos más altas que las de las condiciones iniciales de esta prueba ya que los cloruros promueven el aumento de la velocidad de corrosión. El intervalo de velocidades de corrosión para la etapa final comprende entre 1.482 a 4.967 milipulgadas por año. Los sistemas de pintura que sobresalieron con las menores velocidades de corrosión fueron *F4* (óxido metálico laminar: 33%, fosfato de zinc: 32% y resina epóxica: 35%), *F8* (óxido metálico laminar: 20%, fosfato de zinc: 26% y resina epóxica: 54%), *F1* (óxido metálico laminar: 50%, fosfato de zinc: 15% y resina epóxica: 35%) y *F6* (óxido metálico laminar: 37%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 54%).

Este comportamiento se le atribuye a los pigmentos (óxido metálico laminar y fosfato de zinc). Los recubrimientos de barrera contienen partículas laminares que se alinean en paralelo a la superficie para proteger al sustrato como el caso de óxido metálico laminar actuando como una barrera física para la humedad, sales disueltas, y gases causantes de presencia de un medio potencialmente corrosivo, el cual tendrá una sinuosa trayectoria para alcanzar la superficie del metal.

El óxido metálico laminar es comúnmente agregado a los recubrimientos orgánicos para proteger sustrato de fierro y principalmente acero estructural. Además de que no tiene efectos ambientales adversos o restricciones de salud para su uso y una excelente resistencia a la degradación UV.

El fosfato de zinc puede reaccionar con el ligante en la presencia de agua para el desarrollo del hidrógeno y se disuelve parcialmente, liberando los aniones de fosfato que pasivan localmente la superficie del acero, formando fosfatos de hierro. Además es tratado para el control de su velocidad de disolución y su prolongada efectividad modificándola por la adecuada selección de otro constituyente del recubrimiento con el cual reacciona como una resina o ligante para estabilizarlos en un ambiente corrosivo. El fosfato de zinc es usado por la necesidad de encontrar otras alternativas químicas debido a las regulaciones ambientales para sustituir a cromatos y dicromatos usados en el pasado.

Los resultados obtenidos en la *prueba de intemperismo acelerado* los sistemas de pintura presentan un buen comportamiento porque no presentaron tonos amarillos que se representaría una baja apariencia y no hubo algún cambio de la tonalidad significativa.

Los sistemas de pintura que presentaron un buen comportamiento en 120 horas de prueba fueron, *F6* (óxido metálico laminar: 37%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 54%), *F10* (óxido metálico

laminar: 28.5%, Fosfato de zinc: 17.5% y resina epóxica: 54%), *F8* (óxido metálico laminar: 20%, fosfato de zinc: 26% y resina epóxica: 54%), *F9* (óxido metálico laminar: 27.5%, fosfato de zinc: 26.25% y resina epóxica: 46.25%) y *F11* (óxido metálico laminar: 20%, fosfato de zinc: 32% y resina epóxica: 48%), teniendo un mejor desempeño la formulación *F6*. Para las 240 horas de prueba los sistemas de pintura con mejor desempeño en 5 días permanecieron fijos con la excepción de la formulación *F9* que bajo su tonalidad aunque todos los sistemas presentaran tonos grises claros o gris-blanquicosos.

En la *prueba de colorimetría* donde se observó la pérdida de brillo y el índice de amarillamiento de los sistemas de pintura. El cambio de brillo a luminancia en los sistemas de pintura no sobrepasa del 25% con respecto al valor inicial medido y que el 50 % es el valor que especifica la norma establecida para la medición de este parámetro. Los sistemas de pintura con un buen desempeño en el cambio de luminancia en 120 horas de exposición en la prueba de intemperismo acelerado fueron los recubrimientos *F11* (óxido metálico laminar: 20%, fosfato de zinc: 32% y resina epóxica: 48%), *F10* (óxido metálico laminar: 28.5%, Fosfato de zinc: 17.5% y resina epóxica: 54%), *F9* (óxido metálico laminar: 27.5%, fosfato de zinc: 26.25% y resina epóxica: 46.25%), *F8* (óxido metálico laminar: 20%, fosfato de zinc: 26% y resina epóxica: 54%) y *F6* (óxido metálico laminar: 37%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 54%).

El cambio de luminancia de todos los sistemas de pintura no sobrepasa el 32%. Para el tiempo de prueba de 240 horas las formulaciones sobrepasaron en 50 % teniendo un buen desempeño en el cambio de brillo en este lapso de tiempo los sistemas *F11* (óxido metálico laminar: 20%, fosfato de zinc: 32% y resina epóxica: 48%), *F10* (óxido metálico laminar: 28.5%, fosfato de zinc: 17.5% y resina epóxica: 54%), *F6* (óxido metálico laminar: 37%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 54%), *F8* (óxido metálico laminar: 20%, fosfato de zinc: 26% y resina epóxica: 54%) y *F7* (óxido metálico laminar: 50%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 41%).

Los resultados del índice de amarillamiento para al inicio de la prueba los índices en porcentaje de amarillamiento fueron negativos indicando que todos los sistemas de pintura tienen una buena propiedad óptica. Para la primera etapa de la prueba los sistemas de pintura *F6* (óxido metálico laminar: 37%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 54%), *F5* (óxido metálico laminar: 42.5%, fosfato de zinc: 14.75% y resina epóxica: 42.75%), *F7* (óxido metálico laminar: 50%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 41%) y *F3* (óxido metálico laminar: 35 %, fosfato de zinc: 20.5% y resina epóxica:

44.5 %) presentaron un índice de amarillamiento menor al 10%. Para la etapa final de la prueba (10 días) las siguientes sistemas de pinturas presentaron un índice de amarillamiento menor al 15% los cuales fueron *F6* (óxido metálico laminar: 37%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 54%), *F5* (óxido metálico laminar: 42.5%, fosfato de zinc: 14.75% y resina epóxica: 42.75%), *F7* (óxido metálico laminar: 50%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 41%) y *F9* (óxido metálico laminar: 27.5%, fosfato de zinc: 26.25% y resina epóxica: 46.25%).

Para la *prueba de adherencia* en los sistemas de pintura estudiados presentaron todos una buena adherencia en este ensayo lo que indica que es bueno realizar un pre-tratamiento al acero y limpiarlo antes de aplicar el recubrimiento, por consiguiente, la composición química del recubrimiento para nuestro caso las buenas propiedades de la resina epóxica, el alto grado de limpieza por medio del alcohol isopropílico y la topografía estructural de la superficie del sustrato gracias al sandblasting que le confiere una superficie de muy buen anclaje contribuyeron a una excelente adhesión en las probetas planas.

Si realizáramos una clasificación la formulación *F6* (óxido metálico laminar: 37%, fosfato de zinc: 9% y resina epóxica: 54%) fue la que presento en todas las pruebas un comportamiento aceptable, seguida por la formulación *F8* (óxido metálico laminar: 20%, fosfato de zinc: 26% y resina epóxica: 54%) y por últimos las formulaciones *F11* (óxido metálico laminar: 20%, fosfato de zinc: 32% y resina epóxica: 48%), *F10* (óxido metálico laminar: 28.5%, fosfato de zinc: 17.5% y resina epóxica: 54%). Pero la formulación que tuvo un buen comportamiento en la prueba EIE fue la formulación *F3* (óxido metálico laminar: 35 %, fosfato de zinc: 20.5% y resina epóxica: 44.5 %) y en las pruebas de Tafel fue *F4* (óxido metálico laminar: 33%, fosfato de zinc: 32% y resina epóxica: 35%). Y las formulaciones *F10 Y F11* presentaron un buen comportamiento en las pruebas de intemperismo acelerado y colorimetría. Finalmente se logró un región óptima obtenida de la superficie de las respuestas sobrepuestas con las restricciones tomadas de los resultados de las pruebas realizadas, en la cual los contenidos de resina epóxica y óxido metálico laminar no cambian como se observa en la imagen donde el fosfato de zinc cambia sus restricciones.

Con este trabajo de investigación se pudieron cumplir alguno de los objetivos planteados y reafirmar la hipótesis plateada.

Las evaluaciones por medio de técnicas electroquímicas como los diagramas de impedancia nos permiten tener más información acerca de la tendencia de corrosión de los sistemas de pintura. También nos permiten obtener una predicción aproximada del comportamiento en servicio de los sistemas de pintura. Estos ensayos son una alternativa a los ensayos acelerados en cámara de niebla salina los cuales son muy largos y costosos. Además son muy apropiados para el estudio de los sistemas de recubrimientos protectores.

Corroborar los resultados con otros tipos de prueba como la cámara de niebla salina, pruebas atmosféricas con trabajos posteriores y dejando la posibilidad de realizar nuevos experimentos a fin de tener un amplio desarrollo de sistemas de pintura.

Agregarle mejoras a la metodología establecida, como medir la viscosidad de los sistemas de pintura y como otras propiedades para la formulación de pintura, añadir algún agente endurecedor para mejorar la apariencia del fosfato de zinc, probarlo con un primario, establecer varias capas de pintura con los elementos por separado, obtener los productos de corrosión antes y después formados durante el proceso de la pruebas y estudiarlas en difracción de rayos X , contar con un celda electroquímica para probetas planas y así solo fabricar y pintar probetas planas, además contar con un número igual de celdas electroquímicas para cada formulación estudiada y poder realizar más pruebas al mismo tiempo porque las pruebas de E/E son un poco largas y no permiten realizar tantas pruebas simultaneas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Schewietzer, P. A. (2006). *Paints and coatings: applications and corrosion resistance*. Florida, Estados Unidos de Norteamérica: CRC Press Taylor & Francis Group.
- [2] Forsgren, A (2006) *Corrosión control through organic coatings*, Estados Unidos de Norteamérica: Taylor & Francis Group.
- [3] R. Winston Revie. (2000). *Uhlig's corrosion handbook*, Estados Unidos de Norteamérica: John Wiley & Sons Inc, segunda edición.
- [4] Schweigger, E. (2005). *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*, España: ediciones Díaz Santos.
- [5] Bentley J. y G. p. a. Turner. (1999). *Química y tecnología de pinturas y revestimientos*, España: A. Madrid Vicente Ediciones, 4ta edición.
- [6] Chatterjee U.K., Bose S.K. y Roy S.K. (2001). "*Environmental degradation of metals*", Estados Unidos de Norteamérica: Dekker.
- [7] Beiro M., Collazo A., Izquierdo M., Nóvoa X.R., Pérez C. et al (2003). Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness. *Progress in Organic Coatings*, 46, 97–106.
- [8] Kalendova A., Veselý D., Kalenda P., et al (2006). A study of the effects of pigments and fillers on the properties of anticorrosive paints. *Pigment & Resin Technology*, 35, 2; 83-93.
- [9] Guenbour A., Benbachir A., Kacemi A. et al. (1999). Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphate-painted carbon steel. *Surface and Coatings Technology* 113, 36–43.
- [10] Irigoyen M., Aragon E., Perrin F.X., Vernet J.L. et al. (2006). Effect of UV aging on electrochemical behavior of an anticorrosion paint. *Progress in Organic Coatings*, 59, 259–264.
- [11] Oliveira C.G., Ferreira M.G.S. et al. (2002). Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: intact coatings. *Corrosión Science*, 45, 123–138.
- [12] Oliveira C.G., Ferreira M.G.S. et al. (2002). Ranking high-quality paint systems using EIS. Part II: defective coatings. *Corrosión Science*, 45, 139-147.
- [13] Del Amo B., Blustein G., Deyá M., Romagnoli R., et al (2001). Protección del acero con pinturas anticorrosivas formuladas a base de fosfato de cinc y aluminio. *Jornadas SAM - CONAMET - AAS 2001*, 1119-1126.
- [14] Pokhmurs'kyi V. I., Zin' I. M., Bilyi L. M., Vasylyk A. V. et al. (2000). Influence of anticorrosion pigments on protective properties of epoxy coatings. *Materials Science, Vol. 36, No. 6*, 878-883.
- [15] Lin Long, Guthrie J. T., He Wei D. et al., (2003). Computer-aided modelling of anti-corrosion coatings formulations. *Journal of Materials Science*, 38, 1097 – 1104.

- [16] Suarez V. (2008). Determinación de la formulación óptima de un recubrimiento epóxico con pigmentos de óxidos metálicos laminares y fosfato de zinc de gran resistencia a la radiación UV. Tesis de maestría. UNAM, México.
- [17] Fernández I. (2007). Evaluación electroquímica de un inhibidor comercial para su aplicación en recubrimientos acrílicos base agua. Tesis de maestría. UNAM, México.
- [18] Delgado V. (1998). Evaluación de recubrimientos anticorrosivos industriales mediante técnicas electroquímicas de impedancia y ruido electroquímico. Tesis licenciatura. UNAM, México.
- [19] Otero E. (2001). Corrosión y degradación de materiales. España: Editorial Síntesis S. A.
- [20] Jones D. A., (1992). Principles and prevention of corrosion. Estados Unidos de Norteamérica: Macmillan Publishing Company.
- [21] Mahdavian M, et al., (2005). Investigation on zinc phosphate effectiveness at different pigment volume concentrations via electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochemical Acta*. Vol 50, 4645-4648.
- [22] Guenbour A. et al., (1998). Evaluacion of the corrosion performance of zinc phosphate painted carbon steel. *Surface and coatings technology*. Vol 113, 36-43.
- [23] Del Amo B., Blustein G., Deyá M., Romagnoli R., et al., (2002). High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments. *Progress in organic coatings*. Vol 45, 389-397.
- [24] Skate S., V Dolecek V. et al., (2000). Electrochemical impedance studies of corrosion protected surfaces covered by epoxy polyamide coatings systems. *Progress in organic coatings*. Vol 62, 387-392.
- [25] Tang N., Van Ooij W. J., et al., (1996). Comparative EIS study of pretreatment performance in coated metals. *Progress in organic coatings*. Vol 30, 255-263.
- [26] Lendvay-Györik G. et al., (2002). A simple testing method for quality control of phosphate coatings based on impedance measurements. *Journal of applied electrochemistry*. Vol 32, 891-896.
- [27] Jegannathan S. et al., (2005). Performance of zinc phosphate coatings obtained by cathodic electrochemical treatment in accelerated corrosion tests. *Electrochimica acta*. Vol 51, 247-256.
- [28] Valentinelli L. et al., (2002). Evaluacion of barrier coatings by cycling testing. *Progress in organic coatings*. Vol 45, 405-413.
- [29] Amirudin A. et al., (1995). Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy. *Progress in organic coatings*. Vol 25, 339-355.