



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

FACULTAD DE INGENIERÍA

***EFFECTO DEL PIGMENTO EN RECUBRIMIENTOS  
ORGÁNICOS, PARA ACEROS DE BAJO % C, COMO MEDIO  
DE PROTECCIÓN***

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO MECÁNICO**

**P R E S E N T A:**

**JUAN JOSÉ PÉREZ LÓPEZ**

**DIRECTOR DE TESIS:**

M. en C. FRANCISCO SÁNCHEZ PÉREZ



**México, D.F.**

**2016**

## *Agradecimientos*

*Gracias a mis padres, por el amor y apoyo que me brindaron durante todos estos años, agradeciendo todas las pláticas que me llevaron a concluir este trabajo, porque aprendí que el trabajo y la perseverancia son lo único que nos lleva a ver finalizadas todas nuestras metas.*

*A mis hermanas:*

*Que siempre confiaron en mí, gracias por su paciencia y comprensión, ustedes siempre fueron mi inspiración para terminar este ciclo, estoy orgulloso de tenerlas a mi lado.*

*Hoy un largo camino ha llegado a su fin, pero todavía hay más caminos por recorrer. Hoy he alcanzado un logro que me produce una gran satisfacción, mis sinceros agradecimientos a cada una de las personas que me apoyaron para terminar esta tesis.*

*Al maestro Francisco Sánchez por brindarme la oportunidad de realizar mi proyecto de tesis, a quien amablemente me prestó de la forma más amigable su valiosa ayuda y dirección; a la UDIATEM donde fue posible realizar el presente trabajo y donde aprendí valiosas experiencias.*

*Así como los profesores. Armando Ortiz Valera, Carlos Alberto González Rodríguez, Jorge Romero Hernández y Roberto Cisneros Hernández. Por sus comentarios y observaciones de esta tesis.*

*A mis amigos íntimos:*

*Ellos saben quiénes son. Por sus preciados consejos y gratos momentos, por su generoso apoyo y por estar conmigo en las buenas y las malas. Gracias amigos.*

*A la Facultad de Ingeniería:*

*Por haberme permitido cumplir una de mis metas y darme los conocimientos para poder desarrollarme como un profesional, además de brindarme los mejores recuerdos de mi vida, y porque en mí sembraste esa manera de pensar.*

# Índice

<i>Introducción</i> .....	5
<i>Objetivo</i> .....	8
<i>Capítulo 1</i>	
Antecedentes.....	9
1.1 Historia de recubrimientos orgánicos.....	10
1.2 Generalidades de los recubrimientos.....	11
1.3 Problemática.....	12
<i>Capítulo 2</i>	
Recubrimientos orgánicos.....	14
2.1 Componentes que forman a las pinturas.....	15
2.2 Clasificación de algunos tipos de recubrimientos orgánicos.....	23
2.3 Características de ambientes “agresivos”.....	27
2.4 Formulación de recubrimientos base poliuretano.....	28
<i>Capítulo 3</i>	
Técnicas de evaluación de recubrimientos orgánicos.....	31
3.1 Técnicas electroquímicas.....	31
3.2 Técnica AC-DC-AC.....	37
3.3 Ensayos en cámaras de corrosión.....	39
3.4 Pruebas de adherencia.....	42
<i>Capítulo 4</i>	
Formulación de un Recubrimiento Orgánico.....	44
4.1 Elementos (componentes).....	45
4.2 Concentraciones.....	46
4.3 Metodología.....	46
4.4 Preparación de especímenes.....	47
4.5 Aplicación.....	49

**Capítulo 5**

**5.1 Análisis de Resultados ..... 50**

**5.2 Recubrimiento orgánico..... 50**

**5.3 Pruebas en la cámara atmosférica ..... 52**

**5.4 Pruebas de Adherencia ..... 64**

**5.5 Ensayos AC-DC-AC ..... 67**

**5.6 Comparativa con otros recubrimientos ..... 71**

**Conclusiones ..... 72**

**Referencias ..... 74**

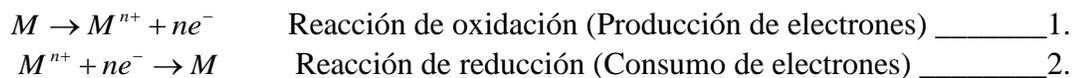
# Introducción

El presente trabajo se desarrolla con la idea fundamental de evaluar los elementos que brindarán protección contra la corrosión en los elementos metálicos que comúnmente son utilizados en actividades diarias del ser humano, ya sea en los automóviles, en las casas, en los alimentos enlatados que consumen, etc.; dicho fenómeno es de suma importancia, ya que a través de los años las pérdidas generadas desde el punto de vista económico, son sustancialmente grandes. A la fecha existe una gran variedad de medios de protección, sin embargo esta investigación se enfoca en el estudio y comportamiento de pigmentos sintéticos en recubrimientos orgánicos de base poliuretano; teniendo con lo anterior un parámetro de la afección de dichos pigmentos en la prevención de la corrosión en aceros de bajo porcentaje de carbono.

El fenómeno de la corrosión se presenta en todos los materiales metálicos procesados por el hombre, generando grandes costos de alrededor de billones de dólares en la industria, ya que representa alrededor del ochenta por ciento en accidentes, daños y paros de planta, es por ello que se da importancia al estudio de este tipo de recubrimientos, tratando de disminuir considerablemente dicho fenómeno.

## ¿Qué es la corrosión?

La corrosión es un proceso electroquímico causante de la degradación de un material metálico a su estado de mínima energía como son óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc., por medio de reacciones de oxidación y de reducción (ecuaciones 1 y 2).



Las reacciones de oxidación y reducción ocurren al mismo tiempo, sin importar el tipo y forma de corrosión que puede ser clasificada de acuerdo al medio circundante como:

- a) Corrosión húmeda o electroquímica, en una interface metal-solución.
- b) Corrosión seca o química, en sistemas no eléctricos o altas temperaturas.

Finalmente hay que hacer notar que las reacciones entre los electrodos y el electrolito se dan en una pequeña región (de micras de espesor) llamada *interface*, y en muchos casos la resistencia del metal a largo plazo está influenciada por lo que ocurre en esta zona.

En la interface metal-recubrimiento se presenta corrosión electroquímica, debido a factores como: la exposición del metal a condiciones agresivas del medio (alta humedad y temperatura), y al efecto de algún agente corrosivo que pasa a través del recubrimiento. [Ávila, 1999].

Por tal motivo han surgido diferentes recubrimientos, para prevenir la corrosión. Un ejemplo de estos son los metálicos, obtenidos por conversión como es el anodizado, recubrimientos por inversión en caliente como son galvanización, estañado, emplomado, aluminización y metalización, los cuales necesitan métodos de aplicación elaborados. Por otra parte existen recubrimientos orgánicos los cuales por su facilidad de aplicación son los más utilizados en el mercado.

Los recubrimientos de tipo orgánico debido entre otras cosas a su relación beneficio-costos y su capacidad para darles mantenimiento aun cuando el elemento ya se encuentre en servicio. Debido a la necesidad de optimizar su empleo es como han surgido diferentes técnicas para la evaluación de pinturas, y también como se ha originado la investigación en busca de recubrimientos con mayor durabilidad a condiciones adversas para sus distintas aplicaciones.

Por otra parte existe una amplia gama de recubrimientos como son acrílicos, alquídicos, epoxídicos, fenólicos, poliuretánicos, ricos en zinc, entre otras, las cuales se emplean para diversas aplicaciones. Esta variedad está principalmente determinada por la base o resina utilizado en su fabricación, esta dependerán de su aplicación y el medio ambiente en que se desempeñarán, además de su función anticorrosiva. Asimismo se derivan otras características a considerar, tales como la duración que se desea que tengan, su posible toxicidad, o las condiciones bajo las que serán aplicados.

Las técnicas que se utilizarán pretenden validar la duración de los recubrimientos bajo condiciones específicas recreadas en el laboratorio, tratando de ser lo más próximas al

comportamiento que tendrán los recubrimientos en condiciones normales de exposición, siendo el medio más adecuado para evaluar dichos recubrimientos.

Como principales métodos de evaluación de estos recubrimientos, tradicionalmente se ha empleado la cámara de niebla salina, el cual presentaba dos inconvenientes: por un lado, requiere ciclos de exposición prolongado de hasta 2000 horas (para pruebas destructivas) para dar por terminada una prueba, y por el otro los resultados obtenidos diferían notablemente de los que se registraban en campo, [ASTM. B117]. Además este tipo de ensayos se caracterizan por ser de tipo cualitativo.

Al tener tiempos tan prolongados de evaluación, las técnicas electroquímicas como técnicas de prueba, como por ejemplo la resistencia a la polarización, el ruido electroquímico (EN, por sus siglas en inglés) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), han cobrado relevancia por su carácter cuantitativo. Dichas pruebas han permitido conocer el comportamiento del material de tal manera que se pueda predecir la vida útil de los recubrimientos y en su defecto poder formular de mejor forma dichos elementos para prolongar su vida útil. [Bierwagen, 1998]

En México la demanda de pinturas ha presentado incrementos a razón de 7.8% anuales, lo que implicó que en diez años se generara un aumento del orden de 112.5%. La actividad que colaboró más para que esto fue la fabricación de recubrimientos, actividad cuyo dinamismo permitió tasas de crecimiento anual de 8.0%, el cual se presentó principalmente en el periodo 2003-2008, [INEGI, 2009]. Este aumento refleja la necesidad del estudio de los recubrimientos, así como de los métodos de evaluación de los mismos.

# *Objetivo*

El objetivo del presente trabajo es evaluar la interacción que existe de diferentes pigmentos sintéticos de óxido de hierro (rojo, dorado y marrón), óxido de cromo (verde) y dióxido de titanio (blanco), aplicados en la formulación de recubrimientos orgánicos, los cuáles son el medio de protección o bien retardar el fenómeno corrosivo que presentan los aceros de bajo contenido de carbono.

Tales recubrimientos serán evaluados en una cámara atmosférica, además de realizar evaluaciones mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, de acuerdo a las normas ASTM G3 y B117, a fin de poder caracterizar los recubrimientos, considerando su aplicación sobre un sustrato base hierro, y así validar la formulación de los recubrimiento empleados en función de qué tan factible son para prevenir el efecto de corrosión.

Por otro lado la formulación del recubrimiento contará con la variación de diferentes tipos de pigmento, ya que se utilizará la misma base de poliuretano para obtener una comparativa de estos.

# Capítulo 1.

## Antecedentes

Cabe mencionar que los recubrimientos orgánicos son de gran importancia, debido a que la aplicación de éstos suele ser simple y “sin grandes inconvenientes”, por lo que no es necesario de equipo y material sofisticado para su aplicación, generalmente es un método económico, según la aplicación y uso en el que se pretenda emplear, sin embargo, para obtener mejores resultados, es necesario una mejor preparación tanto de la superficie como del recubrimiento orgánico.

Un recubrimiento orgánico es una capa de polímero constituidos primordialmente de carbono, hidrógeno y oxígeno, que a su vez son elementos básicos de los organismos vivos y de ahí el adjetivo de "orgánicos". Estos recubrimientos, conocidos coloquialmente como pinturas, son polímeros que forman capas muy finas sobre el sustrato metálico para protegerlo. Hoy en día es el mecanismo de protección más empleado contra este proceso químico “corrosión”. Se compone básicamente de tres elementos: un solvente, una resina o ligante y un pigmento. [Forsgren, 2006].

Una pintura puede definirse como un compuesto líquido a temperatura ambiente, transformándose después de la aplicación en una capa sólida y consistente, mediante un proceso físico químico y que permanece adherida al sustrato.

De forma más general, incluyendo sus elementos constituyentes, puede definirse como: “La pintura es un líquido que consiste en una dispersión de un pigmento en un ligante o resina, diluida en un solvente y con aditivos según las propiedades que se necesite, por lo que, al aplicar la pintura, se evapora el solvente, el ligante se convierte entonces en una película sólida y continua que envuelve las partículas del pigmento, quedando adherida a la superficie que se ha pintado”. [Giudece, 2009].

## 1.1 Historia de recubrimientos orgánicos

Los recubrimientos orgánicos existen desde tiempos remotos, en la prehistoria se utilizaban para representar sucesos sobre roca (pinturas rupestres). Algunas civilizaciones usaban recubrimientos en barcos, utensilios musicales, armas, templos y palacios, con una gran variedad de pigmentos y ligantes, algunos de ellos utilizados hasta hoy en día, aplicadas sobre una gran variedad de materiales metálicos y no metálicos. En la actualidad se consideran como esenciales para realizar eficazmente la prevención de la oxidación y corrosión en la industria.

Durante su desarrollo han existido cambios en su elaboración. En un principio el conocimiento adquirido pasaba de padre a hijo, haciendo que la formulación fuera casi un arte y en consecuencia los progresos técnicos eran extremadamente lentos y la técnica era bastante elemental. Fue hasta el siglo XIX en que la primera fábrica de pinturas fue construida; en Filadelfia en 1804. Ya para el año de 1900 se comenzaron a emplear químicos, además de elementos que ayudaran al recubrimiento (aditivos), buscando elevar la calidad de las pinturas. Esto trajo como consecuencia que químicos y productores dieran inicio a la *Federation of Societies for Paint Technology*, diseñada para el estudio de la tecnología de las pinturas así como para elevar la calidad de éstas.

Con progresos más estrictos y metodologías bien elaboradas el avance de la industria de las pinturas ha sido constante y acelerado en cuanto al crecimiento tecnológico. Las pinturas modernas están muy por encima de aquellas fabricadas a principios del siglo XX, en cuanto a calidad y comportamiento. Este acelerado progreso ha sido principalmente el resultado de la gran cantidad de investigaciones que ahora se llevan a cabo en comparación con las que se hacían hace 50 años o más, lo que hace preciso un íntimo conocimiento de las materias primas utilizadas en la elaboración de pinturas, de los procesos empleados y de las características generales de las películas obtenidas a partir de los productos con que se elaboran. [Giudece, 2009].

## 1.2 Generalidades de los recubrimientos

Existen un sin número de recubrimientos, esto se debe a las necesidades y exigencias a las cuales serán sometidos, ya sea para ser utilizados en medios marinos, industriales, urbanos y rurales.

En un principio se pensaba que los recubrimientos podrían actuar como verdaderas barreras impermeables, capaces de impedir el movimiento de líquidos, gases e iones a través de ellas. Hoy en día se conoce que es muy complicado evitar la permeabilidad al paso de agua, gases ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ , etc.) e iones ( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4$ ,  $SO_2^-$ , etc.) a través de ellos, para así impedir completamente los procesos osmóticos y de corrosión. [Giudece, 2009].

La calidad y eficacia de un esquema de un recubrimiento dependerá de la selección y formulación adecuada de sus componentes, del método empleado de aplicación y curado, al igual que de la preparación superficial del sustrato metálico. Por lo tanto, el tipo de protección de estas sustancias es debido principalmente a dos efectos:

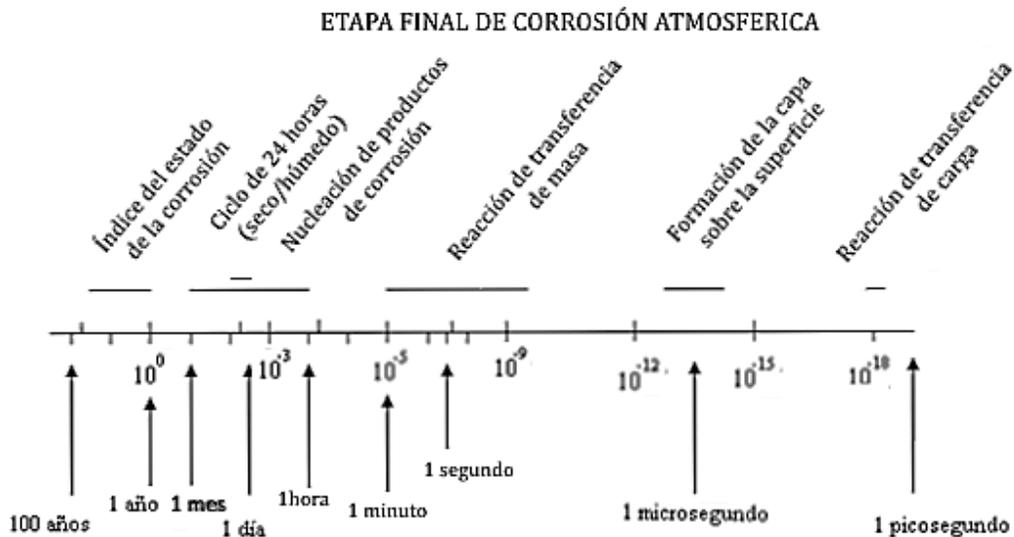
**1. Efecto barrera.** El recubrimiento debe mostrar un comportamiento aislante frente al paso de oxígeno, agua e iones suficientemente bueno, el cual no podrá pasar a la superficie metálica. Una mayor impermeabilidad al paso de estos agentes agresivos favorece el impedimento a procesos de ampollamiento osmótico, delaminación y corrosión.

**2. Efecto inhibidor.** La protección es proporcionada por la presencia de inhibidores (recubrimiento de conversión) o pigmentos anticorrosivos (imprimación) en la formulación del sistema del recubrimiento. Se pretende mediante una acción directa (compuestos solubles) o indirecta (compuestos insolubles), mitigar el proceso de corrosión una vez que el electrolito ha difundido a través del recubrimiento. [Bilurbina, 2003].

### 1.3 Problemática.

Teniendo en cuenta que la corrosión atmosférica es la que se da a partir de la interacción de aleaciones metálicas con el medio ambiente de una cierta zona, y adquiere gran importancia ya que casi todos los sistemas construidos por el hombre están bajo los efectos de ésta.

La problemática de su estudio, modelado y simulación en el laboratorio radica en la cantidad y complejidad de la interacción de las variables involucradas en el proceso, que son de carácter tanto químico, físico y electroquímico, en el mismo camino está lo que duran las diferentes etapas por las que pasa el fenómeno, ya que algunas etapas pueden durar picosegundos, por ejemplo la reacción instantánea del metal con una molécula de agua del ambiente y la formación minúscula de un óxido, como otras pueden durar incluso décadas, debido a que cuando los productos de corrosión ya no varían en el tiempo, es porque la velocidad de disolución y reformación está en estado estacionario o en equilibrio, entonces éstos alcanzan un espesor constante, como se ilustra en la Figura 1.1. El tiempo requerido para lograr un estado estable de corrosión puede tomar varios años o hasta décadas. Por esto es que el estudio de la corrosión atmosférica y el análisis de sus efectos en mucho siguen siendo de tipo experimental.



**Figura 1.1** Ordenes de magnitud de los periodos requeridos para el desarrollo de los fenómenos característicos de la corrosión atmosférica [Leygraf, 2000].

Dentro de los ramos económicos, la corrosión provoca pérdidas millonarias e incluso humanas por: explosiones, que provocan muertes; contaminación, derivada de derrames petroleros; o daños en las partes metálicas, de oleoductos, plataformas petroleras, tuberías de agua, puentes, calefacciones domésticas, tubos de escape de autos, etcétera.

Las pérdidas por la corrosión de los metales son tan altas que alcanzan varios puntos porcentuales del Producto Interno Bruto (PIB), que en naciones del primer mundo, como Estados Unidos, Japón o Gran Bretaña, fluctúan entre el 3 y 4 por ciento. [UIA, 2012]

Aunque en nuestro país no hay cifras precisas, si se toman en cuenta esas estimaciones internacionales y que el PIB de México en 2012 fue de 9 mil 530 billones de dólares (según datos del Fondo Monetario Internacional), se hablaría de una pérdida por corrosión de 285 a 381 billones de dólares en ese año.

El treinta por ciento de esos gastos podrían evitarse si se tomaran las medidas preventivas adecuadas de mantenimiento y protección, por ejemplo a través de pinturas o tratamiento de superficies, lo que se sabría si se tuviera el conocimiento pertinente; como los fenómenos electroquímicos que pueden prevenir la corrosión.

Por otro lado, la corrosión podría prevenirse si se aplicara algunos conocimientos de electroquímica, donde se estudia las reacciones de intercambio de electrones, que ocurren sobre la superficie, estos procesos y aplicaciones que previenen la corrosión, son utilizados en materiales metálicos, como es el caso del anodizado en el cual genera una capa de óxido sobre la superficie, asimismo existen recubrimientos como el galvanizado el cual ocupa al zinc como ánodo de sacrificio para proteger el metal, el estañado, emplomado, aluminizado y metalizado.

Por tal situación, es de suma importancia el desarrollo de recubrimientos orgánicos adecuados para la protección del fenómeno de corrosión, los cuales deberán de ser capas de proteger la superficie base o metálica, además de tener una buena compatibilidad con el material utilizado, así con el medio ambiente.

# Capítulo 2

## Recubrimientos orgánicos

Un recubrimiento orgánico es una capa de polímero constituido primordialmente de carbono, hidrógeno y oxígeno, que a su vez son elementos básicos de los organismos vivos y de ahí el adjetivo de "orgánicos". Estos recubrimientos, conocidos coloquialmente como pinturas, son polímeros que forman capas muy finas sobre el sustrato metálico para protegerlo. Hoy en día es el mecanismo de protección más empleado contra este proceso electroquímico de la "corrosión". Se compone básicamente de tres elementos: un solvente, una resina o ligante y un pigmento. [Forsgren, 2006].

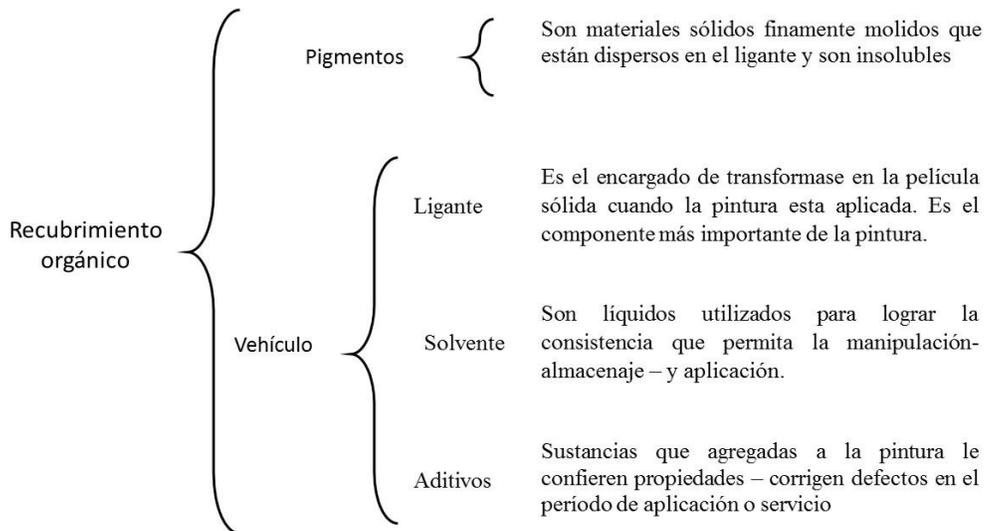
El solvente es el medio que se encarga de reducir los componentes no volátiles a la viscosidad adecuada de aplicación, ayudando a las partículas del pigmento a mantenerse unidas entre sí, una vez que el solvente se ha evaporado y puede decirse que el recubrimiento ha curado, además de exhibir una uniformidad del espesor de la película y carencia de irregularidades en su superficie.

El pigmento disminuye la permeabilidad además de proveer opacidad y color; de este modo protege a la resina de la degradación por radiación ultravioleta y escuda al sustrato. Con frecuencia también inhibe la corrosión.

Algunos recubrimientos polimerizan y forman enlaces entre sus componentes al tiempo que se evapora su solvente, mientras que otros sólo forman una capa consolidada por partículas. Dependiendo, entre otros factores, del uso y las condiciones ambientales a que estarán sometidos, se aplican sobre un sustrato metálico específico.

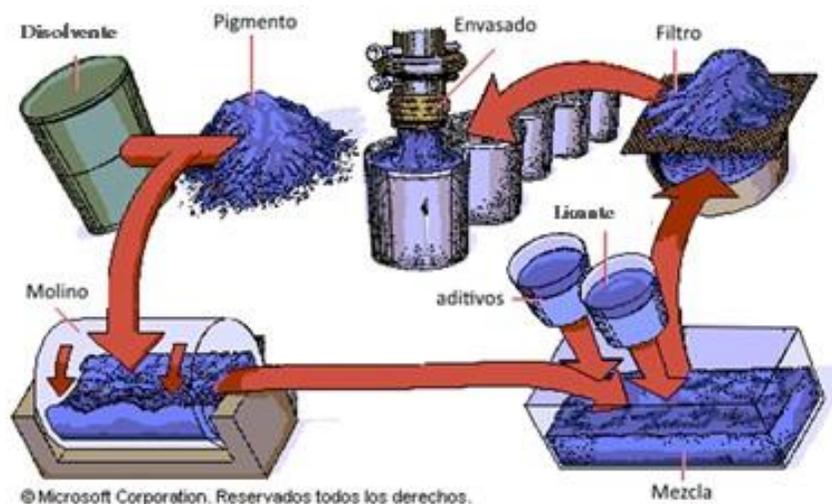
## 2.1 Componentes que forman a las pinturas

Los recubrimientos orgánicos se componen de un vehículo que reúne los elementos líquidos fundamentales y los pigmentos, Figura 2.1.



**Figura 2.1 Componentes de un recubrimiento orgánico [Giudece, 2009]**

Se conocen en la industria de los recubrimientos como materias primas, aunque estén lejos de serlo en un sentido estricto. El proceso de fabricación de un recubrimiento consiste en una pre-mezcla del pigmento con una parte del solvente en la dispersión o molienda de esta mezcla, completado de la misma forma con los restantes componentes de la fórmula, el ajuste de color, de viscosidad y demás características de control, y finalmente el filtrado o centrifugado. (Figura 2.2). [Forsgren, 2006]



**Figura 2.2** Proceso de Fabricación de recubrimientos orgánicos.

## Resina o Ligante

El ligante es un componente fundamental en la formulación para obtener productos con propiedades preestablecidas, con el fin de satisfacer las condiciones que determina el sustrato y del medio ambiente. Son polímeros que forman una película cohesiva sobre el sustrato y que tienen como función aglutinar adecuadamente los pigmentos después del secado.

Su selección está influenciada desde un punto de vista técnico-económico, considerando las características del sustrato, la acción del medio, las exigencias físico-químicas de la película, los requerimientos de preparación superficial del sustrato, condiciones de aplicación y la expectativa de comportamiento.

Definido el material formador de película (uno o más ligantes) y como consecuencia directa la composición de la mezcla solvente, en función del método de aplicación (brocha, rodillo, equipos con o sin aire comprimido, inmersión, etcétera), se realiza la selección de los demás componentes (pigmentos, aditivos y solventes), para formular el producto final. En muchos casos, los equipos empleados en la elaboración de recubrimientos influyen significativamente sobre las propiedades del material. [Giudece, 2009]

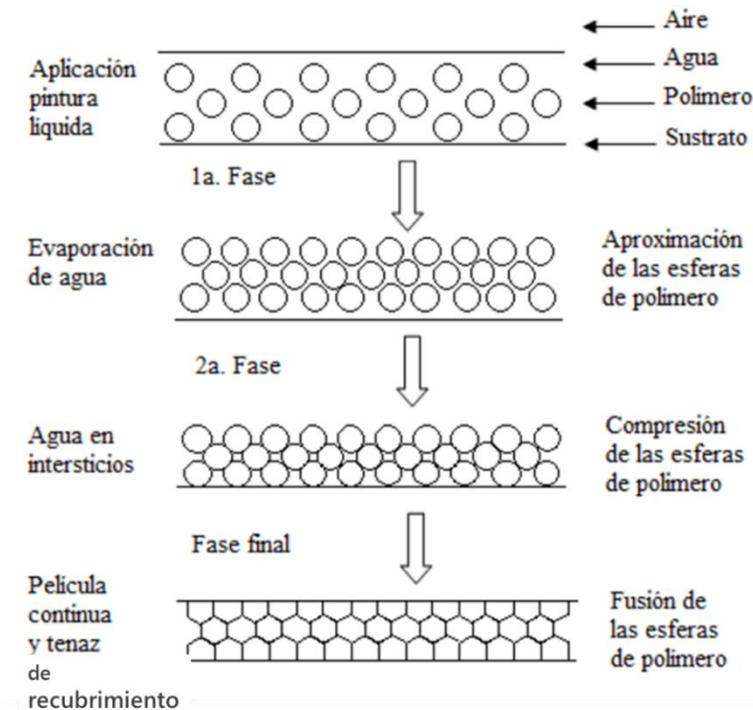
Las propiedades más importantes de un ligante en los recubrimientos orgánicos son:

- La dureza y flexibilidad de la película que forman.
- La adherencia al sustrato.
- La estabilidad frente a la temperatura.
- La resistencia al cambio de color.
- La resistencia al agua y el sol.
- La resistencia a productos químicos en general.

El secado de las resinas y polímeros se puede realizar, según el tipo de producto que se trate

[Buxbaum, 2005]:

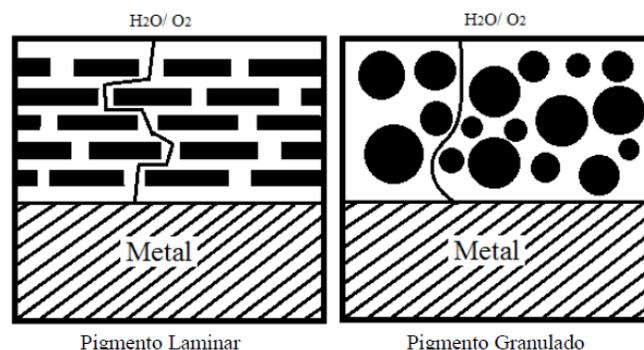
- Por simple evaporación del solvente.
- Por evaporación del agua y fusión de las gotitas de polímero.
- Por evaporación del solvente y reacción con el oxígeno del aire, (Figura 2.3).
- Por evaporación del solvente o del agua y reacción química de los componentes de la pintura.
- Por evaporación del solvente y reacción de los componentes por temperaturas altas en un horno.
- Por reacción química de sus componentes debido a radiaciones ultravioleta intensas.



**Figura 2.3** Secado y formación de película de recubrimiento a base de dispersiones acuosas de polímeros [Giudece, 2009]

## Pigmento

El pigmento proporciona color, consistencia, duración, brillo, al igual tiene un efecto sobre la viscosidad del vehículo, siendo éste último toda la parte líquida de las pinturas, sean volátiles o no. Un recubrimiento sin pigmento, recibe el nombre de barniz o laca, no tiene carácter de inhibidor, ni ejerce ningún tipo de protección catódica, su acción protectora se limita al efecto barrera (Figura 2.4).



**Figura 2.4 Efecto bañera de un recubrimiento. Se caracteriza en que las partículas del pigmento se orientan paralelamente al sustrato formando varias "láminas" que complicarán la difusión (camino o ruta) del agua, oxígeno y contaminantes hacia el sustrato. [Buxbaum, 2005]**

Los pigmentos están constituidos por partículas pequeñas de sólidos finamente divididos, seleccionados para impartirle a la película propiedades específicas como, color y opacidad, aumentar la adhesión, cohesión y la permeabilidad de la película, además de mejorar la resistencia mecánica y química, proporcionando en algunos casos propiedades antioxidantes, además de características como estabilidad a la luz, a la intemperie, tonalidad, pesos específico, tamaño y forma de partícula, absorción al aceite, estabilidad al calor, etcétera.

Existen diversos tipos de pigmentos, los cuales se muestran a continuación:

- **Pasivos:** Reconstruyen y estabilizan el revestimiento de óxido dentro del sustrato metálico expuesto, los más comunes son el cromato de zinc o de estroncio.
- **Galvánicos:** Estos pigmentos son partículas del metal activos. En la exposición, estas partículas funcionan como ánodos mientras que en la superficie del metal sólo ocurre la reacción catódica.
- **Alcalinos:** Este tipo de pigmentos reducen el área activa para la corrosión formando una barrera iónica con el sustrato. [Forsgren, 2006 & Stoye, 1998]

Los pigmentos inorgánicos cumplen en general con este requisito en solventes orgánicos, pero pueden contener sustancias solubles en medios acuosos y generan cierta inestabilidad alejados de la neutralidad (valores de pH ácidos o alcalinos) lo que pueden generar sangrado (partes solubles que se difunden hacia la capa aplicada sobre ella) o eflorescencia, (difusión y posterior cristalización de la parte soluble del pigmento sobre la superficie). Teniendo que los pigmentos orgánicos llegan a presentar cierta solubilidad en el solvente, puede conducir a las fallas mencionadas para pigmentos inorgánicos.

El pigmento es un material que debe ser insoluble en el vehículo, además de que no debe de reaccionar químicamente con los componentes del sistema. [Giudece, 2009]

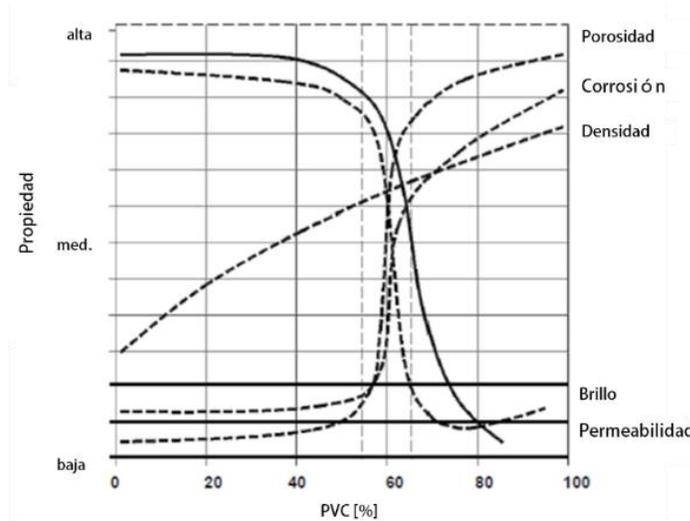
La relación cuantitativa entre el pigmento y el ligante habitualmente se expresa como concentración de pigmento en volumen de la película seca y se indica como PVC por sus siglas en inglés, (pigment volume concentration PVC).

La expresión matemática que define: la relación concentración de pigmento en volumen (PVC) está dada por

$$PVC = \frac{VP}{VP + VL}$$

donde VP es el volumen de pigmento y VL representa el volumen de ligante.

Por lo tanto uno de los factores importantes en la formulación es la PVC, la cual permite determinar si el grado de concentración es el idóneo para el ligante empleado, de lo contrario puede verse reflejado en la modificación de las propiedades del recubrimiento, como se muestra en la figura 2.5. Si la PVC es superior, se podrá generar espacios entre las partículas de pigmentos, las cuales se ocuparían con aire y a su vez con partículas que propicien el fenómeno de corrosión para lograr un adecuado empaquetamiento de las partículas del pigmento y el ligante, se debe escoger adecuadamente este último.



**Figura 2.5. Diagrama de porcentaje en la variación de la PVC**

Sin embargo existen relaciones que transfieren a distribuciones conformadas por ejemplo:

- Pigmento, ligante y aire, en la que los espacios entre las partículas están ocupados solo parcialmente por el material formador de película.
- Pigmento y ligante, en la que los espacios vacíos están totalmente completados por el ligante, además hay un exceso de éste, por lo que la densidad de empaquetamiento de las partículas de pigmento no alcanza su máximo valor, este punto único, fue llamado como CPVC (critical pigment volume concentration).

Resumiendo, un valor de PVC superior al de la CPVC, significa que la cantidad de ligante no es suficiente para completar los espacios vacíos e inversamente un valor de PVC inferior a la CPVC, indica que el ligante está en exceso y las partículas de pigmento no están en contacto entre sí. Consecuentemente, los cambios abruptos en las propiedades de las películas están asociados al punto de transición definido como CPVC como se muestra en la figura 2.4 [Revie, 2011].

## Solventes

Los solventes son de gran importancia en la constitución del recubrimiento, pero no influyen de forma decisiva en las características de la película una vez seca, ya que forman parte de la composición desde su principio hasta que se forma la película sólida. En ese momento el vehículo se ha evaporado y desaparece de su composición.

El uso de los solventes es imprescindible para la fabricación de recubrimientos, ya que la mayoría son productos sólidos o de muy elevada viscosidad, por lo que es preciso disolverlos, de esta manera se fabrican recubrimientos líquidos que se puedan aplicar [Stoye, 1998], permitiendo que la película penetre en los poros de la superficie, se extienda y adapte cualquier forma, y que se aplique según el método escogido con lo que se ajusta la viscosidad del recubrimiento en función de los diferentes métodos de su aplicación.

De acuerdo a su composición los diluyentes pueden clasificarse en:

- Tóxicos por inhalación.
- Perjudiciales para el ambiente en las capas bajas de la atmósfera produciendo daños en la capa de ozono.
- Presentar un mayor o menor riesgo de inflamación o explosión.
- El agua actúa como solvente, no tiene toxicidad y no es inflamable, pero en muchos de los casos no es capaz de disolver resinas o ligantes.

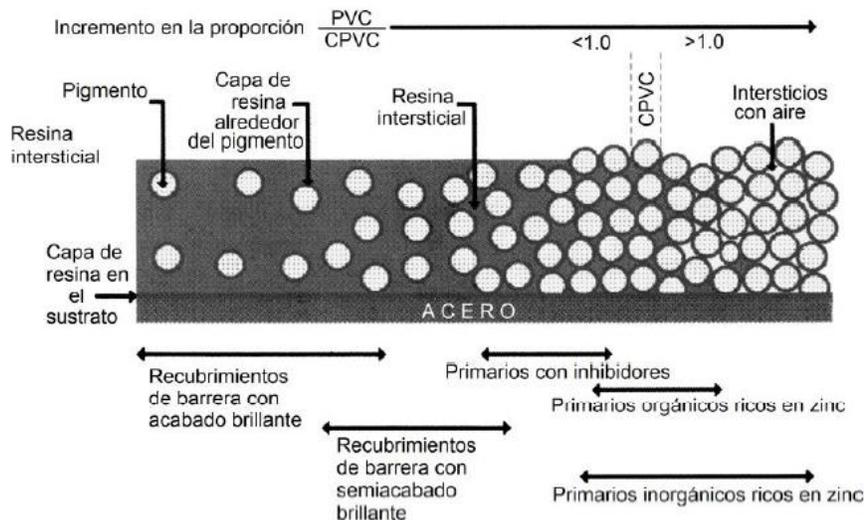
## Aditivos

Se emplean por regla general en pequeñas proporciones para modificar las características generales de diferentes maneras. Los aditivos se nombran de acuerdo con su modo de acción, por ejemplo, una de ellas es que al ser mezclados con las pinturas actúan como eficaces remedios para evitar la incrustación de animales marinos en el casco de los barcos, comportándose a modo de sustancias tóxicas para la fauna y flora marina que tiene tendencia a fijarse en las superficies metálicas de los buques.

Ejemplos de éstos son:

- Agentes anti hongos.
- Agentes de dispersión amortiguadores ultravioleta.
- Agentes de retardo del fuego. [Schweitzer, 2006]

La relación entre todos estos componentes es de gran importancia para la calidad final del recubrimiento, en especial la existencia con la resina, siendo de particular interés para la protección que brinden contra la corrosión. Entre las más usuales e importantes se encuentra la proporción en peso entre pigmento y resina, así como la concentración de pigmento en volumen (PVC -pigment volume concentration), teniendo esta magnitud consecuencias de mayor alcance, ya que es posible determinar de manera experimental, un valor crítico (CPVC -critical pigment volume concentration) a partir del cual ciertas propiedades (como la resistencia al desgaste o permeabilidad) del recubrimiento mejoran o decaen rápidamente, en función de que se encuentren por arriba o por debajo de ésta magnitud. Por lo general, debido a las propiedades que se requieren para un óptimo desempeño de un recubrimiento, se formulan por debajo del valor crítico de la concentración de pigmento en volumen (Figura 2.6). Igualmente la naturaleza del pigmento, la resina y la interacción entre estos dos determinan el grado de modificación del pigmento a las propiedades finales del recubrimiento. [Perera, 2004]



**Figura 2.6** Criterio para identificar diferentes clases de recubrimientos anticorrosivos, en función de la proporción entre la concentración de pigmento en volumen (PVC) y su valor crítico (CPVC) [Revie, 2011].

## 2.2 Clasificación de algunos tipos de recubrimientos orgánicos

La diversa cantidad de componentes y especialmente de resinas, da lugar a la creación de un extenso mercado de recubrimientos orgánicos. Estos deben ser empleados contemplando el ambiente en el que se desempeñaran, ya que en función de esto funcionarán de mejor o peor manera. Algunos tipos de recubrimientos son las alquídicos, epoxícos, fenólicos y poliuretanos, por mencionar algunas.

### Recubrimientos acrílicos

Pueden formularse a partir de resinas termoplásticas. Las resinas están formadas de polímeros de acrilato, predominando el polimetil metacrilato y polietil acrilato. Son excepcionalmente estables al deterioro causado por el oxígeno y la luz ultravioleta.

Las resinas acrílicas, particularmente los metacrilatos son poco resistentes a la acción de bases y ácidos, y moderadamente resistentes a los agentes corrosivos, gases y humos industriales. [Schweitzer, 2006].

Además poseen buenas propiedades mecánicas, especialmente presentan una buena dureza. Los acrílicos anticorrosivos por lo general son base agua o formulaciones a base de látex. Un inconveniente es su sensibilidad frente a soluciones alcalinas, donde éstos tienden a una reacción de saponificación, durante ésta reacción un ácido graso del recubrimiento reacciona con el medio alcalino (base), como resultado se obtiene la sal de dicho ácido o base (por medio de un proceso como éste se obtienen productos como el jabón).

### Recubrimientos alquídicos

Son tal vez las resinas sintéticas más importantes. Utilizados en la lucha contra la corrosión desde que fueron introducidos comercialmente a finales de los años veinte. Los recubrimientos fabricados a partir de resinas alquídicas raramente muestran poca fluidez y homogeneidad. Se emplean en acabados de calidad superior y en casi todas las clasificaciones de recubrimientos industriales, de superficie y conservación se considera lo anterior. Se componen de poliésteres y ácidos, combinados químicamente con aceites en distintas proporciones. El anhídrido tánico es el principal ácido policarboxílico usado en este tipo de resinas, aunque se encuentran otros como el ácido maleico, succínico, isoftálico, tereftálico,

por mencionar algunos. Entre los aceites utilizados en diversas proporciones para poder producir las resinas se encuentran el de linaza, soya, ricino y algodón. [Parker, 1978]

Los compuestos alquílicos de talato de glicérido con aceites oxidantes puros, constituyen el grupo más importante y el más utilizado de todas las resinas alquílicas, debido a su notable y excepcional combinación de propiedades, además que con frecuencia se mezclan con otros productos como las amino resinas para mejorar su velocidad de curado o secado, así como la dureza y el tiempo de vida del recubrimiento.

Las desventajas que acarrearán, es que aún después de su curado sigue reaccionando con el oxígeno del medio ambiente, lo que da como resultado que se vuelva frágil al paso del tiempo. Cabe señalar que éstos no soportan de ninguna manera el contacto con medios donde se espere un comportamiento alcalino, por lo que tienden a la saponificación.

### **Recubrimientos epoxídicos**

Uno de los polímeros más usados dentro de la industria de los recubrimientos, debido a que con este tipo de resinas es posible elaborar recubrimientos que al aplicarlos presentan buenas propiedades mecánicas, adherencia, flexibilidad, tenacidad, dureza, brillo y resistencia a la abrasión. La mayoría se fabrican a partir de bisfenol A y epiclohidrina en proporciones variables, dependiendo del producto deseado. No polimerizan por sí solas, necesitando catalizadores, tales como aminas en pequeños porcentajes u otros materiales reactivos en porcentajes mayores, tales como poliaminas o poliamidas.

- *Poliaminas*: Estas resinas son más duras y menos flexibles, sin embargo sus propiedades disminuyen al aplicarse en condiciones de humedad elevada. Requieren siete días de secado para poder obtener todas sus propiedades.
- *Aminas*: Son parcialmente resistentes a sales, ácidos y solventes orgánicos. La formación de la capa presenta gran permeabilidad en comparación con otros epoxídicos.
- *Poliamidas*: Presentan cierta resistencia a sales, ácidos, álcalis y solventes orgánicos, sin embargo presentan mejor resistencia al agua, excelente adherencia, brillo, dureza y resistencia a la abrasión. [Forsgren, 2006 & Stoye, 1998]

Además tienen excelente resistencia al agua, a los químicos y ácidos y en comparación con otros recubrimientos poseen una mejor respuesta al contacto con soluciones alcalinas. Sin embargo son bastante susceptibles a degradarse en presencia de los rayos de luz ultravioleta (UV).

### **Recubrimientos Fenólicos**

Son obtenidas a partir del fenol que reacciona con el formaldehído, pueden formar distintos tipos de resinas como, fenólicas termoplásticas y fenólicas termoestables, modificando la cantidad de fenol y formaldehído, además de emplear distintos catalizadores. Presentan un secado rápido, buen aspecto, resistencia a la humedad y agentes químicos, sus inconvenientes son la pérdida de color o tendencia a amarillentarse después de ser aplicado. [Parker, 1978 & Schweitzer, 2006].

### **Recubrimientos Poliuretanos**

Con este tipo de recubrimientos se realizan acabados con un alto grado de tenacidad y resistencia a los agentes atmosféricos, a la corrosión, abrasión y agentes químicos. Se fabrican a partir de isocianatos, principalmente diisocianato de tolueno (DIT), mejorando las propiedades de los aceites secantes. La introducción de enlaces de uretano en las moléculas del aceite secante aumenta la dureza y resistencia a la abrasión y forma una nueva clase de vehículos conocidos como aceites de uretano, estos forman buenos barnices de exteriores e interiores, pinturas de mantenimiento y acabados marinos. [Stoye, 1998]

Poseen una excelente resistencia al agua, presentan además buenas propiedades mecánicas, sobre todo a la abrasión, tienen una buena resistencia a los ácidos y solventes y en comparación con otro tipo de recubrimientos presentan una mejor respuesta en contacto con soluciones alcalinas. Sin embargo en presencia de rayos UV son muy susceptibles a degradarse.

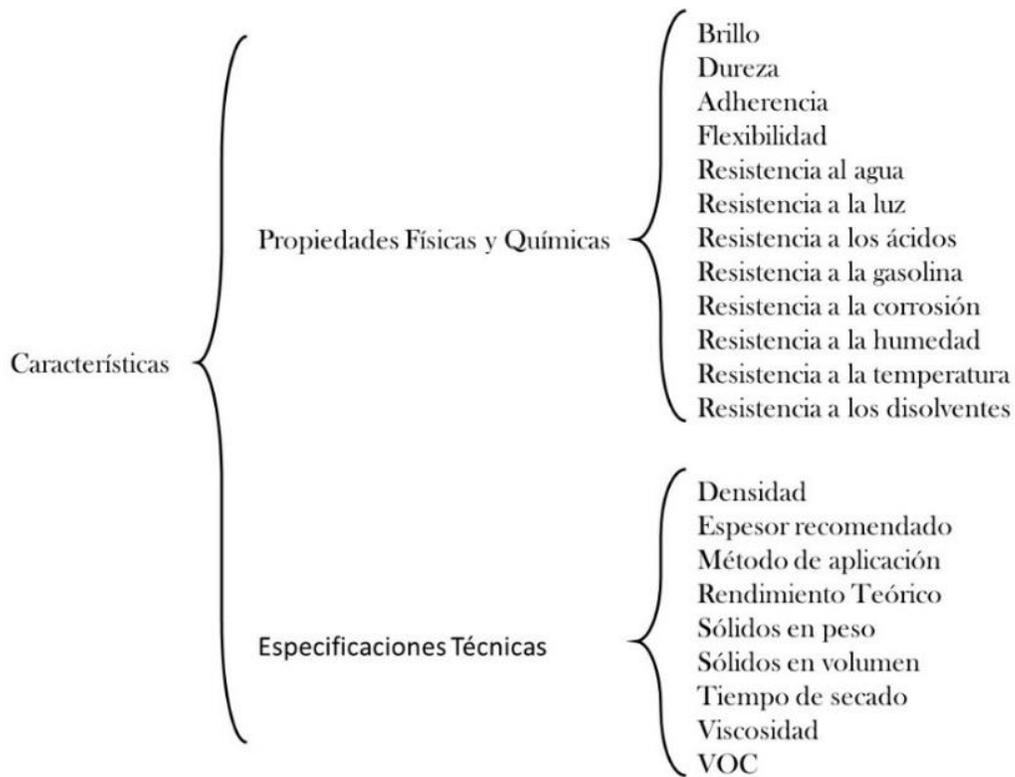
## Recubrimientos ricos en zinc

Debido al agregado de partículas de zinc dentro de ciertas resinas, se genera una especie de galvanizado en frío que provee excelente protección catódica a estructuras de acero después de ser fabricadas.

El metal se encuentra protegido de dos formas contra la corrosión, la primera consiste en una protección preventiva de tipo barrera contra el oxígeno y el agua. El segundo caso se presenta con el zinc, ya que éste al ser un material más noble que el acero se comporta como un ánodo de sacrificio, por lo que el zinc se corroe pero no el metal al estar en contacto con el medio ambiente, existiendo una formación de hidróxido de zinc y carbonato.

El recubrimiento orgánico rico en zinc tiene un menor tiempo de vida que los recubrimientos inorgánicos de zinc, aunque es más fácil su aplicación y preparación superficial. [Forsgren & Schweitzer, 2006].

Entre las principales características ofrecidas por los recubrimientos orgánicos se tiene por supuesto la resistencia a la corrosión, a la luz, etcétera, como se muestra en la figura 2.7



*Figura 2.7 Características presentadas por los recubrimientos orgánicos*

## 2.3 Características de ambientes “agresivos”.

Puesto que el SO<sub>2</sub> al ser uno de los principales contaminantes en la atmósfera, tiene una importante correlación con los fenómenos corrosivos, presentando una incidencia directa en la velocidad de corrosión. Una característica importante del SO<sub>2</sub> es que es más soluble que el oxígeno, lo cual origina que cuando se producen concentraciones muy bajas en la atmósfera pueden obtenerse películas de humedad sobre la superficie metálica con altas concentraciones de este gas, ocasionando el deterioro del metal, [Feliu, 1993].

Habiendo mencionado que la corrosión atmosférica es importante en la industria ya que la mayoría de los sistemas construidos por el hombre se desempeñan a la intemperie, es transcendental describir todos los efectos a considerar de los factores más importantes que dan lugar al fenómeno de la corrosión atmosférica; lo siguiente es ver en qué tipos de zonas ambientales se conjuntan, como se desarrollan y de qué tipo es su agresividad. Para poder clasificar de acuerdo a esto, se elaboró una sencilla pero útil tipología para señalar el tipo de zona en la que va a interactuar un metal, las cuales pueden presentar combinaciones. Ésto se describe a continuación:

- a) **Industrial.-** Se caracteriza por las emisiones de las zonas industriales, en particular por presentar todo tipo de contaminación por azufre en forma de dióxido de azufre principalmente, el cual proviene en su mayoría de la combustión. Así como concentraciones importantes de cloruros, fosfatos y nitratos.
- b) **Urbano.-** Este tipo de atmósfera es similar al industrial con bajo nivel de emisiones producto de la industria pesada, sus contaminantes provienen también de la combustión de materiales fósiles fundamentalmente producidas por fuentes móviles, así como las características antropogénicas. Los contaminantes más usuales son NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) y SO<sub>x</sub>, principalmente.
- c) **Marino.-** Esta atmósfera se caracteriza por tener una alta concentración de cloruros. La concentración de NaCl en este ambiente se mantiene superior a los 15 mg/m<sup>2</sup> -día, no importando el nivel de SO<sub>2</sub> que se presente. La corrosividad se puede ver incrementada por la existencia de industria en la zona, así como también por la temperatura y la dirección de los vientos dominantes.

- d) **Rural.-** Esta atmósfera se caracteriza por la presencia de contaminantes provenientes del empleo de fertilizantes y la descomposición de materia orgánica lo cual da como resultado la activación de otros mecanismos de corrosión, debido a la presencia de iones amonio, nitratos, etc. [Cerrud, 2003].

Los recubrimientos que se formularán deben someterse a un ambiente agresivo para probar sus características, así como los efectos corrosivos que se puedan presentar al ser sometidos a un ambiente urbano, lo cual se llevará a cabo en la cámara atmosférica, la cual cuenta con inyección de gases contaminantes basado en concentraciones de SO<sub>2</sub> y NO, esto de acuerdo a Norma NOM-022-SSA1-2010, además opera a una alta humedad, lámparas con luz ultravioleta y ciclos de temperatura. Esta aportación determinará si la protección frente al fenómeno de corrosión es adecuada, en caso de ser positiva, deberá satisfacer los ambientes agresivos bajo los cuales se encuentre expuesto en condiciones normales de operación.

#### **2.4 Formulación de recubrimientos base poliuretano.**

Los principales componentes que constituye un recubrimiento son el ligante o resina, el pigmento, el solvente y los aditivos. Se profundizará en los recubrimientos de poliuretano ya que es el empleado en este trabajo debido a su alta resistencia a los agentes atmosféricos, a la corrosión, abrasión y agentes químicos.

El término poliuretano abarca los productos intermediarios con funcionalidad isocianato ( $-N = C = O$ ) y también los sistemas formados por la combinación de esos intermediarios con co-resinas.

La química básica de los sistemas poliuretanos implica la reacción de adición, por su carácter de no saturación, de la función isocianato con grupos que contienen átomos activos de hidrógeno (agua, alcoholes, ácidos, aminas, etc.).

Los isocianatos con más de un grupo funcional en su molécula forman enlaces cruzados. El isocianato más empleado es el diisocianato de tolueno (DIT); este, es un líquido volátil y muy irritante para los pulmones y la piel.

Por esta razón, los fabricantes de pinturas parten de pre-polímeros de uretano (relativamente no tóxicos) elaborados a partir de DIT y polioles (proveedores de hidrógeno reactivo) en

proporciones tales que permanecen grupos isocianato no reaccionados. Un polioliol muy frecuentemente empleado es el trimetilol propano.

#### Solventes para recubrimientos base poliuretano

Se debe considerar que la mezcla solvente constituye el medio de disolución del polímero y también el medio de reacción; en consecuencia, los solventes y los diluyentes deben estar exentos de grupos hidrógeno reactivos. Su eficiencia se mide en equivalentes de isocianato, es decir el peso de solvente que se combina con un equivalente gramo de la función característica.

Los solventes para recubrimientos de poliuretano deben estar exentos de agua. Se deben emplear solventes y diluyentes con "grado poliuretano"; esto último constituye una limitación técnico-económica.

#### Pigmentos empleados en recubrimientos base poliuretano

Un requerimiento de importancia es que los pigmentos no deben reaccionar con el grupo isocianato, además debe de presentar elevada resistencia al agua, ácidos, álcalis y a altas temperaturas. Generalmente, se seleccionan dióxido de titanio y óxido de zinc con un diámetro medio de partículas entre 0,15 y 0,20  $\mu\text{m}$ ; estos pigmentos aumentan la reflexión de la luz visible y de la fracción ultravioleta, lo que dispone una menor degradación de la película en exposiciones al exterior.

Las formulaciones de recubrimientos de poliuretano también incluyen usualmente óxido de bario (barita) y tiza (yeso) para otorgarle dureza y resistencia dieléctrica a la película; además, en muchos casos se emplean óxidos de hierros naturales y artificiales como pigmentos de color. La humedad de los pigmentos se debe controlar exhaustivamente. En general, los pigmentos tienen entre 1 y 2% de agua; estos niveles, en sistemas de dos componentes no suelen generar inconvenientes pero en poliuretanos de un solo envase podrían ser catastróficos.

Las composiciones poliuretánicas se complementan con agentes en un nivel inferior al 2% en peso. Así, por ejemplo, también tienen incorporados aditivos antioxidantes y absorbedores de ultravioleta.

Los absorbedores de luz ultravioleta se emplean con un contenido del 2% en peso con respecto al polímero y generalmente son derivados de la benzofenona mono y trisustituidos, hidroxifenil benzotriazoles, etc.

El mecanismo está basado en que absorben radiación UV (350-370 nm) y la emiten en otra longitud de onda no catalizadora de reacciones de degradación.

Los recubrimientos de base poliuretano presentan como ventajas fácil aplicación, rápido secado, alta dureza, buena flexibilidad, excelente retención de color y de brillo, buena resistencia al agua y a los solventes mientras que las principales desventajas son el dificultoso repintado por problemas de falta de adhesión sobre capas viejas, su alto costo y la baja resistencia a la humedad de la mezcla base. [Giudece, 2009]

# Capítulo 3

## Técnicas de evaluación de recubrimientos orgánicos

Este capítulo presenta algunas de las técnicas electroquímicas más usuales para evaluar recubrimientos orgánicos, teniendo en cuenta para su selección, su confiabilidad y rapidez de reproducción, así como de realizar los ensayos en la cámara de atmosférica.

### 3.1 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas permiten realizar ensayos acelerados de corrosión en laboratorio, esto ha permitido grandes avances tecnológicos, puesto que han permitido realizar evaluaciones en un menor tiempo, presentando parámetros cuantitativos que permiten interpretar los resultados.

#### *Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)*

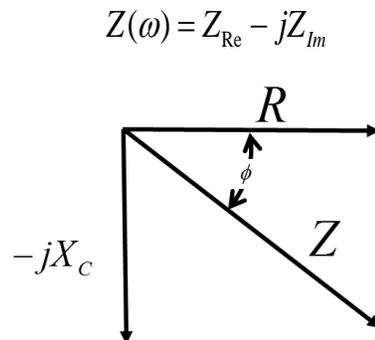
La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), es una técnica que utiliza señales periódicas de CA, que perturba el sustrato metálico permitiendo medir la respuesta electroquímica, la cual analiza la información para describir el análisis sobre el mecanismo y cinética de la corrosión.

En el procedimiento experimental comúnmente utilizado, es la aplicación de una señal sinusoidal de voltaje, midiendo la respuesta en corriente a diferentes frecuencias, aunque también es posible aplicar una pequeña cantidad de corriente y medir la respuesta del potencial. El voltaje, la corriente y la frecuencia son relacionadas por la impedancia en una forma análoga a la ley de ohm. [Ortega, 2008].

$$V = RI \dots \text{Ley de Ohm} \quad V(\omega) = Z(\omega)I(\omega) \dots \text{Forma análoga } (\omega) = 2\pi f$$

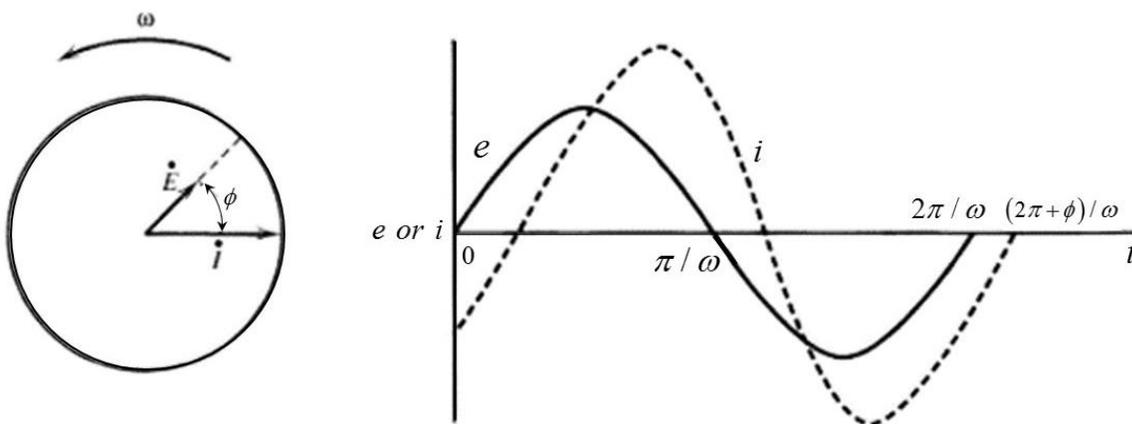
El término  $Z(\omega)$  se conoce como la impedancia compleja y explica la relación entre las amplitudes del voltaje, la corriente así como el intervalo de frecuencias utilizado. Donde la impedancia depende de la frecuencia.

Entonces la impedancia puede ser completamente definida especificando las magnitudes de su componente real e imaginaria, (Figura 3.1).



**Figura 3.1** Vector de impedancia derivado de un diagrama de fasores. [Ortega, 2008].

En términos matemáticos, la impedancia es una función de transferencia que relaciona la respuesta con la perturbación al sistema. Antes de modelar un espectro de impedancias, se debe asegurar que los espectros son válidos. Cuando una onda seno es usada en una perturbación (Figura 3.2), la relación entre corriente y voltaje aplicado puede ser caracterizada por los ángulos de fase y las amplitudes del voltaje y corriente. [Medina, 2006].

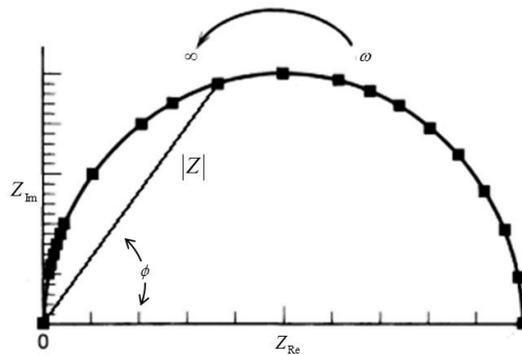


**Figura 3.2** Diagrama de fasores. Muestra la relación entre el voltaje la corriente con respecto con respecto a la frecuencia  $i = I \sin(\omega \cdot t + \phi)$  [Ortega, 2008].

**Gráfico de Nyquist y Bode**

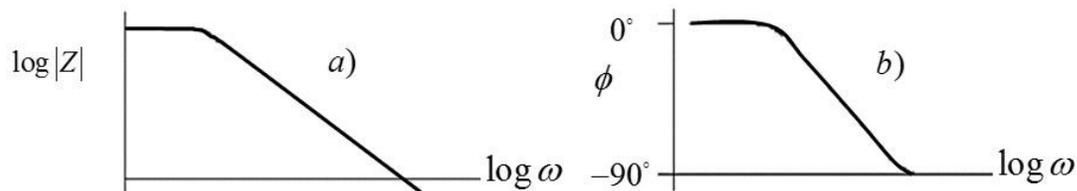
Los gráficos de Bode y Nyquist muestran una visualización de los resultados obtenidos mediante EIS. Teniendo que los puntos en los gráficos representan la impedancia de ese punto a la frecuencia correspondiente.

En el gráfico de Nyquist se muestra la frecuencia que se encuentra localizada de acuerdo a los valores real e imaginario de sus componentes, teniendo que la magnitud de la impedancia está dada desde un punto de la frecuencia al punto de origen del diagrama, definiendo el ángulo de fase como el ángulo que existe entre el eje real y el vector de impedancia (Figura 3.3).



**Figura 3.3 Gráfico de Nyquist [Bard, 2003]**

El diagrama de Bode es una gráfica cartesiana donde el eje de las abscisas representa el logaritmo en base diez de la frecuencia y el eje de las ordenadas representa la magnitud de la impedancia (Figura 3.4 a). Otra variante de esta representación muestra en el eje de las ordenadas el ángulo de fase (Figura 3.2 b). [Bard, 2003]



**Figura 3.4 Diagrama de Bode**

- a) Diagrama de Bode con la magnitud de la impedancia
- b) Diagrama de bode con el ángulo de fase

### Circuitos Equivalentes

En un sentido general, una celda electroquímica se puede considerar una simple impedancia debida a una pequeña excitación senoidal; por lo tanto, se puede representar su funcionamiento por un circuito equivalente de resistencias y de capacitores que pasan la corriente con el mismo ángulo de amplitud y fase que la celda verdadera bajo la misma excitación.

El circuito equivalente de Randles es frecuentemente utilizado (ver Figura 3.5), en él se introducen los elementos paralelos, donde la corriente total a través del interfaz de trabajo, es la suma de distintas contribuciones de un proceso farádico  $i_f$ , y de la carga de doble-capa  $i_c$ . La capacitancia de la doble capa es casi una capacitancia pura, por lo tanto es representada en el circuito equivalente por el elemento  $C_d$ . Los procesos farádicos no pueden ser representados por los elementos de circuito lineares simples como resistencias  $R$  o capacitores  $C$ , cuyos valores son independientes de la frecuencia, por lo que debe ser considerado como impedancia general,  $Z_f$ . Por supuesto, toda la corriente debe pasar la resistencia de la solución; por lo tanto  $R_\Omega$  se inserta como elemento de la serie para representar este efecto en el circuito equivalente. [Bard, 2003].

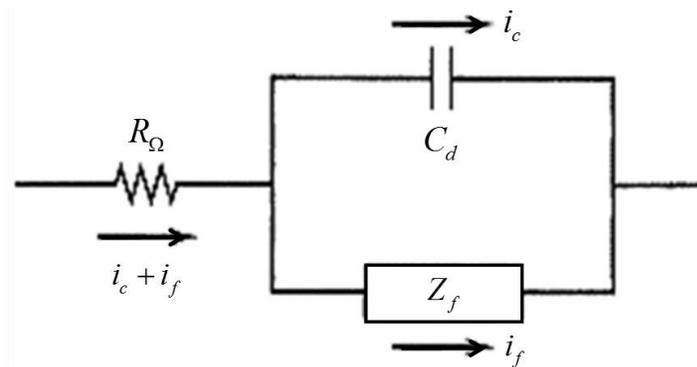


Figura 3.5 Circuito de Randles. [Bard, 2003].

Una representación más simple de la impedancia farádica, es tomar una combinación de un circuito que abarca las resistencias en serie,  $R_s$  y una pseudo capacitancia,  $C_s$ . Una alternativa más es separar una resistencia pura  $R_{tc}$ , resistencia a la transferencia de carga, de otra impedancia,  $Z_w$  impedancia de Warburg, que representa una clase de resistencia a la

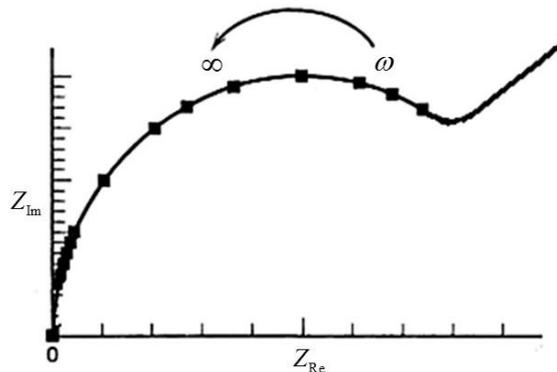
transferencia de masa (Figura 3.6). En contraste  $R_{\Omega}$  y  $C_d$  son elementos casi ideales, siendo que los componentes de la impedancia farádica no son lineales ya que varían con la frecuencia. El circuito equivalente representa el funcionamiento de la celda a una frecuencia dada pero no en otras frecuencias.



**Figura 3.6** Subdivisión de la impedancia farádica [Bard, 2003].

El circuito equivalente mostrado en la figura 3.5, se observa un *gráfico de Nyquist* para un proceso electroquímico simple, como el mostrado en la figura 3.7, observando un semicírculo que representa la zona de transferencia de carga y una pendiente la cual representa un fenómeno difusivo.

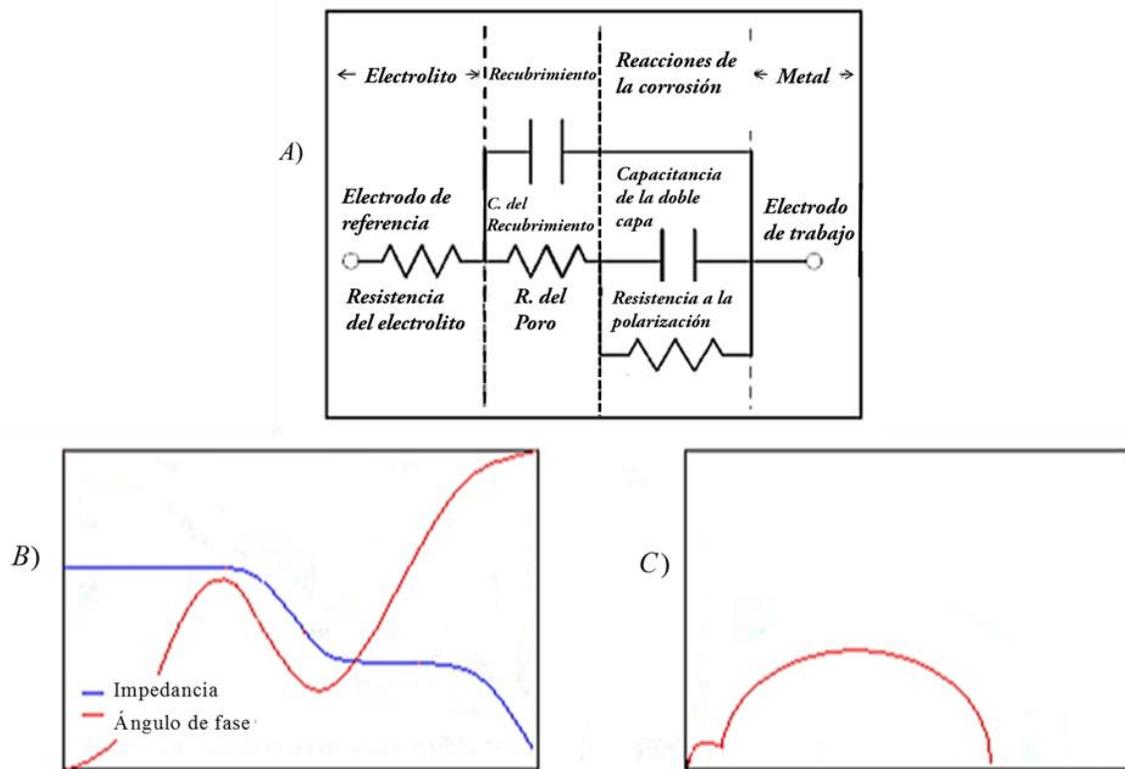
La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica ha sido extensamente utilizada para caracterizar la protección contra la corrosión de metales recubiertos, proporcionando información sobre el comportamiento de este, al ser expuesto a diversos ambientes atmosféricos. Mediante la EIS se puede obtener el índice de corrosión causado por el deterioro del recubrimiento y subsecuente el ataque del electrolito sobre el sustrato.



**Figura 3.7** Representación en el gráfico de Nyquist del circuito de Randles [Bard, 2003].

La versatilidad y nobleza de esta técnica permiten evaluar el comportamiento de los recubrimientos minuto a minuto, demostrando ventajas sobre otras técnicas que requieren un tiempo mayor para obtener datos del sistema. Una ventaja importante de EIS es que los datos

medidos pueden ser descritos analíticamente, utilizando circuitos equivalentes como modelo, tomando en cuenta todas las contribuciones resistivas existentes en el sistema (Figura 3.8).



**Figura 3.8 A) Circuito equivalente de un recubrimiento orgánico con su representación en los diagramas de Bode y Nyquist (B y C). [Bard, 2003]**

Así como el circuito de Randles, existen otros circuitos equivalentes que se ajustan de mejor manera para describir los fenómenos que se ven involucrados durante la respuesta de un recubrimiento orgánico al proteger contra la corrosión, tales como la transferencia de masa y la transferencia de carga, siendo éstos simples de representar mediante elementos eléctricos (Resistencias, Capacitancias, Inductancias), como el mostrado en la figura 3.8A. Una combinación de elementos eléctricos se considera para crear un circuito eléctrico equivalente hipotético, con el propósito de apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica en función de la frecuencia.

Otra ventaja ofrecida por EIS en el estudio de los recubrimientos orgánicos, es el análisis de los gráficos de Nyquist y Bode, en los cuales se pueden reconocer zonas características que

muestran el comportamiento del material en el ambiente al que este expuesto, con el propósito de apreciar la variación de la impedancia en la celda electroquímica.

Desafortunadamente, donde predomina el semicírculo en el gráfico de Nyquist, se obtiene poca información acerca del mecanismo de corrosión, sin embargo, cuando el recubrimiento se ha degradado, se logran observar procesos farádicos, bajo el control de la difusión, ya que toma lugar a través de los poros o direcciones de alta constante dieléctrica formada por la distorsión del polímero. Conforme los sitios de corrosión comienzan a crecer en tamaño, la respuesta en el gráfico de Nyquist cambia por una línea diagonal (Figura 3.7), o descenso en la impedancia del recubrimiento causada por reacciones de corrosión bajo el control de la difusión.

### 3.2 Técnica AC-DC-AC

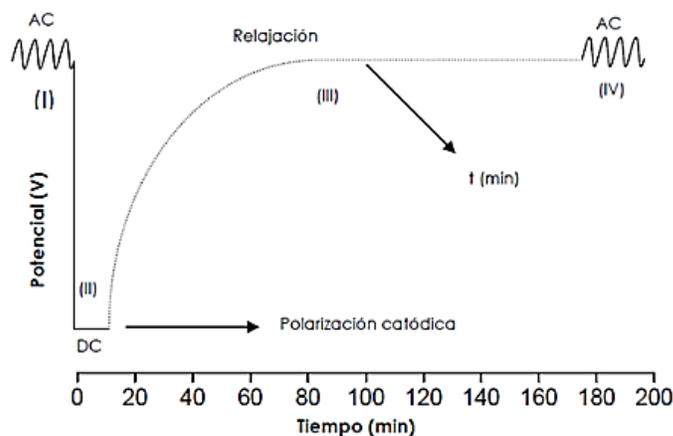
El método de ensayo AC-DC-AC permite realizar la valoración de los recubrimientos orgánicos en una forma rápida, más que la ofrecida por cámaras de corrosión atmosférica o la exposición in situ del objeto, siendo estas pruebas ampliamente utilizadas para degradar a un recubrimiento, esto debido a que permite obtener resultados en 24hrs.

Inicialmente se realizan los ensayos EIS, que permiten obtener el estado de la película inicial, esto es, sin ninguna forma de daño o exposición; continuando con la aplicación de una polarización catódica, la cual se realiza con la finalidad de establecer un potencial negativo en el sustrato, provocando el paso de iones ( $H^+$ ,  $Na^+$ , por mencionar algunos) desde el electrolito a la película, con los cuales se puede causar el deterioro y formación de poros en el recubrimiento; aunque también, el deterioro del recubrimiento debido a la polarización catódica puede ser provocado por un proceso en la interface película-metal, si la reacción catódica de producción de  $H_2$  (g) y/o  $OH^-$  ocurre.[Rodríguez, 2004]

Una vez realizada la polarización catódica, se deja estabilizar el sistema antes de realizar nuevamente el ensayo por EIS, que como tiempo mínimo de relajación o estabilización se considera 4 veces superior a lo aplicado en la polarización catódica, debido principalmente a dos mecanismos que se llevan a cabo.

- Si la reacción catódica ha tenido lugar, el potencial alcanza un valor estable rápidamente, con ligeras variaciones que dependen de la composición de la imprimación, correspondientes al final de la reacción. Posteriormente se observa una segunda relajación que se asocia con la salida de iones. La reacción catódica produce la entrada de electrolito hacia la imprimación y la producción de  $H_2$  (g) y/o  $OH^-$  en la interface metal pintura. El tiempo necesario para que el electrolito y los iones abandonen la película será elevado debido a que tienen que atravesar el recubrimiento.
- Si la reacción catódica no se ha producido, tan sólo ocurrirá una relajación correspondiente a la salida de iones y de electrolito. Esta relajación tendrá lugar a periodos de tiempo más largos en función de la penetración de éstos en la película, pero probablemente necesitarán menos tiempo que en el primer caso.

En resumen, el ensayo consiste en la aplicación de la técnica EIS, seguida de una polarización catódica, la relajación posterior del sistema para así continuar con una nueva medición de EIS, constituyendo esto un ciclo (Figura 3.9).



**Figura 3.9** Esquema del ciclo de ensayo AC/DC/AC [Rodríguez, 2004]

### 3.3 Ensayos en cámaras de corrosión

#### *Exposición en cámara de niebla salina*

Este tipo de ensayos permiten evaluar los recubrimientos mediante la creación de una atmósfera artificial, bajo condiciones de humedad, temperatura y exposición de gases. Generalmente realizadas bajo estándares de normas (Figura 3.10).



**Figura 3.10** Cámara de niebla salina comercial capaz de efectuar diversos ensayos estandarizados.

**Tabla 3.1** Algunos ensayos existentes para degradar recubrimientos orgánicos. [Bos, 2008].

Pruebas Estandarizadas	Condiciones
Cámara de niebla salina ASTM B117 ISO 9227 JIS Z 2371	Rocío continuo de una solución salina con pH neutro (5% ± 1% en peso NaCl) a 35°C
Ensayo de inmersión ASTM D370	Inmersión total o parcial en agua destilada o desmineralizada a temperatura ambiente o elevadas temperaturas
Ensayo de humedad ASTM D2247 ISO 6270	En este caso los recubrimientos son expuestos a una atmósfera de aproximadamente el 100% de humedad relativa (formación de condensados sobre las probetas)
Ensayo prohesión (cíclico o de rocío salino modificado) ASTM G35-Anexo 5	Combina ciclos de humedad y secado (1 h de niebla 0.05% en peso NaCl más (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S0 <sub>4</sub> a temperatura ambiente y 1 h de secado a 35°C)
Ensayo cíclicos danzados ASTM D5894 ISO 20340	Alterna ciclos de exposición a luz UV y condensación y de humedad secado. La norma ISO incluye un ciclo opcional de enfriamiento.
SEA J2334	Ciclos de 24 hrs que se componen de 6 hrs a 100% de humedad relativa a 50°C, 15 min de rocío (con una solución a base de 0.5%NaCl, 0.1%CaCl <sub>2</sub> , 0.075% NaHCO <sub>3</sub> en peso) y 17 hrs 45 de secado a 60°C y 50% de humedad relativa. La duración típica del ensayo es de 60 días.

Son ampliamente utilizados en el estudio de la corrosión, aunque algunos investigadores consideran que poseen ciertas limitaciones, mientras que para muchos constituyen la base de su investigación, teniendo que la gran mayoría de las empresas encargadas de la formulación de recubrimientos y pinturas utilizan este tipo de ensayos para evaluar sus productos, [Cremer, 1989].

Los aspectos que se toman en cuenta al someter un objeto de estudio a estas pruebas es establecer el tiempo de exposición que tarda en presentar daño físico el recubrimiento o material con el que se encuentre elaborado el objeto, realizando generalmente sólo una inspección visual, en la que se pueden observar características como delaminación, ampollamiento u otras características de degradación, en el caso particular del recubrimiento.

Una de las cámaras de corrosión de mayor uso es la de niebla salina, la cual atomiza una solución salina a presión y temperatura constante, con lo cual se acelera la corrosión. Las normas americanas para pruebas en materiales, mejor conocida por ASTM por sus siglas en inglés, estandarizó este ensayo con la designación B117, siendo el ensayo histórico por convención, con el cual se ha probado el desempeño tanto de metales desnudos como de metales con revestimientos. [Fedrizzi, 2003]

La prueba realizada con la norma ASTM B117, consiste en la exposición de las probetas a una niebla salina continua, compuesta por un electrolito con un 5% en peso de cloruro de sodio (NaCl) a una temperatura de 35°C. Este ensayo es continuo, por lo que las probetas u objeto de estudio permanece húmedo durante todo el tiempo de exposición, siendo esto un inconveniente, ya que los resultados no siempre pueden ser correlacionados con la exposición atmosférica del objeto.

### ***Exposición en cámara atmosférica con SO<sub>2</sub>***

Por lo anterior la ASTM desarrolló distintos estándares de evaluación, considerando que las condiciones a la intemperie de un objeto no son constantes, sino cíclicas, por lo tanto los ensayos que se realizaran debían ser correspondientes [Loveday, 2004], creando distintas normas, como la ASTM G87, con la cual se inyecta dióxido de azufre y aire húmedo en la cámara de corrosión en una forma semejante a la que se produce en entornos industriales.

Siendo un medio de ensayo bien adaptado para detectar poros u otras fuentes de debilidad en recubrimientos protectores y deficiencias en la resistencia a la corrosión asociada con una inadecuada composición de aleaciones y tratamientos.

El principal compuesto de azufre presente en la atmósfera es en forma de dióxido, el cual puede ser introducido directamente a partir de los procesos de combustión de combustibles fósiles o puede provenir de la oxidación de las formas reducidas del azufre. El proceso final es la conversión de  $\text{SO}_2$  en ácido sulfúrico y la incorporación de este ácido a las gotas de niebla [Svensson, 1997]. Por lo anterior se entiende la importancia de evaluar el comportamiento de un recubrimiento orgánico ante medios que contengan  $\text{SO}_2$ .

El ensayo realizado consiste en añadir 2L de agua dentro de la cámara, sometiendo a las muestras a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  durante 8hrs, permaneciendo 16hrs, aproximadamente a temperatura ambiente, inyectando inicialmente  $300\text{cm}^3$  de  $\text{SO}_2$ . Durante los periodos de elevada temperatura, los materiales que se encuentran expuestos a estas condiciones no se ven afectados de forma significativa, hasta que la temperatura desciende hasta un valor tal que alcance el punto de rocío, siendo justamente cuando se presenta la condensación sobre la superficie de las muestras, siendo el  $\text{SO}_2$  uno de los componentes corrosivos más importantes, aunque esto depende del contenido de humedad presente.

La diferencia en cuanto a los resultados obtenidos mediante los ensayos de evaluación descritos es clara, por una parte las pruebas cíclicas se han proclamado en presentar una superioridad en relación con ensayos en niebla salina, argumentando que producen fallos más representativos en el recubrimiento, con una mejor correlación a entornos reales [Clydon, 2002], algunas de las razones son:

- Variación cíclica de la temperatura la cual permite una cierta expansión inducida térmicamente y contracción de los materiales causando tensiones entre el recubrimiento y el sustrato, [Miszczyk, 2001].
- Absorción de agua en un revestimiento, a partir de la deposición húmeda de aire en la superficie provoca una expansión de volumen que resulta en tensiones dentro del material. Un período húmedo seguido de un período seco causa entonces una

contracción de volumen de las capas superficiales estableciendo más tensiones dentro del revestimiento, [Jacques, 2000].

- Ciclo corrosivo húmedo-seco, provoca la formación y secado de productos de corrosión. Esto da lugar a una carga mecánica en la interfaz sustrato-recubrimiento que afecta la adherencia (humedad) del recubrimiento, [Wit, 1997].

De alguna forma se pueden establecer las características de cada método de evaluación, la evaluación mediante niebla salina no ofrecería un medio semejante a uno real, sin embargo el uso de este método es amplio, y generalmente utilizado por fabricantes de recubrimientos orgánicos, estableciendo el número de horas crítico. Soportadas por éstos, la justificación de esto ha sido siempre que un sistema de revestimiento puede resistir estas condiciones de prueba, también debería funcionar bien en condiciones reales, [Whitehouse, 2000].

### **3.4 Pruebas de adherencia**

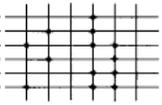
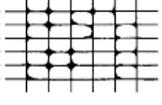
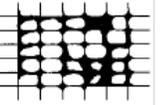
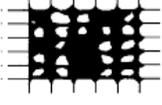
Esta prueba tiene como objetivo determinar la adherencia en seco de las películas de recubrimiento sobre los sustratos metálicos, aplicando y quitando una cinta sobre la película. Esta evaluación mide si la adherencia de las capas del sustrato metálico está en un nivel adecuado.

De acuerdo con la Norma ASTM D3002 referente a la prueba de medición por adhesión de cinta, (Standard Test Methods for Measuring Adhesión by Tape Test), existen dos métodos:

El método A que es aplicable para trabajo de campo, y el método B para pruebas de laboratorio, aunque cabe señalar que este método no es recomendado para películas de espesores de alrededor 5 milésimas de pulgada.

Básicamente consiste en realizar una serie de cortes de tipo reja con seis líneas con dos milímetros de separación, posteriormente se aplica la cinta sobre el enrejado y se retira. La adhesión, se evalúa por medio de comparaciones con la plantilla mostrada en la Tabla 3.2

**Tabla 3.2 Plantilla de descarapelado para la prueba de la adhesión [ASTM D3002]**

Clasificación	Superficie de área transversal que se ha producido el desprendimiento. (Ejemplo para seis cortes paralelos)	Tasa de adherencia
5B	Ninguno	Los bordes de los cortes son completamente lisa; ninguno de las plazas o el enrejado son independiente.
4B		Pequeñas escamas de recubrimiento son separadas en las intersecciones; menos de 5% de la zona se ve afectado.
3B		Pequeñas escamas de recubrimiento son separadas a lo largo de los bordes y en intersecciones de los cortes. El área de afectado es de 5 a 15% del enrejado.
2B		La capa ha desmenuzado a lo largo de los bordes y en las partes de las plazas. El área afectada es 15 a 35% del enrejado.
1B		La capa ha desmenuzado a lo largo de los bordes de los cortes en cintas de gran y plazas todas independientes. La zona afectada es 35 a 65% del enrejado.
0B	Descamación y desprendimiento superior al 65%.	

*Herramienta para cortar:* Puede ser una hoja de afeitar aguda, un cuchillo o algún otro sistema de corte que tenga un ángulo de filo entre 15 y 30° y que los filos estén en buen estado.

*Cinta:* Será de una pulgada de ancho (25 mm), semi-transparente, que se adhiera con una presión sensible. La cinta deberá tener una fuerza de adherencia de 38 ± 5 [oz/in] (43 ± 5.6 [gr/mm])

# Capítulo 4

## Formulación de un Recubrimiento Orgánico

El término formulación en el presente capítulo radica en el estudio y agregado de pigmentos a una base de barniz de poliuretano, con la finalidad de incrementar la resistencia a la corrosión en superficies metálicas, dando un incremento en la vida útil del recubrimiento.

Los pigmentos elegidos son utilizados en la industria para retardar la corrosión, es el caso del dióxido de titanio. Por otra parte los pigmentos de óxidos de hierro y cromo son utilizados en un amplia gama de aplicaciones como son en la inyección de plástico; la protección que en conjunto brindarán a la superficie sobre la que se aplican (acero de bajo carbono SAE 1008) mejorarán notablemente debido a la acción combinada tanto del pigmento como de la resina protectora.

Como se ha citado, para la elaboración del recubrimiento se seleccionó un ligante de poliuretano, los cuales son ampliamente utilizados en la industria pesada como por ejemplo en carrocerías, aeronaves y trenes, así como para recubrir tanques de almacenamiento y en hospitales; aunque los recubrimientos elaborados con dicha resina suelen tener inconvenientes para con los rayos ultravioleta, por lo que en éste punto, la selección de los componentes restantes como pigmentos y aditivos, representan un papel fundamental en el recubrimiento.



*Figura 4.1 De izquierda a derecha, los recubrimientos óxido de hierro rojo, óxido de titanio, óxido de hierro marrón y barniz de poliuretano, pigmento de óxido de cromo y solvente para poliuretano.*

## 4.1 Elementos (componentes)

Los componentes seleccionados para la realización del recubrimiento son los siguientes:

### Resina de poliuretano

Para la elaboración del recubrimiento se utiliza un barniz base de poliuretano, el cual se utiliza en la industria automotriz, este proporciona protección contra los rayos ultravioleta gracias a una combinación de filtros solares, una de sus características es el tiempo de secado (ocho horas), además se puede usar en cualquier tipo de clima.

Este barniz forma una película brillante, tersa, dura y flexible; resistente a solventes y una gran variedad de agentes químicos, ya que cuenta con un sin número de aplicaciones en la industria, por lo que se considera una de las mejores; soportando exposiciones prolongadas a la intemperie (de 4 a 6 años), así como cambios bruscos de temperatura.

### Pigmentos

Se emplearon cuatro pigmentos: de óxido de hierro sintético rojo, óxido de cromo verde, óxido de hierro sintético marrón y dióxido de titanio, los cuales presentan un comportamiento anticorrosivo a base de los minerales de óxidos de hierro (especularita), los cuales se plantearon como una alternativa viable para sustituir a pigmentos que tienen efectos dañinos. Sin embargo, muchos de estos óxidos de hierro deben modificarse con el objeto de lograr que tengan excelentes propiedades. El mineral es beneficiado por medio de una flotación con el fin de eliminar su porcentaje de sílice que es perjudicial en la fabricación de la pintura.

### Aditivos

El *silicato de sodio* se utiliza como inhibidor de la corrosión, presenta una alta permeabilidad al vapor de agua, un coeficiente de dilatación alto, soporta cambios bruscos de temperatura, con una adecuada adherencia al sustrato. [Giudice, 2009]

Un tipo de secante, es el *silicato de manganeso*, actúa catalizando la reacción de oxidación [Forsgren, 2006]. Un requisito importante de los agentes secantes es que deben presentar una adecuada solubilidad, tanto directamente en los solventes como en los vehículos en los cuales son incorporado.

## 4.2 Concentraciones

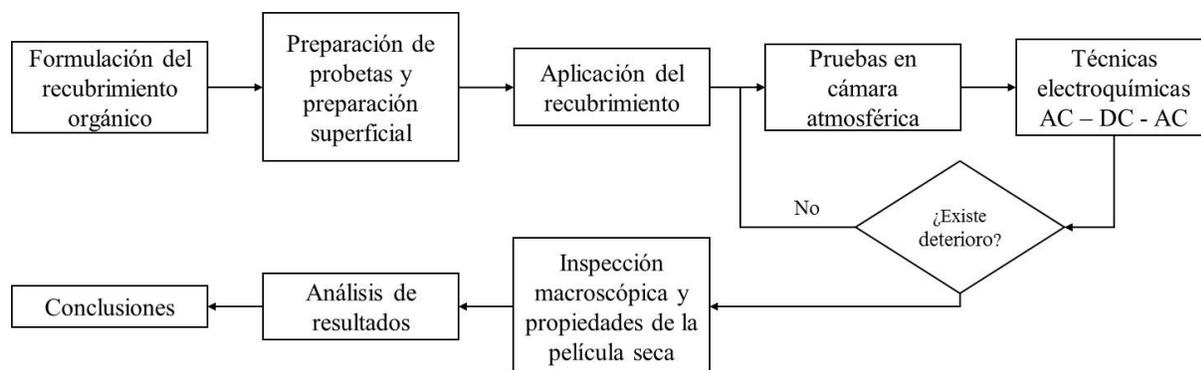
Después de la revisión de la literatura, no se encontraron las cantidades para formular un tipo de recubrimiento con esta base; sin embargo se propone una formulación con las cantidades citadas en la tabla 4.1 para los cuatro diferentes pigmentos. Dichas cantidades son extraídas de la formulación de trabajos previos [López, 2013] teniendo en consideración que la base del recubrimiento utilizado es diferente.

**Tabla 4.1 Elementos del recubrimiento**

Componentes	%	Volumen [ml]
Resina de poliuretano	52.30	130.75
Solvente de poliuretano	25.63	64.075
Pigmento*	16.37	40.925
Silicato de Sodio	2.87	7.175
Silicato de Manganeso	2.83	7.075
Total	100%	250

\* Se utilizara cuatro diferentes pigmentos

## 4.3 Metodología



**Figura 4.2 Metodología para evaluar el recubrimiento**

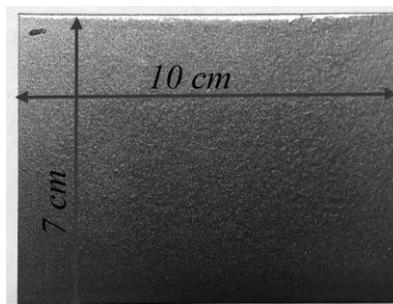
#### 4.4 Preparación de especímenes

Los recubrimientos aplicados sobre el acero se ven afectados por el estado del mismo, antes de la aplicación; entre los factores que influyen en su rendimiento se tiene la contaminación de la superficie por sales, grasas, óxidos, restos de desbaste y el perfil de la superficie. [Keith, 2008].

Una consideración importante es el grado de rugosidad que se obtiene por algunos métodos utilizados en la preparación de la superficie. La rugosidad debe ser adecuada al espesor del revestimiento para evitar la corrosión. Si la rugosidad es excesiva o la capa del recubrimiento demasiado fina, los picos de la superficie metálica pueden quedar insuficientemente revestidos. Una ligera rugosidad del sustrato produce lo que se conoce como agarre mecánico. Algunos expertos en el tema consideran que la rugosidad de la superficie no debe superar 1/3 del espesor del recubrimiento, por ejemplo, si el espesor de la película es de 2 milésimas, la profundidad de agarre no debe ser mayor que 0.6 milésimas siendo esta rugosidad bastante uniforme y con ninguna depresión excesivamente profunda o protuberancia elevada que se puedan apreciar a través de la película, garantizando con esto un óptimo desempeño del recubrimiento, [Parker, 1978; Bilurbina, 2003].

##### Fabricación de probetas.

Se elaboraron las probetas de una lámina de acero de bajo carbono calibre 21, se realizó cortes para obtener probetas con dimensiones de 10 cm x 7 cm (Figura 4.3) y que deberán pasar por procesos de desengrase y decapado respectivamente antes de ser pintadas.



*Figura 4.3 Características de las probetas*

### Decapado

El decapado se realizó con la finalidad de proveer al recubrimiento de una superficie adecuada, la cual permitiera una buena adherencia del recubrimiento además de óxido, grasa, rebabas y/o demás partículas alojadas en la superficie del sustrato. Esto se realizó utilizando papel abrasivo de grado 180 y 240. (Figura 4.4)



*Figura 4.4 Probetas decapadas*

### Desengrasado

Se realizó para eliminar grasas o residuos aún adheridos al sustrato metálico, aplicando sobre la superficie thinner para no saturar el papel abrasivo [ISO 8501-1].

### Elaboración del recubrimiento

Para la elaboración del recubrimiento se utilizan dos envases: uno de ellos contiene la resina de poliuretano, la cual será el vehículo de la pintura y en el otro el solvente con los pigmentos dispersados con los demás componentes, ambas en las proporciones presentada previamente y considerando que se debe realizar con estos una mezcla homogénea. (Figura 4.5)



*Figura 4.5 Elaboración del recubrimiento*

## 4.5 Aplicación

La aplicación correcta del recubrimiento, es un requisito fundamental para ofrecer una protección adecuada contra los factores externos, que puedan influir en el deterioro del sustrato, ya que la susceptibilidad a los efectos de corrosión y productos químicos puede influir substancialmente el proceso de degradación y la calidad de la película. [Stoye, 1998].

Se realizó la aplicación del recubrimiento utilizando una pistola de aspersión por gravedad, con la finalidad de obtener una superficie homogénea y similar en cada una de las muestras. Sobre cada probeta se aplicaron dos capas. Para esto las probetas se colocaron sobre una rejilla paralela a la mesa de trabajo, con el fin de evitar esfuerzos cortantes en la pintura al momento de secar, teniendo en cuenta que el tiempo entre cada aplicación es de ocho horas. (Figura 4.6)



*Figura 4.6 Aplicación de del recubrimiento*

Este método de aplicación se utilizó debida a que se ve influenciado por:

- El ambiente al que será expuesto el material.
- Geometría y tamaño del objeto a recubrir.
- Condiciones y tiempo de aplicación del producto.
- Costo. [Schweitzer, 2006]

# Capítulo 5

## 5.1 Análisis de Resultados

La presentación de resultados consta inicialmente del recubrimiento formulado a base de poliuretano y todo lo relacionado con su elaboración, como son los parámetros que permiten establecer de manera teórica la cantidad de cada componente que se debe agregar para obtener un adecuado recubrimiento, como es la concentración de pigmento en volumen (PVC), además de la evaluación de los diferentes tipos de pigmentos que se utilizaron para la elaboración.

Posteriormente se indican los resultados generales del deterioro presentado sobre el recubrimiento al ser sometido a ensayos acelerados de corrosión, resaltando las fallas más significativas, así como las pruebas de adherencia realizada sobre la película.

A la postre se compararán los resultados de la componente resistiva de la impedancia ( $R_{rec}$ ) con otro tipo de recubrimientos, para determinar si la formulación tiene un efecto positivo en la protección brindada contra la corrosión, y en general si las propiedades del recubrimiento orgánico elaborado presenta una mejora o no, ya que este tipo de recubrimientos ofrecen protección a condiciones con exceso de humedad y ofrecen grandes cualidades a condiciones extremas.

## 5.2 Recubrimiento orgánico

Como se mencionó en el capítulo anterior, la formulación del recubrimiento se planeó con base a un barniz de poliuretano, la cual presenta características importantes para la protección de elementos metálicos, así como para elementos no metálicos, como es el interior de la cámara atmosférica, contra la agresividad del ambiente. Considerando esto se seleccionaron los componentes principales, así con base en trabajos previos, asimilando las cantidades para la formulación del recubrimiento. [López, 2013].

### Medición de espesores de la película

Con el recubrimiento orgánico formulado se procedió a su aplicación sobre el sustrato metálico, realizando al término de la aplicación, las mediciones de los espesores de las muestras, tomando en consideración que el espesor de la película húmeda no es de las mismas dimensiones que la película seca, por lo que fue necesario el análisis a mayores aumentos (microscopía óptica) para determinar espesores, (Tabla 5.1).

**Tabla 5.1. Espesores obtenidos de la película húmeda de distintas muestras**

<b>Muestra</b>	<b>Espesor película seca[<math>\mu\text{m}</math>]</b>
Blanca (dióxido de titanio)	100.40
	109.96
	110.00
Dorada (óxido de hierro)	105.18
	110.00
	106.06
Roja (óxido de hierro)	105.68
	101.60
	107.00
Verde (óxido de cromo)	105.80
	110.80
	103.69

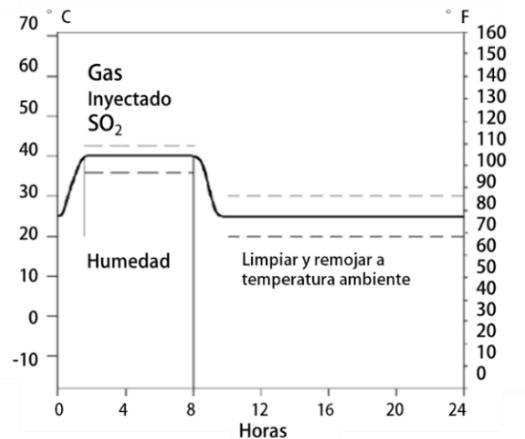
### 5.3 Pruebas en la cámara atmosférica

Los ensayos acelerados de corrosión se realizaron en una cámara de atmósfera controlada construida en la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM), ubicada en la Facultad de Ingeniería (Figura 5.1).



*Figura 5.1 Cámara de atmosfera controlada*

Con este equipo es posible realizar la evaluación del recubrimiento orgánico bajo la norma ASTM G87, la cual establece entre otras cosas las condiciones de dióxido de azufre inyectado durante la prueba figura 5.2, la colocación de las muestras y duración de la misma, siendo necesaria la programación y calibración de cada uno de los instrumentos al inicio de cada prueba.



*Figura 5.2 Ciclo de la prueba cámara atmosférica (ASTM G87)*

Los resultados obtenidos se analizaron mediante pruebas de EIS, después de ser sometidas a una atmósfera con SO<sub>2</sub>, siendo el volumen inyectado de 300 cm<sup>3</sup> cada ciclo, con una humedad relativa máxima del 65% y una temperatura constante de 30°C por ciclo, de acuerdo a la norma ASTM G87 para esta prueba. Las muestras fueron retiradas a distintos períodos de exposición. Cabe señalar que en las muestras testigo, después de evaluar mediante EIS, se observó un comportamiento capacitivo así como un valor en su R<sub>rec</sub> elevada, del orden de 10<sup>9</sup> [Ωcm<sup>2</sup>].

Los recubrimientos expuestos en este ensayo mostraron un adecuado comportamiento a distintos periodos de exposición, observando inicialmente unas partículas en película por el aditivo (silicato de sodio) que se utilizó en la formulación del recubrimiento, pero sin la formación de presentar ampollas ocasionadas por la atmósfera de exposición, (Figura 5.3).



*Figura 5.3 Muestras iniciales*

Los resultados de la R<sub>rec</sub> en la prueba EIS iniciales y finales de las muestras se presentan en la tabla 5.2, donde se aprecia la degradación del recubrimiento al someterse a diferentes tiempos de exposición aunque esta degradación no fue de un grado severo, esto se muestra en el recubrimiento como un comportamiento conveniente en la explosión de esta atmósfera.

**Tabla 5.2 Valores de R<sub>rec</sub> de muestras sometidas en SO<sub>2</sub>**

Muestra	R <sub>rec</sub> inicial[Ωcm <sup>2</sup> ]	R <sub>rec</sub> final[Ωcm <sup>2</sup> ]	Periodo de exposición [horas]
Blanca	2.490×10 <sup>9</sup>	1.681×10 <sup>6</sup>	452
Dorada	1.916×10 <sup>9</sup>	9.570×10 <sup>7</sup>	452
Roja	4.081×10 <sup>8</sup>	1.481×10 <sup>7</sup>	452
Verde	2.924×10 <sup>9</sup>	3.220×10 <sup>7</sup>	452

Se realizó una inspección visual para determinar el grado de oxidación de las muestras, refiriéndose para esto a la norma ASTM 610, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 5.3

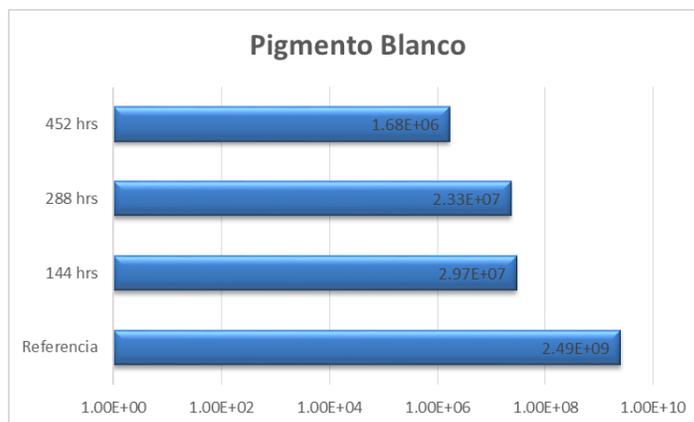
**Tabla 5.3 Inspección de grado de oxidación de las muestras en SO<sub>2</sub>**

Período de exposición [horas.]	Grado de oxidación	Porcentaje de superficie oxidada
144	10-G	Nada
288	9-G	Nada
452	S-G	Menor o igual a 0.01%

Estos grados de oxidación se presentan respectivamente en cada muestra de cada pigmento. Los tiempos de exposición empleados se consideraron a partir de trabajos realizados en la cámara atmosférica [López, 2013], esto con el fin de posteriormente poder realizar una comparativa.

El procedimiento para la prueba de impedancia electroquímica (EIS) es aplicar un barrido de frecuencia de 0.1Hz a 10,000Hz, con un voltaje de 30mV RMS, y se toman diez lecturas por cada década de frecuencia.

En las siguientes imágenes se muestran los resultados obtenidos con el ensayo espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de las evaluaciones de las muestras antes y después de ser sometidos a periodos de exposición con SO<sub>2</sub>, en las cuales se puede apreciar que la  $R_{rec}$  inicial de las muestras es del orden de  $10^9$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ]. Como se muestra en la figura 5.4 para el pigmento de dióxido de titanio (recubrimiento blanco).



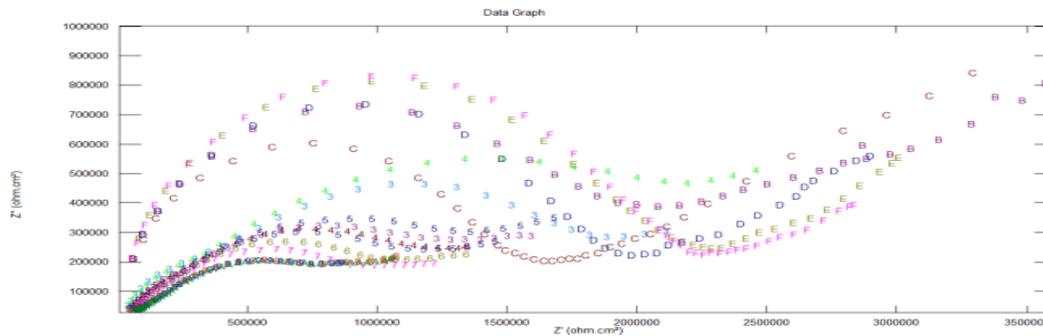
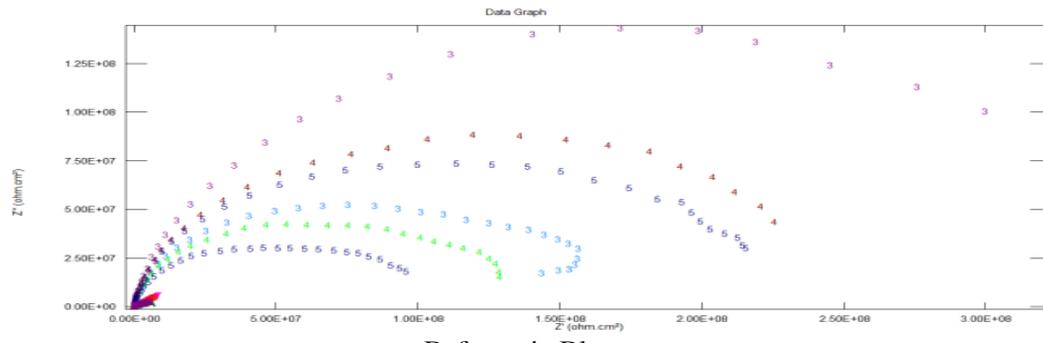
**Figura 5.4** Valores de  $R_{rec}$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ] del pigmento blanco (dióxido de titanio) a diferentes tiempos de exposición en la cámara atmosférica.

Para este, se observa como los valores de  $R_{rec}$  tiene una disminución significativa, aunque la degradación del recubrimiento en un total de 452 horas sigue siendo bueno, ya que los valores de la resistencia del recubrimiento ( $R_{rec}$ ) son del orden de  $10^6$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ] como se muestra en la figura 5.4.

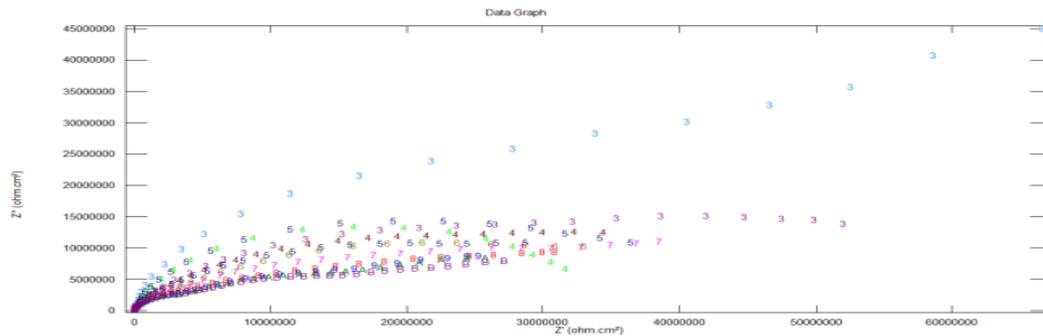
Los resultados de la graficas de Nyquist, se interpretan por números y letras de colores, siendo cada ciclo un número o letra, esto se debe al programa del potencióstato, ya que cuando se programó la prueba EIS cada tres ciclos se mide el potencial del circuito abierto durante 600s, con el propósito de asegurar que el sistema se encuentre estable, esto dentro de un rango de  $\pm 5\text{mV}$ .

Con los gráficos de Nyquist a diferentes tiempos de exposición (Figura 5.5) se observa el comportamiento capacitivo representado por semicircunferencias, así como la degradación sufrida. A las 144 horas de exposición se observan que las gráficas B, C, D y F, forman semicírculos más definidos, lo cual nos indica que su comportamiento capacitivo es de forma gradual y a su vez ayuda al efecto barrera como inhibidor a la permeabilidad, de tal modo se puede ver como es la degradación de recubrimiento.

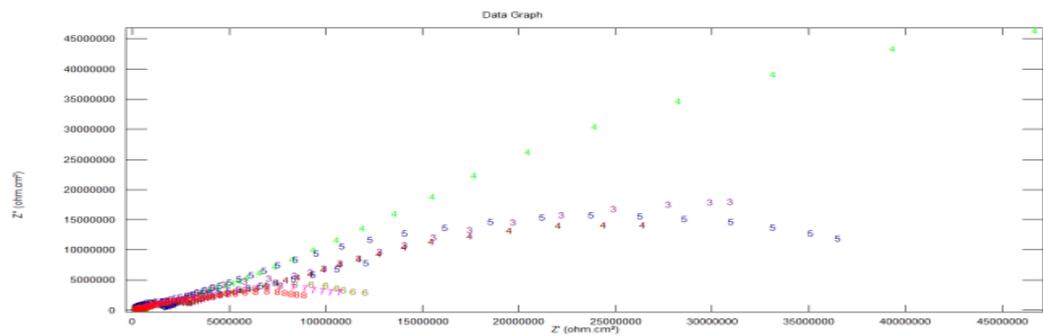
Mientras que para las muestras a 288 y 452 horas no se observa las semicircunferencias tan marcadas, a pesar de esto los valores de la resistencia del recubrimiento ( $R_{rec}$ ) son del orden de  $10^6$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ], y con vista que no se llega al fenómeno difusivo se considera un recubrimiento aceptable.



144 hrs



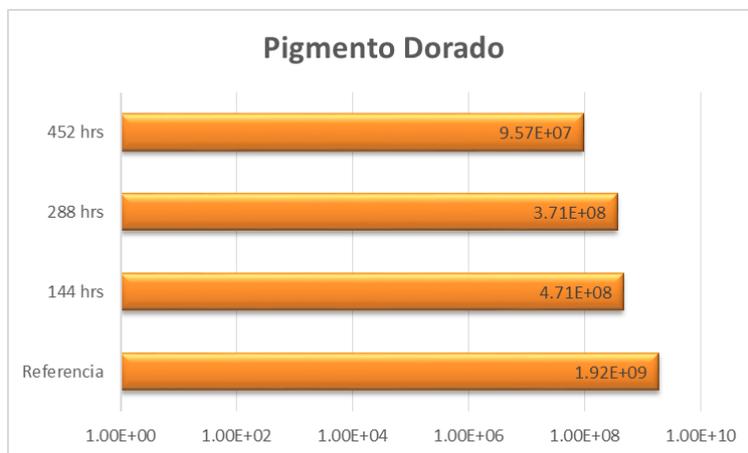
288 hrs



452 hrs

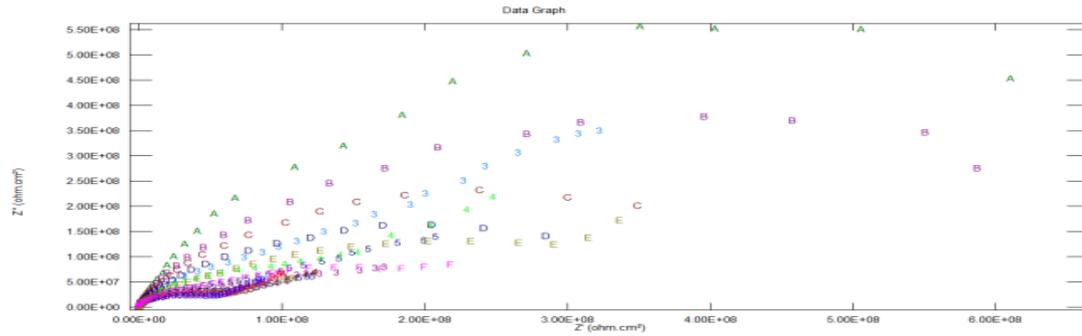
**Figura 5.5 Gráficos de Nyquist del recubrimiento Blanco con pigmento de dióxido de titanio a diferentes tiempos de evaluación**

Para el pigmento de óxido de hierro sintético marrón (dorado), se observa una disminución menos contundente de los valores  $R_{rec}$ , y el mismo efecto de barrera se puede observar, aunque este se presenta en las muestras de referencia, (Figura 5.7), por lo que los valores de  $R_{rec}$  se mantienen alrededor de  $10^8$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ]. El efecto de barrera en los recubrimientos se puede dar en el curado, cuando se realizó este proceso, estas muestras se sometieron a luz solar por más tiempo que otras.

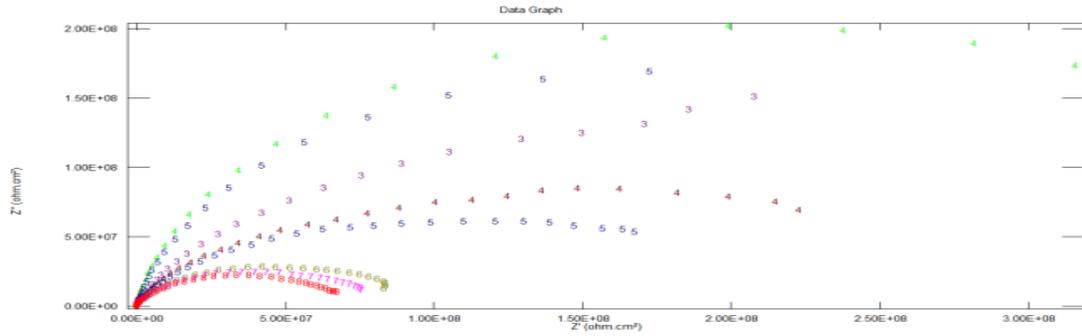


**Gráfica 5.6** Valores de  $R_{rec}$  del pigmento dorado a diferentes tiempos de exposición en la cámara

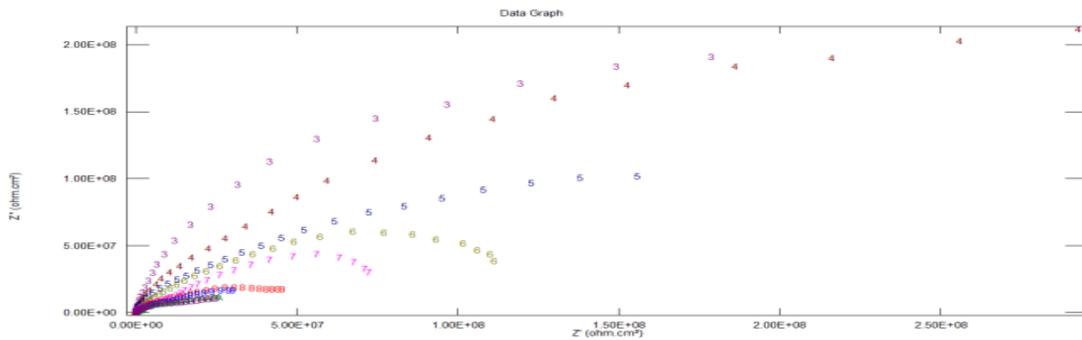
En los diagramas de Nyquist (figura 5.7) se muestran los resultados al realizar la evaluación de los recubrimientos sometidos a periodos de exposición en la cámara atmosférica en las cuales se puede apreciar que la  $R_{rec}$  inicial de las muestras es del orden de  $10^9$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ], a las 144 horas presenta un valor del orden de  $10^8$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ], de igual forma para las muestras retiradas a 288 horas se mantiene un valor del mismo orden. Para el último periodo de 452 horas se observa una disminución paulatina del recubrimiento, sin embargo esta disminución permanece constante, con valores del orden de  $10^7$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ], lo cual nos indica que este recubrimiento a pesar de la degradación sufrida continua ofreciendo una protección al sustrato metálico.



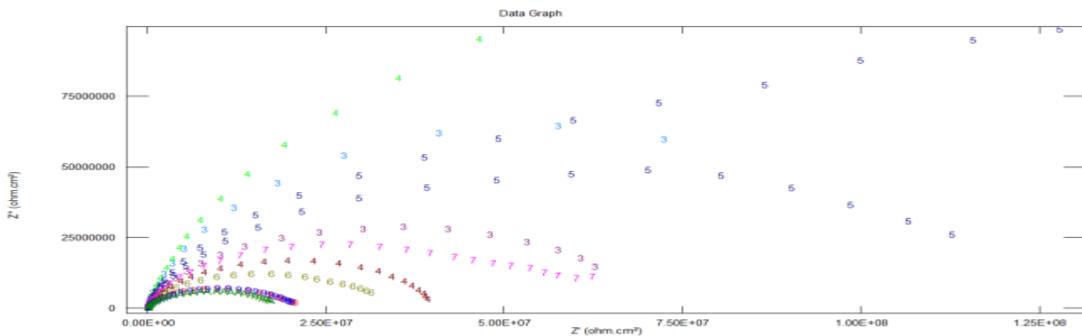
Referencia Dorada



144 hrs



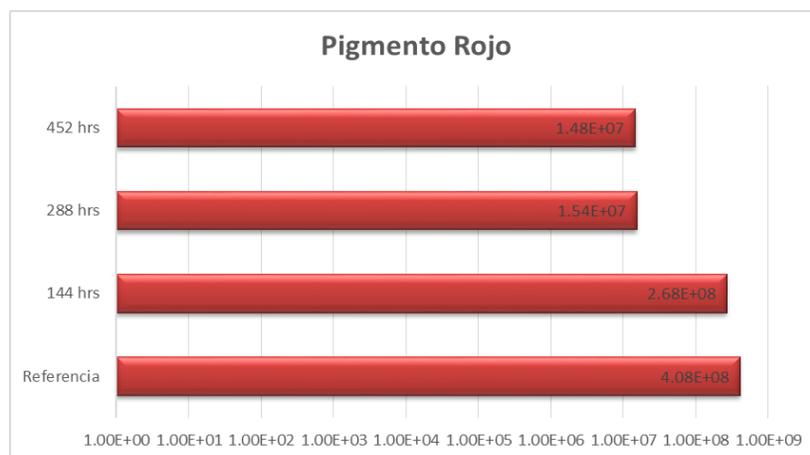
288 hrs



452 hrs

Figura 5.7 Gráficos de Nyquist del recubrimiento dorado con pigmentos de óxido de hierro marrón a los diferentes tiempos de exposición

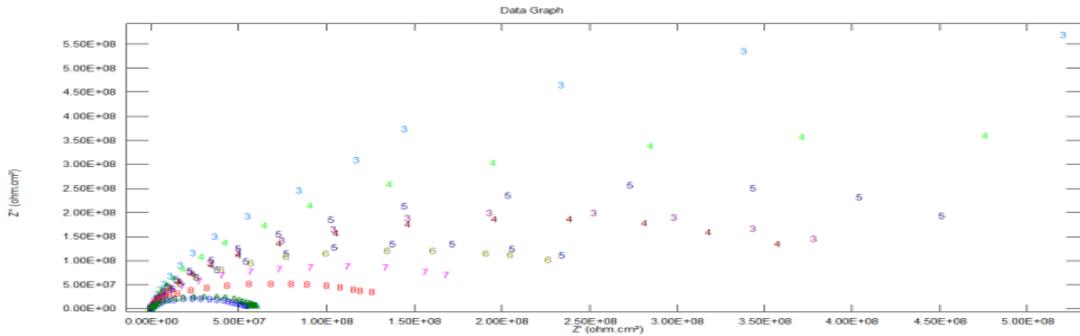
En el caso del pigmento de óxido de hierro sintético rojo se observa como los valores de  $R_{rec}$  iniciales están en el orden de  $10^8$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ], de hecho de los cuatro recubrimientos evaluados, este presentó menor adherencia, siendo una probable causa la relación PVC, ya que este recubrimiento presentaba una coloración en exceso. Otra causa podría ser la incorrecta homogenización y una simbiosis con el sustrato metálico (figura 5.8)



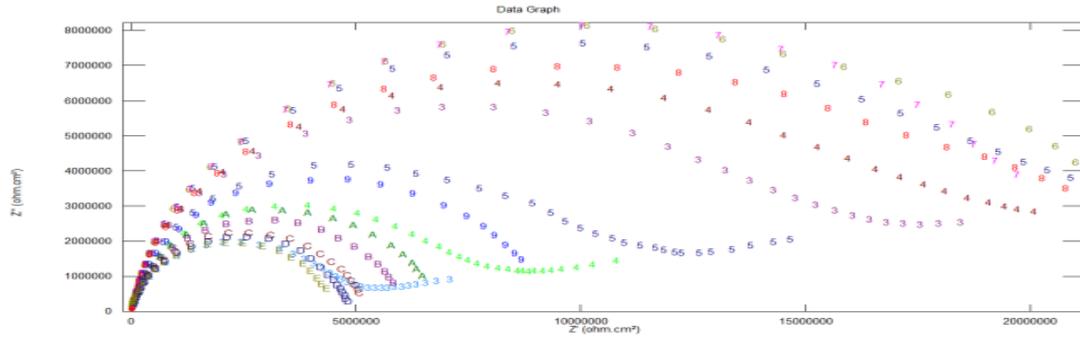
**Figura 5.8** Valores de  $R_{rec}$  del pigmento rojo a diferentes tiempos de exposición en la cámara

Un fenómeno particular que se puede apreciar en los espectros de Nyquist fueron con las muestras retiradas a las 288 horas de prueba (Figura 5.9), en las cuales presenta una tendencia a generar un posible segundo semicírculo, en el supuesto de que el recubrimiento exhibiera un efecto de barrera y formación de enlaces cruzados, lo cual indicaría que estas muestras sufrieron un tipo de secado de forma no homogénea, que generó que existieran diferentes capas, por consiguiente la formulación de un segundo semicírculo se interpretaría como una segunda capa del recubrimiento.

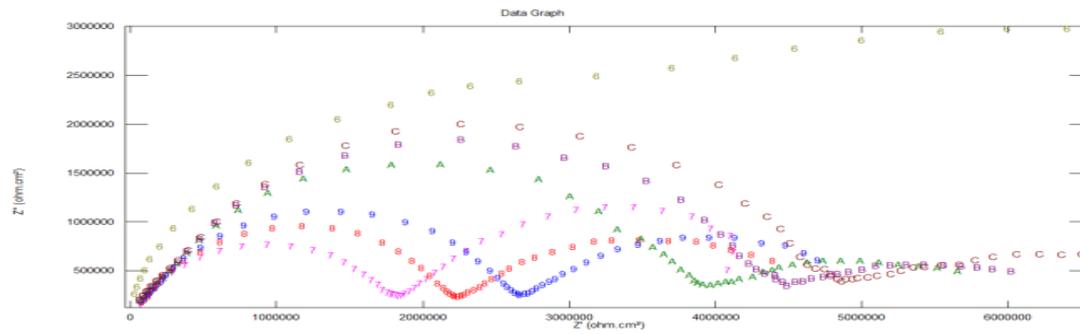
Para el periodo siguiente este fenómeno no se percibe, aunque los valores de  $R_{rec}$  se mantienen en el orden de  $10^7$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ], pero presentando procesos difusivos de acuerdo a lo observado en los gráficos de Nyquist donde se puede apreciar como la semicircunferencia tiende a formar una línea recta.



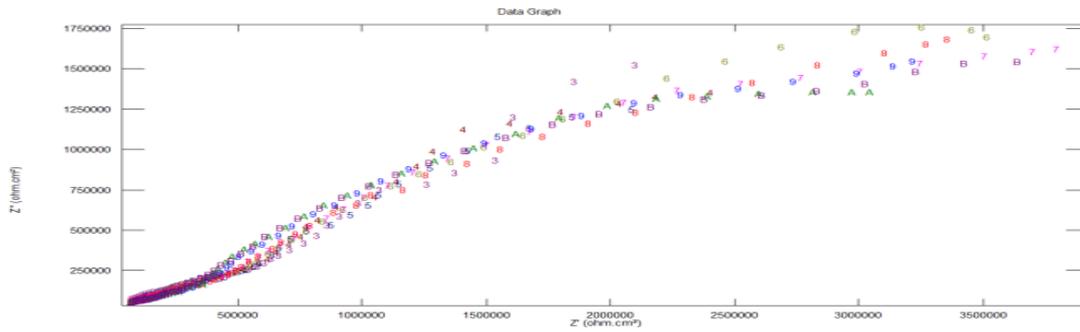
Referencia Roja



144 hrs.



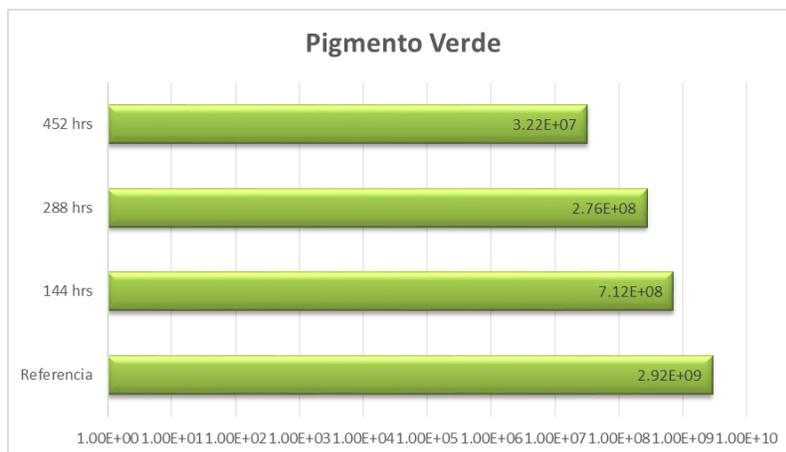
288 hrs.



452 hrs

Figura 5.9 Graficas de Nyquist del recubrimiento con pigmento rojo.

De igual forma el recubrimiento con pigmento de óxido de cromo verde presenta valores iniciales de  $R_{rec}$  de magnitud de  $10^9$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ] y con un valor final de magnitud de  $10^7$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ] por lo tanto el recubrimiento sufre una degradación ligera, (Figura 5.10).



**Figura 5.10** Valores de  $R_{rec}$  del pigmento Verde a diferentes tiempos de exposición en la cámara

En la graficas de Nyquist (Figura 5.11) se muestran los resultados al realizar la evaluación de los recubrimiento con este pigmento sometidos a diferentes tiempos de exposición, en las cuales se puede apreciar que la  $R_{rec}$  inicial de las muestras es del orden de  $10^9$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ], para el periodo a 144 horas presenta un valor del orden de  $10^8$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ], de igual forma para las muestras retiradas a 288 horas mantiene un valor del mismo orden. Para el último periodo de 452 horas se observa una disminución paulatina de recubrimiento, sin embargo las gráficas de Nyquist presentan la semicircunferencia bien definida, aunque la degradación permanece constante, con valores del orden de  $10^7$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ], esto pudiera darse porque probablemente existió un homogenización por parte del pigmento con la base de poliuretano, ya que durante todas la pruebas EIS se observó la presencia de semicircunferencias bien definidas como se muestra en la figura 5.11, a pesar de la degradación sufrida continua ofreciendo una protección al sustrato metálico.

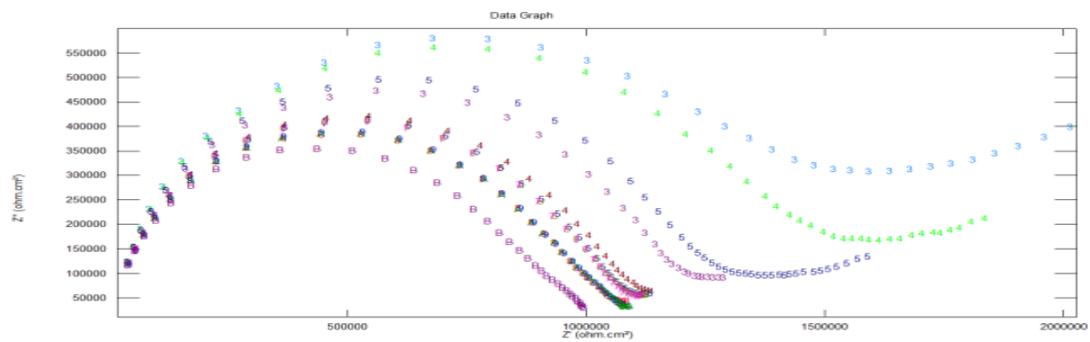
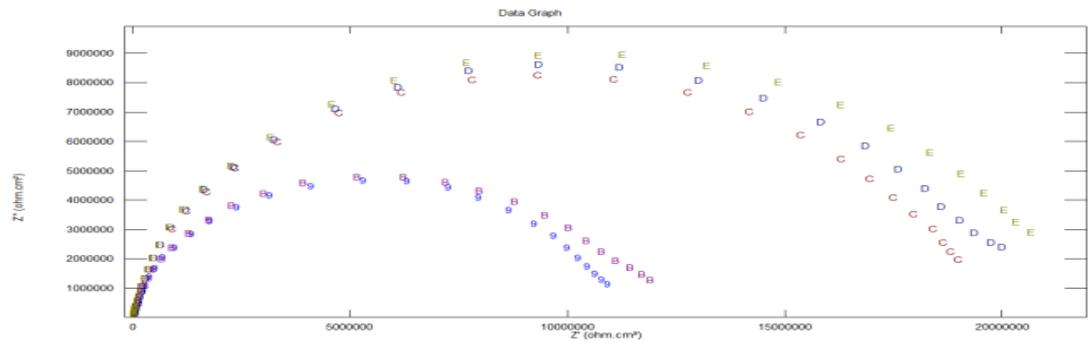
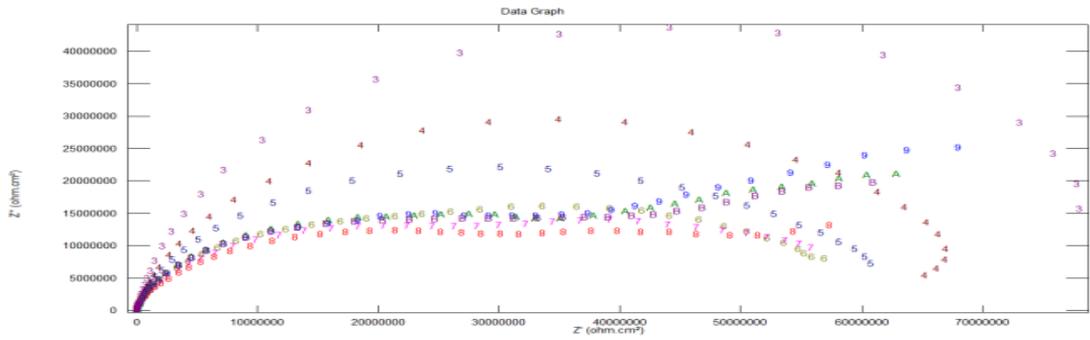
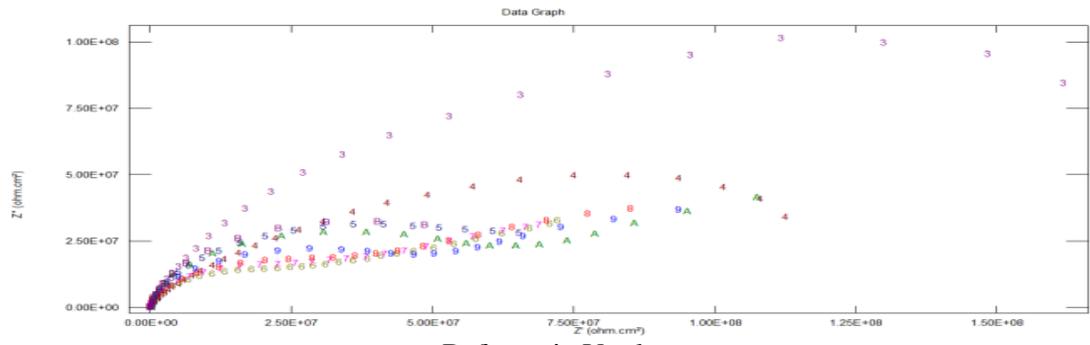
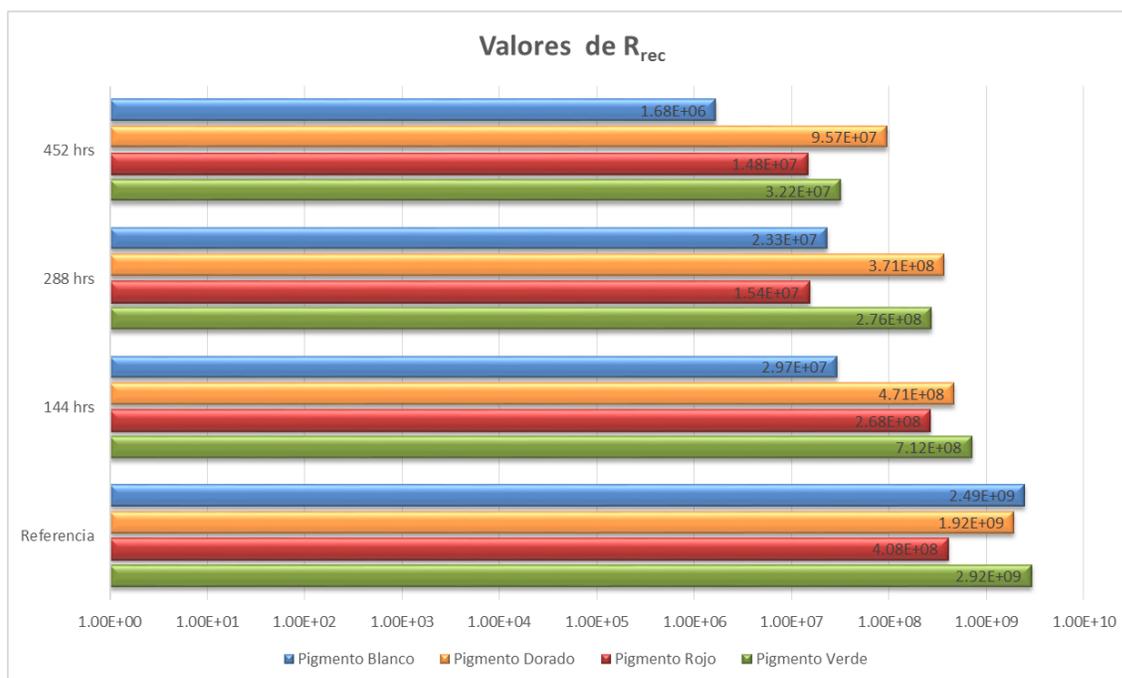


Figura 5.11 Graficas de Nyquist del recubrimiento verde con pigmento óxido de cromo.

Para que se visualice el comportamiento de todos los recubrimientos a lo largo de los periodos de exposición, debe evaluarse su desempeño a través de sus valores de  $R_{rec}$  para los mismos tiempos de exposición en la cámara atmosférica y así tener un parámetro el cual nos ayudaría a comparar cada pigmento.



**Figura 5.12** Grafica de valores de  $R_{rec}$  después de la exposición en la cámara atmosférica

De la gráfica de la figura 5.12 puede apreciarse que el recubrimiento de pigmento de óxido de hierro sintético marrón (pigmento dorado) soporta por más tiempo los efectos corrosivos, el comportamiento de dióxido de titanio (pigmento blanco) no fue el que se esperaba, ya que por tratarse de este tipo de pigmento sobre un recubrimiento de poliuretano se esperaría valores más grandes en la resistencia del recubrimiento y un efecto barrera mayor, puesto que el pigmento de dióxido de titanio es utilizado en la producción de recubrimientos y plásticos. Por otro lado el pigmento de óxido de cromo se mantuvo con una alta resistencia, sin embargo para el óxido de hierro sintético rojo su degradación fue con una mayor rapidez a comparación del pigmento de óxido de hierro marrón, la acelerada degradación del pigmento rojo quizá se deba a otros aspectos diferentes de la formulación.

## 5.4 Pruebas de Adherencia

Estas pruebas se realizaron después de los ensayos en la cámara atmosférica, para evaluar si la adherencia en seco de los recubrimientos se encontraba en condiciones que no perjudicaran al sustrato; posteriormente considerando lo estipulado en la norma ASTM D3002, en función del espesor de película, se estableció el tamaño del mallado para comparar con lo establecido en la tabla 3.1 y asignarle una clasificación a la adherencia. Los resultados se resumirán en la tabla 5.4.

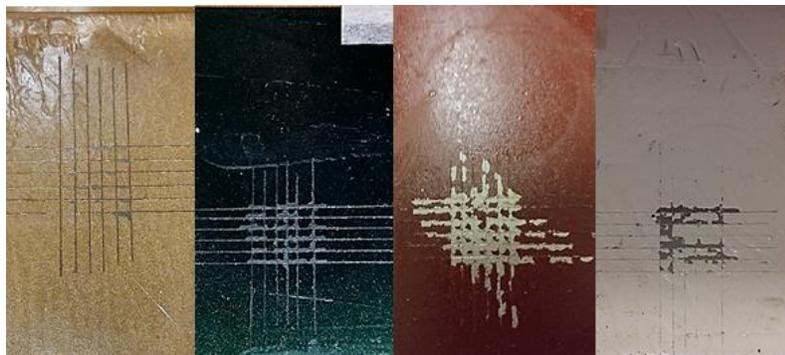
**Tabla 5.4 Prueba de adherencia**

Muestra	Grado de Adherencia	Tasa de adherencia
<b>Blanco (dióxido de titanio)</b>	2B	El área afectada es 15 a 35%
<b>Dorado (óxido de hierro)</b>	3B	El área afectada es 5 a 15%
<b>Rojo (óxido de hierro)</b>	1B	El área afectada es 35 a 65%
<b>Verde (óxido de cromo)</b>	3B	El área afectada es 5 a 15%



*Figura 5.13 Pruebas en cámara atmosférica con luz UV*

Una vez realizada la inspección, se observó que la adherencia no fue la más óptima esperada. La intervención de la luz UV (rango de longitud de onda 400nm), no es causa de la baja adherencia, por lo tanto la adherencia del recubrimiento con el sustrato metálico, fue ocasionando por la presencia de humedad y cambios en la temperatura, como se muestra en la figura 5. 14.



**Figura 5.14 Pruebas de adherencia.**

Por lo tanto asumiendo que algunos recubrimientos no tuvieron una adherencia óptima después de los diferentes tiempos de exposición, se optó por seleccionar un recubrimiento para realizar una mejor formulación; esta mejora consistió en utilizar menos silicato de sodio, el cual al no poder disolverse con facilidad con la base de poliuretano, ni con el solvente, generaba pequeñas partículas sobre la superficie, aunado a que el acabado superficial de las muestras en la primera etapa presentaron un acabado rugoso, a causa de las condiciones en que se guardaron las muestras (Figura 5.15).



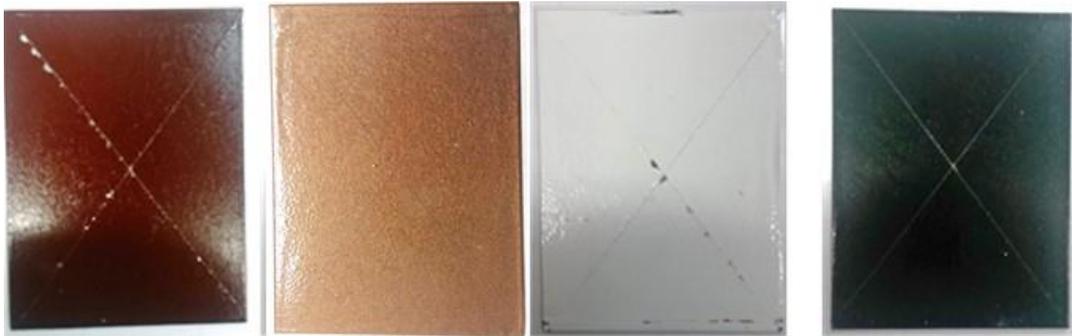
**Figura 5.15 Rugosidad generada por almacenaje**

Una vez realizada la segunda formulación se cuidaron todos los aspectos; por ejemplo el tiempo de secado, el acabado superficial y un espesor más homogéneo propiciando una mejor adherencia. En esta segunda etapa, con la nueva formulación (Figura 5.16), se evaluaron los recubrimientos mediante los ensayos AC-DC-AC, teniendo en cuenta que en la primera etapa este recubrimiento, con pigmento de óxido de hierro sintético marrón, presento valores de  $R_{rec}$  del rango de  $10^9$  [ $\Omega\text{cm}^2$ ].



***Figura 5.16 Probeta con una película generada a partir de la nueva formulación.***

Por otro lado, para los ensayos de adherencia se consideró un método B, el cual consiste en realizar un corte sobre el recubrimiento para determinar la adherencia, mediante la denominada cruz de San Andrés. Estas muestras fueron sometidas a ciclos en la cámara atmosférica presentaron un daño significativo de la película, observando la formación de óxido en la periferia de los cortes realizados, y con una pérdida de adherencia en la periferia, sin presentar ampollamientos de la película (Figura 5.17).



***Figura 5.17 Recubrimientos expuestos con cruz de San Andrés***

## 5.5 Ensayos AC-DC-AC

Los ensayos de AC-DC-AC realizados en este recubrimiento constaron de un total de 15 ciclos por prueba, en las que se tuvo que variar los diferentes parámetros involucrados. Esto debido a que la información en la literatura científica no es explícita. El objetivo principal fue determinar los efectos del pigmento en la formulación de un recubrimiento orgánico, con la finalidad de retardar el fenómeno de corrosión sobre el sustrato de acero mediante un ensayo que evalué y degradé de manera cíclica.

El deterioro del recubrimiento está provocado por una polarización catódica. Los fenómenos de hidrólisis alcalina y el desprendimiento de  $H_2$  y  $OH^-$ , pueden producir una pérdida de adherencia en el recubrimiento, además el deterioro del recubrimiento debido a la polarización catódica, puede ser provocado por un proceso en la interface película-metal.

Esta técnica permite evaluar cualquier recubrimiento en menor tiempo que en la cámara de niebla salina, además que permite ver el comportamiento del material al ser evaluado mediante la gráfica de Nyquist.

Las técnicas electroquímicas empleadas para producir la degradación del recubrimiento aplicado y su efecto, así como la estabilidad del sistema fueron; una polarización catódica, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y potencial a circuito abierto (OCP), esto soportado por la norma ASTM G102-89. Estos ensayos fueron realizados con la ayuda de un potencióstato marca Gill tipo AC con interface electrónica de datos a una PC, que permite el almacenamiento y manipulación de datos.



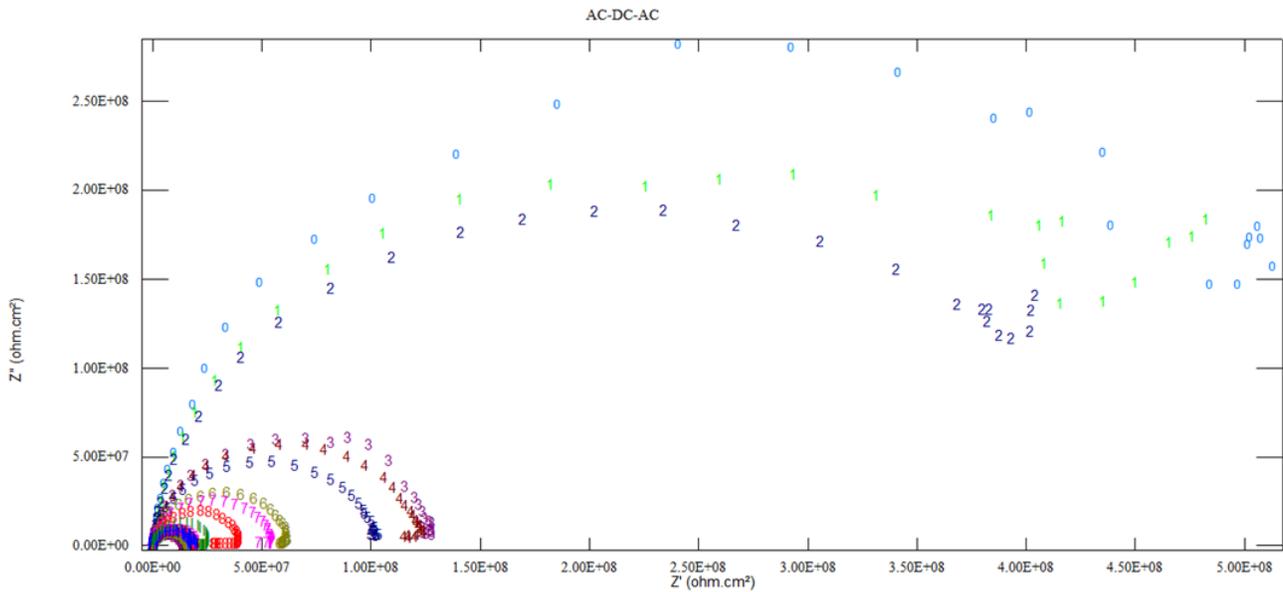
*Figura 5.18 Para la prueba EIS se utilizó potenciostato ACM Instruments GillAC.*

El electrolito utilizado fue una disolución consistente en agua destilada con cloruro de sodio (NaCl) puro al 3.5% en peso; su empleo es debido a la buena conductividad eléctrica que permite acelerar el proceso de corrosión.

La celda se llena con el electrolito, se utiliza un electrodo de grafito como auxiliar, de Calomel saturado como referencia y como electrodo de trabajo la probeta, el área expuesta al electrolito es de  $12.57 \text{ [cm}^2\text{]}$ , el montaje de la celda con sus respectivos electrodos se puede observar en la figura 5.18.

Se aplica una polarización de  $2000 \text{ [mV]}$  con el cual se pretende un deterioro del recubrimiento. En la figura 5.19 se muestra los espectros de Nyquist correspondientes a 15 ciclos de AC-DC-AC; se muestra un deterioro del recubrimiento que va de aproximadamente una disminución de la componente resistiva de la impedancia ( $R_{rec}$ ) de  $5.539 \times 10^8 \text{ [}\Omega \cdot \text{cm}^2\text{]}$  a  $1.304 \times 10^8 \text{ [}\Omega \cdot \text{cm}^2\text{]}$ , lo que indica un deterioro del 24% de protección en los primeros ciclos sin conseguir una delaminación.

Los resultados mostrados, son referentes a la muestra que presento el mejor desempeño durante las pruebas en la cámara atmosférica, por lo tanto serán evaluando con el ensayo AC-DC-AC.



**Figura 5.19** Se observa de arriba a abajo la secuencia de la evolución del ensayo AC-DC-AC a 15 ciclos.

Los valores de  $R_{rec}$  que se muestran en la tabla 5.5, se obtuvieron de los gráficos de Nyquist mostrados en la figura 5.19, en donde se observa cuantitativamente la degradación sufrida por el recubrimiento al someterse a la técnica AC-DC-AC. Es posible observar que para el ciclo representado por el número dos azul marino, y el ciclo representado por el número tres morado existe un cambio de tamaño en el semicírculo, aunque en el valor de  $R_{rec}$  se mantiene del orden de  $10^8 [\Omega\text{cm}^2]$ .

Para la secuencia final los valores de  $R_{rec}$  son del orden de  $10^7 [\Omega\text{cm}^2]$ , lo cual indica que un deterioro en la protección pero sin presentar ningún tipo de delaminación o desprendimiento del recubrimiento, de tal manera que se puede considerar que el recubrimiento sigue protegiendo al sustrato metálico, es decir la vida útil del recubrimiento es más amplia que la evaluada por la técnica EIS.

Tabla 5.5 Valores de  $R_{rec}$ 

Punto	$R_{rec} [\Omega\text{cm}^2]$
0	$5.539 \times 10^8$
1	$4.625 \times 10^8$
2	$4.258 \times 10^8$
3	$1.304 \times 10^8$
4	$1.226 \times 10^8$
5	$1.023 \times 10^8$
6	$6.435 \times 10^7$
7	$5.519 \times 10^7$
8	$4.122 \times 10^7$
9	$1.644 \times 10^7$
A	$1.526 \times 10^7$
B	$1.430 \times 10^7$
C	$1.743 \times 10^7$
D	$1.635 \times 10^7$
E	$1.644 \times 10^7$

Las evaluaciones mediante la técnica AC-DC-AC, permitieron realizar la valoración del recubrimiento, con los gráficos de Nyquist se obtuvo la resistencia del recubrimiento, durante la cual se mostró una degradación paulatina, debido a la reacción catódica, teniendo una relajación entre ciclos, los que corresponde a la salida de iones; esta relajación tiene lugar a periodos de tiempos más largos en función de la penetración de la polarización catódica a la película.

Con estos 15 ciclos realizados no se observó un deterioro en la película, con el fin de comparar el recubrimiento formulado con otros recubrimientos de uso comercial ya evaluados [López, 2013], se estableció utilizar los mismos parámetros (número de ciclos, misma polarización).

## 5.6 Comparativo con otros recubrimientos

Las muestras sometidas en la cámara atmosférica a diferentes tiempos de exposición se compararon con recubrimientos evaluados en trabajos previos [López, 2016], con el objetivo de establecer un parámetro en base a la componente resistiva de la impedancia ( $R_{rec}$ ), para determinar si el recubrimiento formulado presenta propiedades benéficas ante el fenómeno de corrosión.



*Figura 5.20 Valores de  $R_{rec}$  de diferentes recubrimientos*

En la figura 5.20 se observa que el recubrimiento formulado con base de poliuretano logra tener valores de  $R_{rec}$  altos en comparación con otros recubrimientos, esto puede deberse a que los recubrimientos de poliuretano con el pigmento de óxido de hierro marrón, presentó el mejor desempeño, finalizando las pruebas sin corrosión en el sustrato metálico.

El recubrimiento reformulado además presenta una mejor adherencia y un acabado superficial más adecuado para resistir ambientes agresivos.

# Conclusiones

Hoy en día existen diferentes recubrimientos utilizados para la prevención y protección de elementos metálicos como el acero de bajo carbono, el cual es propenso a corroerse. Por tal motivo es de suma importancia el uso de recubrimientos que mitiguen los efectos corrosivos.

Con el objetivo de evaluar la interacción que existe entre pigmentos sintéticos con una resina de poliuretano, se realizó una formulación de un recubrimiento orgánico, con la finalidad de proteger aceros de bajo contenido de carbono contra efectos corrosivos ambientales.

- Los recubrimientos evaluados al someterlos a la cámara de intemperismo, presentaron poca adherencia de acuerdo a pruebas ASTM D3002, a pesar de estos, sus características como el efecto barrera fue alto al paso de iones, con lo cual se tuvo una degradación gradual y sin daños en el sustrato metálico.
- El efecto del pigmento con el ligante de poliuretano se ve reflejado al ser expuestos a cambios de temperatura, propiciando el efecto barrera en la resina utilizada, la cual favorece al endurecimiento de la película, de igual modo favorece la impermeabilidad, pero sacrificando la adherencia.
- El recubrimiento con el pigmento de dióxido de titanio (recubrimiento blanco) presentó un mayor tiempo de curado, imperfecciones en la superficie y poca adherencia. Sin embargo las muestras sometidas a ensayos en cámara, con 452 horas de exposición de  $\text{SO}_2$ , presentan una resistencia del orden de  $10^6[\Omega\text{cm}^2]$ , indicando que este recubrimiento no ha perdido su poder cubriente.
- El recubrimiento con el pigmento de óxido de hierro rojo, presentó un exceso de coloración y menos adherencia que los otros recubrimientos, aunque presenta una resistencia final alrededor de  $10^6[\Omega\text{cm}^2]$ , lo que indica que es un buen recubrimiento.
- El recubrimiento con el óxido de cromo (recubrimiento verde) presentó una resistencia final del orden de  $10^7[\Omega\text{cm}^2]$ , en las pruebas de adherencia el área afectada es alrededor de 10% lo cual indica que tiene una buena adherencia.

- El recubrimiento con óxido de hierro marrón, presentó las mejores características en las pruebas realizadas en la cámara, teniendo una resistencia final del orden de  $10^7[\Omega\text{cm}^2]$ . En la prueba de adherencia las muestras presentaron alrededor del 5% de afectación.
- La evaluación con la técnica AC-DC-AC, provocó una degradación paulatina en el recubrimiento marrón (ver Tabla 5.3), hasta el punto de no llegar a la delaminación. Por otra parte la interacción en el intercambio iónico (reacción catódica) de los elementos del pigmento y la resina, logran retardar los procesos corrosivos en el sistema, finalizando con una protección de la película al sustrato por más tiempo; con base en el ensayo, se tiene una relajación posterior del sistema a periodos más largos en función de la penetración de la película.
- La comparación final con diferentes tipos de recubrimientos, en cuanto a su comportamiento resistivo a la corrosión y con las reservas del caso considerando que se emplearon en estos otros métodos de degradación, determina que la formulación del recubrimiento base poliuretano aparentemente es similar a diferentes tipos de recubrimientos comercial, aunque estos últimos presentan deterioro en el mismo periodo de exposición en la cámara intemperismo.

✓ Recomendaciones

Considerando las características de los recubrimientos base poliuretano, para futuras formulaciones, se propone evaluar si la polimerización como caso específico beneficia y/o ayuda a retardar el envejecimiento en los recubrimientos.

Otro aspecto a considerar es evaluar los componentes de forma individual como el caso de resina de poliuretano, para identificar los componentes más importantes y/o modificar las formulaciones con el fin de tener mejoras y nuevas opciones en recubrimientos que proporcionen prevención de la corrosión, en este caso corrosión atmosférica.

# Referencias

1. Ávila Javier, Genescá Joan. Más allá de la Herrumbre, Fondo de Cultura Económica, México, 1999.
2. Bard Allen, Electrochemical Methods, Fundamental and Applications. 2da. ed. Wiley, EUA, 2003
3. Bierwagen, Gordon P., Corrosion and It's Control by Coatings, American Chemical Society, Washington, 1998.
4. Bilurbina Alten, Corrosión y protección, UPC, España, 2003.
5. Bos T., Prediction of Coating Durability, Early Detection Using Electrochemical Methods, Tesis Doctoral, Technische Universiteit Delft, Países Bajos, 2008.
6. Buxbaum G., Industrial Inorganic Coatings, 3ra. ed. Wiley, Alemania, 2005.
7. Cerrud Sánchez Sara M., Víctor Jacobo Armendáriz, Armando Ortiz Prado, Rafael Schouwenaars Franssens, Corrosión y Protección, UDIATEM, Julio, 2003.
8. Cremer N. et al. Prohesion Compared to Salt Spray and Outdoors, Cyclic Methods of Accelerated Corrosion Testing, Reimpreso The Q-Panel Company, England, 1989.
9. Fedrizzi. L., et al. Assessment of Protective Properties of Organic Coatings by Thermal Cycling, Progress in Organic Coatings, 2003.
10. Forsgren Amy, Corrosion Control Through Organic Coatings, CRC Press, EUA 2006.
11. Giudece Carlos et al., Tecnología de pinturas y recubrimientos. Componentes, formulación, manufactura y control de calidad. Edutecne, Argentina, 2009.
12. Jacques. L.F.E., Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings, Progress in Polymer Science, 2000.
13. Keith Mobley, Maintenance Engineering Handbook, 7ma. Ed. Mc. Graw Hill, EUA 2008.
14. Leygraf C. Atmospheric Corrosion. Wiley - Interscience (John Wiley). EUA, 2000.
15. López Rodrigo, Evaluación de recubrimientos utilizando la técnica de EIS y ensayos en cámara de corrosión cíclica, Tesis de Maestría, UNAM, 2013.
16. Loveday D., Peterson P., Rodgers B., Evaluation of organic coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. JCT Coatings Tech. Estados Unidos, 2004-2005.

Part 1: Fundamental of electrochemical impedance spectroscopy. 2004.

Part 2: Application of EIS to coatings. 2004.

Part 3: Protocols for testing coatings with EIS. 2005.

17. Medina Custodio O., Análisis del deterioro por corrosión microbológica acero de bajo carbono. Tesis de Maestría. UNAM, 2006.
18. Miszczyk. A., et al. Accelerated ageing of organic coating system by thermal treatment. Corrosion Science, 2001.
19. Ortega Mendoza M., Evaluación electroquímica de dos inhibidores de corrosión para su empleo en pinturas anticorrosivas base agua. Tesis de Maestría, UNAM 2008.
20. Ortiz Valera Juan Armando, Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos. Tesis de Maestría, UNAM 2014.
21. Parker Dean. Enciclopedia de la Química Industrial Tecnología de los recubrimientos de superficies, Trad. Jiménez Moreno, Grumo, España 1978.
22. Perera D. Y., Effect of pigmentation on organic coatings characteristics, Progress in Organic Coatings, Elsevier, Estados Unidos, 2004.
23. Revie R. W., Uhlig's Corrosion Handbook, The electrochemical Society - John Wiley, Estados Unidos, 2011.
24. Rodríguez M., Formulación y evaluación de imprimaciones epoxis anticorrosivos, curables a temperatura ambiente. Tesis Doctoral. España, 2004.
25. Schweitzer Philip. Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance, Taylor and Francis, EUA, 2006.
26. Stoye Dieter. Paints, Coatings and Solvents, 2da. Ed. Wiley-VCH, Alemania, 1998.
27. Svensson, J.E, et al. A Laboratory Study of the Effect of Ozone. Nitrogen Dioxide, and Sulphur Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zinc. Journal on the Electrochemical Society, 1997
28. Virmani P., Corrosion Coals and Preventive Strategies in the United States. U.S. Department of Transportation, publication FHWA-RD-01-I56. Estados Unidos. 2002.
29. Whitehouse, N, et al, Problem Solving Forum: Which Accelerated Test is best? Journal of Protective Coatings and Linings. August, 2000.
30. Wit. J.H.W. et al. Evaluation of Coatings - A total system Approach, Materials Science Forum, 1997.

31. UIA, Universidad Iberoamericana, México, 2012

<https://journalmex.wordpress.com/2013/06/21/corrosion-produce-perdidas-millonarias-al-pib-de-mexico-y-el-mundo/>

## Normas

ASTM (American Society for Testing Materials).

ASTM. B117-11 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.

ASTM D3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test:

ASTM. D610 Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces

ASTM G102-89 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rate and Related Information from Electrochemical Measurements.

ASTM G1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens.

ASTM G3-89 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

ISO 8501-1:2007 - Grados de oxidación y de preparación de sustratos de acero no pintados y de sustratos de acero después de estar totalmente decapados de revestimientos anteriores.

NOM-022-SSA1-2010 Norma Oficial Mexicana Salud Ambiental. Valor normado para la concentración de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en el medio ambiente, Como medida de protección a la salud de la población.