



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
ORGÁNICOS POR MÉTODOS  
POTENCIOSTÁTICOS EN ENSAYOS DE  
CORROSIÓN**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO MECÁNICO**

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

**CARLOS EDUARDO SÁNCHEZ EVANGELISTA**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. ARMANDO ORTIZ PRADO**

**CD. UNIVERSITARIA**

**FEBRERO 2010**



## *Agradecimientos*

Agradezco en primer lugar a la Universidad Nacional Autónoma de México las numerosas oportunidades que me ha proporcionado para crecer y formarme en todos los aspectos, especialmente en el académico.

Al Dr. Armando Ortiz Prado, por el apoyo y paciencia que en cada momento me otorgó para realizar este trabajo, desde su inicio hasta su culminación, así como para el buen fin de mis actividades curriculares en la Facultad de Ingeniería. De igual modo doy las gracias al personal de la UDIATEM que siempre me brindó su ayuda en diversas actividades, en especial a los ingenieros Juan Armando Ortiz Valera y Francisco Sánchez Pérez, así como al Sr. Rodrigo Nicolás López Tejeda, quienes ayudaron a hacer menos laboriosa la labor de preparación de probetas y realización de las pruebas de laboratorio. Su experiencia fue de gran utilidad y ayuda.

Al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez de la Facultad de Química por su asesoría y observaciones al manuscrito, así como a los sinodales que hicieron contribuciones al borrador: doctores Arturo Barba Pingarrón, José Javier Cervantes Cabello y Víctor Hugo Jacobo Armendáriz; M. en C. Ubaldo Eduardo Márquez Amador.

Al Sr. Margarito López, quien constantemente me brindó orientación técnica sobre los distintos materiales empleados y me proporcionó algunos de ellos. A nivel institucional, al sistema bibliotecario de la Universidad del Sur de Arizona (*ASU*), por permitirme el acceso a sus servidores a fin de obtener bibliografía imposible de conseguir de otro modo.

A mis profesores de la FI, quienes me motivaron en todo momento a terminar este trabajo y representaron un gran apoyo a lo largo de mis estudios: Ing. Juan Ocáriz Castelazo y M. en I. Ann Wellens. Igualmente a mis profesores de la FFyL: doctores Pedro C. Tapia Zúñiga, María de Lourdes Valdivia Dounce y Paola Vianello Tessarotto (*RIP*).

A mis compañeros de la Facultad, por su amistad y tiempo; en especial a Carlos Figueroa y a Rey Gregorio, así como a mis amigos de siempre; particularmente a Sergio Vázquez Serrato.

Finalmente a mis familiares, en especial a los que ya no están.

C. E. Sánchez Evangelista

## ÍNDICE

### **PREFACIO**

i

### **CAPÍTULO 1. CORROSIÓN Y PROTECCIÓN MEDIANTE RECUBRIMIENTOS.**

1.1 Introducción.	1
1.2 Definición de corrosión.	2
1.3 Cinética de la corrosión.	5
1.4 Protección a través de recubrimientos.	5
1.4.1 Estructura de un recubrimiento orgánico.	8

### **CAPÍTULO 2. ESTUDIO DE LOS RECUBRIMIENTOS EMPLEADOS Y SU MECANISMO ANTICORROSIVO DE PROTECCIÓN.**

2.1 Constitución de los recubrimientos orgánicos.	10
2.2 Características de los recubrimientos orgánicos.	11
2.2.1 Alquidales.	11
- <i>Definición.</i>	11
- <i>Propiedades químicas y consecuencias.</i>	
- <i>Sensibilidad a superficies ácidas.</i>	12
- <i>Pérdida de adherencia por inmersión.</i>	12
- <i>Solidificación por reacción ácido-base.</i>	13
- <i>Fallas producidas por el proceso de curado.</i>	13
- <i>Sensibilidad a la luz ultravioleta.</i>	13
- <i>Propiedades características y efectos.</i>	
- <i>Efectos de la composición del ácido graso y el tipo de aceite.</i>	14
- <i>Efectos de la longitud del aceite.</i>	16
- <i>Efectos de las resinas modificadoras.</i>	16
- <i>Pigmentos inhibidores.</i>	
- <i>Plomo rojo.</i>	18
- <i>Cromato de zinc-potasio.</i>	18
- <i>Óxido de zinc.</i>	18
- <i>Molibdato férrico.</i>	18
- <i>Características de la aplicación.</i>	19
2.2.2 Epóxicos.	19
- <i>Definición.</i>	19
- <i>Composición química.</i>	20
- <i>Resinas.</i>	
- <i>Bisfenol A.</i>	21
- <i>Bisfenol F.</i>	21
- <i>Multifuncionales.</i>	22
- <i>De especialidad.</i>	22
- <i>Mezclas.</i>	22
- <i>Agentes reactivos de curado.</i>	
- <i>Resinas modificadoras.</i>	
- <i>Alquitrán de hulla.</i>	24
- <i>Resinas de hidrocarburos.</i>	24
- <i>Polímeros no reactivos y plastificantes.</i>	24
- <i>Pigmentos, sustancias inertes y relleno.</i>	
- <i>Colorantes.</i>	25

- <i>Pigmentos inhibidores.</i>	25
- <i>Pigmentos inertes, relleno.</i>	25
- <i>Solventes.</i>	26
- <i>Usos.</i>	26
- <i>Limitaciones.</i>	27
- <i>Características de la aplicación.</i>	27
- <i>Posibles daños a la salud.</i>	28
2.3 Desarrollo del proceso de corrosión.	28
2.4 Protección del recubrimiento al sustrato.	30
2.5 Otros recubrimientos anticorrosivos.	32
i) Recubrimientos de enlace autooxidante.	32
ii) Nitrocelulosa.	33
iii) Base agua.	33
iv) Poliamidas.	33
v) Polivinil.	34
vi) Vinílicos.	34
vii) Soluciones acuosas.	34
viii) Goma clorada.	35
ix) Acrílicos base agua.	35
x) Híbridos.	36
xi) Uretanos.	36
xii) Silicones.	36
xiii) Pinturas ricas en zinc.	37
xiv) Poliéster.	38
<b>CAPÍTULO 3. PRUEBAS PARA LA EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.</b>	
3.1 Introducción y justificación.	39
3.2 Pruebas de señal directa.	41
- <i>Lectura de potencial-tiempo.</i>	41
- <i>LPR (resistencia lineal a la polarización).</i>	42
3.3 Prueba de señal alterna. Fundamentos físico-matemáticos de la espectroscopía por impedancia electroquímica.	43
3.3.1 Circuito de Randles. Elementos de modelado.	44
- <i>Resistencia.</i>	45
- <i>Capacitor.</i>	45
- <i>Inductancia.</i>	46
- <i>Resistencia del electrolito.</i>	47
- <i>Capacitancia del recubrimiento.</i>	47
- <i>Resistencia del recubrimiento.</i>	48
- <i>Resistencia a la transferencia de carga.</i>	49
- <i>Impedancia de Warburg.</i>	50
- <i>Capacitancia de doble capa.</i>	50
- <i>Elemento de fase constante.</i>	52
3.3.2 Modelado del circuito de Randles.	52
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO.</b>	
4.1 Esmalte epóxico catalizado.	62
- <i>Características de las pruebas aplicadas.</i>	62

-	<i>Características de las probetas empleadas.</i>	63
-	<i>Resultados obtenidos.</i>	63
-	- <i>Resistencia a la degradación electroquímica.</i>	63
-	- <i>Efectos de la variación en el porcentaje de solvente.</i>	65
-	<i>Recomendaciones.</i>	65
4.2	Esmalte alquidálico.	65
-	<i>Características de las pruebas aplicadas.</i>	66
-	<i>Características de las probetas empleadas.</i>	66
-	<i>Resultados obtenidos.</i>	67
-	- <i>Resistencia a la degradación electroquímica.</i>	67
-	<i>Recomendaciones.</i>	70
4.3	Esmalte alquidálico modificado.	71
-	<i>Características de las pruebas aplicadas.</i>	71
-	<i>Características de las probetas empleadas.</i>	71
-	<i>Resultados obtenidos.</i>	72
-	- <i>Resistencia a la degradación electroquímica.</i>	72
4.4	Análisis de los comportamientos excepcionales de las probetas.	76
-	<i>Prueba 100F15A-X</i>	76
-	<i>Prueba FC5-X</i>	77
4.5	Pruebas recomendadas para el estudio posterior de recubrimientos.	78
-	<i>Prueba de adherencia.</i>	78
-	- <i>Prueba de la cinta adhesiva.</i>	79
-	- <i>Prueba de tracción directa.</i>	79
-	- <i>Prueba ultracentrífuga.</i>	80
-	<i>Pruebas de abrasión.</i>	80
-	- <i>Prueba de la moneda.</i>	81
-	- <i>Prueba de la uña.</i>	81
-	- <i>Prueba de flexibilidad.</i>	81
-	- <i>Prueba de dureza.</i>	82
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.</b>		<b>83</b>
<b>ANEXO. MÉTODO DE PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROBETAS PROTEGIDAS POR RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.</b>		<b>88</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>93</b>

## **PREFACIO**

La protección de sustratos metálicos contra la corrosión ha sido durante mucho tiempo llevada a cabo, entre otros métodos, a través de recubrimientos orgánicos. Éstos constituyen un recurso altamente eficiente contra este fenómeno electroquímico, tanto por su versatilidad (que alcanza materiales no metálicos) como por su resistencia, así como su bajo costo aun considerando la suma del material y su aplicación.

No obstante dicha eficiencia, los usos a que son sometidos estos recubrimientos hacen indispensable un desempeño óptimo, el cual requiere no sólo mantenimiento, sino una constante evaluación del buen estado de los mismos.

Desde los aparatos electrodomésticos hasta los transportes aéreos, pasando por automóviles, tuberías, maquinaria de construcción, mobiliario urbano, contenedores industriales, barcos y trenes, se hace necesario un control riguroso que garantice la calidad del producto y la seguridad del usuario.

Es así como han surgido diferentes técnicas para la evaluación de pinturas, y también como se ha originado la investigación en busca de recubrimientos más durables y propios para sus distintas aplicaciones.

Estas técnicas pretenden prever la duración de los recubrimientos bajo condiciones específicas recreadas en el laboratorio, lo cual implica ya un inconveniente al ser éstas diferentes a las de uso real. Sin embargo, la necesidad de información cuantitativa las vuelve el medio más adecuado para evaluar dichos materiales.

A finales de los 90 predominaba el uso de la cámara de niebla salina como medio de evaluación. Tenía dos inconvenientes (BIERWAGEN, 1998): por un lado, requería ciclos de hasta 2000 horas (casi tres meses) para dar por terminada una prueba. Más aún: los resultados obtenidos diferían notablemente de los que se registraban en campo. Comenzaron entonces a difundirse las técnicas electroquímicas como el ruido electroquímico y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), ambas de carácter cuantitativo. También comenzó el desarrollo de pruebas como la de cámara *Prohesion*<sup>MR</sup> y la exposición a rayos ultravioleta.

Dichas pruebas han permitido, entre otras cosas, incrementar la vida útil de los recubrimientos. Por ejemplo, en automóviles, el tiempo promedio previo a la formación de herrumbre se ha incrementado a diez años.

En México la demanda de pinturas ha presentado incrementos porcentuales anuales desde el 0.7 y hasta el 8.3%<sup>1</sup>. Estos aumentos reflejan la necesidad del estudio de los recubrimientos e, igualmente, de los métodos de evaluación de los mismos.

El presente trabajo consiste en una investigación sobre la espectroscopía de impedancia electroquímica, que busca determinar su eficiencia como método potencioestático y cuantitativo para la evaluación de los recubrimientos orgánicos.

---

<sup>1</sup> Según datos de la Asociación Nacional de Fabricantes de Pinturas y Tintas en colaboración con el INEGI. Los datos corresponden a los años 2002, 2003 y 2004. No existen aún para 2008 ni para 2009, mientras que los intermedios son de acceso restringido.

## **CAPÍTULO 1**

### **CORROSIÓN Y PROTECCIÓN MEDIANTE RECUBRIMIENTOS**

#### 1.1 INTRODUCCIÓN

La corrosión en metales es un fenómeno inevitable en virtud de las características químicas de éstos. Los procesos de oxidación y reducción, cuyo potencial se determina a partir de las ecuaciones de Gibbs, pueden, no obstante, retardarse mediante la aplicación de diferentes técnicas.

Los recubrimientos orgánicos son una opción entre éstas; constituyen una barrera delgada (de 25 a 250  $\mu\text{m}$ ) entre el material de substrato y el medio corrosivo. Son productos pigmentados en forma líquida, pasta o polvo, compuestos de carbono, hidrógeno y un soluto. Se componen de un solvente, una resina y un pigmento.

El solvente representa el medio en el cual se disuelve o suspende la resina, mientras que ésta es el elemento que permite la adherencia al substrato.

Los pigmentos (fabricados hace tiempo a partir de plomo y cromo, substituidos hoy en día por molibdeno) son los encargados de inhibir el proceso corrosivo una vez que la especie agresiva en cuestión ha llegado a la superficie protegida. La eficiencia de los pigmentos está en función de algunos factores como la adhesión, la calidad de su aplicación, el primer recubrimiento sobre el que se aplican (o *primer*), etcétera.

La calidad de un recubrimiento orgánico puede evaluarse mediante diversas técnicas, cada una conveniente para diferentes condiciones; ejemplos de éstas son la resistencia a la polarización, la extrapolación de Tafel, el ruido electroquímico o la espectroscopía de impedancia electroquímica.

Es esta última técnica la que se emplea en el presente trabajo; se basa en el uso de una señal de potencial alterna que es aplicada a un electrodo. Se mide luego su respuesta en corriente a diferentes frecuencias y a continuación se obtiene la impedancia a través de una función de transferencia. Aun cuando este método es el más empleado, también es posible aplicar señales de corriente y medir las respuestas de potencial.

La conveniencia de este método estriba fundamentalmente en su carácter analítico y cuantitativo que la hace distinta a las pruebas cualitativas de muestreos de aceptación. Por otro lado, es la más indicada para recubrimientos orgánicos debido a las propiedades electroquímicas de éstos. No

requiere de largos tiempos de experimentación (como las pruebas de exposición a la intemperie) y el equipo de laboratorio empleado es de operación fácil y segura. Los resultados de las mediciones efectuadas se analizan mediante diagramas de Bode y Nyquist, y permiten determinar la calidad del recubrimiento ante la corrosión.

El equipo básico de experimentación consiste en una fuente de voltaje alterno, un analizador de frecuencias (ambos reunidos hoy en día en un potencióstato), una celda de corrosión y un equipo de cómputo para el análisis.

Con base en el conocimiento de otras pruebas para pinturas y habiendo estudiado los requerimientos y resultados de EIS, nuestra hipótesis es que *es posible evaluar la calidad de los recubrimientos orgánicos por métodos potencióstáticos.*

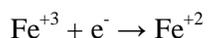
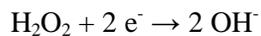
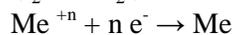
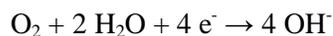
## 1.2 DEFINICIÓN DE CORROSIÓN

Entendemos aquí por corrosión *la conversión de un metal en un compuesto metálico no deseado, generado por una reacción de óxido-reducción entre el material y alguna sustancia de su medio ambiente.* Esta reacción se ve favorecida termodinámicamente en todos los metales por la temperatura ambiente y medios reactivos como el agua, el aire, ácidos y sales.

La corrosión es el resultado del acoplamiento de dos reacciones (oxidación y reducción) con intercambio de electrones sobre la superficie del metal, de tal forma que en las zonas donde se produce la oxidación (ánodo) el metal se disuelve, liberando electrones, que pasan a través del metal hasta la otra región (cátodo) en la que reaccionan con alguna sustancia del medio para reducirla. La reacción anódica es siempre la oxidación del metal:



... pero la reacción catódica puede ser cualquier proceso de reducción, como por ejemplo:



Las dos primeras reacciones son las más frecuentes. Una condición necesaria para que ocurran es que el ambiente sea electrolítico y esté en contacto total con el metal.

La termodinámica determina la posibilidad de realización de la reacción con base en la energía libre de Gibbs. Cuando un metal se oxida, tiene lugar un cambio en la energía libre  $G$ , el cual es igual al trabajo hecho o recibido durante el proceso. A su vez este proceso, función de propiedades de los reactivos, alcanza su máximo cuando el proceso es reversible. Este cambio en la energía libre del sistema es la fuerza impulsora de la reacción y representa la máxima fracción de energía que puede ser convertida en trabajo. La realización de este trabajo se ve siempre acompañada de un decremento en la energía libre del sistema ( $-\Delta G$ ).

El cambio en la energía interna puede representarse como:

$$\Delta G = G (\text{productos}) - G (\text{reactivos})$$

En ocasiones, el término de energía libre también se usa para definir la función de Helmholtz (o función de trabajo) que se denota con el símbolo  $F$  ( $F = U - TS$ ).

El cambio de energía libre común para la formación de casi todos los óxidos metálicos es negativo; esto es: los óxidos son termodinámicamente estables en atmósferas oxigenadas, mientras que los metales no lo son. En la tabla 1.1 puede verse que, bajo condiciones atmosféricas, sólo el oro, el platino, el iridio y el paladio son termodinámicamente estables. Todos los otros metales poseen una tendencia alta o baja de pasar a un estado de oxidación.

Es entonces necesario examinar las variables que controlan la fuerza impulsora termodinámica y observar bajo qué condiciones el proceso puede ser reversible, puesto que cuando esto se consigue, el metal no se oxida, *i. e.*, *no* se corroe.

La termodinámica permite entonces determinar la posibilidad de que exista un proceso de corrosión; sin embargo, su velocidad es un proceso a analizar con otros elementos.

Tabla 1.1  
Cambio de energía libre (potencial isobárico) en reacciones de transición de metales a estado iónico, a presión y temperatura constantes.

Reacción	Cambio de energía durante la transición del equivalente a un gramo, de un metal a estado iónico, en kJ.	
	Con evolución de hidrógeno (pH=0)	Con absorción de hidrógeno (pH=7)
$K \rightleftharpoons K^+$	-282.1	-360.8
$Ca \rightleftharpoons Ca^{++}$	-265.0	-356.2
$Na \rightleftharpoons Na^+$	-261.6	-340.3
$Mg \rightleftharpoons Mg^{++}$	-228.5	-307.2
$Al \rightleftharpoons Al^{+++}$	-160.7	-239.4
$Mn \rightleftharpoons Mn^{++}$	-113.4	-192.1
$Zn \rightleftharpoons Zn^{++}$	-74.9	-153.6
$Cr \rightleftharpoons Cr^{+++}$	-71.6	-150.3
$Fe \rightleftharpoons Fe^{++}$	-48.6	-127.2
$Cd \rightleftharpoons Cd^{++}$	-38.5	-117.2
$Co \rightleftharpoons Co^{++}$	-26.8	-105.5
$Ni \rightleftharpoons Ni^{++}$	-23.9	-102.6
$Sn \rightleftharpoons Sn^{++}$	-13.1	-91.8
$Pb \rightleftharpoons Pb^{++}$	-12.1	-90.8
$H \rightleftharpoons H^+$	0.0	-78.7
$Cu \rightleftharpoons Cu^{++}$	32.6	-46.1
$Hg \rightleftharpoons \frac{1}{2}Hg^{++}$	69.3	-9.4
$Ag \rightleftharpoons Ag^+$	70.2	-8.5
$Pd \rightleftharpoons Pd^{++}$	95.2	16.5
$Ir \rightleftharpoons Ir^{+++}$	96.5	17.8
$Pt \rightleftharpoons Pt^{++}$	114.7	36.0
$Au \rightleftharpoons Au^{+++}$	144.4	65.7

Fuente: N. D. TOMASHOV, *Theory of Corrosion and protection of Metals*, p. 9.

### 1.3 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

La rapidez de un proceso de corrosión se explica mediante la electrocinética. Suele atribuirse a De le Rive (1830) el descubrimiento del mecanismo electroquímico en la corrosión acuosa, aunque ya hay referencias anteriores en trabajos de Fabbroni (1792) y Davy (1824). Pero fue Faraday el que estableció una relación cuantitativa entre corriente y reacción química: según él, el paso de 96,493 coulombs provocan la disolución o depósito de un gramo equivalente de sustancia.

Citamos entonces a continuación la ley de Faraday:

$$m = \frac{It(MA)}{nF} \quad v_c = \frac{\Delta m}{\rho \Delta t A}$$

... donde:

$m$  = pérdida de masa [g] ( $\Delta m$  en mg)

$A$  = área de exposición [cm<sup>2</sup>]

$I$  = corriente [A]

$\rho$  = densidad [g/cm<sup>3</sup>]

$t$  = tiempo [s]

$v_c$  = velocidad de corrosión [ $\mu\text{m/año}$ ]

$MA$  = masa atómica

$J$  = densidad de corriente

$F$  = constante de Faraday (96,493 coulombs/mol)

$n$  = valencia

Dividiendo la primera ecuación entre el área y el tiempo para tener un índice de la velocidad de corrosión tenemos que:

$$v_c = \frac{I(MA)}{nFA} = \frac{J(MA)}{nF}$$

... de donde se concluye la proporcionalidad  $v_c \propto J$ .

### 1.4 PROTECCIÓN A TRAVÉS DE RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos para la protección contra la corrosión se pueden dividir en dos grupos: los metálicos y los no metálicos, que a su vez se subdividen en orgánicos e inorgánicos. Con cualquier tipo de recubrimiento que se seleccione el objetivo es el mismo: aislar la superficie metálica del medio corrosivo.

El concepto de aplicación de un recubrimiento con un metal más noble sobre un metal activo se basa en la ventaja de una mayor resistencia a la corrosión del metal noble. Un ejemplo de esta aplicación es el acero recubierto con estaño. Alternativamente, un metal más activo se puede aplicar, y en este caso el recubrimiento se corroe, o sacrifica, en vez del sustrato. Un ejemplo de este sistema es el acero galvanizado, en el que el recubrimiento de zinc se corroe preferentemente y protege al acero.

Los recubrimientos no metálicos pueden ser orgánicos e inorgánicos; estos últimos se aplican como recubrimientos de barrera, y ejemplos de ellos son las porcelanas, las tintas de cemento, silicones, recubrimientos vítreos y otros cerámicos. Por su parte, los recubrimientos orgánicos constituyen una barrera relativamente delgada entre el material del sustrato y el medio corrosivo. Aunque por lo general actúan como una barrera física entre el medio corrosivo y el metal a proteger, también pueden servir como sustrato para el depósito de inhibidores.

Los principales mecanismos de protección ante la corrosión llevados a cabo por los recubrimientos orgánicos son:

- Crear una barrera eficiente contra agentes de corrosión tales como el agua y el oxígeno;
- Crear un camino de resistencia eléctrica extremadamente alta, de modo que ésta inhiba las reacciones cátodo-ánodo;
- Neutralizar químicamente la superficie metálica con pigmentos solubles;
- Proveer un ánodo alternativo para el proceso de disolución.

Resulta imposible que un solo recubrimiento lleve a cabo todos los mecanismos a la vez; la elección de uno u otro dependerá de factores como el tipo de sustrato, las condiciones químicas y ambientales a las que será sometido, el costo o inclusive la estética. Lo más común es que las películas de pintura desempeñen una función pasiva hasta que comienzan a ser dañadas por el agente corrosivo. A partir de ese momento inician una actividad química que, con frecuencia, depende de la presencia de agua.

Debe tenerse en cuenta que el mecanismo de falla más significativo de un recubrimiento es la delaminación del mismo, es decir: su desprendimiento del sustrato. Éste ocurrirá como consecuencia de la pérdida de adherencia, por lo que bien puede considerarse esta propiedad como la más importante de la película plástica.

A partir de esto se hace necesario detallar los elementos que intervienen en la correcta adhesión del recubrimiento al substrato, los cuales comprenden desde la preparación de la superficie de aplicación hasta las condiciones ambientales a las que será expuesto durante su vida útil.

Los factores más importantes para la aplicación adecuada de un recubrimiento orgánico son, por orden de importancia:

- i. Preparación de la superficie
- ii. Selección del *primer* o primer recubrimiento
- iii. Selección del recubrimiento exterior (final)<sup>1</sup>

Cada uno de estos factores está determinado por la permeabilidad; si ésta es adecuada, el recubrimiento cumplirá y probablemente excederá sus expectativas de vida útil. Se necesita luego que el *primer* permee el substrato y que a su vez permita ser permeado por el recubrimiento exterior. De este modo, si la superficie metálica está mal preparada, la pintura puede desprenderse debido a la falta de enlace; si el *primer* no tiene buena adherencia o si es incompatible con la capa exterior, el recubrimiento fallará. La preparación de la superficie involucra eliminar polvo, herrumbre, óxidos, aceite, grasas, etcétera, así como aumentar su rugosidad para obtener una mejor adherencia, es decir, un mejor enlace mecánico.

La adherencia es luego una propiedad fundamental para evitar la corrosión. Conforme sea mayor la unión interatómica entre la superficie del metal y el recubrimiento, éste actuará más como un aislante eléctrico, eliminando así la formación de micro sistemas cátodo-ánodo. Un recubrimiento no neutraliza las reacciones químicas, sino que entre más enlaces químicos haya entre el recubrimiento y el metal, más firme será la adherencia.

#### *Adherencia húmeda*

Un recubrimiento puede estar saturado de agua e incluso así evitar que una cantidad suficiente de electrolitos se acumule en la superficie, impidiendo así la corrosión. La propiedad que establece qué

---

<sup>1</sup> El proceso realizado para la limpieza del metal empleado en el presente trabajo se desarrolla hacia el final del mismo en un anexo. Cabe aquí mencionar que este estudio no fue sobre primarios, por lo que no se aplicaron sobre las probetas; esto se hizo bajo la consideración de que, en nuestro país, se emplean en pocas o nulas ocasiones (lo más común es aplicar la pintura sola).

tan bien se adhiere el recubrimiento al sustrato cuando éste está saturado de agua, se conoce como adherencia húmeda.

#### 1.4.1 ESTRUCTURA DE UN RECUBRIMIENTO ORGÁNICO

Los recubrimientos orgánicos pueden considerarse integrados por tres capas diferentes, las cuáles se explican brevemente a continuación.

##### *Primer o primer recubrimiento*

Este componente puede contener productos inhibidores de la corrosión, como cromato de zinc, polvo de zinc o fosfo-molibdatos, que protegerán el material de base además de formar una barrera. Sus características principales son:

- 1.- Elevada adhesión al sustrato;
- 2.- Cohesión;
- 3.- Carácter inerte ante las condiciones ambientales;
- 4.- Adhesión con el recubrimiento intermedio;
- 5.- Flexibilidad.

Se requiere también de él una buena capacidad de humectación para llenar grietas y otros defectos superficiales, en adición a que no forme puentes débiles encima de dichas irregularidades. Su breve tiempo de secado es una ventaja al limitar la contaminación de la película, sobre todo en los casos de aplicación del recubrimiento en el campo.

##### *Capa intermedia*

La capa intermedia o cuerpo del recubrimiento es especialmente empleada para condiciones específicas donde el espesor del recubrimiento o alguna propiedad son requeridas. Los propósitos básicos de la capa intermedia son:

- a) Obtención de un determinado espesor de la protección;
- b) Elevada resistencia a los químicos;
- c) Resistencia a la humedad;
- d) Mejora en la resistividad eléctrica del recubrimiento;
- e) Elevada resistencia;

- f) Elevada resistencia al *primer* y a la capa superior.

#### *Capa superior*

En un recubrimiento orgánico, la capa superior provee un sello a las capas intermedia y base. En primera instancia, debe penetrar en el recubrimiento intermedio. Actúa como la primera línea de defensa contra el medio, además de proveer las características estéticas al revestimiento. De las tres capas, es la que posee una mayor densidad, y se secan de acuerdo a sus propiedades: los barnices base aceite secan por oxidación, y las pinturas acrílicas y epóxicas secan por otro tipo de reacción química.

Las principales funciones del recubrimiento superior son:

- 1) Proveer de un sello con una alta resistencia al recubrimiento.
- 2) Garantizar la existencia de una barrera inicial que aisle al material del medio ambiente.
- 3) Presentar una buena resistencia a los químicos, el agua y el vapor de agua del ambiente.
- 4) Presentar una elevada tenacidad y resistencia al desgaste.
- 5) Presentar un aspecto atractivo.

Las pinturas se clasifican de acuerdo a su resina en recubrimientos reactivos al oxígeno, lacas, recubrimientos de conversión por temperatura y recubrimientos reactivos. La clasificación de acuerdo al material se llevará a cabo en el capítulo 2; las pruebas realizadas se explicarán en el tercero y posteriormente, en el cuarto, se expondrán los resultados de las mismas. Se ha incluido un anexo donde se detalla el proceso de preparación de las probetas.

## **CAPÍTULO 2 ESTUDIO DE LOS RECUBRIMIENTOS EMPLEADOS Y SU MECANISMO ANTICORROSIVO DE PROTECCIÓN**

### **2.1 CONSTITUCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS**

Un recubrimiento orgánico es una capa de polímero que protege de la corrosión. Hoy en día es el mecanismo de protección más empleado contra este proceso químico. Se compone básicamente de tres elementos: un solvente, una resina y un pigmento.

El solvente es simplemente el medio que transporta a la resina. Ésta se encarga de adherir el recubrimiento al sustrato y de mantener unidas entre sí las partículas inertes del pigmento, una vez que el solvente se ha evaporado y puede decirse que el recubrimiento ha curado. Proporciona además la protección química para la corrosión.

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.

Es también común que los fabricantes agreguen al recubrimiento aditivos que mejoran su fluidez, la uniformidad de la emulsificación y los tiempos de curado.

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 específico.

En el presente trabajo se llevaron a cabo pruebas con dos de ellos y una variante, todos específicos para proteger metales. Los tipos de recubrimientos empleados son:

- i) Epóxico catalizado
- ii) Alquidal
- iii) Alquidal modificado

En el presente capítulo se expondrán las características de los distintos tipos de recubrimientos existentes, dirigiéndose la atención hacia aquéllos con los que se realizaron las pruebas. Posteriormente se explicará el modo en que protegen al substrato metálico de la corrosión.

## 2.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS

Existe una amplia gama de recubrimientos que se emplean para muy diversas aplicaciones. Esta variedad está principalmente determinada por el substrato sobre el que son aplicados y por el medio ambiente en que desempeñarán su función anticorrosiva, del cual se derivan otras características a considerar tales como la duración que se desea que tengan, su posible toxicidad, las condiciones bajo las que serán aplicados, etcétera.

A continuación se describirán a detalle las propiedades de los recubrimientos que se emplearon en las pruebas de laboratorio, así como de sus componentes. Al final del capítulo se expondrá además un resumen de las propiedades de otros tipos de recubrimientos protectores, tales como los esmaltes vinílicos, acrílicos, uretanos, silicones, etcétera.

### 2.2.1 ALQUIDALES

- *Definición*
- *Propiedades*
- *Pigmentos inhibidores.*
- *Características de la aplicación.*

#### *Definición*

Un poliéster es una resina que tiene en su estructura básica enlaces no saturados que se unen a un monómero. Su proceso de formación es el siguiente: una molécula que posee un grupo hidroxilo ( $-OH$ ) puede combinarse con otra que tenga un grupo ácido (*e. g.*  $-COOH$ ), desprendiéndose así una molécula de agua que genera un éster. La nueva molécula es entonces un enlace éster. Cuando las moléculas de una reacción tienen múltiples grupos alcohol-ácido, se dice que el producto resultante es un poliéster.

Un alquidal es un poliéster de peso molecular moderado que resulta de la reacción de alcoholes polihídricos con una mezcla de ácidos grasos monobásicos y dibásicos. El principal ingrediente es

el ácido ftálico o su anhídrido, mientras que los alcoholes más usados son el etilén-glicol, el glicerol y el pentaeritritol. No obstante, suelen añadirse ácidos grasos no saturados a fin de modificar las propiedades originales. Secan con el oxígeno presente en el aire (BYRNES, 1996).

Los alquidales modificados, aunque presentan las mismas propiedades que el alquidal, incorporan grupos orgánicos adicionales para dar propiedades específicas. El componente modificador incrementa el peso molecular del polímero, lo que hace aumentar la dureza, la durabilidad y la resistencia química.

Los alquidales se emplean con mucha frecuencia debido a su bajo costo con respecto a otras pinturas; resisten condiciones de humedad y de calor, así como ambientes químicos suaves. No obstante, la exposición de algunas de sus propiedades químicas explica algunos de sus inconvenientes:

#### *Sensibilidad a superficies ácidas*

Así como en el proceso de formación de un enlace éster el agua se descompone, el proceso inverso puede ocurrir. Los enlaces éster pueden romperse, dando lugar a la recomposición de alcohol y ácido por hidrólisis. Esto ocurre con mayor frecuencia en medios alcalinos, pues éstos forman sales con los componentes ácidos del éster.

Los enlaces éster que unen la resina sintética con el ácido graso son muy susceptibles a este tipo de ataque, dando lugar a la formación de sales de ácido graso (jabón). Es por esto que los alquidales no deben aplicarse en ambientes ácidos, tales como el zinc o el concreto.

#### *Pérdida de adherencia por inmersión*

Para controlar la viscosidad de un alquidal, el fabricante añade un exceso de alcohol en la reacción que da lugar a la resina; dicho alcohol es soluble en agua. La consecuencia es que el alquidal tiende a absorber agua y a hincharse a causa de su contenido de material soluble en ésta. Es por esto que no deben emplearse para inmersión, pues la hinchazón da lugar a la pérdida de adherencia. Si bien dicha pérdida se recupera después de que el material se seca, la inmersión repetitiva conducirá a la delaminación.

### *Solidificación por reacción ácido-base*

La resina alquidálica contiene ácidos que pueden reaccionar con pigmentos alcalinos. De ese modo se obtienen recubrimientos muy fuertes, los cuales, sin embargo, solidifican dentro de su envase antes de ser aplicados. Debe entonces vigilarse su período de almacenamiento y su superficie de aplicación. Ésta no deberá ser básica, tal como la del aluminio, pues su estabilidad se verá afectada por las reacciones con el ácido presente en el alquidal.

### *Fallas producidas por el proceso de curado*

Un alquidal forma películas al reaccionar el ácido graso con el oxígeno del aire; estando el recubrimiento a la intemperie, dicha reacción deteriorará la película y, eventualmente, la quebrará.

La primera descomposición de la película alquidálica ocurre unas horas después de su aplicación. Al ir secando, la absorción del oxígeno incrementa hasta en un 12% el peso de la resina, así como su volumen. El recubrimiento se vuelve entonces duro al tacto, pero viene después un período de encogimiento y decremento de peso en el que se liberan compuestos como ácido fórmico y acético, agua y dióxido de carbono.

### *Sensibilidad a la luz ultravioleta*

La exposición a la luz solar también es dañina, pues la resina reacciona con los rayos ultravioleta y comienza a desprenderse. Sin embargo, la falta de luz también es negativa, pues vuelve los recubrimientos suaves, pegatosos y amarillentos (en especial los alquidales con alto contenido de aceite de linaza).

Una adecuada combinación de resinas a base de aceite de calidad óptima con pigmentos alcalinos adecuados ha demostrado ser la mejor opción en el uso de alquidales.

### ***Propiedades***

Las propiedades que definen específicamente a un alquidal son (BARDAL, 2004 *et* SCHWEITZER, 2006):

1. El tipo de ácido graso empleado para la manufactura del alquidal, así como el del aceite.
2. La proporción del aceite de ácido graso a los componentes de la resina sintética (longitud de aceite).

3. Las propiedades de los componentes de la resina sintética (*i. e.* poliéster), las cuales están determinadas por el tipo de alcohol usado, la sustitución de ácido ftálico por otros ácidos y la incorporación de otras resinas en la mezcla.

*Efectos de la composición del ácido graso y el tipo de aceite*

Los ácidos procedentes de aceites ricos en ácidos grasos poliinsaturados (como el aceite de linaza) curan formando películas cuyos enlaces son excepcionalmente fuertes, además de flexibles, de buena durabilidad y buena resistencia a condiciones climáticas. El aceite de tung, rico en enlaces no saturados triples, puede incluso emplearse en ambientes submarinos, además de que seca rápidamente.

Por otro lado, los ácidos grasos obtenidos a partir de aceites pobres en ácidos grasos no saturados (tales como el aceite de pino) tienden a tener propiedades débiles de formación de película a temperaturas alrededor de los 15 °C.

Los recubrimientos resultantes no tienen un desempeño adecuado en condiciones ambientales y son susceptibles de daño por humedad.

A mayor número de ácidos grasos no saturados en un aceite, mayor es también el costo del mismo. La tabla 2.1 muestra una lista con los aceites más usados en la manufactura de alquidales y algunas de sus características, así como el porcentaje de ácidos grasos no saturados y su tipo de enlace: sencillo, doble y triple.

Tabla 2.1  
Características de los aceites empleados en la fabricación de alquidales y porcentaje de enlaces<sup>1</sup>.

Precio		Porcentaje de enlace no saturado [%]			Saturado [%]
		Triple	Doble	Sencillo	
Alto	Aceite de palo (Tung) <ul style="list-style-type: none"> <li>- Se emplea como barniz en maderas expuestas a ambientes marinos, tales como mástiles y astas, así como vehículo para pinturas que incorporan pigmentos de aluminio.</li> <li>- Produce partículas flexibles y resistentes, más duras y con mayor resistencia química que otros aceites como el de linaza.</li> </ul>	83	2	8	7
	Aceite de linaza <ul style="list-style-type: none"> <li>- Se emplea en la preparación de uretanos, epóxicos y alquidales de secado al aire libre.</li> <li>- Tiende a adquirir un color amarillento cuando se guarda en la obscuridad.</li> </ul>	52	16	22	10
	Aceite de pino <ul style="list-style-type: none"> <li>- Es un material residual de la manufactura del papel a partir de la celulosa.</li> <li>- Tiene características muy similares a las del aceite de soya.</li> <li>- Su color es amarillo ennegrecido.</li> <li>- Seca parcialmente al contacto con el aire.</li> </ul>	3	41	46	10
	Aceite de cártamo <ul style="list-style-type: none"> <li>- Retención de color y tiempo de secado menor que el del aceite de soya.</li> <li>- Empleado en la fabricación de alquidales y poliuretanos de alta calidad.</li> <li>- Caro.</li> </ul>	1	75	13	11
	Aceite de soya <ul style="list-style-type: none"> <li>- Seca parcialmente al reaccionar con el aire.</li> <li>- Es el aceite de mayor uso en las resinas alquidálicas.</li> <li>- Tiene buenas propiedades de color y resiste la exposición a la intemperie.</li> </ul>	9	51	25	15
Bajo	Aceite de pescado <ul style="list-style-type: none"> <li>- De bajo costo, pero con tendencia a la alza a causa de la baja en su disponibilidad.</li> <li>- Seca un poco más lento que el aceite de linaza.</li> <li>- La película formada es más suave y menos durable que la obtenida a partir de otros aceites.</li> </ul>	24	7	31	38

<sup>1</sup> Las tablas en que no aparece la fuente son de autoría propia.

*Efectos de la longitud del aceite*

Con base en la proporción del aceite a la resina en el medio de mezcla se hace la siguiente clasificación (SHREIR, 1979):

*Tabla 2.2  
Clasificación de la longitud de aceite para alquidales*

Aceite largo (más del 65%)	Aceite medio (entre el 50 y el 65%)	Aceite corto (menos del 50%)
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Permite fácil aplicación sobre superficies poco preparadas.</li> <li>- Es poco volátil (de secado lento).</li> <li>- Poco brillo.</li> <li>- Buena flexibilidad.</li> <li>- Mayor resistencia a las condiciones ambientales.</li> <li>- Uso de solventes poco tóxicos como el thinner.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Secado más rápido.</li> <li>- Es estable y resistente a la temperatura.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Relativamente duro y frágil.</li> <li>- Sensible a la preparación de la superficie.</li> <li>- No humedecen la superficie lo suficiente.</li> <li>- Generan películas de secado rápido.</li> <li>- Buen brillo.</li> <li>- Emplean solventes tóxicos como el xileno.</li> </ul>

Cuanto más grande sea la longitud de aceite, más se comportará el recubrimiento como un material a base de aceite puro.

*Efectos de las resinas modificadoras*

Una resina modificadora es una resina sintética que confiere a la resina original ciertas propiedades específicas; es ella la encargada de cambiar la denominación común de un alquidal en “alquidal modificado”. Algunas de ellas (de tipo alquidálico) son:

Tabla 2.3  
Propiedades de las resinas modificadoras

Resina	Propiedades que confiere
Alquidal-fenólica	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Secado ultra-rápido (para conseguirlo se añade octoato de bismuto).</li> <li>- Base para todo tipo de primarios.</li> <li>- Baja resistencia a rayos ultravioleta.</li> </ul>
Ésteres epóxicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Buena humedad (penetrabilidad del sustrato).</li> <li>- Resistencia moderada a rayos ultravioleta.</li> <li>- Buena resistencia a condiciones ambientales diversas e hidrocarburos.</li> <li>- Empleados en esmaltes para maquinaria pesada.</li> </ul>
Alquidal-silicio	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Excelente retención del brillo.</li> <li>- Buena resistencia a temperaturas y a luz ultravioleta.</li> <li>- Empleada en acabados arquitectónicos de alta calidad.</li> </ul>
Alquidal-uretano	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Menos resistente que el éster epóxico, aunque también se emplean en maquinaria.</li> <li>- Secado rápido.</li> <li>- Excelente estabilidad ultravioleta y resistencia a la temperatura.</li> </ul>

### ***Pigmentos inhibidores***

Los alquidales no se distinguen para bien en lo referente a sus propiedades de barrera a la humedad, en comparación, por ejemplo, con recubrimientos actuales puramente sintéticos. Sin embargo, dan lugar a excelentes primarios protectores de corrosión.

Esto ocurre como resultado de la interacción química entre los ácidos grasos y los pigmentos inhibidores, la cual incrementa la propiedad inhibidora de éstos y mejora las propiedades mecánicas.

Algunos de estos inhibidores son (no todos se encuentran en uso en la actualidad):

### *Plomo rojo*

Al reaccionar con el aceite de linaza, daba lugar a un recubrimiento duro, además de que después generaba compuestos de plomo ligeramente solubles al agua, los cuales incrementaban la resistencia a la corrosión. Esto ocurría por la absorción de estos compuestos por el sustrato. Se substituyó después por el silicocromato de plomo, que tiene mayor estabilidad en su almacenamiento. Otros productos de plomo que se usaron igualmente fueron el plomato de calcio, el carbonato de plomo dibásico, el silicosulfato de plomo básico y el fosfito de plomo dibásico.

### *Cromato de zinc-potasio*

Este pigmento refuerza el óxido natural del sustrato precipitando una mezcla de óxidos férrico y crómico. Como él solo no mejora las propiedades mecánicas del recubrimiento, se combina con otros pigmentos de óxido de hierro. Ejemplos de éstos son el óxido de hierro rojo, cromato y óxido de zinc, linaza y primarios alquidáticos.

### *Óxido de zinc*

Incrementa la resistencia mecánica de la película al aumentar la densidad de enlaces químicos en la resina. Se usa junto con el óxido de hierro y resinas de aceite de linaza para producir primarios inhibidores de corrosión. También puede emplearse en combinación con aceite de linaza para reparar superficies galvanizadas que han desarrollado una capa de herrumbre.

### *Molibdato férrico*

Forma una capa en la superficie del acero y eleva la resistencia mecánica del recubrimiento. Tiene la desventaja de ser caro, además de que necesita ser combinado con inhibidores como los fosfatos de zinc, pues el molibdato es sólo un pasivador. Entre los fosfatos modificados que se añaden está el fosfato de zinc-aluminio, hidrato de fosfato de zinc básico, fosfato de zinc-molibdeno básico, hidrato de sílico-fosfato de zinc, fosfosilicato de zinc-estroncio y metaborato de bario.

Existen también en la actualidad algunos compuestos orgánicos que actúan como inhibidores, los cuales forman iones que migran a los sitios anódicos del sustrato.

### ***Características de la aplicación***

Pueden aplicarse mediante rodillo, cepillo o aspersión. Aunque son relativamente menos tóxicas que muchas otras resinas sintéticas, debe tenerse cuidado de no inhalar los vapores de los solventes.

Las capas aplicadas deben tener un espesor de entre 64 y 76  $\mu\text{m}$  (2.5 a 3 milésimas de pulgada), de modo que la película pueda secar por reacción con el aire. De lo contrario, las capas inferiores no recibirían oxígeno y nunca podrían secar a perfección.

### **2.2.2 EPÓXICOS**

- *Definición*
- *Composición química*
- *Agentes reactivos de curado*
- *Resinas modificadoras*
- *Pigmentos, sustancias inertes y relleno*
- *Solventes*
- *Usos*
- *Limitaciones*
- *Características de la aplicación*
- *Posibles daños a la salud*

#### ***Definición***

A finales de los años 40 y principios de los 50 se emplearon recubrimientos alquidáticos de plomo rojo para la protección de estructuras de acero en ambientes moderadamente corrosivos. Sin embargo, la necesidad de una mayor protección del acero en ambientes altamente corrosivos (como el costero, el marino y atmósferas químicas) dio lugar al empleo de primarios inorgánicos ricos en zinc. Éstos, no obstante, no podían ser recubiertos por pinturas alquidáticas, debido a la alcalinidad de dicho elemento. De ahí fue que se hizo necesario diseñar un nuevo polímero sintético adecuado para tales condiciones.

Se creó así una resina cuyo curado ya no dependía de su reacción con el oxígeno del aire, sino de la co-reacción con uno o más agentes de curado. De ahí se formaría una barrera con muy buenas propiedades, tales como secado rápido, buena flexibilidad y excelente adherencia.

Los epóxicos son polímeros termofijos producidos por la reacción de un grupo epóxico con una amina. Están constituidos por cadenas largas de alcoholes polihídricos con grupos epoxi en sus

extremos. Tanto los grupos hidroxilo como los epoxi pueden unirse a otros compuestos para formar bloques estructurales fuertes (SALEM, 1996).

### **Composición química**

Las aminas más empleadas en la fabricación de epóxicos son las poliaminas alifáticas y las poliamidas; éstas se caracterizan por reaccionar con las resinas epóxicas a bajas temperaturas para generar compuestos con resistencia química sobresaliente.

Las resinas epóxicas más usadas son producto de la reacción del fenol con acetona o formaldehído, condensado después con epoclorohidrina. Los productos resultantes son éteres diglicidil de bisfenol A y F, así como epoxi-fenol y cresol novolac.

La especie reactiva es el anillo epoxi, el cual también recibe el nombre de epóxido, epóxico, glicidil o grupo oxirano (v. figura 2.1).

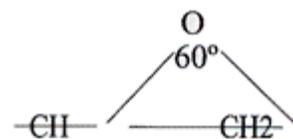


Figura 2.1

Las resinas epóxicas de mayor peso molecular contienen también grupos funcionales hidroxilo. Al abrirse el anillo, el grupo epoxi puede formar enlaces con donadores de protones tales como hidrógenos aminos, formando así un enlace polimérico termofijo. La estructura del anillo de benceno insaturado provee una excelente resistencia química y a la corrosión, aunque poca estabilidad ante la luz ultravioleta.

Las resinas epóxicas son una mezcla de polímeros de diferente peso molecular, desde las resinas líquidas hasta las sólidas. La tabla 2.4 ilustra la variación de las características con base en el incremento/decremento del peso molecular.

*Tabla 2.4*  
*Efecto de las propiedades de los epóxicos en su peso molecular*

Propiedad	Peso molecular
	Bajo      Alto
Flexibilidad	— Incremento →
Adherencia	— Incremento →
Humedecimiento del sustrato	— Incremento →
Vida útil	— Incremento →
Resistencia al solvente	— Decremento →
Resistencia a químicos	— Decremento →
Viscosidad	— Incremento →
Tiempo de secado	— Decremento →
Densidad de enlace	— Decremento →
Resistencia	— Incremento →

Fuente: L. S. SALEM, 1996.

Son los recubrimientos más empleados en ambientes industriales y de corrosión severa; baste decir que las normas toman como patrón de referencia para evaluar a otras pinturas al alquitrán de hulla, los primarios orgánicos ricos en zinc y las pinturas epóxicas poliaminas.

El grupo funcional puede ser abierto y alargarse con una amplia variedad de materiales, dando así lugar a numerosas propiedades en el recubrimiento final. A continuación se hace una breve descripción de las resinas epóxicas empleadas con mayor frecuencia.

#### *Bisfenol A*

Es la resina empleada con mayor frecuencia. Está disponible en un rango amplio de pesos moleculares, dando así lugar a todo tipo de productos.

#### *Bisfenol F*

Es menos viscoso que el bisfenol A. Su versión de bajo peso molecular es un poco lenta en reaccionar, por lo que suelen añadirse catalizadores para obtener las propiedades deseadas. El agente reactivo añadido a esta resina es determinante en la resistencia química del producto. A falta de catalizadores de curado, puede alcanzarse la totalidad de éste si tiene lugar a bajas temperaturas.

### Multifuncionales

El Novolac (un producto de la reacción del fenol con el formaldehído) tiene varios grupos reactivos en su cadena molecular principal, así como una proporción elevada de anillos aromáticos.

Aunque estos factores incrementan la resistencia química del producto, también disminuyen su resistencia a la luz solar. Requieren además de un secado a temperatura elevada (con respecto a la ambiente) para alcanzar sus máximas propiedades.

### De especialidad

Los grupos epoxi ligados a cualquier especie polimérica producen resinas epóxicas funcionales para aplicaciones especiales. Ejemplos de dichos grupos son los ésteres epoxi y los diluyentes mono- y bifuncionales.

### Mezclas

Son combinaciones de varios tipos de resinas básicas. Los productos son variables de acuerdo al formulador. Con frecuencia se conjugan dos o más a fin de mejorar alguna propiedad.

### Agentes reactivos de curado

Como se dijo anteriormente, los epóxicos curan por reacción química con otros compuestos. Se exponen a continuación, en la tabla 2.5, los más empleados. Además de los que aquí se mencionan, existen otros agentes de curado para aplicaciones especiales, tales como los polisulfuros, las fenalilaminas y los acrílicos.

Tabla 2.5  
Características de los agentes de curado.

<i>Agente</i>	<i>Características de la película obtenida</i>
<p><b>Amina</b> (R – NH<sub>2</sub>) <i>Aromáticas</i> Tienen el grupo amina ligado a moléculas de benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), el cual se caracteriza por no estar saturado.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mayor resistencia química (proporcional a la densidad de moléculas no saturadas).</li> <li>- Poco estables ante rayos ultravioleta.</li> <li>- Sufren efecto <i>gis</i><sup>2</sup>.</li> <li>- Requieren catalizador.</li> </ul>

<sup>2</sup> El efecto *gis* consiste en la aparición de un polvo muy fino (similar al de un gis) sobre las superficies recubiertas con pinturas epóxicas. Dicho polvo es producto de la degradación de la resina ejercida por los rayos ultravioleta, los cuales rompen los enlaces moleculares y dan lugar al mismo.

<p><i>Alifáticas</i> Se caracterizan por la adición de una poliamina alifática durante la fabricación de la pintura.</p> <p><i>Subgrupo:</i> cetiminas; aminas alifáticas en que se bloquea temporalmente el grupo amina a fin de evitar la reactividad y extender la vida de la pintura ya preparada.</p> <p><i>Cicloalifáticas</i> A diferencia de las a. aromáticas, tienen saturados sus enlaces.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cancerígenas.</li> <li>- Mayor flexibilidad y permeabilidad.</li> <li>- Menor resistencia química.</li> <li>- Usadas en ambientes corrosivos suaves.</li> <li>- Muy sensibles a la preparación química.</li> <li>- Barrera compacta, fuerte y resistente.</li> <li>- Sensibles a la humedad y la condensación.</li> <li>- Requieren catalizador.</li> </ul>
<p><b>Poliaminas</b> Aminas multifuncionales (poseen más de un punto de reacción en cada molécula) con grupos -NH.</p> <p><i>Alifáticas</i> Elevado potencial de enlaces químicos.</p> <p><i>Subgrupo 1:</i> poliamidas y amidoaminas. Son poliaminas combinadas con un ácido graso.</p> <p><i>Subgrupo 2:</i> aductos poliamina. Se producen por la reacción de a. polialifáticas con resinas epóxicas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elevada resistencia a la corrosión.</li> <li>- Películas duras y tenaces.</li> <li>- Resistentes a ácidos y bases.</li> <li>- Tolerantes a superficies no preparadas.</li> <li>- Tiempo de vida razonable posterior a la preparación.</li> <li>- Resistentes a la humedad, temperaturas y medios alcalinos.</li> <li>- No resisten la luz ultravioleta.</li> <li>- Tienen poca tolerancia a solventes y a ácidos grasos.</li> <li>- Disminución del polvo de amina</li> <li>- Mayor viscosidad.</li> <li>- Menor tiempo de secado.</li> </ul>
<p><b>Epoxi-poliamida</b> Resina poliamida que reacciona con un grupo epoxi.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mayor flexibilidad.</li> <li>- Resistencia a la degradación y al impacto.</li> <li>- Baja resistencia química</li> <li>- Buena adherencia, brillo y dureza.</li> <li>- No resisten la luz ultravioleta.</li> </ul>
<p><b>Poliisocianatos</b> (-N=C=O) Reacciona rápidamente con el grupo hidroxilo (-OH) de los epóxicos.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se usa en lugares donde la temperatura ambiente es baja y dificulta la reacción de curado.</li> <li>- Buena flexibilidad.</li> <li>- Compactibilidad elevada.</li> </ul>

### **Resinas modificadoras**

#### *Alquitrán de hulla*

Este modificador se emplea en un porcentaje de hasta el 30%. Su uso se da debido a la baja permeabilidad que tiene de agua, lo que lo vuelve muy adecuado para aplicaciones de tratamiento de agua, barcos, tuberías de agua no potable y tambos.

Debido a que tiene un pequeño porcentaje de compuestos aromáticos polinucleares (considerados cancerígenos), su uso se ha restringido en algunos países europeos; no es éste el caso en nuestro Continente.

Los sistemas bituminosos, compuestos por resinas asfálticas de alquitrán de hulla, tienen buena resistencia a la humedad, aunque no son recomendables para exposición atmosférica.

#### *Resinas de hidrocarburos*

Se emplean en un porcentaje de entre 5% y 30%; varían en peso molecular así como en contenido de hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

Son no reactivos y se emplean para mejorar la resistencia a la flexibilidad y a la humedad, así como para economizar material y volver más barata la pintura.

#### *Polímeros no reactivos y plastificantes*

Se trata de materiales termoplásticos como viniles, silicones, acrílicos y ftalatos, los cuales proveen flexibilidad, resistencia al agua, elongación y resistencia al efecto *gis*.

Forman enlaces con la estructura de las resinas epóxicas o los agentes de curado; sin embargo, tienen las limitantes propias de los termoplásticos:

- Baja dureza de la película.
- Baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).
- Resistencia limitada a los solventes.

A menor  $T_g$ , mayor es la susceptibilidad de estos materiales a fluir a bajas temperaturas. Si además el polímero es de bajo peso molecular, puede haber migración a la superficie, lo que ocasiona pobre adherencia, quebrado de la película y apariencia nebulosa.

## ***Pigmentos, sustancias inertes y relleno***

### *Colorantes*

Los sistemas epóxicos son compatibles con pigmentos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, algunos de ellos (como el rojo toluidina, el negro carbón y el dióxido de titanio) reaccionan con el componente amina y conllevan pérdida de color, segregación del mismo o incremento del efecto *gis*. En algunos casos pueden incluso acelerar la polimerización prematura o retardar el curado.

La resina epóxica, además de reaccionar con los rayos UV y tornar el recubrimiento amarillento, otorga a la pintura una tonalidad ámbar o incluso rojiza, lo que dificulta la elaboración de algunos colores claros. Cuando éstos se requieran, se emplean combinaciones con poliuretanos alifáticos o acrílicos.

### *Pigmentos inhibidores*

Anteriormente se empleaban cromatos y óxidos de plomo para inhibir la corrosión. Hoy en día, debido a la toxicidad de dicho elemento, se emplean compuestos de zinc, molibdeno, bario, calcio y otros metales.

Estos compuestos pasivan el metal-substrato. Son especialmente buenos en películas de 100  $\mu\text{m}$  o menos; mayores espesores requieren mayores cantidades de inhibidores, además de algún mecanismo efectivo de concentración en la interfaz con el substrato.

El polvo de zinc es muy empleado en los epóxicos a modo de ánodo de sacrificio; se le emplea en porcentajes de entre el 50% y el 80% del peso total de sólidos. Además de servir para producir epóxicos de vida de entre 12 y 15 años, los primarios ricos en este material son tolerantes a poca preparación de la superficie de aplicación.

### *Pigmentos inertes, relleno*

Los sólidos inertes tales como el dióxido de silicio, el óxido de aluminio, la arcilla y las micas, se emplean para dar cuerpo y resistencia a la abrasión a las resinas epóxicas. También algunas arenas se emplean sobre superficies de concreto o impermeabilizantes.

En la actualidad también se emplean hojuelas de aluminio; éstas se alinean paralelamente al substrato, formando una estructura de armadura multicapa; ésta conforma un conducto para la

humedad, impidiendo así que el agua se difunda hacia el sustrato, permitiendo así un mejoramiento de las propiedades de barrera de la película.

Las hojuelas de aluminio protegen también a la resina de los rayos UV, siempre y cuando se hallen correctamente orientadas. Para tal efecto, el fabricante debe vigilar tanto la cantidad y tamaño de las hojuelas como la reología del recubrimiento: si la película seca muy rápido, contiene muchas hojuelas o es muy viscoso, se corre el riesgo de que las mismas queden perpendiculares al sustrato, provocando así un camino óptimo para la difusión de diversos elementos que deteriorarían el sustrato (v. figura 2.2).



Figura 2.2

Algunos otros rellenos inertes son las hojuelas de vidrio y el óxido de fierro con mica. Ellos se emplean en aplicaciones de alto desempeño, gran espesor de película y situación de inmersión.

### **Solventes**

Los epóxicos se formulan con diferentes tipos de solventes a fin de controlar su reología durante su manufactura y aplicación; esto se hace para obtener las propiedades deseadas en distintas condiciones ambientales. Solventes como las cetonas, alcoholes, ésteres e hidrocarburos son usados hasta en un 60% de volumen.

El control ambiental ha dado lugar a nuevas fórmulas que reducen el uso de solventes volátiles orgánicos, tales como los contaminantes del aire (HAP, por sus siglas en inglés), o los contaminantes volátiles del aire (VOHAP). Estas fórmulas han disminuido el porcentaje de solventes en los recubrimientos haciendo que éstos contengan entre 60% y 90% de sólidos en volumen.

Se busca en la actualidad hacer recubrimientos epóxicos carentes de solventes, en los que el calor, los plastificantes y otras variables lleven a cabo el papel de los solventes. Dicha situación no es tan compleja como pareciera: se realiza ya en aplicaciones de impermeabilización.

### **Usos de los epóxicos**

La elección de un epóxico se basa principalmente en las condiciones ambientales a las que estará sometido durante su vida útil, así como en la duración de ésta.

Tabla 2.6  
Usos comunes de los epóxicos de acuerdo a su tiempo de vida

<b>Período estimado de vida</b>	<b>Ejemplos</b>
<p><i>Hasta tres años</i></p> <p>Materiales sometidos a exposición química conformada por solventes orgánicos suaves, o en contacto intermitente con hidrocarburos alifáticos.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plataformas petroleras.</li> <li>• Acero estructural en refinerías.</li> <li>• Interior de barcos tanque.</li> <li>• Tanques de combustible.</li> </ul>
<p><i>Hasta cinco años</i></p> <p>Materiales humedecidos frecuentemente con agua, sometidos a condensación, rocío, salpicado o inmersión continua.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tanques a la intemperie.</li> <li>• Interior de tanques de agua potable.</li> <li>• Lámina para contención en carreteras.</li> <li>• Plantas de tratamiento de aguas residuales.</li> <li>• Plantas de desalinización.</li> <li>• Plantas de almacenamiento de productos alimenticios.</li> </ul>

### **Limitaciones**

La principal desventaja de los epóxicos es su baja resistencia a la luz solar: la luz ultravioleta destruye un enlace de la molécula del epóxico, de modo que la resina se degrada. Primero ocurre una pérdida de brillo y luego tiene lugar el efecto *gis*.

En un principio, dicho efecto es superficial y no afecta las propiedades anticorrosivas del recubrimiento, pero conforme éste disminuye su espesor, dichas propiedades quedan comprometidas.

### **Características de la aplicación**

La temperatura de aplicación de los epóxicos es determinada por diferentes aspectos tales como:

- Velocidad de curado y calidad final del mismo.
- Período de inducción (tiempo que debe permanecer la mezcla de sustancias en reposo antes de aplicarse).
- Tiempo de aplicación entre capa y capa.

Estos períodos son ubicados generalmente dentro de un intervalo por el fabricante en su ficha técnica. Ésta también establece el orden de mezclado de los componentes (pintura-solvente-catalizador) y sugiere un método de aplicación específico (desde la simple brocha hasta la pistola electrostática sin aire).

### ***Posibles daños a la salud***

El agente amina-alifático vuelve la piel extremadamente sensible, mientras que el alquitrán de hulla es un removedor de los aceites naturales de la misma. La causa final es dermatitis. Los componentes orgánicos provocan además irritación de los bronquios.

*Tabla 2.7*  
*Resistencia de los recubrimientos empleados a medios químicos*

Tipo de resina	Ácido	Álcali	Solventes	Agua	Temperatura	Comentarios
Alquidial	R	M	M	R	MB	Adecuada para vapores químicos suaves.
Alquidial modificado por:						Durabilidad mejorada. Retiene brillo. Resistente al calor.
- Silicio	R	R	R	R		Resistente al calor.
- Amina	R	R	R	B	MB	Alta resistencia a la humedad. Adecuado para inmersión
- Fenólica	R	R	R	MB	MB	
Epóxico	MB	MB	B	MB	B	Puede aplicarse sin primario. Muy adherente. Excelente resistencia química

*M = Malo, R = Regular, B = Bueno, MB = Muy bueno.*

Fuente: D. A. JONES, 1992.

### 2.3 DESARROLLO DEL PROCESO DE CORROSIÓN

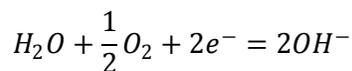
El proceso de corrosión a través de un recubrimiento orgánico se resume en los siguientes pasos (SCHWEITZER, 2006):

1. Migración de agua, oxígeno y iones a través del recubrimiento;
2. Formación de una fase acuosa en la interfaz metal-polímero;
3. Activación del sustrato para la realización de reacciones anódicas y catódicas;
4. Deterioro del enlace entre el metal y el recubrimiento.

Los procesos de corrosión comienzan en los defectos del recubrimiento, donde se da el contacto entre el electrolito y el metal desnudo. Es por esto que se considera que los sistemas metal-polímero se corroen a lo largo de la interfaz que entre éstos se forma (GRUNDMEIER, 2000). El mecanismo de corrosión más importante en el caso de los aceros recubiertos es la delaminación catódica<sup>3</sup>, la cual se explica a continuación.

En presencia de oxígeno, el potencial de electrodo de la interfaz metal-polímero cambia a medida que se incrementa la distancia a partir de un defecto en el recubrimiento: cerca del defecto el potencial es negativo, mientras que se vuelve anódico unos cuantos milímetros adelante. Esto se debe a la migración de iones desde el defecto hacia la interfaz (GRUNDMEIER, 2000).

En la zona de delaminación tiene lugar una reacción catódica que libera iones hidroxilo, los cuales son causa de pérdida de adhesión entre el sustrato y el recubrimiento (LEIDHEISER Jr., 1983).

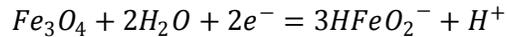


La velocidad a la que ocurra esta reacción depende de la disponibilidad de reactivos y de la actividad catalizadora de la superficie, y la velocidad de disipación de los iones hidroxilo lejos de la zona en que se formaron también será un factor de peso para que ocurra la delaminación. Esta velocidad está determinada, entre otras cosas, por el espesor de la capa líquida existente justo a continuación de la zona de delaminación, puesto que la difusión es menor cuando el tamaño de esta capa es de múltiplos pequeños del radio iónico.

---

<sup>3</sup> G. GRUNDMEIER habla de dos mecanismos: la delaminación catódica y la corrosión filiforme. No obstante, por ser esta última correspondiente a condiciones ambientales no relevantes para este trabajo, no se ha considerado.

No obstante lo anterior, hay que considerar que existe una reacción de hidrólisis que contrarresta la anterior y puede neutralizar los iones hidroxilo:



Es por esto que LEIDHEISER sostiene que el principal mecanismo del proceso de delaminación es la solubilización de una capa delgada de óxido generada en la interfaz metal-polímero. Dicha disolución rompería el enlace entre el recubrimiento y el sustrato metálico.

## 2.4 PROTECCIÓN DEL RECUBRIMIENTO AL SUBSTRATO

El proceso de corrosión en el sustrato metálico se rige por la inestabilidad en la interfaz metal-polímero a través de tres mecanismos (GRUNDMEIER, 2000):

- Propiedades de transferencia de electrones (PTE);
- Propiedades de óxido-reducción del óxido (PRO);
- Estabilidad química de la interfaz (EQI).

### PTE

La tasa de transferencia de electrones está influida principalmente por la composición de la superficie del metal o, dicho con mayor precisión, del óxido producido por éste. En el caso del acero, éste óxido es conductor, a diferencia del generado por el aluminio, que es de tipo aislante. Un medio conductor propicia más la corrosión que uno aislante.

### PRO

Algunos óxidos se caracterizan por una proporción fija de aniones y cationes, mientras que otros tienen una composición de la que depende estrechamente su potencial. Tal es el caso de los óxidos de hierro, pues pueden trabajar con diferentes valencias (*e. g.*  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ); todo cambio en el potencial de las valencias afectará la conductividad del material.

Además, durante la reducción del óxido, el sustrato se oxidará, dando lugar la reacción redox a una disminución en la adherencia del recubrimiento.

## EQI

Durante la transferencia de electrones se forman productos y reactivos intermedios que reaccionarán químicamente con el mismo material.

Las recomendaciones para minimizar el proceso de corrosión a partir de estas indicaciones son:

- a) No debe haber metal desnudo ni superficialmente oxidado en la interfaz metal-polímero, es decir: una adherencia óptima debe ser el criterio a la hora de aplicar el recubrimiento. Los metales ligeramente oxidados son buenos catalizadores de las reacciones redox, y puesto que estas reacciones son liberadoras de iones hidroxilo (causantes del rompimiento de enlaces entre los dos materiales), deben evitarse al máximo.
- b) En la interfaz metal-polímero el paso de electrones debe ser minimizado. Una fase no metálica intermedia, como un primario, es conveniente.
- c) La interfaz no debe ser catalizadora de la reacción catódica.
- d) La interfaz debe ser resistente a un medio alcalino, propio de la concentración de los iones hidroxilo.

También es recomendable que la superficie entre el sustrato y el recubrimiento sea muy rugosa, a fin de que exista un impedimento mecánico para el paso de iones y su posterior dispersión al resto del material recubierto.

El metal recubierto tiene una baja cinética de corrosión debido a que la caída de potencial es de alrededor de  $10^4$  V/cm, mientras que en un defecto dicho potencial es del orden de los  $10^7$  V/cm. Aunque ambos potenciales son lo suficientemente altos para permitir altas tasas de difusión, la solubilidad de iones al interior del recubrimiento es mínima, debido a la baja constante dieléctrica de éste (GRUNDMEIER, 2000).

En resumen, las características del recubrimiento que protegen al sustrato de la corrosión son:

- Generación de una barrera de iones: la doble capa difusiva. Se trata de iones presentes en la interfaz metal-polímero que disminuyen la difusión.
- Adherencia del recubrimiento al sustrato.

- Bloqueo de conductos iónicos entre ánodos y cátodos a lo largo de la interfaz.
- El vehículo de corrosión debe activar pigmentos e inhibidores en el recubrimiento si éste es dañado.

La interfaz metal-polímero representa también una protección al sustrato (FESER, 1990); no obstante, su funcionamiento dependerá de factores electroquímicos que serán representativos en la prueba EIS, la cual se presentará en el siguiente capítulo.

## 2.5 OTROS RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS

Se exponen a continuación las características de otros recubrimientos que pueden emplearse para proteger superficies de la corrosión (SCHWEITZER, 2006 *et* SMITH, 1995).

- i) Recubrimientos de enlace autooxidante
- ii) Nitrocelulosa
- iii) Base agua
- iv) Poliamidas
- v) Polivinil
- vi) Vinílicos
- vii) Soluciones acuosas
- viii) Goma clorada
- ix) Acrílicos base agua
- x) Híbridos
- xi) Uretanos
- xii) Silicones
- xiii) Pinturas ricas en zinc
- xiv) Poliéster

- i) Recubrimientos de enlace autooxidante

Son recubrimientos a base de un aceite de secado con oxígeno, el cual permite los enlaces dentro de la resina así como la obtención de las propiedades finales. La pintura resultante es producto de la reacción del aceite con la resina, que se combina finalmente con pigmentos y solventes.

Este tipo de recubrimientos se usa por su resistencia al vapor y a atmósferas químicas ligeras. Es de fácil aplicación, versátil (puede aplicarse sobre metal, madera o concreto) y de excelente adherencia. No requiere preparación de la superficie de aplicación. Sin embargo, en comparación con otros recubrimientos a base de resinas sintéticas, tiene poca resistencia química y a la humedad.

ii) Nitrocelulosa

Es un recubrimiento derivado de la celulosa (lo que lo convierte en un recurso renovable) y la reacción de ésta con ácido nítrico. También es conocida como celulosa trinitrato o *greencotton*.

Su uso no es exclusivamente militar (pues es altamente explosiva): tiene características únicas en un solo recubrimiento: tenacidad, durabilidad, solubilidad, brillo y rápido secado. Se le emplea tanto en metal como en madera (destaca su uso como pintura para guitarras eléctricas).

El contenido de hidrógeno determina las propiedades de este recubrimiento; el más empleado es el que lo posee en un porcentaje de entre 11.8% y 12.2%.

La nitrocelulosa se disuelve en un solvente volátil para poder ser aplicada fácilmente mediante brocha, pistola o cortina. Dicho solvente puede ser alguna cetona, éster, amida o nitroparafina.

Su resistencia química es pobre: apenas buena para ácidos débiles, pero mala para los fuertes y para los medios alcalinos.

iii) Base agua

Se constituyen por una mezcla de pigmentos con aceite de linaza o de soya. Se aplica por lo general en maderas debido a su poder penetrante.

Resiste temperaturas de hasta 108 °C, pero su resistencia química es pobre y más aún para sustancias alcalinas.

iv) Poliamidas

Se trata de pinturas de excelentes propiedades mecánicas y muy resistentes a ambientes químicos (salvo a ácidos fuertes). El ejemplo típico es el nylon, que es resistente, durable y tiene un bajo coeficiente de fricción.

Su modo de aplicación es más bien complejo: debe hacerse por atomizado electrostático o de flama, o bien por lecho fluidizado.

v) Polivinil

La característica fundamental de este recubrimiento es su notable adherencia y su resistencia química.

Existen básicamente dos tipos: butiral (PB) y formal (PF). El primero se usa casi sobre cualquier material debido a su gran adherencia. Además, por ser resistente a aceites naturales, se emplea con frecuencia para pintar maderas. Es además un primario para ambientes hostiles como el naval.

El polivinil formal es empleado para recubrir alambre magneto. Es muy tenaz y le pasan desapercibidos los efectos de hidrocarburos.

En comparación, el PF es menos susceptible a ataques que el PB, además de poseer propiedades mecánicas más elevadas.

vi) Vinílicos

Una pintura vinílica es toda aquella que contenga el enlace  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Tienen una buena adherencia a los metales gracias al ácido carboxílico que se les añade. Su solvente es un éster o una cetona. Se requiere mucho para disolver un vinil, por lo que el contenido de sólidos es bajo. La consecuencia es que se requieren muchas manos para alcanzar las propiedades de protección necesarias (más de cinco, pues cada una tiene un espesor de apenas 2 ó 2.5 milésimas de pulgada).

Se emplean mucho en ambientes de inmersión en agua. Resisten el fuego y ataques de grasas, alifáticos, alcoholes, soluciones salinas y aceite, así como ácidos inorgánicos y medios alcalinos.

vii) Soluciones acuosas

Cualquier grupo de resinas puede hacerse soluble al agua añadiendo la cantidad adecuada de carboxil en el polímero.

La principal desventaja de estas resinas es que los polímeros resultantes son permanentemente sensibles al agua, por lo que no deben ser empleados en la industria. Luego, tampoco deben usarse en inmersión ni en ambientes químicos o de elevadas temperaturas.

viii) Goma clorada

Originalmente estas resinas fueron producidas a partir de goma natural clorada; hoy en día, también se emplean las gomas sintéticas en su fabricación. El cloro puede añadirse en un porcentaje de hasta alcanzar un 65%. El resultado es un material duro y frágil, con adherencia y elasticidad pobres. Debe añadirse un plastificante a fin de producir un recubrimiento superficial satisfactorio.

Un alto contenido de cloro será determinante para obtener las siguientes propiedades:

- Resistencia química (recubrimiento inerte).
- Buena adherencia.
- Retardante de flama.

Estas resinas no son tóxicas; sin embargo, son fácilmente degradables por efecto de los rayos ultravioleta y los hidrocarburos; asimismo, no soportan temperaturas elevadas. Se emplean ampliamente en:

- Albercas.
- Atmósferas urbanas (por su resistencia a emisiones de vehículos y fábricas).
- Atmósferas marinas (por su resistencia a sales).
- Áreas rurales y montañosas con mucha nieve y humedad.

No son empleados sobre metales de manera directa; para esto se requiere aplicar antes un primario.

ix) Acrílicos base agua

Este sub-grupo de recubrimientos consiste en una emulsión de látex en agua. Puesto que tienen una alta transmisibilidad de humedad por vapor, conviene emplearlos en madera o concreto, donde debe permitirse un cierto paso de humedad.

No conviene luego emplearlos en metales, al menos como primarios, a excepción de que se utilicen adicionalmente pigmentos anticorrosivos.

x) Híbridos

Los recubrimientos híbridos son aquéllos que combinan la tecnología de dos grupos diferentes. Las características del recubrimiento obtenido son intermedias a las de sus componentes; por ejemplo: una resina base aceite modificada con una resina epóxica produciría un éster epóxico. El éster epóxico tendría mejor resistencia química que el recubrimiento base aceite, pero no tan buena como la de un epóxico que cura mediante reacción química.

xi) Uretanos

Los uretanos son producto de la reacción de un grupo isocianato ( $-N=C=O$ ) con un material cualquiera que posea al grupo hidroxilo ( $-OH$ ).

Los hay que curan químicamente: se venden en dos recipientes y tienen buena resistencia al agua y a los químicos. Los alifáticos son brillantes y conservan su color, mientras que los aromáticos adquieren un tono amarillento con la luz solar, aunque son menos caros. Tienen muy buena resistencia química, aunque no son recomendados para inmersión ni para exposición a ácidos o bases fuertes.

También los hay que curan con humedad procedente del aire. No retienen el color ni el brillo, pero su desempeño es similar al de un alquidal o un epóxico.

Se usan para pintar trenes, aviones, barcos, automóviles y camiones, y puesto que son muy fáciles de descontaminar de agentes químicos, biológicos y radioactivos, se emplean especialmente en la industria militar de vehículos, barcos y aeronaves.

Son más caros que los alquidales, pero más baratos que los epóxicos.

xii) Silicones

Aunque no son orgánicos, estos recubrimientos son ampliamente usados debido a su resistencia a las altas temperaturas (hasta 300 °C). Su característica fundamental es que poseen una estructura a base de silicio en vez del carbono, propio de los recubrimientos orgánicos que, en condiciones de elevadas temperaturas, se oxidarían.

Los átomos de silicio de estos recubrimientos se hallan unidos a un grupo que los provee de resistencia a solventes, lubricación y reactividad con polímeros y químicos orgánicos.

Son costosos, de aspecto brillante, resistentes al agua y a la luz solar. Se usan en hornos y materiales refractarios, solos o mezclados con algún otro tipo de pintura.

xiii) Pinturas ricas en zinc

A diferencia de las otras pinturas, que basan sus propiedades en la composición de su resina, las pinturas ricas en zinc basan su propiedad fundamental (a saber, su acción galvánica), en su alto contenido de este elemento como pigmento.

Los hay orgánicos e inorgánicos. Estos últimos se basan en soluciones de silicatos que, después del curado, cristalizan y forman una matriz orgánica que mantiene unidas las partículas de zinc.

Los mejores resultados, tanto en protección del sustrato como en duración de la pintura, se obtienen con los silicatos inorgánicos ricos en zinc, pero presentan el inconveniente de requerir la aplicación de una solución para el curado. Más aún, si se pintan luego con algún recubrimiento, es necesario retirar la solución mencionada con ayuda de un cepillo. Existen ya silicatos que no requieren dicha aplicación, aunque su calidad es ligeramente inferior.

Los recubrimientos orgánicos ricos en zinc tienen como base alguna resina orgánica. Las más usuales son los epóxicos y la goma clorada, así como la vinílica (anteriormente se empleaba la estireno-butadieno, pero no se usa más). La resistencia química y a la humedad del recubrimiento dependen de la resina empleada.

El desempeño de estos recubrimientos es menor que el de los inorgánicos; sin embargo, no requieren de una preparación exhaustiva de la superficie de aplicación y son más compatibles que aquéllos con los recubrimientos de aplicación posterior. Se emplean principalmente en aplicaciones de larga duración y embarcaciones.

Debido a que el zinc es reactivo fuera del rango de pH entre 5 y 10, se requiere que se le aplique un recubrimiento teniendo cuidado de no salir de este intervalo. Una vez aplicado, su protección sólo será eficiente dentro de un intervalo de pH entre 6 y 10.5.

xiv) Poliéster

Un poliéster es una resina caracterizada por poseer enlaces no saturados en su estructura polimérica fundamental. Esta no-saturación debe permitir la co-polimerización con un monómero vinil. Con frecuencia se proporciona por separado un iniciador de la reacción, el cual es comúnmente peróxido (un radical libre).

Este tipo de recubrimientos tiene el inconveniente de encogerse notablemente tras su aplicación, problema que se contrarresta con la adición de pigmentos.

Son resistentes a ácidos y solventes alifáticos, pero no se recomienda su uso con álcalis y aromáticos, puesto que suavizan y degradan el recubrimiento. Se emplean principalmente en tanques y equipo de procesos químicos.

## **CAPÍTULO 3 PRUEBAS PARA LA EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS**

### **3.1 INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN**

Existen diferentes técnicas para evaluar el comportamiento de los recubrimientos orgánicos. La que se ha empleado en el presente trabajo es la espectroscopía por impedancia electroquímica (EIS), en virtud de que la degradación por corrosión de un metal pintado involucra precisamente un fenómeno electroquímico, a saber: la transferencia de electrones y especies químicas a través de una interfaz.

EIS proporciona una medida de la resistencia del recubrimiento orgánico al transporte iónico y acuoso. Para llevar esto a cabo se aplica una perturbación senoidal continua al sistema en estado estacionario, en un rango de frecuencias que permite distinguir el comportamiento de cada elemento del sistema en estudio.

Elegir una prueba de señal alterna no es fortuito; su preferencia por encima de las pruebas de directa se fundamenta en las siguientes características de estas últimas (WALTER, 1986):

- 1) El movimiento de los iones se ve forzado en una sola dirección a través de la película de pintura, causando así la aceleración o desaceleración de la degradación por corrosión en función de la polaridad del voltaje aplicado.
- 2) La caída óhmica a lo largo de las interfaces entre el electrolito, el recubrimiento y el metal es demasiado elevada, de modo que domina la respuesta eléctrica del sistema e introduce grandes errores al tratar de obtener datos significativos de las pruebas.

El potencial alterno aplicado da lugar a una corriente  $y$ , de manera análoga a los circuitos de corriente directa (en que la resistencia se obtiene del cociente entre el voltaje  $E$  y la intensidad de corriente  $I$ ), la razón del primero a la segunda a distintas frecuencias da lugar al espectro de impedancias.

Aunque éste es el procedimiento más usado, también es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial.

A partir del espectro obtenido se efectúa un análisis en términos de circuitos equivalentes que representan a cada uno de los elementos del sistema experimental (resistencias, inductancias y capacitancias).

Dicha representación en circuitos equivalentes constituye una ventaja, pues permite establecer una analogía fácilmente comprensible entre los elementos del dispositivo de la prueba y los ya mencionados componentes eléctricos. Sin embargo, en tanto que existe una cantidad infinita de circuitos equivalentes, la preferencia de uno con respecto a otro (siendo que ambos dan lugar al mismo resultado) puede resultar problemática.

EIS no es una técnica libre de problemas. Además del recién mencionado, destaca que, aunque el barrido de frecuencias aplicado permite distinguir los elementos que intervienen en el proceso de degradación, la prueba es de carácter integral: no distingue con precisión cada uno de sus componentes. Otras ventajas y desventajas son:

*Tabla 3.1*  
*Ventajas y desventajas de la espectroscopía por impedancia electroquímica (EIS<sup>1</sup>)*

A favor	En contra
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiempo de mediciones relativamente corto.</li> <li>• Alta precisión en los resultados obtenidos.</li> <li>• Posibilidad de monitoreo continuo de la corrosión.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necesidad de perturbar el sistema de corrosión mediante una polarización impuesta desde el exterior, lo que inevitablemente conduce a...</li> <li>• Cambios irregulares en las propiedades específicas del sistema como son:                         <ul style="list-style-type: none"> <li>- Rugosidad y estructura de la superficie.</li> <li>- Absorción y adsorción del hidrógeno.</li> <li>- Reacciones rédox impuestas.</li> <li>- Procesos de absorción de inhibidores.</li> <li>- Formación de capas superficiales.</li> </ul> </li> </ul>

La prueba exige además los siguientes requerimientos:

1) Causalidad

La respuesta del sistema debe ser únicamente producida por la perturbación aplicada y no debe contener componentes significativas de fuentes espurias.

<sup>1</sup> Si bien puede considerarse a EIS como una prueba no destructiva en tanto que no vuelve inútil al recubrimiento, sí lo altera, como puede observarse en las desventajas mostradas en esta tabla. Es por esto que no se incluye la no-destructividad en las ventajas de la técnica.

2) Linealidad

Los fenómenos electroquímicos son no lineales; sin embargo, si se mantiene la perturbación en un rango bajo, pueden aplicarse ecuaciones linearizadas. Luego, el voltaje aplicado debe ser pequeño.

3) Estabilidad

El sistema debe regresar a su estado original después de aplicar la perturbación.

4) Finitud

La impedancia debe tener un valor finito cuando  $\omega$  tiende a 0 y cuando  $\omega$  tiende a infinito, además de que debe ser continua y con un valor finito a cada una de las frecuencias intermedias.

En el presente trabajo se llevaron a cabo ciclos de trabajo que comprendieron tanto pruebas de señal alterna como de directa, no porque estas últimas permitieran la obtención de datos coherentes sobre el proceso de corrosión, sino porque sus características (que se detallarán a continuación) permitían primeramente estabilizar el sistema y luego degradar el recubrimiento. Cada ensayo se inició con una lectura de potencial-tiempo, seguida por la aplicación de un voltaje de 2200 mV, haciendo uso de la función *LPR* (*linear polarization resistance*) del potenciostato. El objetivo de esta polarización fue la degradación del recubrimiento y, posteriormente, se llevó a cabo la espectroscopía por impedancia electroquímica. Ambos procesos (polarización y espectroscopía) se repitieron cíclicamente en las mismas probetas, a fin de observar la degradación progresiva de cada una de ellas. Se explica a continuación cada una de las técnicas mencionadas.

### 3.2 PRUEBAS DE SEÑAL DIRECTA

#### *Lectura de potencial-tiempo*

WALTER lo considera el más simple de los métodos electroquímicos: consiste en medir el potencial de electrodo del metal pintado en función del tiempo de inmersión, a partir de lo cual se obtiene una curva.

WORMWELL y BRASHER (*apud* WALTER, 1986) dividen la curva de potencial-tiempo en tres secciones: una caída inicial de potencial seguida de un aumento del mismo y una disminución final.

No obstante su fácil experimentación, esta prueba es a veces de difícil interpretación, dado el comportamiento de recuperación que presentan algunos recubrimientos. Ciertamente en las pruebas efectuadas se presentaron curvas muy diferentes a las mencionadas por WORMWELL y BRASHER; el principal objetivo de haber llevado a cabo este proceso consistió en vigilar la estabilidad del sistema dentro de un intervalo reducido de voltaje, más que en establecer un patrón de comportamiento.

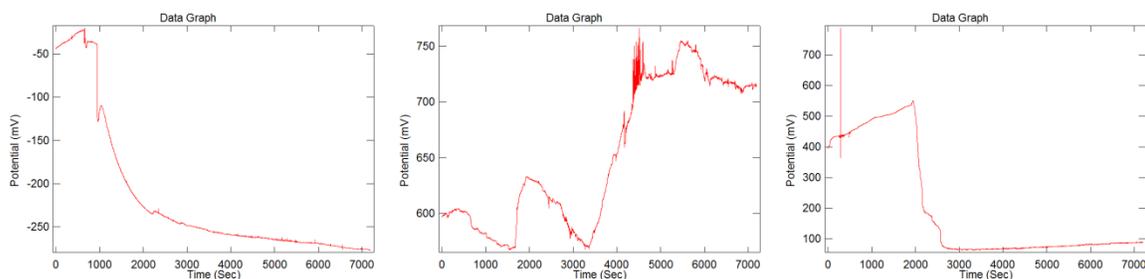


Figura 3.1. Se muestran distintas curvas de potencial-tiempo. Se determina que el sistema es estable cuando a lo largo de los últimos 720 segundos (correspondientes al 10% del tiempo total de la prueba) el potencial oscila dentro de un rango de 5 milivolts.

#### LPR (Resistencia Lineal a la Polarización)

Esta técnica se emplea para medir velocidades de corrosión a partir de la resistencia a la polarización, la cual se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión.

$$R_p = \left. \frac{d\varepsilon}{dI} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_{corr}}$$

Por su parte el potencial de corrosión  $\varepsilon_{corr}$  se define como aquél cuya suma de corrientes positivas (representadas en la figura 3.2 como  $A^+$ ), correspondientes a las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo, es igual a la suma de corrientes negativas (representadas como  $B^-$ ; *cfr.* GALVELE, 1979).

El  $\varepsilon_{corr}$  depende de varios parámetros como la composición de la aleación, la actividad de especies oxidables y reductibles en el medio, su velocidad de flujo y el sobrepotencial de reacciones electroquímicas significativas en la interfaz metal-solución.

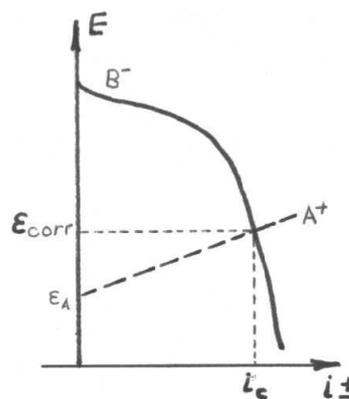


Figura 3.2

En el presente trabajo, esta técnica resulta inaplicable para fines de medición de velocidad de corrosión, debido a que la caída óhmica impuesta por el recubrimiento conlleva severos problemas en la obtención de la curva de polarización. Su uso tuvo como único objetivo la degradación del recubrimiento por efecto del potencial aplicado. Al concluir se lleva a cabo la prueba EIS, la cual se explica a continuación

### 3.3 PRUEBA DE SEÑAL ALTERNA FUNDAMENTOS FÍSICO-MATEMÁTICOS DE LA ESPECTROSCOPIA POR IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Un voltaje sinusoidal puede representarse mediante la expresión:

$$E = \Delta E \text{ sen } \omega t \quad (1)$$

... en donde  $E$  es el valor instantáneo del potencial,  $\Delta E$  es la amplitud máxima y  $\omega$  es la frecuencia angular, la cual se relaciona con la frecuencia  $T$  conforme a la expresión:

$$\omega = 2\pi T$$

$\Delta E$  puede entenderse como la proyección sobre el eje 0 del fasor  $E$  en un diagrama polar (v. figura 3.3).

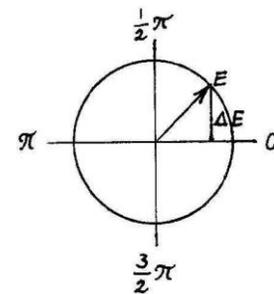


Figura 3.3

En la mayoría de los casos, la corriente  $I$  asociada a una señal de potencial sinusoidal es también sinusoidal, de la misma frecuencia  $\omega$ , pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (2)$$

Lo anterior significa que, en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo  $\phi$ . Esta situación se ilustra a continuación (figura 3.4).

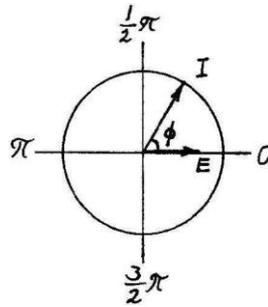


Figura 3.4.

La magnitud de las amplitudes de excitación y respuesta ( $E$ ,  $I$ ) así como el ángulo de fase  $\phi$  dependen de las reacciones que tienen lugar en el sistema bajo investigación.

EIS caracteriza a un sistema en términos de sus propiedades eléctricas, por lo que es posible describir el conjunto metal-recubrimiento a través de un circuito eléctrico equivalente. Éste permite interpretar los principales procesos electroquímicos del sistema mediante elementos de circuitos macroscópicos, tales como capacitancias, resistencias, inductancias y algunos otros elementos tales como la impedancia de Warburg ( $Z_{diff}$ ) o el elemento de fase constante ( $EFC$ ).

### 3.3.1 CIRCUITO DE Randles ELEMENTOS DE MODELADO

Existen varias propuestas de circuitos eléctricos que buscan explicar con detalle los diferentes resultados obtenidos en una prueba EIS. A pesar de esta diversidad, todos se basan en el circuito de Randles, el cual comprende los siguientes elementos:

- La resistencia del electrolito ( $R_{sol}$ );
- La capacitancia del recubrimiento ( $C$ );
- La resistencia del recubrimiento ( $R_c$ );
- La impedancia de Warburg ( $Z_{diff}$ ), que será o bien una resistencia a la transferencia de carga o bien una resistencia propia de un fenómeno difusivo.

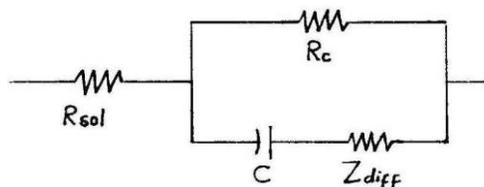


Figura 3.5. Representación básica del circuito de Randles.

También son importantes, aunque no se incluyen a detalle en el mencionado circuito, la capacitancia de doble capa ( $C_{dl}$ ) y el elemento de fase constante (EFC)<sup>2</sup>.

Cada uno de estos componentes constituye un elemento eléctrico activo o pasivo en el circuito de señal alterna, cuyo principio teórico se explica a continuación.

### *Resistencia*

Para el caso de una resistencia “pura” (es decir, para un componente que no almacena carga y cuya única función es la de regular el paso de corriente a través de un circuito), el valor de ésta será analizable mediante la ley de Ohm y variable con respecto a la frecuencia ( $E = RAI \text{ sen } \omega t$ ).

En el trabajo que aquí se presenta, los valores de la resistencia del recubrimiento fueron muy variables, siendo los más bajos de 11.25 MΩ y los excepcionalmente altos de 750 MΩ.

### *Capacitor*

Ahora bien, para el caso de un capacitor, debe recordarse en primer lugar que el concepto de capacitancia ( $C$ ) puede definirse a partir de la relación entre el potencial  $E$  aplicado entre las placas del capacitor y la carga  $q$  en las mismas, de acuerdo a la expresión:

$$q = CE$$

Considerando que la corriente  $I$  que circula por el capacitor puede expresarse como:

$$I = \frac{dq}{dt}$$

... donde  $t$  es el tiempo, tenemos que:

$$I = C \frac{dE}{dt}$$

---

<sup>2</sup> La omisión de estos elementos en el circuito de Randles se justifica en la dificultad de atribuirles a ambos valores específicos, además de que, aunque su presencia da solución a múltiples problemas, no se hallan necesariamente en todos los casos.

... y recordando la ecuación (1) obtenemos finalmente que:

$$I = \omega C \Delta E \cos \omega t \quad (3)$$

Si el término  $\frac{1}{\omega C}$  es reemplazado por  $X_c$  (denominado reactancia capacitiva) se tiene la siguiente expresión:

$$I = \frac{\Delta E}{X_c} \text{sen} \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (4)$$

Esta ecuación tiene una forma similar a la ley de Ohm, únicamente reemplazando  $R$  por  $X_c$  y considerando un ángulo de fase diferente de cero e igual a  $\pi/2$ . Como el ángulo de fase es positivo, se dice que la corriente está adelantada con respecto al potencial.

### *Inductancia*

La inductancia  $L$  es la constante propia de un circuito eléctrico que depende exclusivamente de su disposición geométrica; limita la velocidad a la que puede cambiar la corriente (también se le llama inercia eléctrica).

Sea  $\varepsilon_L$  la fuerza electromotriz que se opone al paso de corriente con respecto al tiempo; se tiene que:

$$\varepsilon_L = L \frac{dI}{dt}$$

Derivando la ecuación (2) se obtiene que:

$$\varepsilon_L = L \Delta I \omega \cos(\omega t - \phi) \quad (5)$$

... y haciendo uso de la identidad trigonométrica  $\cos \vartheta = \text{sen} \left( \vartheta + \frac{\pi}{2} \right)$ , se concluye que:

$$\varepsilon_L = L \Delta I \omega \text{sen} \left( \omega t - \phi + \frac{\pi}{2} \right) \quad (6)$$

Para un circuito *RLC* se obtiene finalmente, en estado estacionario, que:

$$E = RI_m \text{sen} \omega t + \left( \omega L - \frac{1}{\omega C} \right) I_m \text{cos} \omega t \quad (7)$$

El problema más significativo del modelado de una inductancia en el análisis de *EIS* consiste en la necesidad de postular una impedancia negativa, pues los efectos inductivos aparecen por lo general en el tercer y cuarto cuadrante.

#### *Resistencia del electrolito ( $R_{sol}$ )*

También se le llama *resistencia no compensada*; se define como la resistencia entre el electrodo de referencia y el de trabajo. SCANTLEBURY y SUSSEX (*apud* AMIRUDIN *et* THIERRY, 1995) la atribuyen a la resistividad de la solución electrolítica, la cual disminuiría uniformemente a medida que la conductividad de la misma se incrementara y se mantuviera dentro de un intervalo calculado previamente para dicha solución.

Por su parte, ROWLANDS y CHUTER (*apud* AMIRUDIN *et* THIERRY, 1995) consideran que se trata de una medida de la resistencia de la película iónica formada sobre la probeta, puesto que, consideran, la resistencia de la solución es despreciable. En favor de esta hipótesis destaca el hecho de que la  $R_{sol}$  es generalmente mayor para metal cubierto que para metal desnudo en el mismo electrolito. Sólo en el caso de capas muy delgadas de pintura se ha elegido la  $R_{sol}$  como un parámetro para la degradación de la misma.

#### *Capacitancia del recubrimiento ( $C$ )*

Se define como:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d}$$

... donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del recubrimiento,  $\epsilon_0$  es la permisividad del vacío ( $8.86 \times 10^{-14}$  F/cm),  $A$  es el área del recubrimiento y  $d$  es su espesor. Ahora bien: a medida que el agua ( $\epsilon_{\text{agua}} = 80$ ,  $\epsilon_{\text{recubrimiento}} \approx 3.5$ ) penetra el recubrimiento, el valor de  $C$  se incrementará; es por esto que se considera que esta capacitancia es una medida de la permeabilidad del agua en la capa protectora.

PADGET y MORELAND (*apud* AMIRUDIN *et* THIERRY, 1995) observaron que, en una solución al 3% de NaCl, la velocidad en el incremento de la capacitancia difiere de acuerdo al tipo de recubrimiento, siendo la más rápida para los acrílicos y la más lenta para goma clorada. Los esmaltes alquidáticos ocupan el segundo lugar en esta lista.

Mientras que algunos autores refieren que existe un incremento en la capacitancia hasta que ésta alcanza un valor constante, otros sostienen que, por la degradación propia del recubrimiento, dicho valor final es imposible. Sin embargo, esta conclusión se ha alcanzado después de efectuar experimentos cuya duración es de cientos de días, por lo que puede concluirse para este trabajo (en el que la prueba más larga duró un fin de semana) que dicho valor es ciertamente alcanzable.

Un valor aproximado para este elemento es de  $3.3 \times 10^{-9}$  F/cm<sup>2</sup>. FESER y STRATMANN (1990), mediante la instrumentación de un dispositivo que incorpora un electrodo entre el metal y el polímero, obtuvieron también un valor de capacitancia para la sola interfaz, el cual se reportó de  $1.4 \times 10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup>.

#### *Resistencia del recubrimiento ( $R_c$ )*

También se le llama *resistencia del poro*. Se define como la resistencia de los poros del recubrimiento resultante de la penetración del electrolito. Se considera que el electrolito penetra tanto a través de los poros microscópicos como a través de los poros “virtuales”, es decir: regiones de enlace químico deficiente en el polímero y, en consecuencia, de alto nivel de transporte.

La  $R_c$  puede relacionarse con el número de poros o canales capilares perpendiculares a la superficie del sustrato a través de los cuales el electrolito tiene contacto con la interfaz metal-polímero. La relación se establece como:

$$R_c = \frac{d}{\kappa N A_c}$$

... donde  $\kappa$  es la conductividad del electrolito,  $N$  el número de canales,  $A_c$  el área transversal de los mismos y  $d$  su longitud, que es igual al espesor del recubrimiento.

ARMSTRONG y WRIGHT (*apud* AMIRUDIN *et* THIERRY, 1995) observaron que la porosidad de un recubrimiento (entendiendo por ésta la razón del producto  $NA_c$  al área total  $A$  cubierta por la

pintura) es alrededor de  $10^5$  veces menor que el área delaminada bajo el mismo, lo que les llevó a concluir que, aunque el electrolito alcanza la interfaz a través de pocos poros, causa una rápida delaminación extendiéndose a lo largo de la superficie metálica (v. figura 3.6). Por otra parte, un estudio termogravimétrico muestra que los poros tienen una mayor área transversal en las capas superiores del recubrimiento que en las inferiores.

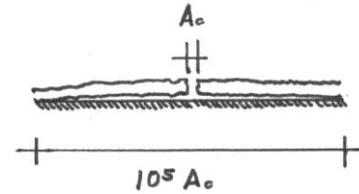


Figura 3.6.

Así pues, la magnitud de  $R_c$  en un instante dado es indicativa del estado de degradación de la pintura causado por el ingreso de solución a través de los poros.

#### *Resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ )*

Si bien esta resistencia no fue enlistada en los componentes del circuito de Randles, cabe a continuación su descripción, pues se trata de un elemento fundamental para analizar posteriormente la impedancia de Warburg ( $Z_{diff}$ ).

$R_{tc}$  depende principalmente del área de delaminación del recubrimiento, de acuerdo con la expresión:

$$A_d = \frac{R_{tc}}{R_{tc}^0}$$

... en la que  $A_d$  es el área de delaminación y  $R_{tc}^0$  es la resistencia a la transferencia de carga por unidad de área del metal desnudo.

En algunas ocasiones la razón de la resistencia de la transferencia de carga a la resistencia del recubrimiento ( $R_{tc}/R_c$ ) es constante a lo largo de un período de tiempo, en cuyo caso se concluye que la corrosión del sustrato se debe a difusión iónica a través del recubrimiento y no a delaminación.

En un estudio de la impedancia de la interfaz metal-polímero, FESER y STRATMANN (1990) observaron que ésta está dada por  $R_{tc}$ , la cual a su vez determina la velocidad de corrosión y la capacitancia de doble capa. Observaron además, mediante la purga del electrolito con  $N_2$  y  $O_2$ , que la actividad de  $O_2$  es inversamente proporcional a  $R_{tc}$ .

*Impedancia de Warburg ( $Z_{diff}$ )*

El valor de la impedancia de Warburg resulta de un proceso electroquímico de difusión controlada; está determinado por el coeficiente de la especie difusiva. Se define como:

$$Z_{diff} = K_{diff} (j\omega)^{-0.5}$$

... donde  $K_{diff}$  consiste en:

$$K_{diff} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_O \sqrt{D}}$$

... ecuación en la que  $c_O$  es la concentración de la especie difusiva y  $D$  es el coeficiente de difusión.

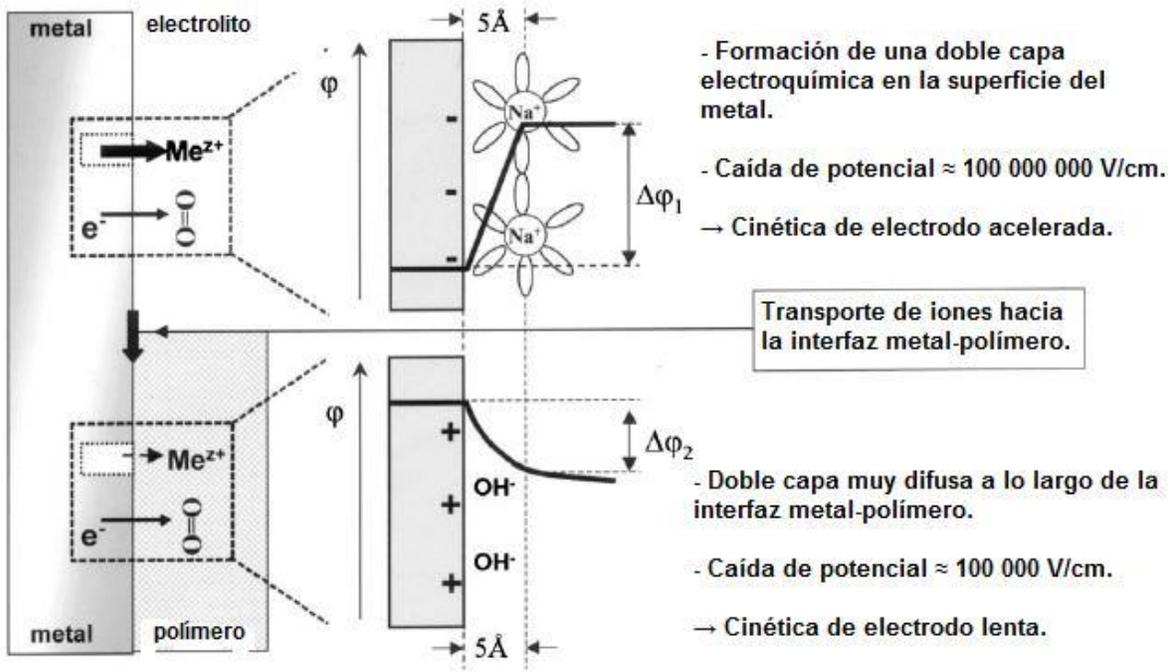
Los valores relativos de  $R_{tc}$  y  $K_{diff}$  determinan si el sistema está controlado por transferencia de carga o por difusión. De manera general puede decirse que lo primero ocurre cuando  $R_{tc}/K_{diff} > 10$  y, lo segundo, cuando  $R_{tc}/K_{diff} < 0.1$ .

La impedancia de Warburg se caracteriza gráficamente por un “alargamiento” lineal en el diagrama de Nyquist, el cual está inclinado exactamente a 45° con respecto al eje real. La experimentación demostró además que dicha pendiente se alcanza en forma gradual, con un ángulo proporcional a la delaminación del recubrimiento.

*Capacitancia de doble capa ( $C_{dl}$ )*

La solubilidad de iones en las superficies, tanto de metal desnudo como cubierto, da lugar a una barrera protectora anticorrosiva. Su modelado con respecto a un circuito eléctrico corresponde a un capacitor, el cual se genera a partir del fenómeno que a continuación se ilustra (v. figura 3.7):

Zona con defecto: metal cubierto por el electrolito



Zona intacta: metal cubierto por polímero

Figura 3.7. Capacitancia de la doble capa. Fuente: G. GRUNDMEIER, p. 2516.

La figura representa una superficie metálica con pintado defectuoso. La parte superior (metal desnudo) da lugar a una caída de potencial elevada, que de acuerdo a la definición de capacitancia ( $C = Q/E$ ) permite una alta acumulación de carga; ésta conduce a una aceleración en la cinética de corrosión del metal.

Por otro lado, en la zona recubierta se observa una caída de potencial relativamente baja, la cual conduce a una cinética de corrosión lenta. Tanto en uno como en otro caso se presenta la acumulación de iones superficial ( $\text{Na}^+$  en el primero,  $-\text{OH}$  en el segundo), que es lo que da lugar al fenómeno explicado.

La capacitancia de doble capa es al menos de un orden de magnitud inferior a la capacitancia del recubrimiento; existe cierta unanimidad entre los autores del tema para sostener que  $C_d$  es una medida del área en que el recubrimiento se ha despegado. Esta área de delaminación puede determinarse mediante la ecuación:

$$A_d = \frac{C_d}{C_d^0}$$

... en que  $A_d$  es el área delaminada y  $C_d^0$  la capacitancia de doble capa por unidad de área del metal desnudo.

Al estudiar lámina de acero cubierta con elementos pasivadores, AMIRUDIN y THIERRY observaron que  $C_d$  es más una medida del área electroactiva que del área delaminada. Así, la  $C_d$  dependería del estado electroquímico de la superficie (activo o pasivo).

#### *Elemento de fase constante*

La característica de este elemento es que su ángulo de fase es independiente de la frecuencia. RAMMELT (1992) considera que se origina a partir de la distribución de densidad de corriente a lo largo de la superficie del electrodo, a causa de las inhomogeneidades en ésta.

$$EFC = K(j\omega)^{-\alpha}$$

... donde  $0.5 \leq \alpha \leq 1.0$ .

### **3.3.2 MODELADO DEL CIRCUITO DE RANGLES**

En la figura 5 se ilustra la composición del circuito de Randles. A continuación se explicará el espectro obtenido en los ensayos de laboratorio con base en los elementos descritos en la sección anterior; el análisis se llevará a cabo de la siguiente manera:

- 1) Primero se expondrá una rama del circuito, correspondiente a la capacitancia del recubrimiento en serie con la resistencia de Warburg. Dicha rama presenta dos comportamientos principales con base en la frecuencia de la señal de potencial: uno puramente resistivo y otro puramente capacitivo.
- 2) Después dicha rama, en su modalidad de capacitancia pura (se omite la de resistencia pura, pues ésta da lugar a otra resistencia equivalente), se conjugará en paralelo con una rama de resistencia simple correspondiente a la resistencia del recubrimiento.
- 3) Finalmente, el circuito anterior se vinculará con una resistencia en serie correspondiente a la resistencia de la solución electrolítica, a fin de explicar la curva final obtenida en los ensayos EIS.

1. En notación de fasores, la caída de potencial total para una resistencia  $R$  y un capacitor  $C$  es igual a (DURÁN, GENESCÁ *et* MENDOZA, 2002):

$$E = E_R + E_C = I(R - jX_C) \quad (8)$$

... o bien:

$$E = IZ \quad (9)$$

El ángulo de fase  $\phi$  puede definirse como:

$$\tan\phi = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad (10)$$

La relación descrita por las ecuaciones 8, 9 y 10 puede representarse de manera gráfica en la siguiente figura (3.8).

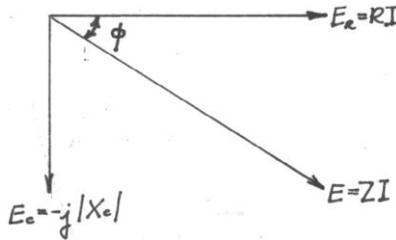


Figura 3.8.

Cuando la señal alterna se aplica, se crea en primera instancia la capa difusiva mencionada en la sección anterior (*i. e.* la capacitancia de doble capa  $C_{dl}$ ). Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos cuantos ciclos. Esta situación de difusión doble y electroquímica se explica de la siguiente manera.

Considerando que la impedancia puede ser expresada como una combinación en serie de una resistencia y un capacitor, se puede demostrar que:

$$R_s = R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma\sqrt{\omega}}$$

Mientras que  $R_{tc}$  es la resistencia de transferencia a la carga,  $C_s$  es una pseudo-capacitancia. Recordando que en la vecindad del potencial  $E$  la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal, se puede demostrar que para una difusión hacia una superficie plana:

$$R_{tc} = \frac{RT}{nFi_0}$$

... y:

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2D}(nF)^2A} \left[ \frac{1}{C_{b,O}} + \frac{1}{C_{b,R}} \right]$$

... en donde  $A$  es el área del electrodo,  $D$  es el coeficiente de difusión para las especies en solución,  $C_{b,O}$  es la concentración en el seno de la solución de la especie O (oxidada) y  $C_{b,R}$  es la concentración en el seno de la especie R (reducida). Por lo tanto  $R_{tc}$  es un parámetro que está determinado por la corriente de intercambio ( $i_0$ ) y, en consecuencia, por las velocidades de reacción de oxidación y de reducción. Por otra parte,  $\sigma$  está relacionada con los parámetros de difusión del sistema.

Es posible demostrar que:

$$R_s - \frac{1}{\omega C_s} = R_{tc} = \frac{RT}{nFi_0}$$

Por lo tanto, un gráfico de  $R_s$  contra  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  para el sistema en cuestión debe producir una línea recta de pendiente  $\sigma$  y ordenada al origen igual a  $R_{tc}$ , a partir del cual el valor de  $i_0$  puede ser estimado.

La impedancia total del sistema ( $Z$ ) estará dada por:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_{tc} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + \frac{\sigma}{j\sqrt{\omega}} \quad (11)$$

La ecuación 11 es la suma de dos términos: un primer término resistivo simple, el cual es pequeño cuando  $i_0$  es grande, y un segundo término que puede ser considerado como una resistencia dependiente de la frecuencia. Este último término es la *impedancia de Warburg* ( $Z_{diff}$ ). Cuando  $R_{tc}$

se aproxima a cero, entonces la impedancia total del sistema es igual a  $Z_{diff}$ . La magnitud de  $Z_{diff}$  estará definida por:

$$|Z_{diff}| = \sqrt{\left(\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}\right)^2} = \sqrt{\frac{2}{\omega}} \sigma$$

Ya que tanto el componente real como el componente imaginario de  $Z_{diff}$  son iguales, esta impedancia se caracteriza por un ángulo de fase constante e igual a  $\pi/4$  ( $45^\circ$ ), independiente de la frecuencia, aunque relacionado con el grado de delaminación.

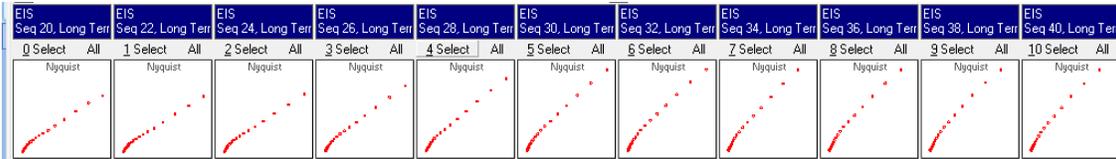


Figura 3.9. La figura muestra el cambio de pendiente en la gráfica correspondiente a la resistencia de Warburg, misma que se relaciona con el grado de delaminación del recubrimiento: a menor delaminación (espectros de impedancia del lado derecho) corresponde un menor pendiente, que gradualmente se incrementa hasta llegar a los  $45^\circ$ .

La magnitud relativa de  $R_{tc}$  y  $Z_{diff}$  a una frecuencia dada es una medida del balance entre el control por transferencia de carga y el control por difusión del proceso electroquímico. Si el valor de  $i_0$  es muy grande, entonces  $R_{tc}$  tenderá a cero y será muy difícil de medir, de modo que sólo la impedancia de Warburg podrá ser observada. Por otra parte, una reacción electroquímica lenta tendrá un alto valor de  $R_{tc}$  asociado (el cual puede ser difícil de medir); este valor de  $R_{tc}$  será el término dominante.

El análisis anterior no ha considerado la capacitancia de doble capa ( $C_{dl}$ ), la cual es independiente de reacciones faradaicas, que contribuyen con una pseudo-capacitancia ( $C_s$ ) a la impedancia total de un sistema.

Considerando un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia, con una impedancia igual a:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (12)$$

Puede verse que la parte real de  $Z$  es simplemente  $R$  y que la parte imaginaria correspondiente es  $\frac{1}{\omega C}$ .

Si el comportamiento descrito por la ecuación 12 se representa en un diagrama de Argand, el gráfico que se obtendrá será el siguiente.

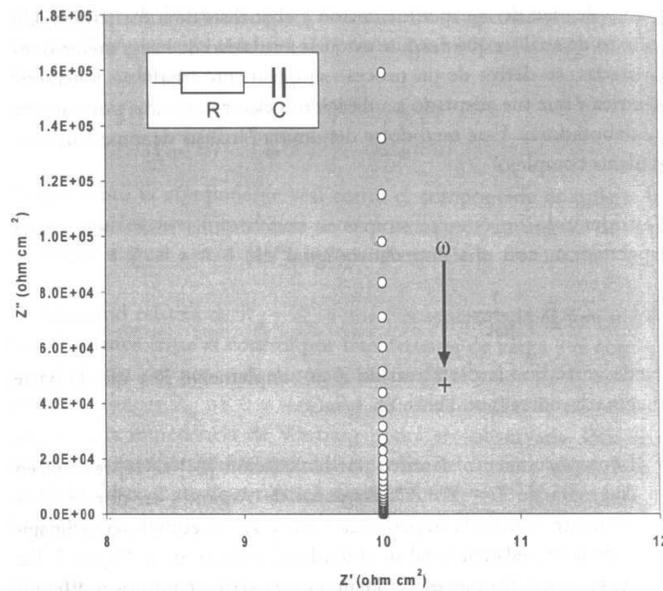


Figura 3.10. Fuente: R. DURÁN, *ibídem*, p. 66.

En este caso, la gráfica 3.10 es una serie de puntos a diferentes valores de  $\omega$ ; el valor de la componente imaginaria de la impedancia ( $Z''$ ) tiende a cero a medida que la frecuencia tiende a infinito, situación en la cual la capacitancia se puede considerar como en corto circuito.

Es necesario mencionar que en los estudios electroquímicos la componente imaginaria de la impedancia total ( $Z'$ ) suele presentarse en los gráficos correspondientes, multiplicado por -1. Esto debido a que, en estricto rigor matemático, en la mayoría de los sistemas electroquímicos  $Z''$  tiene valores negativos.

2. La figura 3.11 muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total, de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor. En este caso, la respuesta se caracteriza por la presencia de un semicírculo. A bajas frecuencias la impedancia es puramente resistiva, debido a que la reactancia del capacitor es muy grande. El diagrama de la figura 3.11 corresponde a

la analogía más simple de una reacción faradaica sobre un electrodo, con una capacitancia interfacial  $C_{dl}$ .

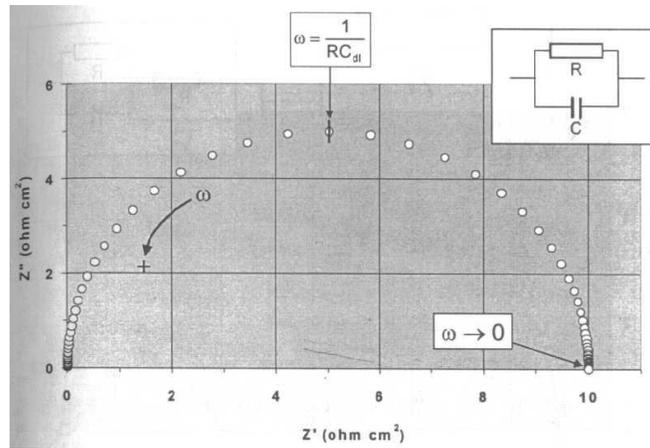


Figura 3.11. Fuente: R. DURÁN, *ibídem*, p. 67.

3. El siguiente paso que permite obtener un símil de una reacción electroquímica y que complica el análisis es, agregar una resistencia en serie al circuito paralelo  $RC$ , misma que puede representar la resistencia de la solución,  $R_{sol}$ . Esta situación tiene el efecto de transportar el semicírculo, a valores mayores en el eje de la impedancia real ( $Z'$ ) del gráfico 3.12.

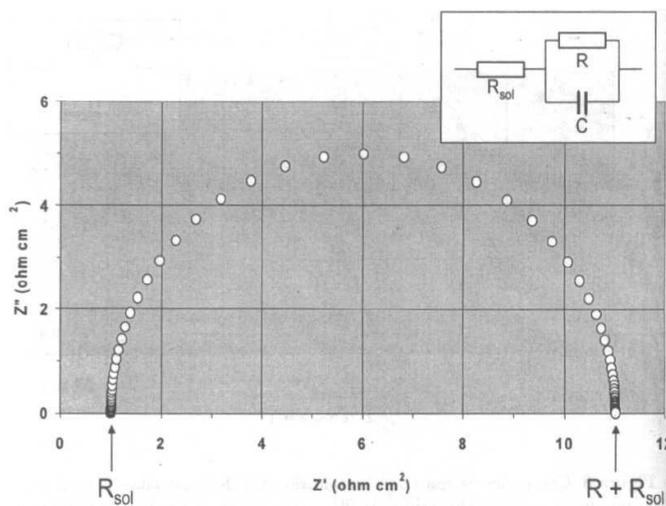


Figura 3.12. Fuente: R. DURÁN, *ibídem*, p. 68.

Los ejemplos anteriores permiten construir un modelo más realista de un proceso electroquímico simple, si  $C$  es considerada como la capacitancia de la doble capa, la cual siempre estará en paralelo con la impedancia de la reacción. Por lo tanto,  $R$  puede ser considerada como la *resistencia de transferencia de carga* ( $R_{tc}$ ).

El análisis del circuito serie-paralelo de Randles, presenta dos casos límite:

- 1) A frecuencias bajas, cuando  $\omega \rightarrow 0$ , los componentes real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ) de la impedancia total del circuito ( $Z$ ) son:

$$Z' = R_{sol} + R_{tc} + \sigma^2 \sqrt{\omega}$$

$$Z'' = \sigma^2 \sqrt{\omega} + 2\sigma^2 C_{dl}$$

... de donde se obtiene:

$$Z'' = Z' - R_{sol} - R_{tc} + 2\sigma^2 C_{dl}$$

La ecuación corresponde a la expresión para una línea recta de pendiente unitaria y con intersección en el eje real ( $Z'$ ) igual a  $R_{sol} + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dl}$ .

- 2) A altas frecuencias, a las cuales la impedancia de Warburg tiene un valor muy pequeño en comparación con el valor de  $R_{tc}$ , los componentes real e imaginario de la impedancia son:

$$Z' = R_{sol} + \frac{R_{tc}}{1 + (\omega C_{dl} R_{tc})^2}$$

$$Z'' = \frac{C_{dl} R_{tc}^2 \omega}{1 + (\omega C_{dl} R_{tc})^2}$$

... de donde:

$$\left(\frac{R_{tc}}{2}\right)^2 = \left(Z' - R_{sol} - \frac{R_{tc}}{2}\right)^2 + (Z'')^2$$

La cual es una ecuación de un círculo con centro en:

$$Z' = R_{sol} + \frac{R_{tc}}{2}$$

... y un radio de  $\frac{R_{tc}}{2}$ .

Un gráfico de  $Z''$  contra  $Z'$  tendría la forma esquematizada en la figura 3.13. En ésta aparecen tanto la región controlada por transferencia de carga (semicírculo) como la región controlada por difusión (lineal, de pendiente unitaria). En este caso,  $R_{tc}$  puede ser calculada extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo, hasta la intersección con el eje  $Z'$ .

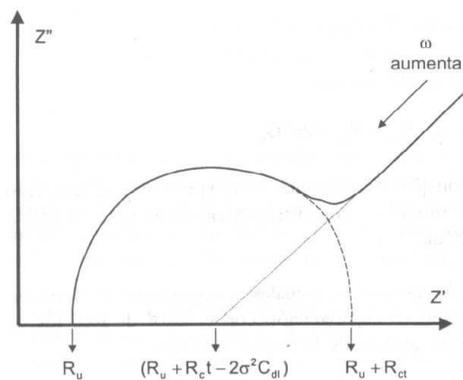


Figura 3.13. Fuente: R. DURÁN, *ibidem*, p. 70.

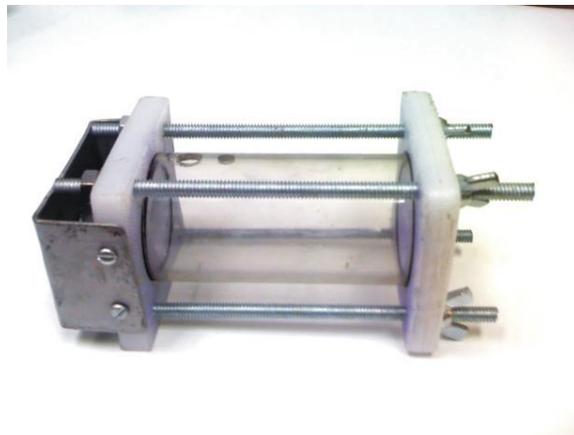
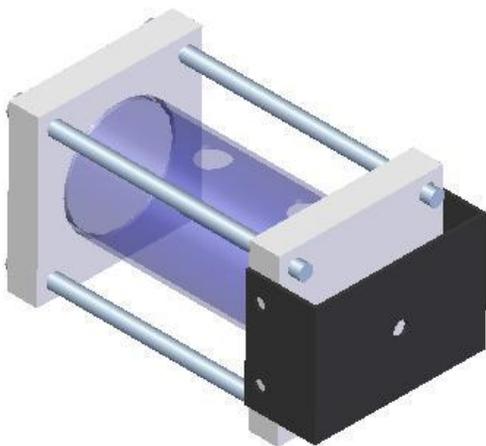
## CAPÍTULO 4 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO

El procedimiento a detalle bajo el cual fueron elaboradas y posteriormente evaluadas las probetas se anexa al presente trabajo en la sección final. Se exponen a continuación los resultados para los tres recubrimientos empleados (epóxico, alquidial y alquidial-modificado), así como las características más importantes de las pruebas aplicadas y observaciones sobre las mismas, así como las probetas, fotografías de las mismas, espectros de impedancia y recomendaciones.

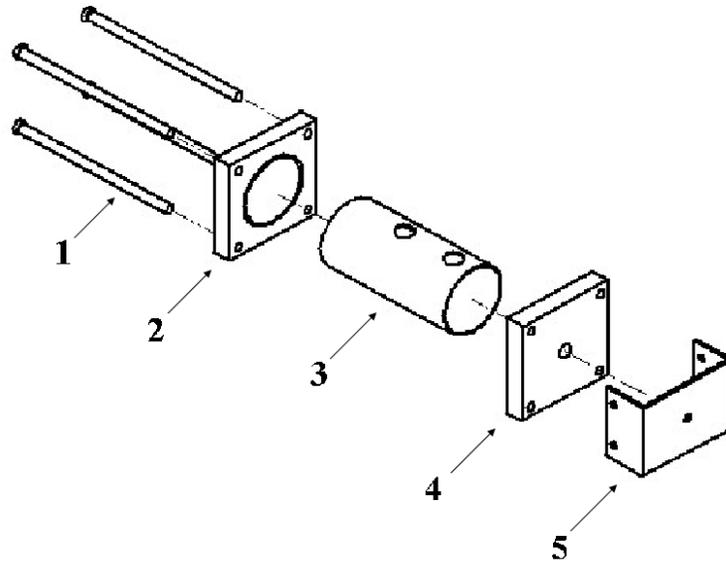
De manera general, todas las pruebas se apegaron al siguiente procedimiento:

1. Preparación de las probetas (preparación de superficie, pintado y secado).
2. Montaje de las mismas en la celda de corrosión.
3. Estabilización del sistema durante 7200 s, con ayuda de una lectura de potencial-tiempo.
4. Medición del estado resistivo inicial de los recubrimientos.
5. Degradación cíclica a 2200 mV, seguida siempre por una lectura de *EIS* para determinar los daños.

La celda de corrosión que se empleo en todos los casos es propiedad de la UDIATEM. Se muestra a detalle a continuación.

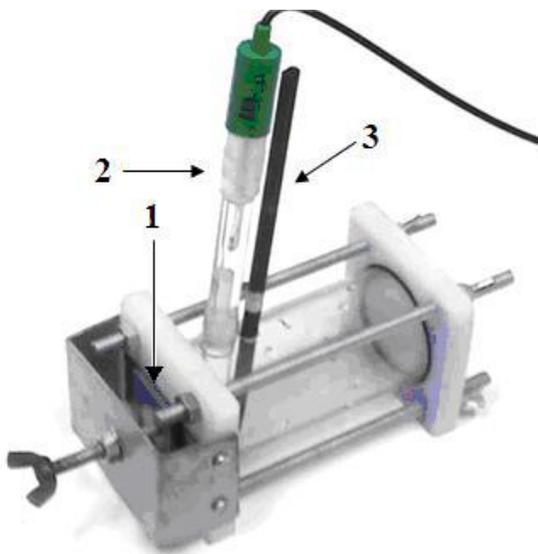


Fuente: GÓMEZ RAMÍREZ, 2008, p. 37.



Fuente: GÓMEZ RAMÍREZ, 2008, p. 38.

Pieza	Nombre	Material
1	Espárragos	Acero galvanizado
2	Base frontal	PVC
3	Cilindro	Acrílico transparente
4	Base posterior	PVC
5	Lámina calibre 14	Acero bajo carbono



Pieza	Nombre	Tipo
1	Electrodo de trabajo	Probeta elaborada
2	Electrodo de referencia	Calomel saturado con cloruro de potasio
3	Contraelectrodo	Grafito

Fuente: GÓMEZ RAMÍREZ, 2008, p. 41.

En todas las pruebas se tuvo bajo control el espesor de la capa de recubrimiento aplicada; sin embargo, la forma en que se determinó el mismo no dejó de ser problemática. Consistió en cortar una de las probetas del conjunto pintado en pequeños fragmentos, lo suficientemente pequeños para colocarlos erguidos en una probeta para el microscopio óptico (de 1 cm de base por 0.5 cm de altura, aproximadamente). El problema inmediato es que la cizalla con que se efectúa este corte altera el espesor de la capa de pintura.

Posteriormente, para llevar a cabo una observación satisfactoria en el microscopio, es necesario pulir la probeta para el microscopio. Este pulido comienza con lijas que, al igual que la cizalla, “barren” el canto del recubrimiento y afectan su espesor.

No obstante lo burdo de esta medición, permitió vigilar que se hubiera alcanzado el espesor mínimo indicado por el fabricante, así como la verificación de que se trabajaron diferentes grosores en las distintas pruebas.

#### **4.1 ESMALTE EPÓXICO CATALIZADO**

La resina orgánica de los recubrimientos epóxicos contiene un grupo químico específico llamado epoxi. Los epóxicos curan por reacción química cuando un endurecedor es añadido a la resina; por lo general se trata de un compuesto con nitrógeno, como una amina o una poliamida. Se caracterizan por tener una excelente adherencia sobre casi cualquier sustrato y una muy buena resistencia a los solventes, agua y químicos, así como a la abrasión. Su punto débil es la luz ultravioleta, que da lugar al efecto *gis*.

Se emplean principalmente sobre superficies alcalinas (como el zinc y el concreto) donde no pueden aplicarse los alquidales, así como en atmósferas químicas (como las propias de la industria de los hidrocarburos).

##### *Características de las pruebas aplicadas*

Amplitud del voltaje de excitación en EIS: 20 mV.

Voltaje de degradación en LPR: 2200 mV, durante 10 minutos.

Espesor mínimo del recubrimiento (establecido por el fabricante): 38.1  $\mu\text{m}$ .

Espesor promedio empleado: 105.66  $\mu\text{m}$ .

### *Características de las probetas empleadas*

Color del recubrimiento: negro.

Substrato: acero con bajo contenido de carbono.

Apariencia de la superficie a simple vista: brillante, uniforme y de espesor considerable (es decir, lo suficientemente grueso como para evitar el paso de fluido al substrato).

Apariencia de la superficie al microscopio (v. figura 4.1): sin rugosidad; porosa, sin llegar a la visualización del metal (éste se observa en algunas probetas después de llevar a cabo la prueba; se distingue por ser brillante, de apariencia cristalina y con distintos niveles de profundidad; v. figura 4.2).

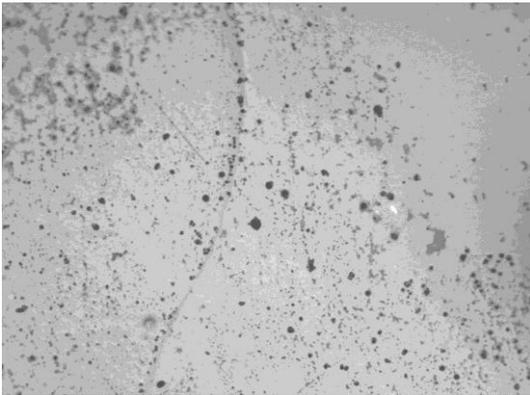


Figura 4.1. Superficie de la probeta antes de ser sometida al ataque. Aumento: 100 x.

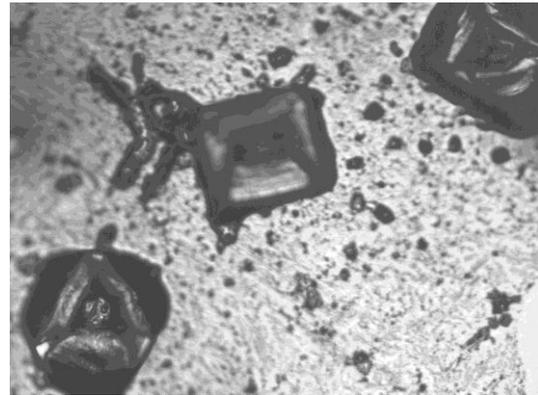


Figura 4.2. Superficie degradada mostrando el substrato. Aumento: 100 x.

### **Resultados obtenidos**

#### *Resistencia a la degradación electroquímica*

El epóxico presenta en general un comportamiento constante de degradación electroquímica después de aplicar el potencial de 2200 mV. Esto se observa en la disminución recurrente de la impedancia después de cada ciclo CA-CD. A diferencia de los alquidales, ésta no suele recuperarse al terminar cada uno de ellos, lo que indica la ausencia de pigmentos inhibidores de corrosión en el epóxico empleado.

Se trata entonces de un epóxico sin pasivadores de corrosión, tales como el molibdeno, el calcio, el zinc, el bario o incluso el plomo y el cromo; la presencia de alguno de estos elementos o sus compuestos daría lugar a la formación de óxidos, los cuales se formarían con el ataque electroquímico y protegerían el substrato.

Se exponen a continuación, en la figura 4.3, los espectros representativos de los comportamientos mencionados. La numeración se sigue de acuerdo al número de ciclo posterior al ataque por LPR,

siendo 0 el subsecuente a la estabilización del sistema / medición del voltaje con respecto al tiempo. Posterior al ciclo 9, el orden es alfabético.

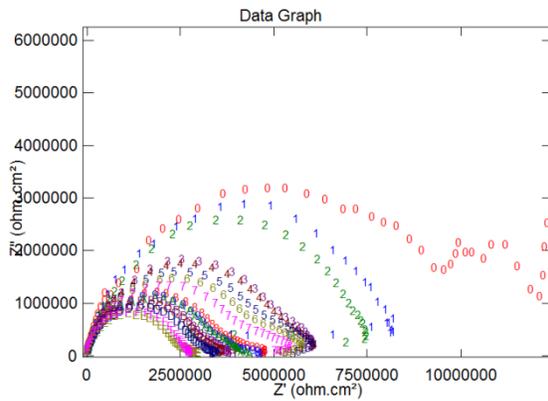


Figura 4.3.a

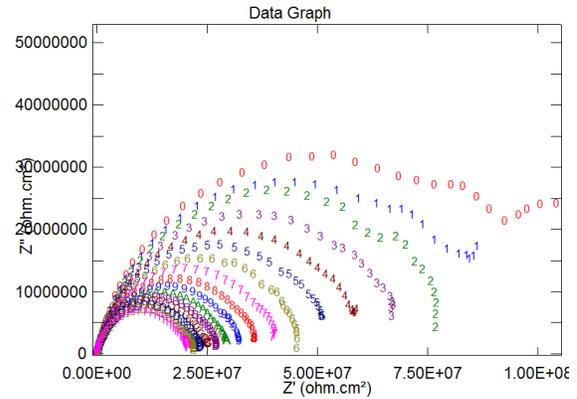


Figura 4.3.c

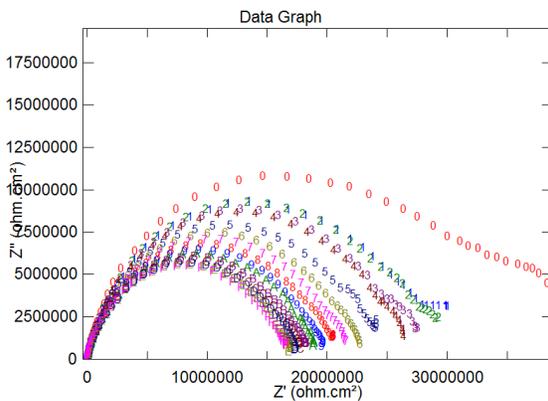


Figura 4.3.b

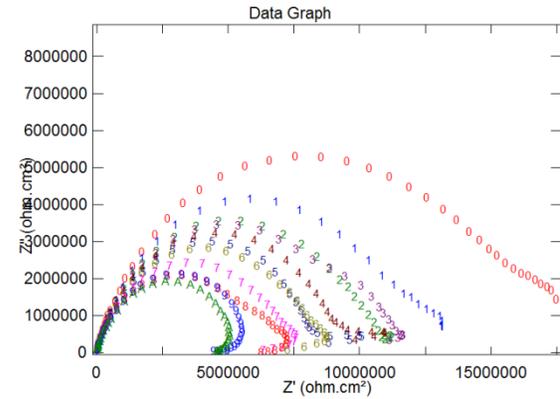


Figura 4.3.d

Si bien es cierto que el valor inicial de la impedancia varía de una prueba a otra, se observa que el comportamiento electroquímico en evaluación es constante. La variación en dicho valor se atribuye a la heterogeneidad de la aplicación del recubrimiento, propio de la técnica empleada (aspersión).

Por otra parte, no se presentó delaminación en ningún caso, lo que implica que el recubrimiento posee una buena adherencia y efectúa un buen humedecimiento del metal en que se aplica. Más aún: no se observa difusión más que en casos excepcionales (los cuales llevan a pensar que son producto de un pintado defectuoso). Estas propiedades son características de un epóxico de alto peso molecular.

La adherencia perfecta y la ausencia de defectos en el recubrimiento que alcancen la superficie del substrato dan lugar a un elemento capacitivo; éste, junto con el comportamiento de degradación por ataque electroquímico, han sido estudiados por É. FRÉCHETTE *et al.* (1992), quienes han llegado a conclusiones similares a las del presente trabajo al respecto de la ausencia de inhibidores de corrosión y han hecho pruebas que demuestran otras propiedades de los epóxicos, las cuales se encuentran fuera del alcance de los ensayos potencioestáticos (v. g. resistencia a rayos UV y ácidos).

FRÉCHETTE también llega a un resultado coincidente con la experimentación efectuada en esta tesis: tras ser sometidas a las pruebas, las probetas pierden su brillo original. Otros autores mencionan además un cambio de color en la probeta tendiente al amarillo, el cual, a causa del color de la pintura empleada, no pudo ser corroborado.

#### *Efectos de la variación en el porcentaje de solvente*

Para este esmalte se llevó a cabo, en un principio, una variación en el porcentaje de solvente aplicado. Mientras que el fabricante recomienda que éste se emplee hasta en un 20%, se pintaron algunas probetas empleando hasta el 25%. El resultado fue un recubrimiento de rápida degradación y bajos niveles de impedancia, que en algunos casos llegó a la delaminación puntual.

#### *Recomendaciones*

El estudio cabal de las resinas epóxicas requiere la elaboración de pruebas mecánicas y ópticas que, obviamente, están fuera del alcance de este trabajo. Propiedades como la dureza y la flexibilidad del material polimérico, así como su degradación por efecto de la luz ultravioleta, resultarían interesantes para estudios posteriores; más aún por el hecho de ser consecutivas, pues un curado óptimo requiere de la exposición al espectro mencionado. Al final de este capítulo se describen algunas de las pruebas recomendadas para llevar a cabo este propósito.

## **4.2 ESMALTE ALQUIDÁLICO**

Estos esmaltes se fabrican a base de aceites de plantas y pescado, o de una resina sintética (alquidal). Aunque cada resina tiene una composición orgánica particular, la característica que los identifica es que secan por oxidación aérea. Se emplean principalmente para protección de aceros, aunque conviene siempre usarlos junto con un primario, pues son poco resistentes al paso de

humedad. Tienen una buena durabilidad y retención de color en condiciones ambientales no agresivas, además de que toleran bien la luz solar. Son además muy económicos.

*Características de las pruebas aplicadas*

Amplitud del voltaje de excitación en EIS: 20 mV, durante 10 minutos.

Voltaje de degradación en LPR: 2200 mV.

Espesor mínimo del recubrimiento (establecido por el fabricante): 38.1  $\mu\text{m}$ .

Espesor promedio empleado: 284.04  $\mu\text{m}$ .

*Características de las probetas empleadas*

Color del recubrimiento: negro.

Substrato: acero con bajo contenido de carbono.

Apariencia de la superficie a simple vista: opaco, de espesor delgado, uniforme y con defectos propios de la técnica de aplicación empleada (*i. e.* superficie rugosa con algunos precipitados característicos de la aspersion, v. 4.4).

Apariencia de la superficie al microscopio: porosa (sin llegar a la visualización del metal; los casos en los que ésta se presentó fueron producto de un pintado defectuoso; dichas probetas fueron descartadas para los ensayos) y rugosa.

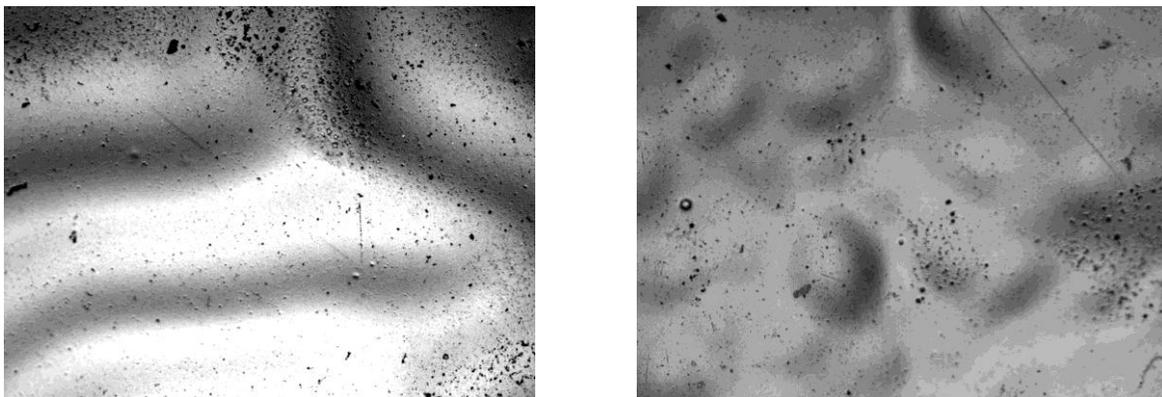


Figura 4.4. Superficie de las probetas antes de ser sometidas al ataque electroquímico. Aumento: 100x.

## Resultados obtenidos

### Resistencia a la degradación electroquímica

Si bien es cierto que los alquidales no se caracterizan por ser resistentes a largos períodos de inmersión, se observa que presentan valores de impedancia superiores a los de los epóxicos. Más aún, en vez de sufrir un decremento en ésta, el valor del último ciclo llegó a ser muy superior al inicial (hasta 22 veces en un caso excepcional).

Este incremento en la impedancia no es raro. Al respecto N. PEBERE *et al.* (1989) comentan:

... se asume la ocurrencia de dos fenómenos simultáneos, aunque en proporción variable de acuerdo al tiempo de inmersión: (1) el incremento en la densidad de poros, y (2) el sellado parcial de los mismos efectuado por productos de corrosión o modificadores de la pintura. El primer fenómeno se presenta incluso en períodos de inmersión cortos, mientras que el bloqueo de poros, *i. e.* el segundo fenómeno, se hace más notable en períodos de inmersión largos.

Estos fenómenos resultaron en el siguiente comportamiento: un decremento inicial de la impedancia en los primeros ciclos y un posterior aumento en la misma que, en algunas ocasiones, llega a ser de magnitud superior a la inicial. Este ciclo de ascenso y descenso en la impedancia se vuelve repetitivo y, aunque por lo general tiende a una degradación general en el recubrimiento, en pruebas de larga duración se presenta una excepción y la resistencia aumenta hasta el final.

A continuación, en la serie de figuras 4.5, se muestran diferentes espectros de impedancia que muestran el comportamiento señalado.

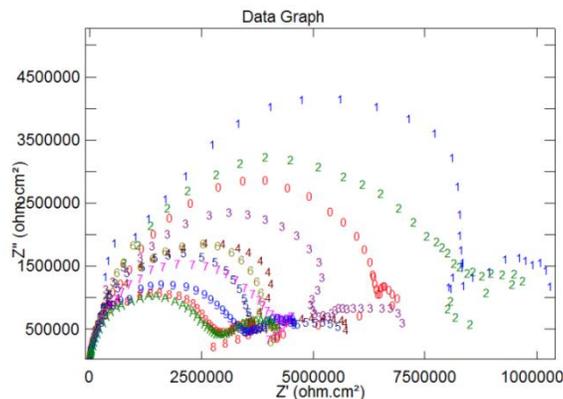


Figura 4.5. Esta prueba muestra una impedancia inicial cercana a los  $7.5 \text{ M}\Omega$ , la cual se incrementa súbitamente después del primer ataque electroquímico y, después, decrece hasta alcanzar un valor mínimo cercano a los  $2.5 \text{ M}\Omega$ . (100-12VIII).

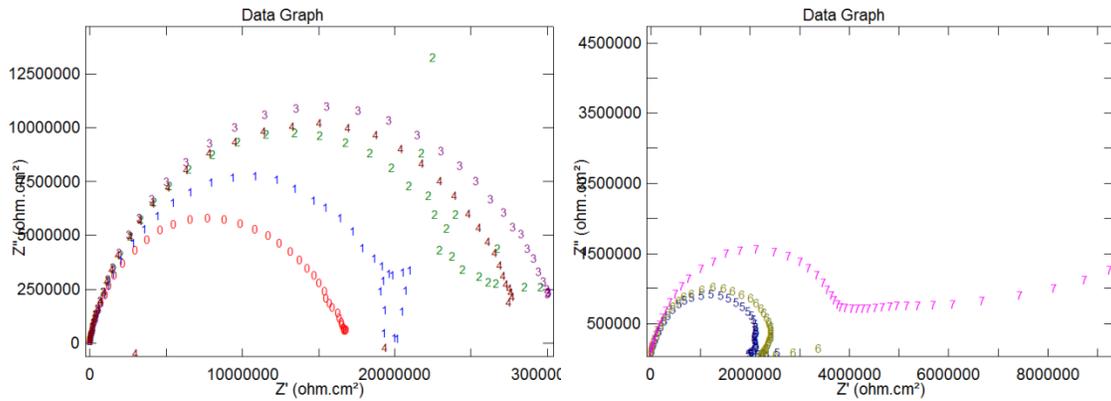


Figura 4.5.a Nuevamente la impedancia crece después del primer ataque, y se mantiene en aumento hasta el ciclo número 3, en donde comienza a disminuir. Aunque disminuye en los ciclos 4 y 5, 6 y 7 vuelven a presentar recuperación. En este último ciclo ocurre ya un proceso difusivo. (100-13VIII).

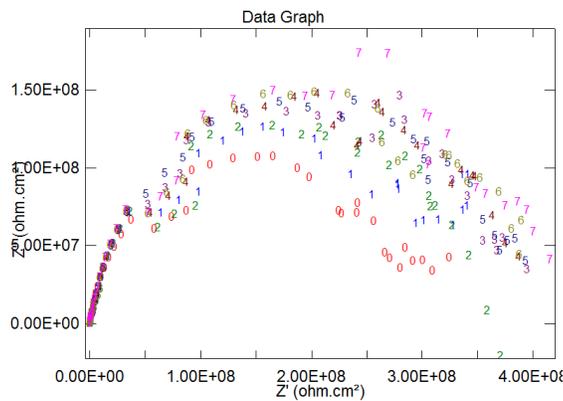


Figura 4.5.b Esta gráfica presenta dos elementos: 1) el comportamiento aumento / decremento de impedancia conjugado con 2) una notable irregularidad en el orden de los puntos del espectro (no se apega al medio círculo ideal de la prueba EIS). Ésta se debe a una exacerbada rugosidad de la superficie del recubrimiento. (100-22VIII)

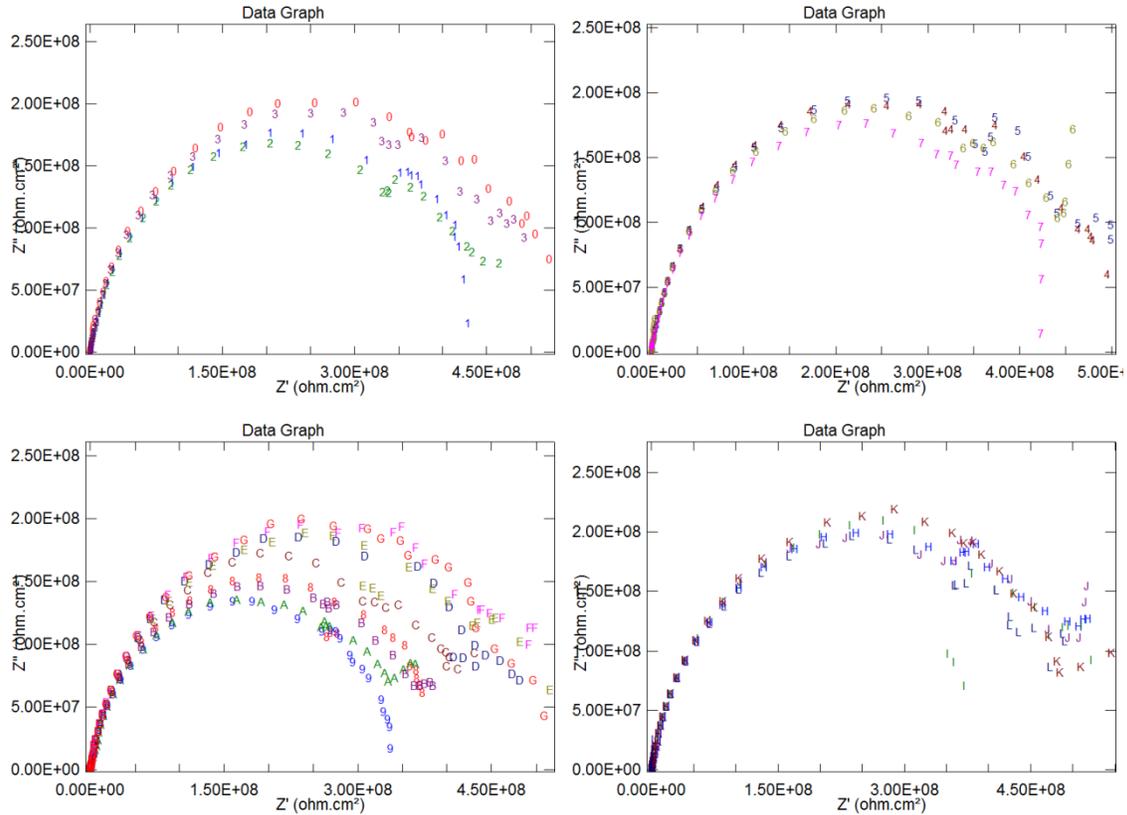


Figura 4.5.c Estos gráficos muestran el comportamiento de aumento / decremento en los ciclos iniciales, el cual se hace más notable en la imagen que contiene los espectros de los ciclos 8 al G. Ciclos H, I, J, K y L muestran, aunque sí una variación, una cierta estabilidad propia del sellado, resultado de los productos de corrosión señalados por N. PEBERE *et al.* (100-22VIlIA)

En general, la resistencia del esmalte alquidal resultó ser mayor que la del epóxico catalizado. Tomando en cuenta los dos parámetros específicos de formulación de un alquidal (a saber: densidad de enlaces de acuerdo al aceite y longitud de éste) se concluye lo siguiente:

- 1) Se trata de un alquidal de buena calidad, probablemente producto de aceite de linaza, pescado o cártamo (este último queda descartado por su alto costo). Esto se demuestra con base en resultados obtenidos como:
  - Tiempo de secado regular (curado casi perfecto en tres días).
  - Flexibilidad de la película (no se quiebra con facilidad al cortar la probeta, a diferencia del esmalte alquidal modificado).
  - Rigidez y resistividad de la película, lo que sugiere la formación de enlaces químicos fuertes.

2) Se trata de un alquidal de aceite largo. Podemos concluir esto a partir de las mismas propiedades mencionadas en el inciso anterior y además por:

- El poco brillo de la película.
- Su resistencia a condiciones ambientales (en este caso, de inmersión).
- El uso de thinner como solvente (recomendado especialmente para aceites de esta longitud).

El comportamiento de aumento / decremento, además de ser mencionado por N. PEBERE, es avalado por las pruebas de laboratorio de É. FRÉCHETTE.

#### *Recomendaciones*

Al igual que con las pruebas efectuadas a recubrimientos epóxicos, no fue posible determinar el comportamiento de los esmaltes alquidálicos ante efectos causados por la luz UV que devienen en afecciones a las propiedades mecánicas. Al respecto G. BYRNES (1996) señala que ésta es indispensable para el perfecto curado de la pintura, y que incluso su ausencia lleva como consecuencia un curado deficiente, el cual resulta en una película pegosteosa.

El mismo autor menciona la capacidad de absorción de agua de los alquidales y su posterior evaporación. Dicho fenómeno incrementaría la capacitancia de la capa y luego la disminuiría. Aunque no se llevó a cabo un experimento para demostrar esto con este alquidal, se hizo para el caso de otro modificado, el cual, al menos en las propiedades fundamentales de este tipo de esmaltes, es idéntico. Los resultados se presentan en la siguiente sección de este capítulo.

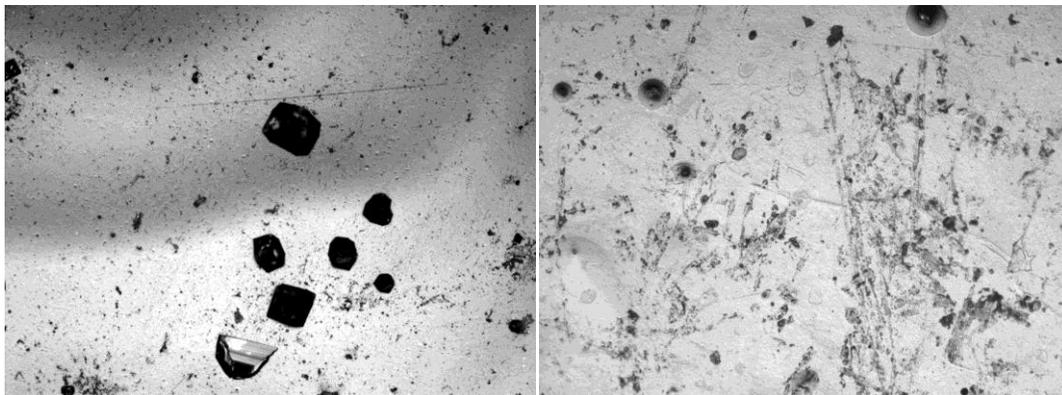


Figura 4.6. Aspecto de las probetas después de la realización de la prueba. Se observa un deterioro en la superficie, incremento en el tamaño de los poros e incluso el metal desnudo. Aumento: 100x.

### 4.3 ESMALTE ALQUIDÁLICO MODIFICADO

Los alquidales modificados, aunque presentan las mismas propiedades que el alquidal, incorporan grupos orgánicos adicionales para dar propiedades específicas. El componente modificador incrementa el peso molecular del polímero, lo que hace aumentar la dureza, la durabilidad y la resistencia química; también puede dar propiedades como resistencia moderada a los rayos ultravioleta y a la inmersión, o una reducción en el tiempo de curado (caso del recubrimiento empleado).

Suelen entonces usarse en maquinaria expuesta a la intemperie, aplicaciones navales que no requieren inmersión permanente y arquitectura.

#### *Características de las pruebas aplicadas*

Amplitud del voltaje de excitación en EIS: 20 mV, durante 10 minutos.

Voltaje de degradación en LPR: 2200 mV.

Espesor mínimo del recubrimiento (establecido por el fabricante): 38.1  $\mu\text{m}$ .

Espesor promedio empleado: 195.39  $\mu\text{m}$ .

#### *Características de las probetas empleadas*

Color del recubrimiento: blanco.

Substrato: acero con bajo contenido de carbono.

Apariencia de la superficie a simple vista: opaco, de espesor delgado, uniforme y con defectos propios de la técnica de aplicación empleada (*i. e.* superficie con algunos precipitados característicos de la aspersion; v. figura 4.7).

Apariencia de la superficie al microscopio: poco porosa y uniforme.

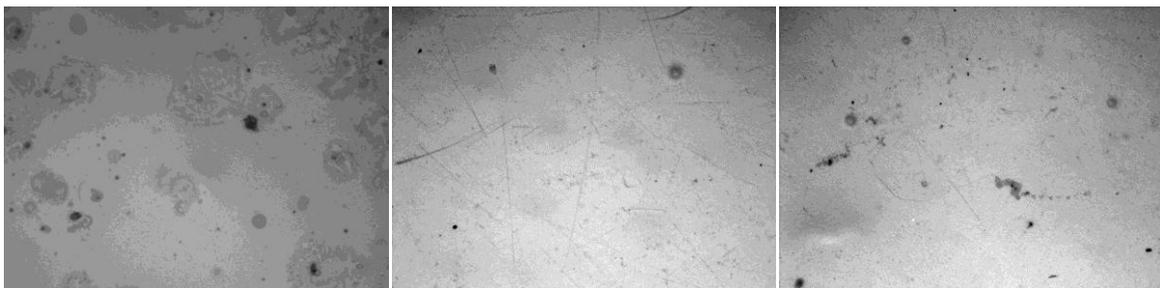


Figura 4.7. Aspecto de las probetas empleadas previo al ataque. Aumento: 100x.

**Resultados obtenidos**

*Resistencia a la degradación electroquímica*

Como es de esperar, el comportamiento de este alquidal resultó muy similar al de la sección anterior en lo referente al aumento y decremento de la impedancia a causa del sellado de poros por parte de los productos de corrosión. No obstante, una de sus principales diferencias se halla ya en su distintivo comercial, que es el secado rápido de la película; éste se obtiene por lo regular con la adición de octoato de bismuto.

Esta característica, junto con la fragilidad de la capa de pintura (notable en el momento de cortar la probeta con una cizalla), es propia de un aceite corto. Por otra parte, la solidez y continuidad de la superficie hacen ver que la densidad de enlaces del ácido graso empleado es superior a la de la pintura anterior, por lo que se trata muy probablemente de aceite de linaza.

Se concluye que se trata de esta materia prima pues, debido al color blanco del recubrimiento empleado en estos ensayos, se pudo observar un cambio de tonalidad que tendía al amarillo, propia del mencionado aceite.

La serie de figuras 4.8 muestra los espectros de las pruebas aplicadas.

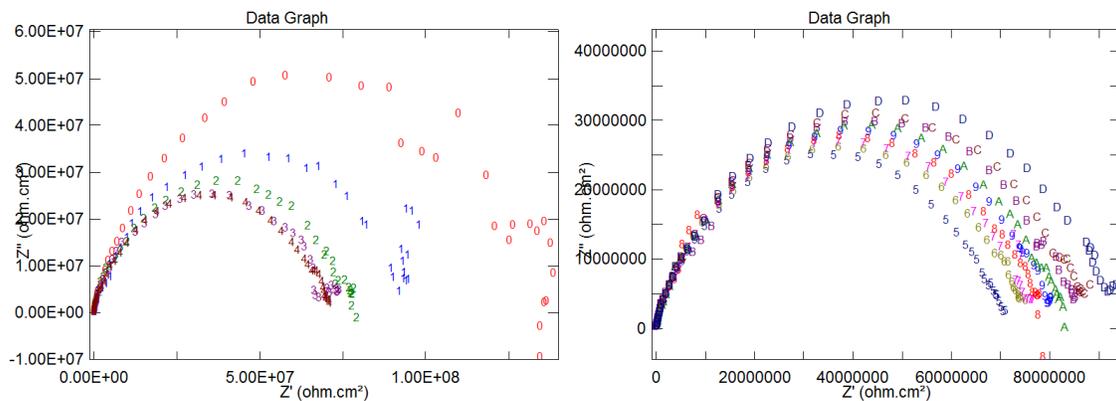


Figura 4.8. (FC7-V). Muestra el comportamiento básico general de este tipo de recubrimientos: muy regular tanto a altas como a bajas frecuencias, sin existencia de difusión. Existe en prácticamente todas las pruebas un descenso en la impedancia seguido de un aumento gradual.

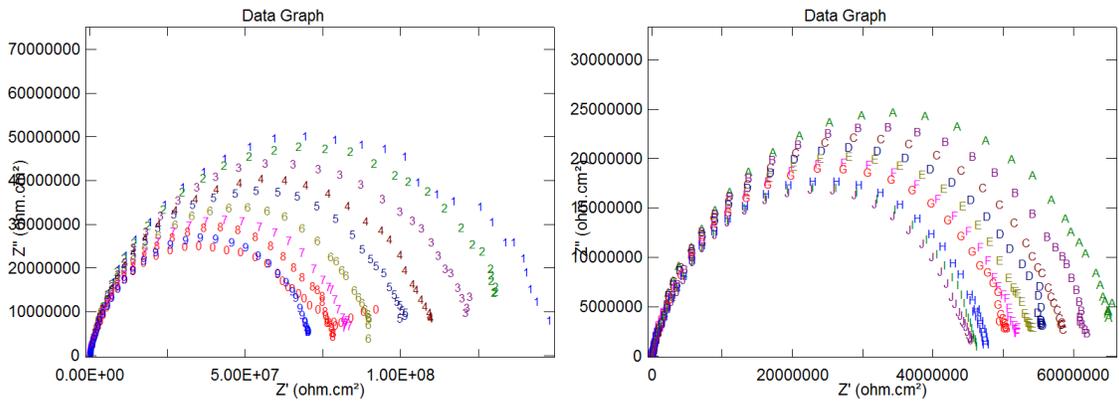


Figura 4.8.a (FC26-VIII). Los incrementos de impedancia con respecto a los ciclos que los preceden no son predecibles; nótese en el espectro de la izquierda la duplicación en la magnitud de la misma del ciclo 0 (cuando la pintura no ha sido atacada) al 1. La posterior disminución de la resistencia es tan pequeña que se requieren ocho ciclos para volver al valor inicial de impedancia. Después viene una serie de decrementos resistivos que se prolonga hasta el final del ensayo.

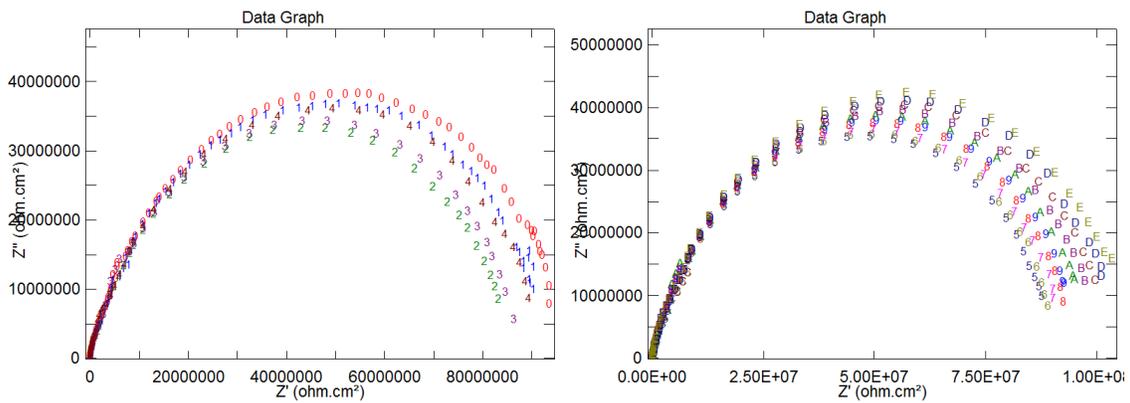


Figura 4.8.b (FC-Fáb). Situación inversa a la de la figura 4.8.a: aquí los primeros ciclos muestran un descenso en la impedancia, pero a partir del ciclo 3 ésta no para ya de aumentar hasta el ciclo final.

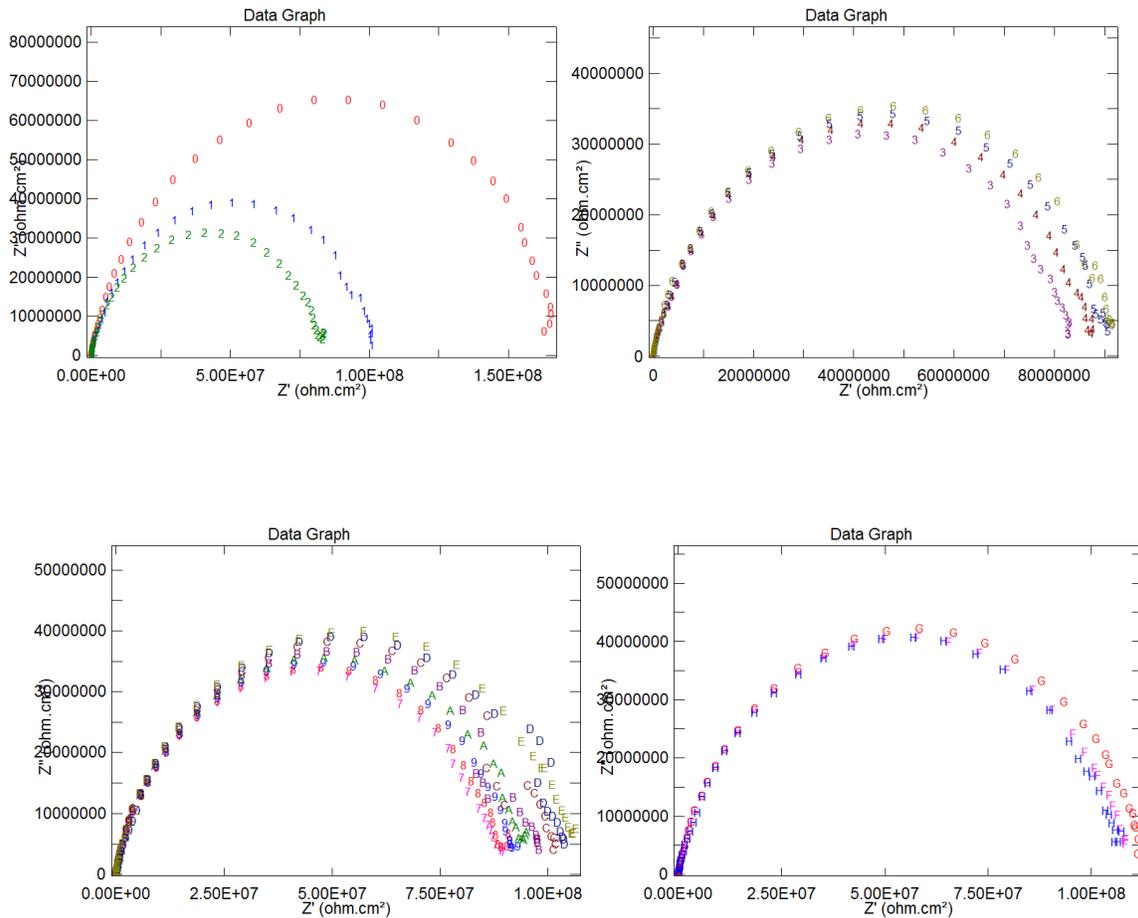


Figura 4.8.c (FC-Fáb2da). La pregunta que surgió en el avance de los ensayos fue: “¿hasta qué punto podrá crecer o descender la impedancia?”. Para poder resolverla se hizo necesario hacer ensayos de mayor número de ciclos que llevaron a concluir lo siguiente: la adherencia del recubrimiento es un parámetro fundamental para determinar esta conducta; si la pintura está bien adherida, se llegará, después de un número elevado de pruebas, a un comportamiento puramente capacitivo. Así, la carga almacenada impedirá el subsecuente aumento o disminución de la impedancia. Si en cambio, la pintura está mal adherida, el recubrimiento sufrirá delaminación. Esta figura muestra, después de los comportamientos ya observados de ascenso y descenso de impedancia, una estabilización en los ciclos F, G y H: ahí ya no se observó un cambio considerable en la misma.

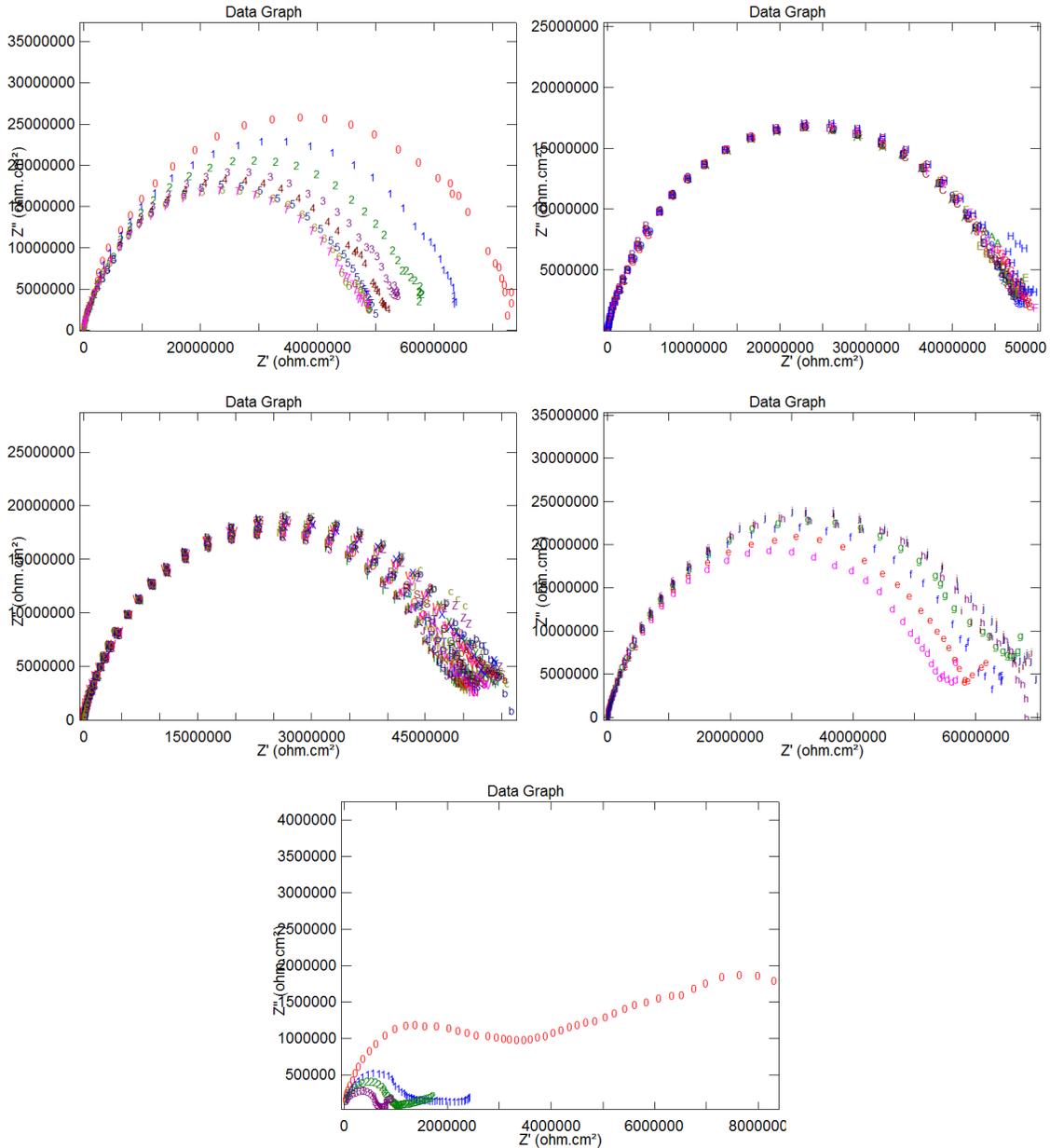


Figura 4.8.d (FC-Fáb8AyCont). El comportamiento capacitivo en esta prueba no tardó mucho en aparecer: desde el ciclo 8 se hizo presente. Se observa en la gráfica superior derecha la nula variación de la impedancia durante 10 ciclos (desde el 8 hasta el H). Después comenzó lentamente a formarse una vez más un circuito de conducta resistiva-capacitiva: nótese como se requirieron 21 ciclos (desde el I hasta el c) para tan sólo ver una variación de  $5 \text{ M}\Omega$  en la impedancia. Después el circuito se volvió similar al inicial, producto del almacenamiento de carga. Éste es explicado por G. BYRNES a partir de la capacidad de absorción de liquido por parte del esmalte alquidálico. Para eliminar dicha absorción, se dejó secar la probeta durante tres días. El resultado fue el obtenido en la última gráfica: un esmalte alquidálico debilitado que sufrió difusión tan sólo por efecto de la aplicación de una prueba CD-Potencial-Tiempo.

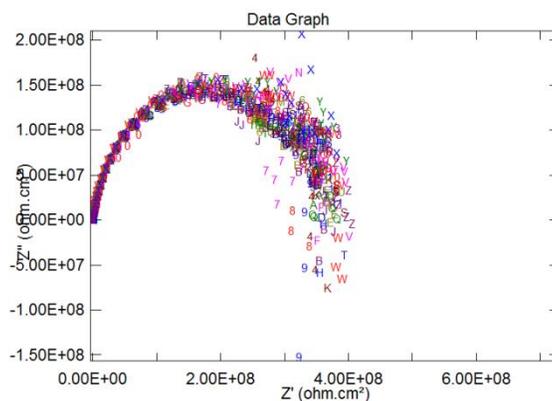
Se resume a continuación el comportamiento de un alquidial al ser sometido a pruebas potenciostáticas, con base en las figuras 4.8 a 4.8.d:

- 1) Existe un comportamiento de aumento / decremento de impedancia, observado y explicado ya por N. PEBERE y É. FRÉCHETTE.
- 2) Posteriormente, a causa del acumulamiento de carga en la probeta, tiene lugar un comportamiento capacitivo que vuelve constante la impedancia.
- 3) Este comportamiento está en función a) del acumulamiento de cargas en la superficie del recubrimiento, que puede modificarse en virtud de que la prueba es de señal alterna y b) de la absorción de líquido por parte del recubrimiento, que puede modificarse poniendo a secar el mismo. En el caso de a), el circuito RC comenzará a formarse nueva y lentamente después de algunos ciclos, mientras que en el caso de b), se observará una pintura muy dañada por efecto de la absorción que tuvo de electrolito.

#### 4.4 ANÁLISIS DE LOS COMPORTAMIENTOS EXCEPCIONALES DE LAS PROBETAS

El presente reporte generaliza los resultados obtenidos en las pruebas potencioestáticas efectuadas. Sin embargo, existen algunas excepciones que, si bien dieron lugar a comportamientos ciertamente extraños, no fueron constantes y, en cambio, sí pueden explicarse a partir de los experimentos y explicaciones de algunos otros autores. A continuación se detallan algunas de las más notables.

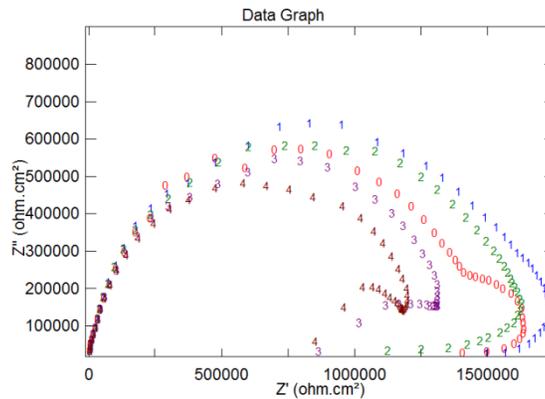
##### *Prueba 100F15A-X*



Esta prueba se realizó a una pintura alquidálica. A pesar de haber sido sometida a 36 ciclos de degradación, mantuvo su impedancia dentro de un intervalo muy limitado (350 a 400 MΩ). Dichas variaciones fueron más bien a causa de la rugosidad de la superficie (característica del banco de

pinturas al que perteneció la probeta evaluada), y no de una degradación por corrosión. Este comportamiento (al que se llamará de capacitancia absoluta) es referido por É. FRÉCHETTE, quien lo explica a partir de una adherencia excepcionalmente buena.

*Prueba FC5-X*



El caso mostrado en esta gráfica no es del todo excepcional; alrededor del 15% de las pruebas efectuadas al alquidial modificado lo presentaron; estos “retornos” en los medios círculos de EIS (*i. e.* la curva que aparece a bajas frecuencias, prolongación del medio círculo regular) son llamados “ciclos inductivos”. Los mismos investigadores de este fenómeno reconocen que no está del todo explicado; no obstante, se desarrollan a continuación dos posibles hipótesis.

La inductancia es una propiedad de los circuitos de energía alterna basada en el arreglo geométrico del mismo; consiste en una fuerza electromotriz que se opone al paso de corriente a lo largo de los conductores cuando ésta tiene un cambio en su velocidad. Dicho cambio no depende de la magnitud de la corriente (recuérdese que, en la prueba EIS, la respuesta de corriente es del orden de los  $\mu A$ ), sino de la tasa de variación que presente la misma con respecto al tiempo.

$$\varepsilon_L = L \frac{dI}{dt}$$

La primera hipótesis es que, a bajas frecuencias, habiendo utilizado la pintura alquidálica modificada, las condiciones de cableado del circuito armado dieron lugar a estos ciclos inductivos. La hipótesis es poco probable, pues dicho arreglo se empleó en probetas que fueron evaluadas bajo las mismas condiciones que otras, las cuales no presentaron resultados semejantes.

La opción alternativa (que conduce a la siguiente hipótesis, sugerida por un artículo de I. EPELBOIN, 1970) es que no se trata del cableado, sino de las reacciones químicas en el electrolito. Éstas alterarían la velocidad de la corriente y podrían generar estos ciclos a bajas frecuencias.

Un argumento en favor de esta hipótesis es que las probetas que presentan el fenómeno fueron evaluadas con el mismo preparado de electrolito. I. EPELBOIN sostiene que se trata de procesos químicos llamados “impedancias faradaicas”, a las que pertenecen la impedancia de difusión y la impedancia de reacción.

La hipótesis se corroboró puesto que, tras elaborar una nueva solución electrolítica, las pruebas resultantes ya no presentaron los ciclos inductivos. Se reafirma con la aseveración de W. J. LORENZ (1981):

Cuando el electrolito se reemplazó por una nueva solución, el resto de la prueba ya no presentó el ciclo inductivo.

F. MANSFELD los explica como consecuencia de variaciones en la resistencia a la transferencia de carga; no obstante, no justifica su respuesta.

#### **4.5 PRUEBAS RECOMENDADAS PARA EL ESTUDIO POSTERIOR DE RECUBRIMIENTOS**

A continuación se mencionan algunas de las pruebas que deberían llevarse a cabo para determinar las propiedades mecánicas (tanto iniciales como finales) del conjunto substrato-recubrimiento y así cumplir con un estudio cabal de los recubrimientos. Cabe de antemano señalar que dichas pruebas pocas veces establecen sus resultados con base en un criterio unitario y objetivo; por lo general, se trata de criterios propios de la persona que las lleva a cabo. Incluso cuando dichos criterios se hallan normalizados por alguna institución como la ASTM, la norma reguladora sólo fija límites empíricos (por lo común, visuales) que permiten efectuar una comparación cualitativa, mas pocas veces cuantitativa. Es por esto que estas pruebas son en su mayoría de aceptación-rechazo.

##### ***Prueba de adherencia***

La norma ASTM D 907 define la adherencia como: “el estado en que dos superficies se mantienen unidas mediante fuerzas interfaciales, las cuales pueden ser de tipo químico, mecánico o ambas”. Se consideran dos tipos de adherencia: básica y práctica. La primera consiste en la suma de

todas las fuerzas interfaciales e intermoleculares, mientras que la segunda se refiere a la fuerza o trabajo requeridos para separar el sistema substrato-recubrimiento.

La prueba más avanzada para determinar la adherencia (con base en la objetividad de los criterios que la regulan) de la que se tuvo conocimiento en este trabajo es la de emisión acústica. No obstante, su uso implica la posesión de equipos avanzados de investigación, lo que la hace muy distinta a las pruebas generalmente empleadas. Su principio consiste en hacer pasar una onda de sonido a través del sistema substrato-recubrimiento, la cual dará lugar a diferentes espectros de frecuencia de acuerdo a la unión entre ambos elementos.

Las pruebas más comunes para medir esta propiedad son (T. R. BULLET *et* J. L. PROSSER, 1972):

#### *Prueba de la cinta adhesiva*

Se adhiere un trozo de cinta adhesiva sobre la superficie del recubrimiento (existe una cinta sensible a la presión que permite fijar la fuerza con que debe presionarse). Si la capa de pintura es muy gruesa (mayor a 125  $\mu\text{m}$ ), se sugiere hacer un rasgado sobre la superficie antes de colocar el adhesivo. Después se retira y, mediante inspección visual, se compara el resultado con los parámetros de la norma ASTM D 3359. Se establece entonces una escala que va del 0 al 5, donde 0 significa que la cinta adhesiva no retiró material de la superficie y 5 implica remoción de material.

Además de la objeción a esta prueba de basarse en los criterios visuales de su realizador, se añade la de la anisotropía y reología propias de los adhesivos de la cinta, lo que ha dado lugar a la creación de nuevas normas incluso por parte de los fabricantes de las mismas (como la 3M-710).

#### *Prueba de tracción directa*

Esta prueba es conceptualmente sencilla: consiste en unir (generalmente con ayuda de algún pegamento) un perno en posición perpendicular a la superficie de la probeta pintada, el cual a su vez se halla conectado a un dinamómetro. La fuerza requerida para separar la pintura del substrato será la fuerza de adherencia.

La objeción a esta prueba es que implica la creación de una interfaz adicional entre el perno y el recubrimiento. Es además de difícil reproducibilidad a causa del pegamento (además de la

existencia de varios tipos del mismo, se añaden sus irregularidades de espesor, formulación, etcétera). No existe además una norma internacional para la prueba en sistemas metal-pintura, no así para el sistema plástico-pintura, normalizado por la ASTM D 5179.

#### *Prueba ultracentrífuga*

Consiste en hacer rotar la probeta y relacionar el radio equivalente de ésta con la velocidad angular, de modo que pueda determinarse la fuerza normal que dé lugar al desprendimiento de la capa de polímero del metal. No obstante la facilidad para determinar la magnitud de la fuerza de adherencia, se necesita un equipo de laboratorio muy sofisticado que permita hacer girar la probeta a velocidades angulares de 70,000 rev/s (un mayor número de revoluciones implica riesgo de desintegración).

#### *Pruebas de abrasión*

La degradación por abrasión consiste en deformaciones permanentes que no alcanzan la fractura del recubrimiento. La resistencia de un recubrimiento a degradarse por este medio se basa en su capacidad para tolerar fuerzas de fricción que tiendan a desfigurar o a cambiar la apariencia de su superficie.

La abrasión por desgaste es causada por acciones mecánicas que remueven material de la superficie del recubrimiento. En varios casos la remoción es gradual a medida que ocurre la repetición de la acción mecánica.

Existe una gran diversidad de equipos de abrasión que emplean cepillos, esponjas, lijas o bandas elásticas de goma, los cuales se adhieren a un disco rotatorio o a una banda sin fin sobre la que se coloca la probeta. Se reporta alguno de los siguientes resultados:

- a) El número de ciclos requeridos para igualar un modelo de comparación;
- b) El grado de abrasión observado después de un número específico de ciclos;
- c) En número de ciclos requerido para retirar por completo el recubrimiento del sustrato.

Estas pruebas son de tipo cuantitativo, pero requieren equipo de laboratorio. Son más comunes las siguientes pruebas cualitativas:

### *Prueba de la moneda*

Consiste en hacer pasar el borde de una moneda sobre el recubrimiento y observar si éste se estropea o permanece en su lugar. La prueba carece de toda reproducibilidad, pues además de existir muchos tipos de monedas, la fuerza de quien la realiza es también una variable. No obstante, es la única prueba referida por todos los autores, y sólo es un poco menos empleada que otra más cuestionable aún.

### *Prueba de la uña*

Sigue el mismo principio de aplicación de la prueba de la moneda. Es la más empleada para determinar la resistencia a la abrasión.

### *Prueba de flexibilidad*

La flexibilidad se define como la capacidad de un material para ser doblado sin que se fracture o sufra otro tipo de falla. Es una propiedad relacionada totalmente con la adherencia; de ésta y del espesor del recubrimiento dependerá que la elasticidad de la pintura pueda alcanzar o incluso superar las especificaciones de su fabricante.

Por lo general se llevan a cabo pruebas de doblado e impacto bajo condiciones mucho más severas que las de uso normal, puesto que suelen efectuarse en probetas de reciente elaboración que no han pasado por un proceso de envejecimiento o deterioro. Dado que los recubrimientos tienden a perder flexibilidad durante su uso debido a la volatilización de sus componentes plastificantes y a otros procesos químicos, estas pruebas son las más indicadas para predecir la vida útil de la pintura a largo plazo.

En todos los casos, estas pruebas de flexibilidad se basan en la deformación del sistema metal-recubrimiento, ya sea a través de mandriles (rodillos cónicos o cilíndricos) o con la ayuda de prensas. El número de pasos que puedan tener las probetas sin presentar fallas es el criterio de comparación para distinguir cualitativamente a un recubrimiento flexible de otro que no lo es. Ejemplos de normas que regulan estas pruebas son la ASTM D 522 (para mandriles cónicos y cilíndricos), la ASTM D 4145 (para láminas pintadas a evaluar en dados) y la DIN 50 101 (para procesos de embutido).

### ***Prueba de dureza***

La dureza tiene un significado específico en diferentes áreas científicas, aunque siempre se relaciona con la resistencia del material. En mecánica se define como la resistencia a la penetración, y existen bastantes pruebas muy desarrolladas para su estudio.

Estas pruebas basan su funcionamiento en la aplicación de un indentador en el material a caracterizar. La marca remanente permite establecer un grado de dureza basado en distintas escalas. No es propósito del presente trabajo desarrollar cada una de las pruebas; baste decir que todas tienen el mismo principio, aunque difieren en peculiaridades como el tipo de marca que dejan sobre el material, la escala de referencia, la carga aplicada, etcétera. Algunas de ellas son la prueba de dureza Brinell, Rockwell, Vickers y Knoop.

## **CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES**

Las observaciones llevadas a cabo como producto de la experimentación, en conjunto con la bibliografía consultada, dan lugar a las siguientes conclusiones:

La adherencia del recubrimiento es un factor determinante para la protección del sustrato; siendo óptima, dará lugar a un circuito eléctrico puramente capacitivo, en que la carga almacenada en la película de pintura impedirá por completo el paso de corriente y, en consecuencia, la corrosión del metal. Sin embargo, dicha condición capacitiva no es permanente, aunque se finaliza de manera diferente para un recubrimiento alquidálico y para uno epóxico.

Para un alquidal, la capacitancia del recubrimiento se basa en la saturación de agua que él mismo presenta por su solubilidad característica (propia del alcohol que lo conforma). Por lo tanto, después de la evaporación del fluido, la película volverá a su estado resistivo-capacitivo. Asimismo, la inmersión y secado repetitivos conducirán a una pronta delaminación.

Para un epóxico, dicha capacitancia está en función de la integridad de la pintura. El ataque electroquímico que ésta sufra dará lugar a puntos de corrosión acelerada. No obstante, un buen pintado extenderá notablemente la vida del recubrimiento, pues tiene los elementos necesarios para ser un excelente capacitor (resistencia química y mecánica, poca porosidad, alta densidad de enlaces).

Contrario a lo que se pensó en un comienzo, el espesor del recubrimiento no determina el valor inicial de la impedancia: se obtuvieron incluso valores muy elevados de ésta para películas relativamente delgadas. Se concluye entonces que son los siguientes factores los que modifican la resistencia de la pintura:

1. La preparación de la superficie: debe ser lo suficientemente rugosa para que exista un enlace mecánico entre el sustrato y el polímero, y lo bastante limpia de residuos que dieran lugar al posterior desarrollo de puntos de corrosión.
2. La preparación de la pintura: se observó que, cuando no se respetan las proporciones de solvente indicadas por el fabricante, el resultado es una pintura de baja resistencia eléctrica y rápida delaminación.

3. El buen curado de la pintura. Cabe aquí señalar la diferencia entre “secar” y “curar”: el primer término se refiere a la solidez uniforme del recubrimiento, *i. e.* que no esté pegoso o sensible al tacto. Un recubrimiento que no está seco generalmente se opaca al ser tocado e, incluso, puede “correrse”, encimarse sobre sí mismo. Sin embargo, estar seco no implica haber curado, pues este último término se refiere a la formación de enlaces químicos lo suficientemente<sup>1</sup> densa como para proteger al sustrato.
4. No obstante lo dicho, el espesor debe ser *al menos* el establecido por el fabricante. Un espesor menor al indicado puede significar un recubrimiento pobre en enlaces. Esto se corroboró con las dos pinturas alquidáticas que, en una ocasión, no fueron aplicadas de manera correcta. El resultado fue una capa sumamente delgada, menor en  $6\ \mu\text{m}$  a la mínima indicada en la ficha técnica. Presentó difusión a los pocos ciclos y en todos los casos se delaminó (v. figura 5.1).

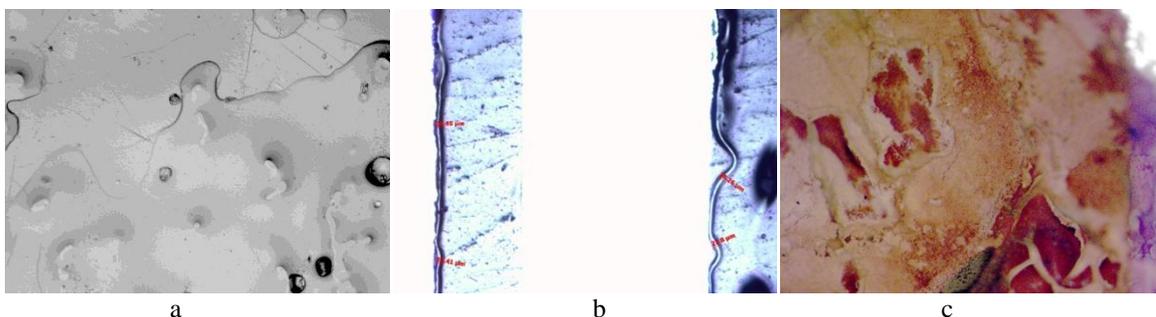


Figura 5.1. a) La superficie del recubrimiento antes del ataque químico. Se observa que en algunos puntos es tan delgado, que ya es visible el sustrato. b) Espesor de la película: mínimo de  $23.41\ \mu\text{m}$ ; máximo de  $28.26\ \mu\text{m}$ . c) Vista al microscopio de la superficie delaminada. (Todas las vistas son a 100x).

### *Esmalte epóxico*

Este esmalte se caracterizó por degradarse continuamente hasta presentar difusión. Sólo en excepcionales ocasiones recuperó sus propiedades resistivas y únicamente durante un ciclo. Presentó en cambio una adherencia sobresaliente: sólo se separó del sustrato de manera puntual, a diferencia de las otras pinturas que, en algunas ocasiones, se desprendieron en su totalidad del metal.

---

<sup>1</sup> *Stricto sensu*, un recubrimiento alquidático nunca termina de curar, pues siempre estará en contacto con el aire, que se encargará de hacerlo reaccionar y formar nuevos enlaces hasta la degradación final. Sin embargo, después de un período del orden de días, es lo *suficientemente* denso en enlaces para proteger al metal.

### ***Esmalte alquidálico y alquidálico modificado***

Estos esmaltes se caracterizan por recuperar su impedancia después de ser electroquímicamente atacados; incluso en varias ocasiones es mucho mayor su resistencia después de dicho ataque. Como se ha dicho, esto se debe a la obstrucción de los poros por parte de los productos de la corrosión o de los modificadores de la pintura, y sugiere la liberación de inhibidores de corrosión.

Se observó con el alquidal modificado que el polímero puede almacenar agua (resultado del alcohol que lo compone que es soluble en este fluido) al grado de ser ésta la bloqueadora iónica de la corrosión. Cuando el polímero se secó, las propiedades resistivas desaparecieron.

Con el alquidal se presentó el caso de una superficie polimérica rugosa, producto de un curado irregular. No obstante tal rugosidad, los valores de impedancia no se vieron afectados, aunque sí se modificó la geometría del espectro de EIS, pues el medio círculo no fue perfectamente curvo (v. figura 4.5b).

Para evitar esta rugosidad, se recomienda dejar secar la pintura en un lugar sin humedad. Se piensa que la obtenida en las probetas mencionadas se debió a que fueron pintadas en días de lluvia, y su secado tuvo lugar en una zona donde, además, había aspersores para riego.

### ***Sobre EIS***

Los ciclos inductivos presentados en algunos casos son producto de reacciones dentro de la solución electrolítica. Se ignora qué características de la misma dieron lugar a tales efectos, pero se confirma que fue a causa de ella pues, cuando fue substituida, dichos ciclos desaparecieron.

Si bien algunos autores (CHECHIRLIAN, 1990) indican la necesidad de situar a la menor distancia posible los electrodos de trabajo, no se observaron cambios notables cuando hubo pequeñas variaciones en la misma.

Se confirma la hipótesis de que los recubrimientos orgánicos son evaluables mediante métodos potencioestáticos bajo las siguientes consideraciones:

- i. La polarización aplicada (2200 mV, a través de la opción de Resistencia a la Polarización Lineal del potencioestado) fue anódica.

- ii. EIS permite determinar el comportamiento de degradación de los recubrimientos, aunque no permite predecir los valores de impedancia que tomarán; es decir: se puede establecer el comportamiento capacitivo, de incremento / decremento, inductivo, etcétera de acuerdo al tipo de pintura empleada, pero no puede anticiparse un valor para la impedancia inicial.
- iii. El valor final de la impedancia de un alquidal evaluado por EIS debe ser tomado con reservas, pues puede ser producto del comportamiento capacitivo del agua, que ha saturado el material. Se recomienda dejarlo secar después de la prueba durante algunos días (algunos autores<sup>2</sup> recomiendan incluso exponer la probeta al calor de la flama de una estufa). Una vez que el agua ha abandonado la película, podrá obtenerse el valor real de la impedancia final.

Un epóxico no presenta este comportamiento, pues no posee alcohol soluble en agua como los alquidales. El resultado es una degradación constante que se refleja en los valores finales de la impedancia. El factor que da resistencia al epóxico es su elevada adherencia, que da lugar a un elemento capacitivo, producto de la doble capa superficial.

EIS proporciona los siguientes valores cuantitativos para evaluar la calidad de un recubrimiento:

- El valor resistivo y capacitivo (inicial y final) del sistema RLC formado por el polímero y el metal, en cada ciclo de ataque electroquímico.
- Para un número grande de ciclos, el número necesario de éstos para permitir difusión o, en su caso, delaminación.

Por otra parte, la prueba de potencial-tiempo (otra prueba potencioestática practicada) permite determinar el grado de equilibrio de la celda de corrosión con base en un criterio numérico.

EIS es una prueba segura y de bajo costo económico, aunque requiere de la inversión inicial considerable de un potencióstato, equipo de cómputo y algunos electrodos. Posteriormente, los gastos se limitan al reactivo del electrolito, cuyo costo aumenta de modo proporcional a su pureza.

Un análisis químico en que se relacionara el potencial de degradación (2200 mV) con condiciones específicas ambientales podría dar lugar a una predicción de vida estimada para un recubrimiento.

---

<sup>2</sup> F. J. RODRÍGUEZ GÓMEZ, comunicación personal.

Por otra parte, cabe notar que EIS requiere de una muestra del material a evaluar, por lo que sólo puede ser aplicada en substratos previos a constituir un ensamble o pieza. Existen otras pruebas que pueden practicarse *in situ* y permiten detectar la presencia de óxidos bajo los recubrimientos (*vid. HOFFMANN et STRATMANN, 1989*), pero requieren equipos de laboratorio avanzados y personal altamente especializado.

Se sugiere también, para un estudio futuro, llevar a cabo pruebas con rayos ultravioleta, ya que un alto número de dispositivos y mecanismos protegidos con pinturas se hallan en constante exposición a la luz solar. Dichos experimentos, en conjunto con pruebas mecánicas y potencioestáticas, permitirían estimar con un buen grado de precisión la vida útil de un recubrimiento.

## **ANEXO**

### **MÉTODO DE PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE PROBETAS PROTEGIDAS POR RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS<sup>1</sup>**

Este documento establece una metodología que pretende optimizar el proceso de evaluación de recubrimientos orgánicos por métodos potencioestáticos. Dicho proceso comienza con la preparación de las probetas metálicas y concluye con la evaluación de las mismas, ya recubiertas, en el potencioestado.

Las muestras empleadas en ensayos previos son de lámina metálica de calibre 21, de geometría cuadrada de  $3 \times 3$  [cm].

#### ***Selección de la lámina***

El sustrato a emplear no plantea múltiples opciones, por lo que se empleará lámina de acero 1006 ó 1008.

#### ***Preparación superficial***

Este paso comprende tres procedimientos:

- i) Decapado mecánico (lijado)
- ii) Desengrasado
- iii) Secado

#### ***Decapado mecánico***

El objetivo del lijado es retirar los depósitos de corrosión ya existentes en la pieza, así como el de incrementar la rugosidad de la superficie a fin de mejorar la adherencia del recubrimiento al sustrato.

Para llevar esto a cabo, se lija una cara de la probeta empleando sucesivamente lijas del 180, 240 y, de manera opcional, 320. Se eliminan así residuos de corrosión, rayas debidas al corte y porosidades.

---

<sup>1</sup> El presente documento fue hecho en colaboración con el Ing. Juan Armando ORTIZ VALERA y el Sr. Rodrigo Nicolás LÓPEZ TEJEDA. De los errores que en él pudiera haber, se responsabiliza el autor de este trabajo.

### *Desengrasado*

Este paso sirve para retirar los residuos grasos del material. A este fin se limpia la superficie del mismo con algodón humedecido en alcohol etílico o acetona<sup>2</sup>.

### *Secado*

El objetivo del secado es retirar por evaporación el fluido empleado en el desengrasado; de este modo se evita que queden residuos del mismo en la superficie. Se lleva a cabo con un secador eléctrico.

Una vez concluido el proceso de preparación superficial, es necesario almacenar las probetas en un recipiente hermético (*e. g.* bolsas resellables o recipientes de plástico rígido) a fin de evitar que la humedad del ambiente las corroa. Puede también emplearse un desecador.

### ***Aplicación del recubrimiento***

El método de aplicación empleado con mayor frecuencia es mediante pistola de aire por gravedad<sup>3</sup>. Antes de iniciarlo es necesario colocar las probetas en una superficie horizontal<sup>4</sup>, una seguida de la otra a una distancia aproximada de un centímetro. Puede utilizarse masking-tape para mantenerlas en dicha posición, y se recomienda el empleo de guantes de látex para evitar que las mismas se ensucien.

A fin de determinar el espesor del recubrimiento, conviene elaborar una probeta para el microscopio óptico; ésta permitirá corroborar si se alcanza el grosor recomendado por el fabricante de la pintura<sup>5</sup>.

---

<sup>2</sup> Autores como E. BARDAL (*Corrosion and Protection*. Springer, London, 2004) señalan al desengrasado con agentes alcalinos (fosfato de sodio, silicatos, carbonatos o hidroxilos junto con jabón) como el óptimo para la preparación de probetas, aun por encima de los solventes orgánicos y la limpieza con vapor a presión. E. BARDAL se apega a las normas ISO 8501-1 y 12944-2; el presente método propone un método básico de uso más común.

<sup>3</sup> Esta forma de pintar garantiza una capa de pintura más homogénea sobre el sustrato metálico, tomando como punto de referencia el pintado por inmersión. No obstante, no alcanza la calidad del pintado sin aire (*Airless*).

<sup>4</sup> En un principio, las probetas se pintaron en posición vertical. Se observó, sin embargo, que de ese modo se favorecía un espesor diferente a lo largo del sustrato, causado por el descenso de la pintura a causa de su peso y viscosidad. La posición horizontal busca homogeneizar el pintado.

<sup>5</sup> Típicamente, una capa de pintura tiene entre 25 y 50  $\mu\text{m}$  de espesor, aunque algunos recubrimientos de uso rudo en barcos pueden alcanzar los 250  $\mu\text{m}$ . Las películas protectoras en el interior de las latas de alimentos son de las más delgadas: alrededor de los 5  $\mu\text{m}$ . *Cfr.* A. AMIRUDIN *et* D. THIERRY, *Progress in Organic Coatings* **26**, 1 (1995). Debe considerarse que el montaje de la lámina en la probeta para el microscopio alterará el espesor del recubrimiento.

### *Preparación del recubrimiento y de la superficie*

Si bien habrá casos en los que los ensayos a realizar requerirán diferentes concentraciones, se tomará siempre como referencia la establecida por el fabricante. Éste indica las proporciones recomendadas de pintura, solvente y, en su caso, catalizador o reactor, las cuales deben ser controladas con ayuda de recipientes graduados como probetas o matraces.

Una vez preparado el producto a aplicar, debe también limpiarse nuevamente con alcohol la superficie de las láminas ya ordenadas.

Recuérdese que la vida útil del producto ya preparado es limitada. Por lo general, el fabricante indica el número de horas de la misma.

### *Aplicación*

Existen tres parámetros a vigilar durante la aplicación del recubrimiento:

- La presión
- El desplazamiento de la pistola
- La distancia de aplicación

La presión a emplear es un parámetro ya determinado por el fabricante. Sin embargo, la experiencia de pintado para este trabajo permitió determinar que ésta puede incluso llegar hasta los 90 psi, sin provocar cambios considerables en el resultado final<sup>6</sup>.

El desplazamiento debe hacerse en sentido paralelo al plano en que estén colocadas las probetas, procurando hacerlo a una velocidad constante a fin de que la cantidad de pintura aplicada sea uniforme sobre cada una de ellas.

La distancia se determinará de manera empírica; puede para esto accionarse la pistola hacia una superficie como un pedazo de cartón o cartulina. La distancia conveniente será aquélla a la cual el recubrimiento aplicado no se aglutine.

A reserva de las características propias del ensayo a realizar, se aplica el número de capas indicadas por el fabricante del recubrimiento, cuidando el tiempo especificado entre una y otra.

---

<sup>6</sup> Las presiones recomendadas por fabricantes como Nervion y Comex oscilan entre los 50 y 60 psi.

## Secado

La experiencia del presente trabajo ha demostrado que los períodos de secado indicados por los fabricantes no son del todo adecuados. Se recomienda multiplicarlos por tres, de modo que si el tiempo de secado indicado en el envase es de dos días, se deje secar durante seis<sup>7</sup>.

Ya seco el recubrimiento, almacénese en un recipiente hermético como los mencionados con anterioridad.

## Realización de la prueba potencioestática

La probeta a ser evaluada deberá estar libre de grasa, por lo que debe ser limpiada con alcohol antes de colocarse en la celda de corrosión. Es recomendable hacerle una observación en el microscopio óptico a fin de detectar algún defecto en el recubrimiento.

La secuencia a programar en el potencióstato *GillAC* se expone a continuación.

1.- Se selecciona la aplicación *Current & Voltage* a fin de medir el potencial de circuito abierto durante 7200 s. Este tiempo servirá además para la estabilización del sistema: si al cabo del mismo (durante los últimos 720 s del proceso, *i. e.* el diez por ciento de la duración total) existe una variación entre las mediciones de potencial mayor a 5 mV, dicho período deberá ser prolongado.

2.- Se selecciona la aplicación *AC Impedance (EIS)* para medir el estado inicial del recubrimiento. Se aplica un barrido de frecuencias de 0.1 a 10,000 [Hz]<sup>8</sup>, con un voltaje de 20 mV RMS<sup>9</sup>, y se toman diez lecturas por cada década de frecuencia.

---

<sup>7</sup> Algunos autores que han efectuado experimentos con pinturas similares a las nuestras establecen un período de tres días para el correcto secado de las probetas, aunque no especifican la humedad relativa en la que éste se llevó a cabo (*vid.* M. STRATTMAN, R. FESER *et* A. LENG, *Electrochimica Acta* **39**, 1207 (1994). Además de que la humedad incrementaría así el tiempo de secado, también da lugar a procesos de corrosión dependiendo las sales contenidas en la atmósfera; *vid.* E. L. KOEHLER, *Corrosion (NACE)* **33**, 209 (1977).

<sup>8</sup> En realidad, el barrido de frecuencias debe efectuarse de la mayor a la menor, a fin de minimizar la perturbación de la muestra y de que ésta termine junto con el estado inicial del sistema. *Cfr.* A. AMIRUDIN *et* D. THIERRY, *Progress in Organic Coatings* **26**, 1 (1995).

<sup>9</sup> En casos específicos y dependiendo del recubrimiento evaluado, la amplitud podrá incrementarse hasta los 70 mV. Por encima de este valor, dejarían de cumplirse los requerimientos de linealidad de la prueba. *Vid.* D. D. MACDONALD *et* M. URQUIDI-MACDONALD, *Journal of the Electrochemical Society* **132**, 2316 (1985).

3.- Se selecciona la aplicación *Long term - LPR step* aplicando un potencial de 2200 mV durante 10 minutos, para degradar el recubrimiento.

4.- Se selecciona nuevamente la aplicación *AC Impedance (EIS)*, con el objetivo de determinar la degradación que provocó la polarización catódica en el recubrimiento.

Los pasos 3 y 4 se introducen en una carpeta de ciclos, de modo que puedan repetirse el número de veces requeridas por el experimento.

Es necesario colocar el electrodo de referencia y el contraelectrodo a la menor distancia posible del electrodo de trabajo<sup>10</sup>. Recuérdese también medir el pH de la solución de NaCl antes y después de la prueba.

Una vez terminados todos los ciclos, deséchese el contenido de la celda. La probeta deberá ser retirada y observada en el microscopio. No debe ser limpiada por ningún método, pues la observación se alteraría.

---

<sup>10</sup> Cfr. S. CHECHIRLIAN *et al.*, *Electrochimica Acta* **35**, 1125 (1990).

## **Bibliografía**

- AMIRUDIN, A. et THIERRY, D.: *Progress in Organic Coatings* **26**, 1, (1995).
- ANDRADE, C. et FELIU S. “Fundamentos teóricos de la corrosión” en *Corrosión y protección metálicas*. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991.
- ASOCIACIÓN NACIONAL DE FABRICANTES DE PINTURAS Y TINTAS, *Estimación del Mercado Mexicano de Pinturas*. México, Anafapyt, 2004.
- BARDAL, Einar. *Corrosion and Protection*. London, Springer, 2004.
- BIERWAGEN, Gordon P. “Corrosion and Its Control by Coatings” en BIERWAGEN, G. P. (editor), *Organic Coatings for Corrosion Control*. Washington, American Chemical Society, 1998.
- BULLET, T. R. et PROSSER, J. L.: *Progress in Organic Coatings* **1**, 45, (1972).
- BYRNES, G.: *Journal of Protective Coatings and Linings* **13**, 73, (1996).
- CERRUD Sánchez, Sara Mercedes. et al. *Corrosión y Protección*. México, UNAM, 2003.
- CHECHIRLIAN, S. et al., *Electrochimica Acta* **35**, 1125 (1990).
- DURÁN Romero, Rubén, GENESCÁ Llongueras, Joan et MENDOZA Flores, Juan. “Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión” en GENESCÁ L., J. (editor). *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. México, UNAM, 2002.
- DURÁN R., R. et al. “Conventional DC electrochemical techniques in corrosion testing”. XV International Corrosion Congress, Granada, 2002.
- EPELBOIN, I. et KEDDAM, M.: *Journal of the Electrochemical Society* **117**, 1052, (1970).
- FESER, R. et STRATMANN, M.: *Steel Research* **61**, 482 (1990).
- FORSQREN, Amy. *Corrosion Control Through Organic Coatings*. Boca Raton, Taylor & Francis, 2006.
- FRÉCHETTE, É., COMPÈRE, C. et GHALI, E. : *Corrosion Science* **33**, 1067, (1992).
- GALVELE, José R., *Corrosión*. Washington, Secretaría General de la Organización de Estados Americanos, 1979.
- GENESCÁ L., J. et ÁVILA M., Javier. *Más allá de la herrumbre*. México, Fondo de Cultura Económica, 1986.
- GÓMEZ RAMÍREZ, José Antonio. *Degradación y evaluación de recubrimientos orgánicos por medio de la técnica AC-DC-AC*. Tesis de licenciatura (Ingeniería Mecánica). México, UNAM, 2008.
- GONZÁLEZ Duhart, Horacio et MINKOW, W. Bernard. *Análisis de sistemas dinámicos con computadora usando el método de Bode*. México, UNAM, 1970.

- GRUNDMEIER, G., SCHMIDT, W. et STRATMANN, M.: *Electrochimica Acta* **45**, 2515, (2000).
- HOFFMANN K. et STRATMANN, M.: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* **93**, 1389, (1989).
- JONES, Denny A. *Principles and Prevention of Corrosion*. Singapore, Maxwell-Macmillan, 1992.
- KOEHLER, E. L.: *Corrosion-NACE* **33**, 209, (1977).
- LEIDHEISER, Henry, Jr., WANG, W. et IGETOFT, L.: *Progress in Organic Coatings* **11**, 19, (1983).
- LORENZ, W. J. et MANSFELD, FLORIAN: *Corrosion Science* **21**, 647, (1981).
- MACDONALD, Digby D. et URQUIDI-MACDONALD, Mirna: *Journal of the Electrochemical Society* **132**, 2316, (1985).
- MANSFELD, F.: *Corrosion-NACE* **36**, 301, (1981).
- MANSFELD, F.: *Corrosion-NACE* **44**, 856, (1988).
- MANSFELD, F. et KENDIG, Martin W. “Electrochemical Impedance Tests for Protective Coatings” en HAYNES, G. S. et BABOIAN, Robert (editores), *Laboratory Corrosion Tests and Standards*. Philadelphia, ASTM, 1985.
- MCINTYRE, J. F. et LEIDHEISER, H., Jr.: *Journal of the Electrochemical Society* **133**, 43, (1986).
- PAYER, J. H. “Electrochemical Methods for Coatings Study and Evaluation” en BABOIAN, Robert (editor), *Symposium on Electrochemical Techniques for Corrosion*. Katy, NACE, 1977.
- PEBERE, N. et al.: *Corrosion Science* **29**, 1073, (1989).
- RAMMELT, Ursula et REINHARD, G.: *Progress in Organic Coatings* **21**, 205, (1992).
- RODRÍGUEZ GÓMEZ, Francisco Javier. “Resistencia a la polarización” en GENESCÁ L., J. (editor), *op. cit.*
- SALEM, Linda S.: *Journal of Protective Coatings and Linings* **10**, 77, (1996).
- SCHWEITZER, Philip A. *Paint and Coatings*. Boca Raton, Taylor & Francis, 2006.
- SCULLY, John Christopher. *The fundamentals of Corrosion*. Oxford, Pergamon, 1990.
- SHREIR, L. L. (editor). *Corrosion II. Corrosion Control*. Singapore, Butterworths, 1979.
- SIMPSON, Charles. “The Replacement of Chromate- and Lead-Based Inhibitors in Protective Coatings” en BIERWAGEN, G. P. (editor), *op. cit.*
- SMITH, L. M.: *Journal of Protective Coatings and Linings* **6**, 73, (1995).
- STRATMANN, M., FESER, R. et LENG, A.: *Electrochimica Acta* **39**, 1207, (1994).
- SUZUKY, Ichiro. *Corrosion resistant coatings technology*. New York, Marcel Dekker, 1989.

TOMASHOV, Nikon Danilovich. *Theory of Corrosion and Protection of Metals*. New York, Macmillan, 1966.

WALTER, G. W.: *Corrosion Science* **26**, 39, (1986).

van der WEIJDE, D. H. *et al.* "Application of Impedance Spectroscopy During the Lifetime of Organic Coatings" *en* BIERWAGEN, G. P. (editor), *op. cit.*