



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA MECÁNICA – DISEÑO MECÁNICO

EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS UTILIZANDO LA TÉCNICA DE EIS Y
ENSAYOS EN CÁMARAS DE CORROSIÓN CÍCLICA

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
LÓPEZ TEJEDA RODRIGO NICOLÁS

TUTOR PRINCIPAL
DR. ARMANDO ORTIZ PRADO

MÉXICO, D. F. FEBRERO 2013

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, profesores y personal que colaboró en mi formación académica, en especial a la Facultad de Ingeniería.

Al Posgrado de Ingeniería y CONACYT, por los recursos y el apoyo brindado durante mi estancia en la maestría.

Al Dr. Armando Ortiz Prado, por su dedicación y paciencia en la dirección de este trabajo, además del apoyo que me brindó desde mi llegada a la Unidad de Investigación y Asistencia en Materiales (UDIATEM), donde me fue posible realizar el presente trabajo y donde aprendí valiosas experiencias de quienes lo integran.

Al Ing. Francisco Sánchez Pérez, Ing. Juan Armando Ortiz Valera, M.I. Gilberto Arroyo Páramo, M.I. Lázaro Morales Acosta por sus aportaciones, comentarios, amistad y apoyo durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Arturo Barba, Dr. José J. Cervantes, Dr. Adrián Espinosa, Dr. Víctor H. Jacobo, por sus comentarios y observaciones de esta tesis.

Dedicatoria

A mis padres, aunque tal vez no les ha quedado de otra, siempre me han brindado su confianza y apoyo en algunas decisiones de mi vida, por enseñarme enormes valores y guiarme en momentos en los que he perdido el rumbo; saben lo importante que son en mi vida y los mucho que los quiero, sólo me queda tiempo que pienso disfrutar con ustedes.

A mi hermana, por ser el ejemplo de constancia y dedicación que siempre he admirado, aunque ya no lo digo tan seguido sabes que te quiero mucho.

Índice

Metas	I
Objetivos.....	II
Introducción.....	1
Capítulo 1	3
Antecedentes.....	3
El fenómeno de la corrosión.....	3
El proceso corrosivo en los metales	4
Termodinámica de la corrosión	6
Cinética de la corrosión	10
Métodos de evaluación en el estudio de la corrosión	11
Las pinturas como métodos contra la corrosión	20
Capítulo 2	32
Desarrollo experimental	32
Probetas	33
Selección del sustrato y preparación superficial.....	33
Aplicación del recubrimiento	34
Propiedades de la película seca	34
Equipo.....	36
Cámara de niebla salina.....	36
Cámara de corrosión atmosférica	37
Potenciostato.....	38
Capítulo 3	40
Resultados.....	40
Recubrimiento orgánico	40
Cámara de niebla salina.....	44
Cámara en atmosfera SO ₂	49
AC-DC-AC.....	54

Capítulo 4	61
Discusión	61
Recubrimiento alquidálico.....	61
Ensayos acelerados.....	62
Conclusiones.....	66
Bibliografía.....	67



Resumen

El trabajo que realicé trató de profundizar en la formulación y evaluación de un recubrimiento alquidático con componentes inhibidores de la corrosión, con los cuales pretendí obtener un recubrimiento que presentara buenas características ante métodos de ensayos como en cámaras de niebla salina, dióxido de azufre y con la técnica electroquímica AC-DC-AC, el cual fue uno de los objetivos en este trabajo.

El recubrimiento que elaboré fue a partir de una resina alquidática, a la cual añadí componentes como un pigmento Si/Ca, los cuales presentan un comportamiento anticorrosivo además de silicato de sodio que se empleó con la finalidad de conferir propiedades de inhibición a la corrosión a la película, además de proporcionar una adecuada adherencia de la misma con el sustrato; añadiendo manganeso, esto con la finalidad de que actuaría catalizando la reacción de oxidación y debido a la buena solubilidad que presenta no provocaría reacciones que afectaran a la formulación; añadiendo xilol, con el cual se disolvió el recubrimiento para su posterior aplicación.

Elaborado el recubrimiento y aplicado sobre un sustrato metálico de acero de bajo carbono, procedí a la evaluación mediante tres métodos, el primero fue bajo condiciones de niebla salina, de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM B117; el segundo método fue con la exposición de las muestras en dióxido de azufre, con referencia a la norma ASTM G87, cada uno de estos ensayos se apoyo en la técnica EIS, para obtener parámetros cuantitativos de la R_{tc} mostrada por los recubrimientos antes y después de ser expuestas en cámara de corrosión. Por último evalué mediante la técnica AC-DC-AC la R_{tc} y el comportamiento de las muestras, debido a la aplicación de una polarización catódica impuesta durante la prueba con la posterior medición con EIS de la R_{tc} , observando la degradación del recubrimiento al transcurrir la prueba.



Metas

- El tema de investigación que se pretende abarcar como tesis de grado, consiste en la formulación de una pintura con resina alquidámica, planteando hasta el momento el uso de distintas concentraciones para observar los efectos causados en la protección de un sustrato metálico
- Por otra parte, una vez realizada la formulación, se pretende evaluar el comportamiento de la película sobre el sustrato metálico, esto sometiendo muestras a pruebas de corrosión en atmósfera controlada y de niebla salina, además de ensayos acelerados AC/DC/AC, que implica este último el uso de técnicas electroquímicas como Espectroscopia de impedancia electroquímica y polarización catódica.
- Por último, se pretende realizar ensayos para el estudio de las propiedades físicas de la película seca tales como adherencia, flexibilidad y secado al tacto



Objetivos

- Determinar la eficiencia del recubrimiento en muestras de acero al carbono, al someterlas en cámaras de corrosión en niebla salina dióxido de azufre y evaluación AC-DC-AC
- Establecer si existe alguna correlación en las evaluaciones realizadas bajo los distintos métodos de evaluación



Introducción

Las pinturas constituyen uno de los grupos más importantes de los que se incluyen en la denominación general de recubrimientos de superficie. Además de ser generalmente uno de los métodos más económicos, según la aplicación y uso en el que se pretenda emplear.

La gran importancia de las pinturas es debido a que en general la aplicación de éstas suele ser simple y sin grandes inconvenientes, por lo que no es necesario de equipo y material sofisticado para su aplicación, sin embargo, para obtener mejores resultados, es necesaria una mejor preparación tanto de la superficie como de la pintura, además de la correcta aplicación de ésta.

Una pintura puede definirse como un compuesto fluido que a temperatura ambiente, puede aplicarse sobre una superficie mediante instrumentos adecuados, transformándose después de la aplicación en una capa sólida y consistente que queda adherida al sustrato, lo anterior mediante un proceso físico o químico.

Las pinturas están compuestas a base de diversos componentes, los cuales proporcionan las características para ser utilizadas en ambientes marinos, industriales, urbanos y rurales. Por lo que una definición más completa de lo que representa una pintura y la forma que en la que se aplica es definiéndola como un líquido que consiste en una dispersión de un pigmento en un ligante o resina, diluida en un solvente y con aditivos según las propiedades que se necesiten o se quiera obtener, por lo que al aplicar la pintura, se evapora el disolvente, el ligante se convierte entonces en una película sólida y continua que envuelve las partículas del pigmento, quedando adherida a la superficie que se ha pintado.

Por otra parte existen diversos tipos de formulaciones para determinados ambientes o medios a los que se expondrá el recubrimiento, de esta forma se han creado a la vez distintos procedimientos de evaluar su comportamiento ante medios artificiales que pretenden simular una atmósfera agresiva, la cual, bajo los parámetros establecidos permita estimar el tiempo de vida de dicho recubrimiento, su comportamiento al encontrarse inmerso en dichas pruebas y establecer una conclusión acerca de la falla de la pintura.

Uno de los métodos de mayor uso en la estimación en la vida y comportamiento de un recubrimiento suele ser someter al recubrimiento a pruebas en cámaras de corrosión, una de las pruebas de mayor uso, aunque no de mejor aceptación suele ser la prueba de corrosión



en cámara de niebla salina. Es la más utilizada por las industrias dedicadas a la creación de pinturas debido al hecho que da un rango en la duración de la vida de un recubrimiento al encontrarse constantemente inmerso en un ambiente marino extremo, por así decirlo, y que de acuerdo al tiempo o periodo en horas que resista dicho recubrimiento se establece si es de buena calidad o no, sin embargo y como se mencionó, existen condiciones que no son similares a lo presentado en dicha prueba, debido esto existen ensayos en cámaras de corrosión con evaluaciones cíclicas, las cuales pretenden someter a los recubrimientos en un rango de temperaturas y humedad, añadiendo algunos autores aspectos como radiación UV, tensiones en el recubrimiento, etc., pretendiendo con esto relacionar de una mejor manera los datos obtenidos con el comportamiento del recubrimiento en condiciones reales.

Complementando el estudio de los recubrimientos se utilizan técnicas electroquímicas que permiten realizar evaluaciones aceleradas sobre los recubrimientos en un tiempo inferior a lo realizado en cámaras de corrosión climática. Algunos de estos ensayos permiten describir el flujo de corriente sobre determinado material, proporcionando datos que necesitan ser interpretados para describir los fenómenos ocurridos en una celda electroquímica, entre dichas evaluaciones se tiene la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Resistencia a la Polarización (R_p), Ruido electroquímico, entre otros, que presentan características y parámetros que permiten estudiar los fenómenos de corrosión que se llevan en un recubrimiento.

La correlación de los métodos utilizados en la evaluación de la corrosión sobre recubrimientos orgánicos ha sido diversa, algunos de estos estudios se basan en el ataque por unidad de área de la superficie, concluyendo en este punto que la confiabilidad de los resultados por ese medio no puede ser fiable. Además de lo anterior, la correlación entre lo natural, ensayos acelerados y las pruebas estandarizadas también dejan algunos grados de libertad con respecto a las condiciones de funcionamiento del los recubrimientos orgánicos. En este punto se debe entender que un ensayo acelerado esta modificado en un principio de las condiciones reales a las que estará expuesto el recubrimiento, incluso el comportamiento de un recubrimiento será distinto de un ambiente a otro. Sin embargo, el estudio en la correlación de ensayos acelerados de corrosión con las condiciones reales es importante, debido a que se disminuye enormemente el tiempo de estudio de cada recubrimiento, ya que para obtener resultados en condiciones de exposición atmosférica se necesitarían al menos 2 años.



Capítulo 1

Antecedentes

El fenómeno de la corrosión

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.¹

El desempeño de un metal adquiere gran importancia cuando se utiliza en aplicaciones que requieren un óptimo estado en sus propiedades y donde la corrosión se puede presentar como un daño estético y físico en el material. Por una parte el aspecto estético representa una desagradable apariencia del objeto metálico, la cual representa un entorno desagradable y poco deseado en cualquier ámbito en el que se utilice. El aspecto físico suele representar una mayor importancia, debido al hecho de que el material se puede encontrar sometido a cargas o sollicitaciones que combinadas con el fenómeno de corrosión que en el metal ocurran provocaría la falla de esa pieza o toda una estructura, aunque no es el único caso, ya que muchos de los materiales en los que se envasan alimentos son metálicos, lo cual hace de vital importancia evitar la corrosión y posible contaminación de los alimentos que esos recipientes contengan.

La causa de la mayor parte de los fallos que provocan problemas de corrosión suelen ser los fallos humanos que, si bien no suelen ser muy espectaculares a nivel individual, si tienen una gran transcendencia económica colectiva. Su costo oscila entre unos pocos miles y varios millones de pesos en términos de horas trabajadas, deterioro de productos, costo de informes y pérdidas financieras. En términos generales, según informes de corrosión en países industrializados se estiman pérdidas debidas a la corrosión del 4% PIB², las cuales pueden dividirse en pérdidas directas o indirectas.



El acero es una de las aleaciones más frecuentemente utilizadas, tanto en actividades cotidianas como en la industria debido a la versatilidad, propiedades y bajo costo de éste. La degradación, el deterioro y la corrosión del acero es un tema crítico en cualquier industria, porque puede disminuir e inclusive detener la producción, afectar la seguridad del entorno y el recurso humano implicado, desencadenando graves repercusiones y problemas económicos. Se sabe que existe una gran cantidad de estructuras metálicas expuestas a la acción corrosiva de diversos ambientes, donde la intensidad del ataque depende, por un lado, de la naturaleza del metal y sus sistema de protección y por otro lado de la agresividad del medio que lo rodea. Se estima que el 25% de la producción anual de acero es destruida por la corrosión³.

El proceso corrosivo en los metales

El término corrosión se aplica aquellos procesos que conducen a la destrucción química o electroquímica de un metal y se puede definir como el ataque químico o electroquímico que sufren los materiales metálicos como resultado de la acción de agentes que se encuentran en el medio ambiente que los rodea, provocando el deterioro de sus propiedades, perdiendo su estado y retornando al estado combinado de origen, transformando sus átomos metálicos en iones y cediendo sus electrones a un no metal. Otra forma de explicarlo es debido a que la mayoría de los metales son inherentemente inestables. Los metales se producen a partir de minerales. Una vez que el mineral es obtenido, el metal es extraído, por lo general por reducción química o electrolítica. Estos procesos no son espontáneos y, por lo tanto requieren una gran cantidad de energía para obtener el metal puro del mineral. Por otro lado, una vez que el metal es refinado, éste intentará revertir a su estado original estable.⁴

Una de las formas de corrosión por la que los metales retornan a su estado más estable es la *corrosión química o directa*, lo anterior sucede al exponer superficies limpias de metales en acción del aire seco, éstas reaccionan con el O₂ oxidándose, en este caso el proceso transcurre en un medio no iónico, este mecanismo tiene una enorme repercusión práctica en las aplicaciones de los metales a altas temperaturas, cuando no existe la posibilidad de que se forme una capa acuosa o película de humedad sobre la superficie metálica, presentándose como un fenómeno normal en los metales expuestos a gases y vapores calientes.

Si esos mismos metales se ponen en contacto con una solución acuosa conductora, se producen procesos de *óxido - reducción* con el paso de iones del metal a la solución (oxidación) y con la reducción de alguna especie presente en el medio corrosivo, denominándose *corrosión electroquímica*. Estos fenómenos transcurren con una disminución de energía libre e implica la regresión del metal a la forma en que se encuentra en la naturaleza.



La corrosión electroquímica se debe a la actuación de pilas electroquímicas, siendo necesario de cuatro elementos fundamentales para que se lleve a cabo, estos son:

Ánodo. Porción de la superficie metálica en donde se lleva a cabo la corrosión (disolución). En este proceso existe una reacción de oxidación donde hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del metal a su forma iónica, *ecuación 1.1.*



Siendo M un metal de valencia n^+ , M^{n+} en su forma iónica y n el número de electrones cedidos.

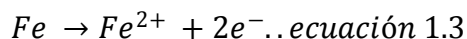
Cátodo. Porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en donde los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito como nitratos, sulfatos, etcétera. En este proceso hay una ganancia de electrones, *ecuación 1.2.*



Conductor metálico. Elemento que conecta eléctricamente los electrodos, conduce los electrones desde el ánodo hasta el cátodo.

Conductor electrolítico. Sustancia que al disolverse en agua da lugar a la formación de iones y es capaz de conducir electricidad, por un flujo de iones.⁵

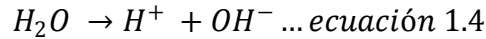
El origen del fenómeno, de naturaleza electroquímica, es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía, y propician la formación de celdas electroquímicas de corrosión, presentándose este fenómeno en el acero cuando se encuentra en contacto con agua.⁶ Sobre toda la superficie del acero se forman diminutas pilas eléctricas que constan de ánodos y cátodos. Las posiciones de los ánodos y de los cátodos se determinan mediante muchos factores entre los que están pequeñas diferencias de composición, estructura cristalina o esfuerzos en el material, y diferencias en el grueso de la película o rotura real en los recubrimientos protectores de superficies. Las zonas cubiertas con cascarillas son siempre cátodos de hierro relativamente puro. Las corrientes eléctricas fluyen desde el ánodo positivo al cátodo negativo a través del agua y regresan al ánodo a través del metal. El flujo de la corriente se incrementa por la presencia de sales disueltas y ácidos que hacen del agua un electrolito. La corrosión es directamente proporcional al flujo de electricidad que es la causa del aumento de la oxidación del hierro en el agua del mar. El hierro se disuelve en los puntos anódicos como iones ferrosos.



La e^- representan los electrones que viajan a través del metal a los puntos catódicos.

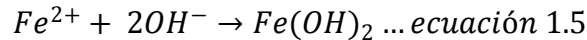


El agua se hidroliza siempre en parte de iones de hidrógeno y de hidroxilo

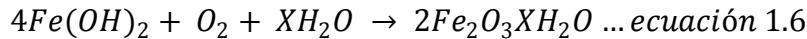


Los electrones se neutralizan con los iones de hidrógeno en los puntos catódicos para formar hidrógeno que puede reaccionar con el oxígeno disuelto para formar agua o desprenderse como gas hidrógeno.

Los iones hidroxilos se originan en los puntos catódicos para hacer estas zonas más alcalinas, Algunos iones hidroxilos también emigran a través de la película de humedad y encuentran iones Fe^{2+} para producir hidróxido ferroso que es insoluble.



El oxígeno del aire más el agua convierten continuamente este hidróxido ferroso en óxido férrico hidratado (herrumbre) *figura 1.1*.



Por lo que, si estos procesos se dejan seguir sin controlar, podrían volver a llevar a una pieza de hierro o acero al mismo estado químico, en que existía como mineral antes de ser echado en el alto horno.⁷

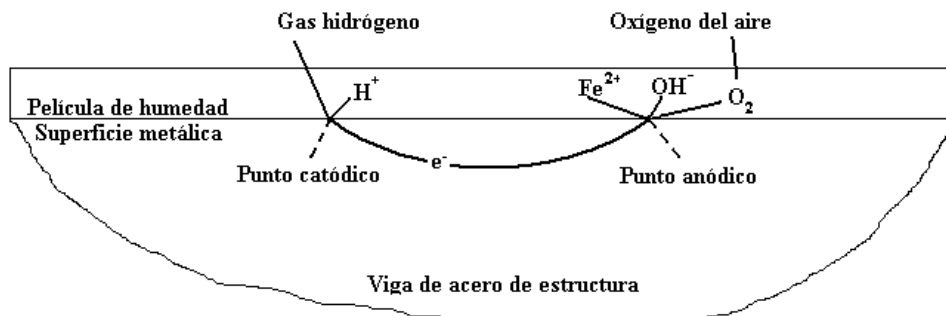


Figura 1.1 Proceso electroquímico de la corrosión⁷

Termodinámica de la corrosión

A través de la termodinámica es posible predecir el comportamiento de metales puros bajo condiciones determinadas, si existe o no una tendencia en ellos a la corrosión. Lo anterior debido a las reacciones químicas presentes en el fenómeno corrosivo, las cuales suceden espontáneamente a temperatura y presión constante, liberando energía, hasta un equilibrio donde su energía es mínima, recibiendo el nombre de energía libre de Gibbs, lo cual se puede explicar desarrollando la ecuación de nerst, *ecuación 1.11*.



Ecuación de Nernst

El 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 ($-\Delta G$),

$$\Delta G = -W = G(\text{productos}) - G(\text{reactivos}) \dots \text{ecuación 1.7}$$

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 los son, presentando una tendencia alta o baja de pasar a un estado de oxidación¹, *tabla 1.1*.

Siendo W , el trabajo eléctrico generado de la presencia de dos fases distintas solución – metal, al generar una diferencia de potencial (ΔE^0), que varía en forma directa con el cambio de energía libre creando un transporte de carga representado como:

$$-\Delta G = nF\Delta E \dots \text{ecuación 1.8}$$

Donde n es el número de electrones transportados y F es la constante de Faraday. Al expresar el cambio de energía libre de reacción en función de la constante de la ley de acción de las masas (K) se tiene lo siguiente.

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K \dots \text{ecuación 1.9}$$

Donde ΔG es el cambio de energía libre, ΔG_0 el cambio de energía libre a 1 atm., 273 K y K es la constante de ley de masas en un sistema óxido reducción representado de la forma $aA + bB \leftrightarrow pP + qQ$ expresada como:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left\{ \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} \right\} \dots \text{ecuación 1.10}$$

Considerando el potencial, se expresa como:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{[P]^p [Q]^q}{[A]^a [B]^b} \right\} \dots \text{ecuación 1.11}$$

P y Q son las concentraciones molares de iones disueltos de los productos de la reacción; A y B para los reactivos. Los exponentes son coeficientes estequiométricos.⁷

E es el potencial corregido del electrodo, E_0 el potencial en condiciones estándar. El potencial que es medido experimentalmente al tomar como referencia la reacción de equilibrio del hidrógeno corresponde a condiciones muy particulares, que difícilmente se presentan en la práctica. Es por tanto que se han desarrollado procedimientos que permiten determinar el potencial para una condición cualquiera, *ecuación 1.11*, conocida como



ecuación de Nernst, la cual describe la variación del potencial de los electrodos en función de la actividad de sus iones expresada en función de las concentraciones que son muchos más fáciles de conocer, considerando un sistema ideal, a partir de un valor medido experimentalmente bajo condiciones estándar. (Concentración 1M, presión 1 atm, temperatura de 298K).

Serie galvánica y electromotriz

La serie galvánica y electromotriz son métodos que permiten presentar a distintos materiales metálicos en una lista de acuerdo a la tendencia que presentan estos a la corrosión, cada una de estas series se realiza bajo condiciones estándar, que al variarse aspectos como temperatura, presión, electrolito y su correspondiente concentración varían el orden de los materiales, presentando cada una de ellas diferencias que las definen.

Por una parte la *serie galvánica* es una lista de metales y/o aleaciones ordenadas de acuerdo a su potencial de celda, *tabla 1.1*, en un medio ambiente común. Esta ordenada por la tendencia que tienen los metales a corroerse en un mismo electrolito, por lo que la configuración de los metales en una determinada serie galvánica puede diferir cuando se cambian factores ambientales.

*Tabla 1.1 Serie Galvánica*³

Extremo anódico (activo)	Magnesio
	Zinc
	Aluminio, Cadmio
	Acero o Hierro
	Plomo
	Niquel (estado activo)
	Cobre
	Bronces
	Niquel (estado pasivo)
	Titanio
	Acero inoxidable
Extremo catódico (noble)	Plata
	Oro
	Platino

La *serie electromotriz* se realiza bajo condiciones estándar, existiendo diversas series de acuerdo al tipo de electrolito utilizado, *tabla 1.2*. Esta serie se realiza midiendo un potencial de celda, que al ser imposible medir el valor absoluto del potencial de celda para cualquier reacción química es necesario definir una referencia, siendo por convención la reacción de equilibrio del hidrógeno, a la cual corresponde un potencial de cero, conociendo esto como *electrodo estándar de hidrógeno (EEH)*⁵, a partir de lo anterior se realiza una lista de metales en equilibrio con sus propios iones junto con sus potenciales estándares obtenidos de tales mediciones. Permitiendo de esta forma encontrar un método que permite predecir o



estimar de forma cuantitativa la corrosión de metales en contacto, esto es, entre mayor sea el valor absoluto de la diferencia de potencial entre dos metales en la serie electromotriz, mayor será la tendencia de corroerse del metal más activo.

Tabla 1.2 Serie electromotriz³

	Sistema	Semireacción	Potencial E° (v) T=25°C	
Negativo	Li ⁺ /Li	Li + 1e ⁻ ⇌ Li	-3.045	Activo
	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1.66	
	Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cr	-0.913	
	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0.762	
	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0.44	
	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe	-0.036	
	H ⁺ /H	H ⁺ + 1e ⁻ ⇌ H	0.0	
Positivo	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	0.337	Noble
	Ag ²⁺ /Ag	Ag ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ag	0.799	
	Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pd	0.987	
	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Au	1.5	

Diagrama de pourbaix

Los diagramas de Pourbaix permiten abundar en el fenómeno de corrosión en los metales, los cuales presentan diversos equilibrios químicos y electroquímicos, de manera que resulta necesario tomar en cuenta el efecto del pH del medio sobre una reacción y es preciso elaborar diagramas pH – potencial para cada metal en particular, es decir, se podrá predecir si hay en el metal tendencia a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse completamente, o si bajo esas condiciones el metal permanecerá intacto.

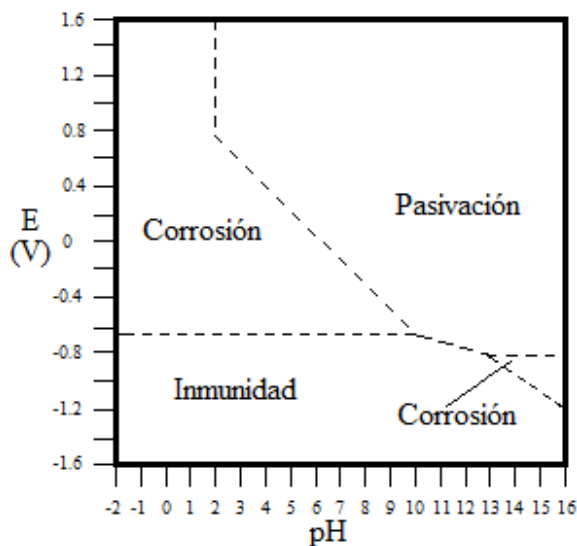


Figura 1.2 Diagrama Pourbaix⁵



El investigador belga Marcel Pourbaix no sólo obtuvo esos equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial y del pH a través de unos diagramas que llevan su nombre, *figura 1.2*. En estos diagramas los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando zonas termodinámicamente estables en donde el metal existe en alguna de sus formas (disuelto como óxido, hidróxido, metal, etcétera).

Las líneas de frontera en el diagrama dividen áreas de estabilidad, las cuales se definen por medio de la ecuación de Nerst. Se definen tres zonas que se aprecian en un diagrama de Pourbaix:

- *Zona de pasividad:* El metal posee una película protectora sobre su superficie, que lo protegen contra la corrosión. Estas películas pueden ser pequeñas capas de óxido o hidróxidos del metal.
- *Zona de inmunidad:* En esta región del diagrama el sustrato es termodinámicamente estable, por lo tanto es inmune y no sufre corrosión.
- *Zona de corrosión:* Las especies estables del metal se encuentran como iones, por lo tanto es una condición propicia para su disolución.

Los principios termodinámicos presentados proporcionan información de la factibilidad de un proceso de corrosión, sin embargo con ellos no se puede realizar el estudio de la velocidad de corrosión con los que se llevan a cabo.

Cinética de la corrosión

La rapidez de los procesos corrosivos se estudia mediante la cinética de la corrosión, esto es, la velocidad con la que se lleva a cabo el proceso electroquímico, con lo cual se puede describir el flujo de masa a través del sistema, involucrando el desplazamiento iónico ocurrido en los procesos de *óxido – reducción*. En electroquímica, la velocidad de reacción se expresa generalmente en términos de la densidad de corriente, siendo Faraday quien estableció una relación cuantitativa entre la corriente y la reacción química del proceso, *ecuación 1.12*, de donde se concluye la proporcionalidad, velocidad de corrosión y densidad de corriente, que puede ser tomado como la cantidad de metal que se está disolviendo por unidad de tiempo en un electrolito dado.

$$v_c = \frac{I(MA)}{nFA} = \frac{J(MA)}{nF} \dots \text{ecuación 1.12}$$

- *A:* Área de exposición
- *F:* Constante de Faraday
- *I:* corriente



- J : densidad de corriente
- m : pérdida de masa
- MA : masa atómica
- n : valencia
- v_c : velocidad de corrosión

Sin embargo, la cinética de la corrosión puede ser descrita a procesos debidos únicamente a la transferencia de carga, que proviene de la deducción y desarrollo de la ecuación *Butler – Volmer*, ecuación 1.13, de la que se obtiene las reacciones anódicas y catódicas del proceso. Considerando que para sobrepotenciales pequeños (menores a 0.01V), la variación entre el sobrepotencial y la corriente es lineal, mientras que para sobrepotenciales altos (mayores a 0.12V) la variación que se presenta es de tipo exponencial, y cuando en el sistema predomina un comportamiento anódico o catódico, una parte de la ecuación se vuelve despreciable con respecto al otro.

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) \right] \dots \text{ecuación 1.13}$$

- J_0 : Densidad de corriente de intercambio
- η : Sobrepotencial
- α y β : Coeficientes de transferencia de carga
- R : Constante universal de los gases
- T : Temperatura absoluta

Métodos de evaluación en el estudio de la corrosión

Mediante la teoría básica acerca de los fenómenos corrosivos, se pueden establecer ciertas características acerca del mecanismo corrosivo, sin embargo, a lo largo de la historia se han creado diversos métodos que ayuden a visualizar de forma clara y rápida como se llevan a cabo, sin tener que esperar largo tiempo para que se desarrolle el fenómeno corrosivo.

Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas permiten realizar ensayos acelerados de corrosión en laboratorio, y su desarrollo a estado influenciado a la vez por el avance tecnológico, lo que permite realizar pruebas o evaluaciones en un menor tiempo, presentando parámetros y gráficas que permiten concentrarse en la interpretación de los resultados obtenidos en laboratorio.



Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica o EIS por sus siglas en inglés, es una técnica que utiliza señales periódicas para perturbar una superficie y con esto medir una respuesta electroquímica que se pueda utilizar como información en el análisis sobre el mecanismo y cinética de la corrosión.

En el procedimiento experimental comúnmente utilizado se aplica una señal sinusoidal de voltaje y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias, aunque es posible aplicar una pequeña cantidad de corriente y medir la respuesta del potencial. El voltaje, la corriente y la frecuencia son relacionadas por la impedancia en una forma análoga a la ley de ohm.⁸

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

$$\omega=2\pi f$$

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

Entonces una impedancia puede ser completamente definida especificando las magnitudes de su componente real e imaginaria, *figura 1.3*.

$$Z(\omega)=Z_{\text{Re}} - jZ_{\text{Im}}$$

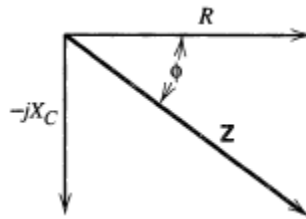


Figura 1.3 Vector de impedancia derivado de un diagrama de fasores.⁸

En términos matemáticos, la impedancia es una función de transferencia que relaciona la respuesta con la perturbación al sistema. Antes de modelar un espectro de impedancias, se debe asegurar que los espectros son válidos. Cuando una onda seno es usada en una perturbación, *figura 1.4*, la relación entre corriente y voltaje aplicado puede ser caracterizada por los ángulos de fase y las amplitudes del voltaje y corriente.⁵

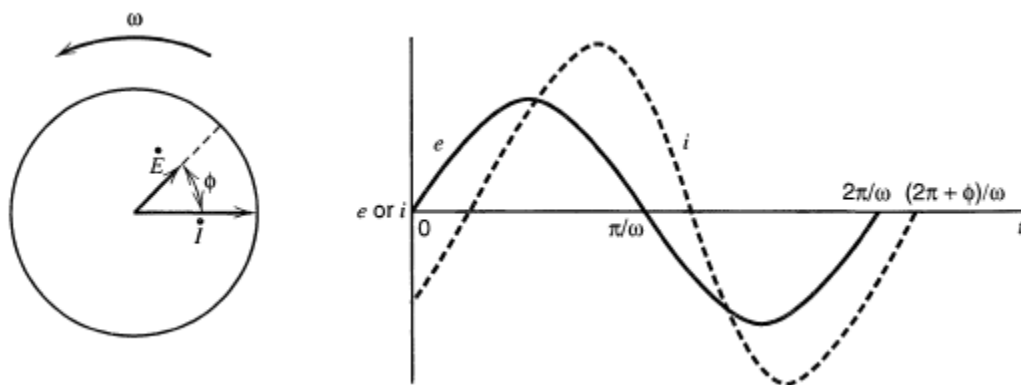


Figura 1.4 Diagrama de fasores. Muestra la relación entre el voltaje y la corriente con respecto a la frecuencia $i = I \sin(\omega t + \phi)$ ⁸

Gráfico de Nyquist y Bode

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

En el gráfico de Nyquist se muestra la frecuencia que se encuentra localizada de acuerdo a los valores real e imaginario de sus componentes, teniendo que la magnitud de la impedancia está dada desde un punto de la frecuencia al punto de origen del diagrama, definiendo el ángulo de fase como el ángulo que existe entre el eje real y el vector de impedancia *figura 1.5*.

El diagrama de Bode es una gráfica cartesiana donde el eje de las abscisas representa el logaritmo en base diez de la frecuencia y el eje de las ordenadas representa la magnitud de la impedancia *figura 1.6 a)*. Otra variante de esta representación muestra en el eje de las ordenadas el ángulo de fase *fig. 6 b)*.

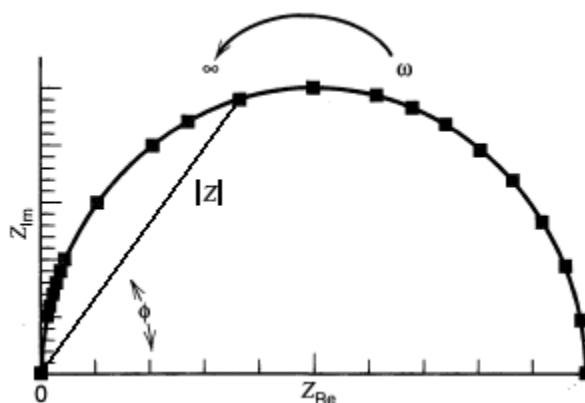


Figura 1.5 Gráfico de Nyquist⁹

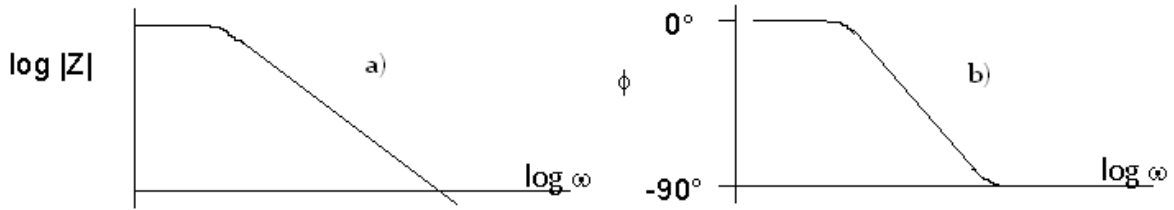


Figura 1.6 Diagramas de Bode.

- a) Diagrama de Bode con la magnitud de la impedancia
- b) Diagrama de Bode con el ángulo de fase⁹

Circuitos Equivalentes

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

Un circuito frecuentemente utilizado es el circuito equivalente de Randles, figura 1.7. Se introducen los elementos paralelos porque la corriente total a través del interfaz de trabajo es la suma de distintas contribuciones de un proceso farádico i_f y de la carga de doble-capa i_c . La capacitancia de la doble capa es casi una capacitancia pura; por lo tanto es representada en el circuito equivalente por el elemento C_d . Los procesos farádicos no pueden ser representados por los elementos de circuito lineares simples como resistencias R o capacitores C , cuyos valores son independientes de la frecuencia. Debe ser considerado como impedancia general, Z_f . Por supuesto, toda la corriente debe pasar la resistencia de la solución; por lo tanto R_Ω se inserta como elemento de la serie para representar este efecto en el circuito equivalente.⁹

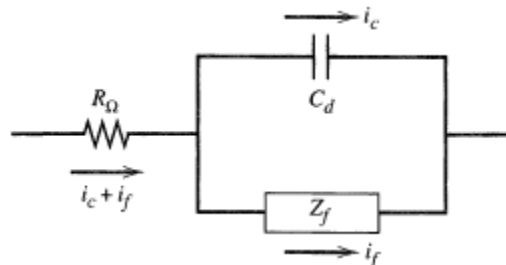


Figura 1.7 Circuito de Randles⁹

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



transferencia de masa, *figura 1.8*. En contraste R_{Ω} y C_d son elementos casi ideales, siendo que los componentes de la impedancia farádica no son lineales ya que varían con la frecuencia. El circuito equivalente representa el funcionamiento de la celda a una frecuencia dada pero no en otras frecuencias.⁸

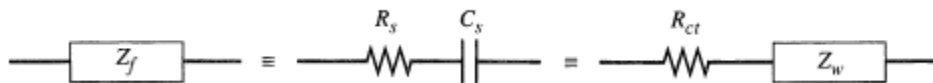


Figura 1.8 Sub división de la impedancia farádica⁹

El circuito equivalente mostrado en la *figura 1.7*, se vería reflejado en un gráfico de Nyquist para un proceso electroquímico simple como el mostrado en la *figura 1.9*, observando un semicírculo que representa la zona de transferencia de carga y una pendiente la cual representa difusión.

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

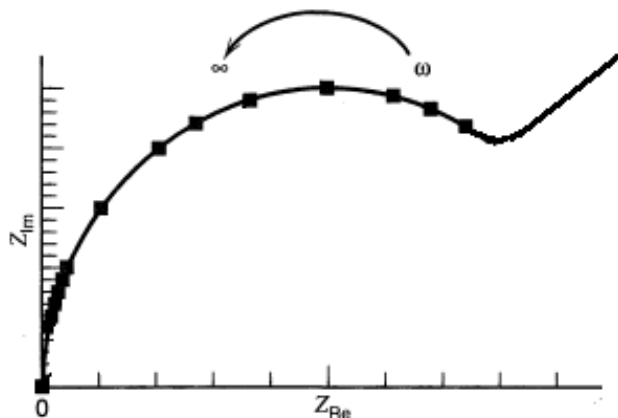


Figura 1.9 Representación en el gráfico de Nyquist del circuito de Randles⁹

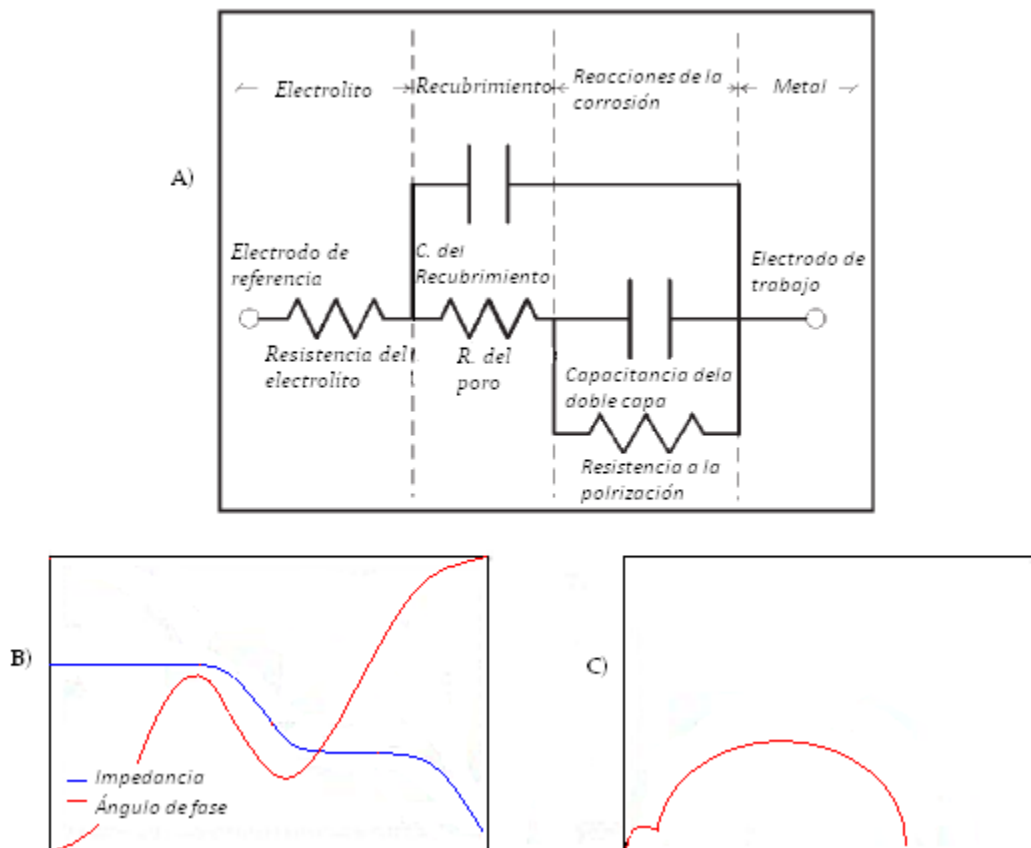


Figura 1.10 A) Circuito equivalente de un recubrimiento orgánico con su representación en los diagramas de Bode y Nyquist (B y C).¹¹

Es una técnica que emplea su estudio en la predicción de la vida útil de los recubrimientos orgánicos encargados de brindar protección al sustrato ante los fenómenos de la corrosión. La versatilidad y nobleza de esta técnica permiten evaluar el comportamiento de los recubrimientos minuto a minuto, demostrando ventajas sobre otro tipo estudios que requieren un tiempo mayor para ofrecer datos sobre el sistema.

La ventaja de EIS sobre otras técnicas es que los datos medidos pueden ser descritos analíticamente utilizando circuitos equivalentes como modelo, tomando en cuenta todas las contribuciones resistivas existentes en el sistema, *figura 1.10*.

En un circuito equivalente se ven involucrados fenómenos como la transferencia de masa y la transferencia de carga, siendo estos fenómenos simples de representar mediante elementos eléctricos (Resistencias, Capacitancias, Inductancias). Una combinación de elementos eléctricos se considera para crear un circuito eléctrico e hipotético equivalente con el propósito de apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica en función de la frecuencia.

Otra ventaja ofrecida por el estudio de los recubrimientos orgánicos mediante EIS es el análisis del comportamiento de los recubrimientos con los gráficos de Nyquist y Bode, en



estos diagramas se pueden reconocer zonas características que muestran el comportamiento del material al llevar a cabo pruebas de evaluación de los recubrimientos con el propósito de apreciar la variación de la impedancia en una celda electroquímica. Desafortunadamente, donde predomina el semicírculo en el gráfico de Nyquist se obtiene poca información acerca del mecanismo de corrosión, sin embargo, cuando la pintura se ha degradado, se logran observar procesos farádicos, evidentemente bajo el control de la difusión. La difusión toma lugar a través de los poros o direcciones de alta constante dieléctrica formada por la distorsión del polímero. Conforme los sitios de corrosión comienzan a crecer en tamaño, la respuesta en el gráfico de Nyquist cambia por una línea diagonal, *figura 1.9*, o descenso en la impedancia del recubrimiento causada por reacciones de corrosión bajo el control de la difusión.

La técnica de impedancia electroquímica es la más recomendada para evaluar distintos recubrimientos debido a que toma en cuenta todos aquellos elementos resistivos que se ven involucrados en su análisis.

Técnica AC-DC-AC

El método de ensayo *AC-DC-AC* permite realizar la valoración de los recubrimientos orgánicos en una forma mucho más rápida que la ofrecida por cámaras de corrosión climática o la exposición in situ del objeto, esto debido a que una prueba mediante esta técnica permite obtener resultados en 24hrs.

Se realiza inicialmente mediante ensayos EIS, los cuales permiten obtener el estado de la película inicial, esto es, sin ninguna forma de daño o exposición; continuando con la aplicación de una polarización catódica, la cual se realiza con la finalidad de establecer un potencial negativo en el sustrato, provocando el paso de iones (H^+ , Na^+ , etcétera) desde el electrolito a la película, con los cuales se puede causar el deterioro y formación de poros en el recubrimiento; aunque también, el deterioro del recubrimiento debido a la polarización catódica puede ser provocado por un proceso en la interfase película-metal, si la reacción catódica de producción de H_2 (g) y/o OH^- ocurre.⁶

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

- Si la reacción catódica ha tenido lugar, el potencial alcanza un valor estable rápidamente, con ligeras variaciones las cuales depende de la composición de la imprimación, correspondientes al final de la reacción. Posteriormente se observa una segunda relajación que se asocia con la salida de iones. La reacción catódica produce la entrada de electrolito hacia la imprimación y la producción de H_2 (g) y/o



OH^- en la interfase metal pintura. El tiempo necesario para que el electrolito y los iones abandonen la película será elevado debido a que tienen que atravesar el recubrimiento.

- Si la reacción catódica no se ha producido, tan sólo ocurrirá una relajación correspondiente a la salida de iones y de electrolito. Esta relajación tendrá lugar a periodos de tiempo más altos en función de la penetración de éstos en la película, pero probablemente necesitarán menos tiempo que en el primer caso.

En resumen, el ensayo consiste en la aplicación de la técnica EIS, seguido de una polarización catódica, la relajación posterior del sistema para así continuar con una nueva medición de EIS, constituyendo esto un ciclo, *figura 1.11*.

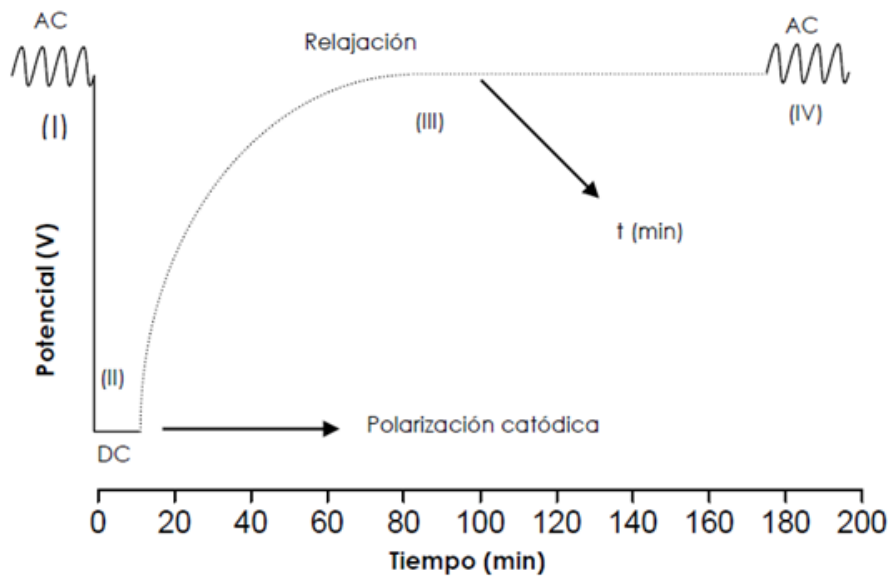


Figura 1.11. Esquema del ciclo de ensayo AC/DC/AC⁶

Ensayos en cámaras de corrosión

Exposición en cámara de niebla salina

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

Son ampliamente utilizados en el estudio de la corrosión, aunque algunos investigadores consideran que poseen ciertas limitaciones, mientras que para muchos constituyen la base de su investigación, teniendo que la gran mayoría de las empresas encargadas de la formulación de pinturas utilizan este tipo de ensayos para evaluar sus recubrimientos.¹²



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

Una de las cámaras de corrosión de mayor uso es la de niebla salina, la cual atomiza una solución salina a presión y temperatura constante, con lo cual se acelera la corrosión. Este tipo de ensayos se comenzaron a realizar en 1914 para probar el desempeño de revestimientos sobre acero, y en 1939, ASTM estandarizó un ensayo con la designación B117, siendo el ensayo histórico por convención, con el cual se ha probado el desempeño tanto de metales desnudos como de metales con revestimientos.¹³

La prueba realizada con la norma ASTM B117, consiste en la exposición de las probetas a una niebla salina continua, compuesta por un electrolito con un 5% de Cloruro de Sodio (NaCl) a una temperatura de 35°C.¹⁴ Este ensayo es continuo, por lo que las probetas u objeto de estudio permanece húmedo durante todo el tiempo de exposición, siendo esto un inconveniente, ya que los resultados no siempre pueden ser correlacionados con la exposición atmosférica del objeto.

Exposición en cámara con SO₂

Por lo anterior ASTM desarrolló distintos estándares de evaluación, considerando que las condiciones a la intemperie de un objeto no son constantes, sino cíclicas, por lo tanto los ensayos que se realizaran debían ser correspondientes¹¹, creando distintas normas, como la ASTM G87¹⁵, con la cual se inyecta dióxido de azufre y aire húmedo en la cámara de corrosión en una forma semejante a la que se produce en entornos industriales. Siendo un medio de ensayo bien adaptado para detectar poros u otras fuentes de debilidad en recubrimientos protectores y deficiencias en la resistencia a la corrosión asociada con una inadecuada composición de aleaciones y tratamientos.

El principal compuesto de azufre presente en la atmósfera es el dióxido, el cual puede ser introducido directamente a partir de los procesos de combustión de combustibles fósiles o puede provenir de la oxidación de las formas reducidas del azufre. El proceso final es la conversión de SO₂ en ácido sulfúrico y la incorporación de este ácido a las gotas de niebla.¹⁶ Por lo anterior se entiende la importancia de evaluar el comportamiento de un recubrimiento orgánico ante medios que contengan SO₂.

El ensayo realizado consiste en añadir 2L de agua dentro de la cámara, sometiendo a las muestras a una temperatura de 40°C durante 8hrs., permaneciendo 16 hrs, aproximadamente a temperatura ambiente, inyectando inicialmente 300cm³ de SO₂. Durante los periodos de elevada temperatura, los materiales que se encuentran expuestos a estas



condiciones no se ven afectados de forma significativa, hasta que la temperatura desciende hasta un valor tal que alcance el punto de rocío, siendo justamente cuando se presenta la condensación sobre la superficie de las muestras, siendo SO₂ uno de los componentes corrosivos más importantes, aunque éste depende del contenido de humedad presente.

La diferencia en cuanto a los resultados obtenidos mediante los ensayos de evaluación descritos es clara, por una parte las pruebas cíclicas se han proclamado en presentar una superioridad en relación con ensayos en niebla salina, argumentando que producen fallos más representativos en el recubrimiento, con una mejor correlación a entornos reales¹⁷ algunas de las razones son:

- Variación cíclica de la temperatura la cual permite una cierta expansión inducida térmicamente y contracción de los materiales causando tensiones entre el recubrimiento y el sustrato.¹⁸
- Absorción de agua en un revestimiento, a partir de la deposición húmeda de aire o de la superficie provoca una expansión de volumen que resulta en tensiones dentro del material. Un período húmedo seguido de un período seco causa entonces una contracción de volumen de las capas superficiales estableciendo más tensiones dentro del revestimiento.¹⁹
- Ciclo corrosivo *húmedo-seco*, provoca la formación y secado de productos de corrosión. Esto da lugar a una carga mecánica en la interfaz sustrato-recubrimiento que afecta la adherencia (humedad) del recubrimiento.²⁰

De alguna forma se podría establecer que según las características de cada método de evaluación, la evaluación mediante niebla salina no ofrecería un medio semejante a uno real, sin embargo el uso de este método es amplio, y generalmente utilizado por fabricantes de recubrimientos orgánicos, estableciendo el número de hrs. soportadas por éstos, la justificación de esto ha sido siempre que un sistema de revestimiento puede resistir estas condiciones de prueba, también debería funcionar bien en condiciones reales.²¹

Las pinturas como métodos contra la corrosión

Las pinturas están compuestas a base de diversos componentes, los cuales proporcionan las características para ser utilizadas en ambientes marinos, industriales, urbanos y rurales. Por lo que una definición más completa de lo que representa una pintura y la forma que en la que se aplica ésta es la siguiente:

“La pintura es un líquido que consiste en una dispersión de un pigmento en un ligante o resina, diluida en un solvente y con aditivos según las propiedades que se necesite, por lo que, al aplicar la pintura, se evapora el disolvente, el ligante se convierte entonces en una película sólida y continua



que envuelve las partículas del pigmento, quedando adherida a la superficie que se ha pintado”²².

En un principio se pensaba que los recubrimientos de pintura podrían actuar como verdaderas barreras impermeables, capaces de impedir el movimiento de líquidos, gases e iones a través de ellas, hoy en día se conoce que es muy complicado evitar la permeabilidad al paso de agua, gases (O₂, CO₂, SO₂, etc.) e iones (Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, etc.) a través del recubrimiento, para así impedir completamente los procesos osmóticos y de corrosión.²²

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

Efecto barrera. El esquema de pintura debe mostrar un comportamiento aislante frente al paso de oxígeno, agua e iones a su través hacia la superficie metálica. Una mayor impermeabilidad al paso de estos agentes agresivos favorece el impedimento a procesos de ampollamiento osmótico, delaminación y corrosión.²³

Efecto inhibidor. La protección en esta ocasión está proporcionada por la presencia de inhibidores (recubrimiento de conversión) o pigmentos anticorrosivos (imprimación) en la formulación del sistema de pintura. Se pretende mediante una acción directa (compuestos solubles) o indirecta (compuestos insolubles), mitigar el proceso de corrosión una vez que el electrolito ha difundido a través del recubrimiento.²³

Componentes que forman a las pinturas

Las pinturas se componen 2 partes fundamentales: vehículo que reúne los elementos líquidos fundamentales y los pigmentos, *tabla 1.3*.

Tabla 1.3 Componentes de una pintura

Pigmentos	Vehículo		
	Ligante	Disolventes	Aditivos
Son materiales sólidos finamente molidos que están dispersas en el ligante. Son insolubles en el resto de los componentes	Es el encargado de transformarse en la película sólida cuando la pintura esta aplicada. Es el componente más importante de la pintura.	Son líquidos utilizados para lograr la consistencia que permita la manipulación-almacenaje - y aplicación.	Sustancias que agregadas a la pintura le confieren propiedades - corrigen defectos en el período de aplicación o servicio.



Ligante

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

Su selección está influenciada desde un punto de vista técnico-económico, realizando consideraciones como la característica del sustrato, la acción del medio, las exigencias físicas químicas de la película, los requerimientos de preparación superficial del sustrato, condiciones de aplicación y la expectativa de comportamiento in situ.

Definido el material formador de película (uno o más ligantes) y como consecuencia directa la composición de la mezcla solvente, en función del método de aplicación (brocha, rodillo, equipos con o sin aire comprimido, inmersión, etcétera), requiriendo la selección de los demás componentes (pigmentos, aditivos y solventes), para formular el producto final. En muchos casos, los equipos empleados en la elaboración de pinturas influyen significativamente en sobre las propiedades del material.²²

Las propiedades más importantes de los ligantes son:

- La dureza y flexibilidad de la película que forman
- La adherencia a los soportes
- La estabilidad frente a las temperaturas
- La resistencia al cambio de color
- La resistencia al agua y el sol
- La resistencia a productos químicos en general

El secado de las resinas y polímeros se puede realizar, según el tipo de producto que se trate:²⁴

- Por simple evaporación del disolvente
- Por evaporación del agua y fusión de las gotitas de polímero
- Por evaporación del disolvente y reacción con el oxígeno del aire, *figura 1.12*
- Por evaporación del disolvente o del agua y reacción química de los componentes de la pintura.
- Por evaporación del disolvente y reacción de los componentes por temperaturas altas en un horno
- Por reacción química de sus componentes debido a radiaciones ultravioleta intensas

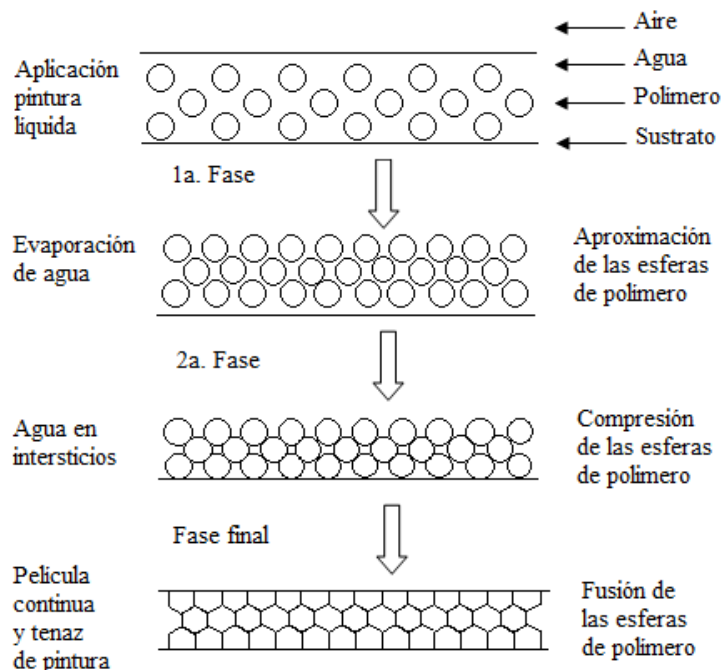


Figura 1.12. Secado y formación de película de pinturas a base de dispersiones acuosas de polímeros²²

Disolventes

Los disolventes son también muy importantes en lo que a la constitución de la pintura se refiere, pero no influyen de forma decisiva en las características de la película una vez seca. Ya que forman parte de la composición desde su principio hasta que forma la película sólida. En ese momento el vehículo se ha evaporado y desaparece de su composición.

El uso de los disolventes es imprescindible para la fabricación de las pinturas, ya que la mayoría de las resinas son productos sólidos o de muy elevada viscosidad, y es preciso disolverlos a fin de poderlos manejar, y fabricar pinturas líquidas que se puedan aplicar,²⁵ permitiendo que la película penetre en los poros de la superficie en las que aplican, que se extienda y adapte cualquier forma y que se aplique según el método escogido, con lo que se ajusta la viscosidad de las pinturas a los diferentes métodos de su aplicación.

Por su composición, los diluyentes, pueden ser:

- Tóxicos por inhalación
- Perjudiciales en las capas bajas de la atmósferas, ya que pueden producir daños en la capa de ozono.
- Presentar un mayor o menor riesgo de inflamación o explosión.
- El agua actúa también como disolvente, no tiene toxicidad y ni es inflamable, pero es un mal disolvente, ya que sólo es capaz de disolver muy pocas resinas o ligantes.



Actualmente, y debido a la química de las emulsiones, se utilizan cada vez más pinturas basadas en agua.

El agua como disolvente

Por sus propiedades ecológicas, el agua podría ser un disolvente ideal para todas las pinturas, pero por el momento esto no es completamente posible.

Este inconveniente se evita emulsionando en agua las resinas en lugar de disolverlas. A este proceso se le ha llamado dispersiones de resinas, en las pinturas plásticas.

La investigación en el terreno de las pinturas está avanzando de manera importante y se pretende disminuir cada vez más las emulsiones al aire de disolventes que no sean agua.

El inconveniente del uso del agua como diluyente es su poder de congelación por debajo de 0°C, lo que impide su uso en zonas muy frías. Las aguas que contienen sales disueltas, aguas duras, pueden desestabilizar las pinturas plásticas, aumentando su viscosidad y disminuyendo sus propiedades de formación de película.²²

El aguarrás mineral

Es el diluyente más utilizado en las pinturas para la construcción. Se obtiene de la destilación del petróleo. Es un hidrocarburo líquido, de evaporación lenta, con un poder disolvente mediano pero suficiente para las resinas alquídicas, base de los esmaltes sintéticos, que son los que utilizan este producto.²²

Otros disolventes

Todos ellos tienen propiedades semejantes y se pueden agrupar de la forma siguiente:²⁶

- Hidrocarburos alifáticos: Derivan también de la destilación del petróleo. Su velocidad de evaporación es más rápida. Se utilizan para la aplicación a pistola, para disminuir la tendencia al chorreo de los esmaltes de capa gruesa. Siendo estos inflamables
- Hidrocarburos aromáticos: derivan también de la destilación del petróleo. Tienen mayor poder disolvente que los anteriores y se usan en las pinturas de clorochaucho como único tipo de disolvente. Los más conocidos dentro de este grupo son el tolueno y el xileno.
- Alcoholes: son productos químicos de bajo poder disolvente y se usan mezclados con otros. Entre los alcoholes está en metanol, de más rápida evaporación, el etanol, el butanol, etc. Son tóxicos e inflamables.
- Acetatos: Se obtiene por reacción del ácido acético con la gama de los alcoholes. Tienen buen poder disolvente, por lo que son uno de los componentes básicos de los



diluyentes universales. Los más utilizados son el acetato de metilo, el etilo y el de butilo. Son muy inflamables y de baja toxicidad.

- Cetonas: Son productos de gran poder disolvente. Uno de sus componentes más utilizados es la acetona, de rápida evaporación. Son inflamables y medianamente tóxicos.

Aditivos

Son sustancias de la más diversa naturaleza para obtener las propiedades finales óptimas. Las más conocidas son: secantes, anti-sedimentantes, conservadores, espesantes, antiespumantes. Se pueden evaporar o quedar formando parte de la película. Abarcando un numeroso grupo de productos que normalmente se añaden a las pinturas con fines específicos.

Son productos que se adicionan en cantidades mínimas para provocar o conseguir determinados efectos, que no se lograrían con el vehículo, los pigmentos y los disolventes.

Entre las principales características que se busca en un aditivo se encuentran:

- Dispersantes y humectantes: Facilita dispersión del pigmento en el ligante y la humectación de la superficie.
- Antifloculantes de pigmentos: Previenen o disminuyen la precipitación de los pigmentos, reduciendo la fuerza de atracción entre partículas o formando geles
- Aglutinantes: Son sustancias normalmente orgánicas, cuya función principal es dar protección; se pueden utilizar en forma sólida, disueltos o dispersos en solventes orgánicos volátiles, en solución acuosa o emulsionados en agua. Estas sustancias comprenden los aceites secantes, resinas naturales y resinas sintéticas. Entre los aceites, el más utilizado es el aceite de linaza.
- Modificadores de la velocidad
- Niveladores
- Aceleradores del curado
- Conservantes:
- Plastificantes: Disolventes que permanecen en la partícula evitando fragilidad superficial. Proporcionan flexibilidad y adherencia a los recubrimientos de superficie. Se clasifican en: aceites vegetales no secantes (derivados del aceite de ricino), monómeros de alto punto de ebullición (ftalatos) y polímeros resinosos de bajo peso molecular (poliéster).
- Secantes superficiales o de profundidad: Facilitan la oxidación.
- Espesantes: Le otorga propiedades tixotrópicas.
- Siliconas: Forman una capa superficial separada con propiedades hidrófugas y más brillo.



Pigmentos

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

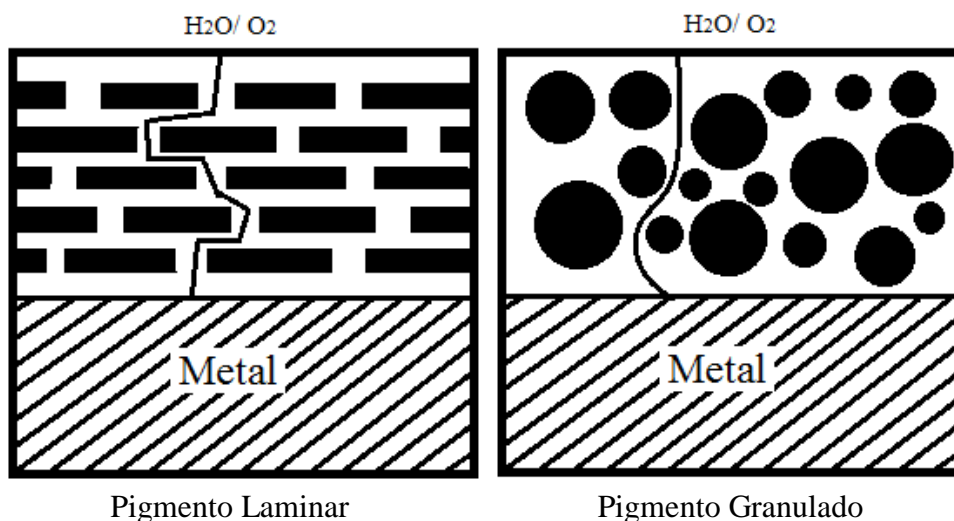


Figura 1.13 Efecto barrera de un recubrimiento. Se caracteriza en que las partículas del pigmento se orientan paralelamente al sustrato formando varias “láminas” que complicarán la difusión (camino o ruta) del agua, oxígeno y contaminantes hacia el sustrato.²⁴

El pigmento es un material que debe ser insoluble en el vehículo y además no reactivo químicamente con los restantes componentes del sistema.²²

Los pigmentos inorgánicos cumplen en general con este requisito en solventes orgánicos pero pueden contener sustancias solubles en medios acuosos y cierta inestabilidad alejados de la neutralidad (valores de pH ácidos o alcalinos) lo que puede generar sangrado (partes solubles difunden hacia la capa aplicada sobre ella) o eflorescencia, (difusión y posterior cristalización de la parte soluble del pigmento sobre la superficie). Teniendo que los pigmentos orgánicos, en muchas casos se llegan a presentar cierta solubilidad en el solvente que puede conducir a las fallas mencionadas para pigmentos inorgánicos.²²

Existen además pigmentos extendedores o cargas, utilizados inicialmente para aumentar el volumen de la pintura con la finalidad de reducir costos. Entonces las cargas se definen como pigmentos minerales que normalmente no dan color a la pintura, pero que agregados a la misma en su justa medida, tienen el objeto de mejorarla. Puesto que, determinadas cargas proporcionan mayor resistencia, flexibilidad, dureza, etcétera. Cumplen el objetivo



de extender el pigmento y contribuir con un efecto de relleno. Entre estos materiales se encuentran sustancias de origen mineral como baritas, tizas, caolines, sílice, micas, talcos, etcétera, y de origen sintético como creta, caolines tratados y sulfato de bario precipitado.²⁵

Los pigmentos se pueden clasificar, generalmente desde un punto de vista tecnológico, en otras circunstancias también se catalogan según el color, las características químicas fundamentales o el tipo de función que desempeñan en un recubrimiento, como son los pigmentos anticorrosivos, de intercambio iónico, retardantes de fuego, anti incrustantes, etcétera.

Concentración de pigmento en volumen (CPV)

Es un parámetro clave de pinturas y revestimientos, junto con algunos otros parámetros, la CPV hace que sea posible predecir numerosas interrelaciones entre la composición de un sistema de recubrimiento, y las propiedades resultantes, haciéndola una herramienta eficaz para caracterizar y clasificar las pinturas.

La CPV se define como la relación del pigmento y el volumen de lleno en una película de revestimiento para el volumen total del material no volátil de la película, *ecuación 1.14*.²²

$$CPV\% = \frac{\sum V_{pigmentos} + \sum V_{relleno}}{\sum V_{pigmentos} + \sum V_{relleno} + \sum V_{Ligante}} * 100 \dots \text{ecuación 1.14}$$

Siendo la CPV un parámetro muy importante, sin embargo, se requiere algo más de una interpretación significativa, teniendo en este punto un importante concepto desarrollado por van Look, Asbeck y Laiderman con respecto al valor de la CPV, en el que la demanda de ligante por parte del pigmento, en su máximo grado de empaquetamiento está exactamente satisfecho, llamado por los autores citados como CCPV (concentración crítica de pigmento en volumen).

La CCPV se da cuando todas las partículas del pigmento están completamente rodeadas por la resina alrededor de su capa superficial y de los espacios intersticiales existentes, *figura 1.14*. Por lo que se puede decir que la CCPV es una condición ideal.

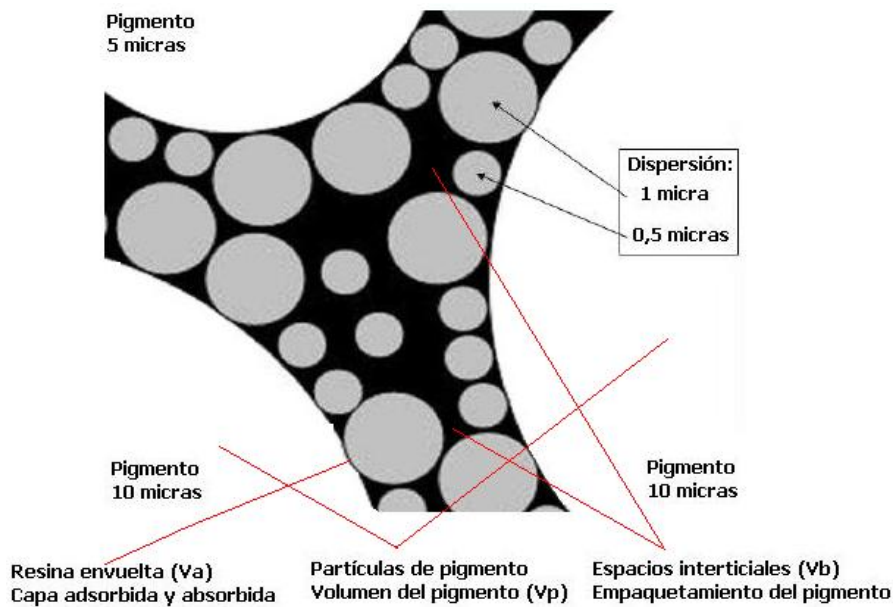


Figura 1.14. Concentración crítica de pigmento en volumen ²⁶

Un parámetro importante en la obtención de la CCPV es el índice de absorción de aceite, ya que involucra tanto la absorción de ésta por parte de las partículas del pigmento como de los huecos existentes entre las mismas. ²²

$$CCPV = \frac{1}{\left(1 + \frac{0A\rho}{93.5}\right)} \dots \text{ecuación 1.15}$$

Donde es ρ la densidad del pigmento.

Existe un parámetro Λ que representa la relación CPV/CCPV, el cual sirve para conocer las propiedades y estimar el posible comportamiento de una pintura antes de ser formulada, tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

$$\Lambda = \frac{CPV}{CCPV} \dots \text{ecuación 1.16}$$

- $\Lambda < 1$

Existe un exceso de resina en la formulación, el pigmento se encuentra totalmente encapsulado por la resina, provocando una gran separación entre las partículas del pigmento, la película será flexible, brillante e impermeable, *figura 1.15*.

- $\Lambda > 1$

Los espacios entre las partículas de pigmento esta se encuentran ocupados por aire, esto debido a que la cantidad de resina es insuficiente para ocupar dichos espacios y la película



de pintura seca será porosa, tendrá pobres propiedades físicas además de cohesión reducida, figura 1.15.

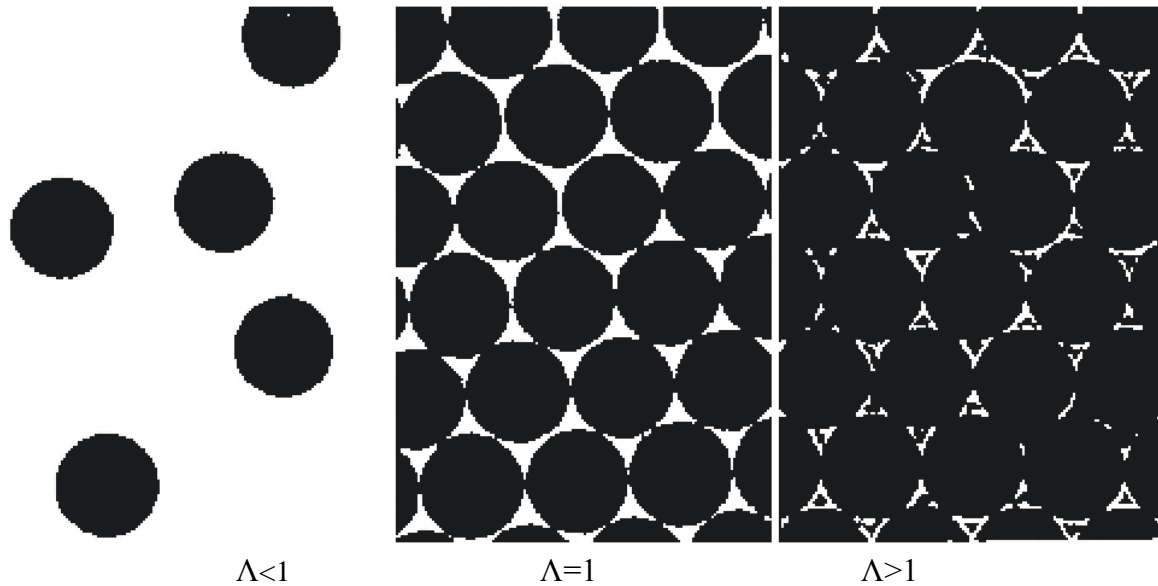


Figura 1.15. Relación CPV/CCPV²⁶

La relación entre CPV y CCPV son variables que presentan una gran importancia en el diseño de toda clase de pinturas, permitiendo mediante su correcta relación el mejoramiento de propiedades como permeabilidad, flexibilidad, dureza, apariencia, entre otras, figura 1.16, de ahí que este cociente sea un valor decisivo en la formulación de pinturas.

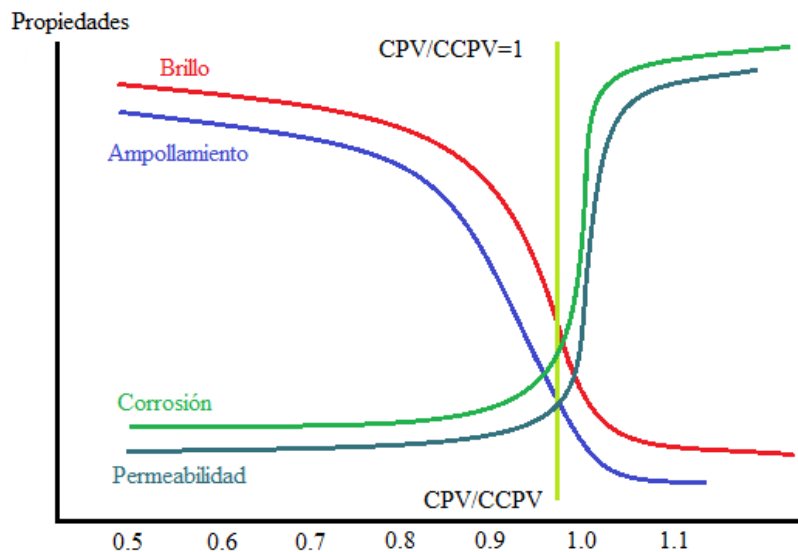


Figura 1.16. Propiedades del revestimiento según la relación CPV/CCPV¹⁷



Recubrimientos alquidáticos

Los recubrimientos alquidáticos son uno de los recubrimientos orgánicos más utilizados en la actualidad, cuyo volumen total utilizado en los recubrimientos de superficies supera el de todos los restantes.²⁷ Aunque existen recubrimientos orgánicos a base de otras resinas que superan a las alquidáticas en una o más de sus propiedades, aún así, los recubrimientos alquidáticos presentan buenas propiedades. Están elaborados a partir de una resina alquidática, la cual es un tipo especial de poliéster que se sintetiza mediante tres componentes básicos: poliácidos básicos orgánicos, polialcoholes, ácidos grasos y/o aceites. Estas resinas son esencialmente poliésteres de alcoholes polihidroxílicos y ácidos policarboxílicos combinados químicamente con los ácidos grasos de los diversos aceites secantes, semisecantes y no secantes en diferentes proporciones. Los ácidos del aceite se unen en las moléculas de resina por esterificación durante la fabricación y se convierten en parte integrante del polímero. La porción de poliésteres contribuye a la dureza de las resinas y los ácidos de los aceites proporcionan flexibilidad, adherencia y solubilidad en disolventes.

La materia prima para la elaboración de estas resinas suele ser el anhídrido ftálico, es el principal ácido policarboxílico usado en las resinas alquidáticas; el ácido maleico y succino también se emplean en menor cantidad. Por otra parte, los aceites principales son el de linaza, soja, tung, oiticia y ricino, se utilizan en diversas proporciones para producir resinas alquidáticas e influyen sobre el mecanismo de curado, la solubilidad en disolventes, forma de aplicación propiedades químicas y mecánicas de la película, compatibilidad con otros componentes, costo, etcétera, siendo este nivel una forma de clasificar las distintas resinas alquidáticas.

Tabla 1.4 Resinas alquidáticas según el contenido de aceite

Clasificación	Corta	Mediana	Larga
Nivel de aceite %	20-45	45-55	55-80
Velocidad de secado	Rápido		Lento
Flexibilidad de la película	Baja		Alta
Resistencia química	Buena		Mala
Brillo	Alto		Bajo

Las resinas alquidáticas del tipo largo son de baja viscosidad, baja acidez y normalmente se usan con una contenido de sólidos en disolventes de tipo alifáticos; son poco resistentes a la abrasión, a los ácidos y álcalis, tienen buena resistencia al agua y su secado es lento pero uniforme en toda la película.

Las resinas de tipo medio son las más usadas en acabados de secado al aire, su acidez es regular y de buena aplicación; tienen extensa aplicación en acabados estructurales de acero, pinturas marinas, esmaltes para interiores y exteriores, etcétera.



Las resinas alquidálicas del tipo corto son utilizados en acabados de horneado, dan muy buena flexibilidad; se pueden modificar con alguna resina maleica o fenólica con el objetivo de incrementar su dureza o curados a altas temperaturas para dar acabados brillantes en tintas y recubrimientos para artes gráficas, electrodomésticos, acabados industriales y esmaltes de acabado corrugado.

Las resinas alquidálicas con largo y medio nivel de aceite se emplean usualmente para un secado oxidativo a temperatura ambiente en presencia de agentes secantes mientras que las de bajo contenido curan con el oxígeno del aire forzado por el calor.

Propiedades y usos

Las resinas alquidálicas se caracterizan por buena adhesión y propiedades de secado. Las películas realizadas a partir de éstas presentan buena flexibilidad y periodo de vida amplio. Sin embargo, presentan también algunas desventajas, las cuales se indican a continuación:²⁸

- Posterior al tiempo de curado, la resina alquidálica continua reaccionando con el oxígeno de la atmósfera, esto ocasionará envejecimiento.
- Son altamente susceptibles a condiciones alcalinas, ya que favorecen la hidrólisis dando como resultado el regreso a las condiciones iniciales de alcohol y ácido graso; posteriormente el ácido graso reacciona con el álcali presente para formar una sal de ácido graso. Por este motivo, las resinas alquidálicas no son recomendadas junto con pigmentos alcalinos, superficies de zinc, concreto o donde estas condiciones se puedan presentar.
- Presentan cierta susceptibilidad a la radiación UV, según la composición específica de la resina.
- Malas propiedades barrera contra el vapor de agua, es necesario seleccionar un pigmento anticorrosivo efectivo para su formulación en sistemas de pinturas.
- Pérdida de adhesión química al sustrato en inmersión en agua, debido a que el exceso de alcohol utilizados en su síntesis absorberá el agua.



Capítulo 2

Desarrollo experimental

El desarrollo experimental se estructuró de forma que se logrará preparar un recubrimiento orgánico a base de resina alquidálica, y que a su vez éste presentará características que le permitieran un buen desempeño en las condiciones de evaluación a las que se sometería, *figura 2.1*, limitándose en este aspecto a la formulación del recubrimiento, esto es, agregando los componentes necesarios para que el recubrimiento presentará dichas características, y con esto se obtuviera un mejor control de los parámetros, al conocer los componentes con los que se elaboró el recubrimiento.

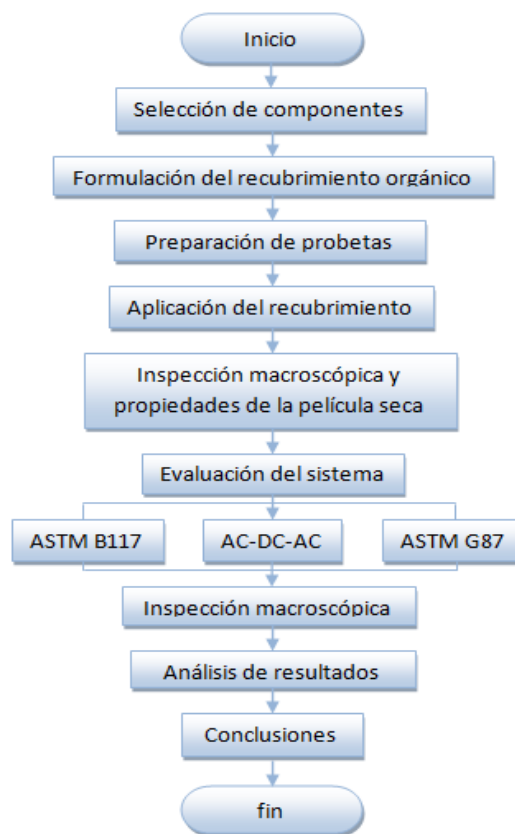


Figura 2.1 Plan de trabajo



Por otra parte y formulado el recubrimiento se decidió evaluar éste mediante tres tipos de pruebas, siendo sólo algunas de las más comunes utilizadas en la evaluación de recubrimientos orgánicos (ASTM B117¹⁴, ASTM G87¹⁵, AC-DC-AC²⁹). Por medio de estas pruebas es posible evaluar el comportamiento de los recubrimientos al someterlos en atmósferas artificiales, donde éste llega a presentar los defectos debidos a la formulación, mala preparación superficial o una inadecuada aplicación del mismo.

Probetas

Formulación del recubrimiento

El recubrimiento formulado debía presentar características óptimas al ser sometido a inmersión en un electrolito y expuesto a atmósferas de constante humedad, por lo que la selección de los materiales con los que se debía elaborar, tendrían que ser tales que le permitieran un óptimo desempeño a lo largo de las pruebas a realizar.

Es así que se seleccionó un ligante a partir de resina alquidálica y xilol como disolvente, los cuales son ampliamente utilizados en la elaboración de la resina alquidálica en la industria de pinturas, aunque los recubrimientos elaborados con resina alquidálica suelen ser inadecuados para atmósferas de alta humedad, por lo que en éste punto, la selección de los componentes restantes como pigmentos, aditivos y solventes representaban un papel fundamental en el mejoramiento del recubrimiento alquidálico.

De esta forma, se seleccionó un pigmento de intercambio iónico, los cuales permiten la incorporación de iones inhibidores de la corrosión en su estructura, y son capaces de liberar el agente inhibidor sólo cuando se produce el contacto con agentes agresivos presentes en un electrolito, reteniendo iones agresivos, decidiendo utilizar como pigmento Si/Ca.

Por otra parte se seleccionaron aditivos que permitieran mantener un buen comportamiento con el pigmento utilizado, sin provocar alguna reacción que perjudicara el desempeño del recubrimiento, de esta forma se seleccionó un inhibidor de corrosión, como es el silicato de sodio, además del carbonato de calcio como aditivo y xilol como solvente.

Selección del sustrato y preparación superficial

Las probetas utilizadas se elaboraron a partir de una lámina de acero de bajo carbono SAE1006 calibre 22, utilizando una cortadora para lámina, permitiendo obtener muestras de dimensiones de 10Δ15cm, para posteriormente realizar un desbaste que permitiera una



buena adherencia de la pintura en el sustrato metálico, la cual consistió en el uso de papel abrasivo de grado 180, buscando eliminar porosidades, óxido, grasa o demás partículas adheridas a la superficie, seguido de un baño en agua corriente y la aplicación de alcohol etílico de laboratorio, con el posterior secado de la superficie y su almacenamiento para evitar la formación o contaminación de las muestras antes de la aplicación del recubrimiento orgánico, desarrollando lo anterior conforme a los siguientes pasos:

- Corte (formado)
- Desbaste
- Desengrasado
- Secado
- Almacenamiento

Aplicación del recubrimiento

Se realizó la aplicación del recubrimiento utilizando una pistola de aspersión por gravedad, con la finalidad de obtener una superficie homogénea y similar en cada una de las muestras, las cuales se colocaron en una superficie plana y paralela al piso, esto para evitar esfuerzos cortantes en la pintura al momento de secar, midiendo el espesor de las muestras con un medidor de espesores de películas húmedas, *figura 2.2*.



Figura 2.2 Medidor de espesores para películas húmedas

Propiedades de la película seca

Finalmente se realizaron pruebas de secado al tacto y adherencia de la película, que permitieran establecer las características de la misma antes de ser evaluada, teniendo en cuenta la importancia del secado de la misma, por lo que se decidió dejarlas secar durante 4 días posteriores a la aplicación, asegurando el secado y curado del recubrimiento antes de realizar los distintos ensayos (electroquímico y en cámaras de corrosión).



Las pruebas de adherencia se realizaron según lo establecido en la norma ASTM D3359³⁰, mediante la cual es posible clasificar el grado de adherencia del recubrimiento, *figura 2.3*, y en la cual se hace mención al tipo de espesor sobre el que se puede llevar a cabo la prueba además de las dimensiones de los cortes.

CLASSIFICATION OF ADHESION TEST RESULTS		
CLASSIFICATION	PERCENT AREA REMOVED	SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

Figura 2.3 Clasificación de los resultados de la prueba de adhesión³⁰



Equipo

Cámara de niebla salina

Los ensayos realizados con este equipo fueron a partir de lo establecido en la Norma ASTM B117¹⁴, que establece características como la proporción de solución salina en agua (5% NaCl), colocación de las muestras, duración de la prueba, temperatura, etcétera. Mencionando en este punto que el equipo que se utilizó presenta los parámetros necesarios para llevar a cabo la prueba integrados en su software, por lo que la prueba se realiza en forma automática, *figura 2.4*.

En un principio se evaluaron los recubrimientos que serían sometidos a prueba mediante este instrumento por medio de *EIS*, con lo cual se buscó obtener parámetros cuantitativos sobre las características protectoras de cada muestra con recubrimiento antes de ser sometidas a este tipo de prueba, procediendo a la evaluación de las mismas en la cámara de niebla salina, retirando las mismas en un tiempo pre establecido, para nuevamente evaluarlas por *EIS* y así comparar el grado de degradación presentado por el recubrimiento a distintos períodos de evaluación en niebla salina.



Figura 2.4 Cámara de niebla salina

Por último se decidió realizar en 3 muestras con el recubrimiento elaborando la denominada cruz de *San Andrés*, con la finalidad de dejar al descubierto durante la prueba al sustrato metálico y observar con esto el daño causado por esta prueba en una película con defecto.



Cámara de corrosión atmosférica

Los ensayos acelerados de corrosión se realizaron en una cámara de corrosión de atmosfera controlada, construida en la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM), ubicada en la facultad de ingeniería, *figura 2.5*.



Figura 2.5 Cámara de atmosfera controlada

Con este equipo es posible realizar la evaluación del recubrimiento orgánico bajo la norma ASTM G87¹⁵, la cual establece entre otras cosas la cantidad de dióxido de azufre inyectado durante la prueba *figura 2.6*, colocación de las muestras y duración de la misma, siendo necesario la programación y calibración de cada uno de los instrumentos al inicio de cada prueba.

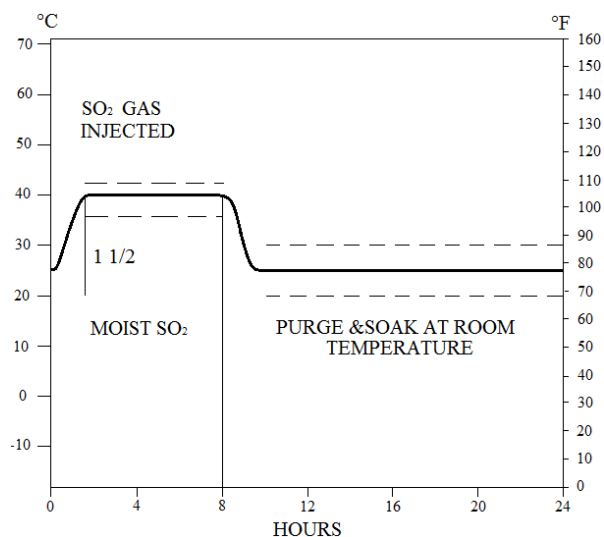


Figura 2.6 Ciclo de prueba cámara atmosférica (ASTM G87)¹⁵



Las muestras evaluadas por este método, fueron inspeccionadas macroscópicamente antes de ser introducidas en la cámara de corrosión, además de ser evaluadas por EIS, esto para obtener las características protectoras de cada una de las muestras antes de ser evaluadas por este ensayo, evaluando nuevamente al retirarlas, permitiendo comparar la degradación de las muestras, seleccionando 3 muestras con la finalidad de realizarles la cruz de San Andrés, y observar el efecto causado por este ensayo en una película con defectos.

Potenciostato

En la evaluación de cada uno de los recubrimientos se utilizó un potenciostato *GillAC de ACM Instruments*, en el cual se programó la secuencia a seguir de cada una de las pruebas, figura 2.7.



Figura 2.7 Potenciostato

Técnica EIS

Los parámetros utilizados en esta evaluación se efectuaron en un rango de frecuencias de 0.1Hz y 10kHz, con un potencial de amplitud de 30mV.

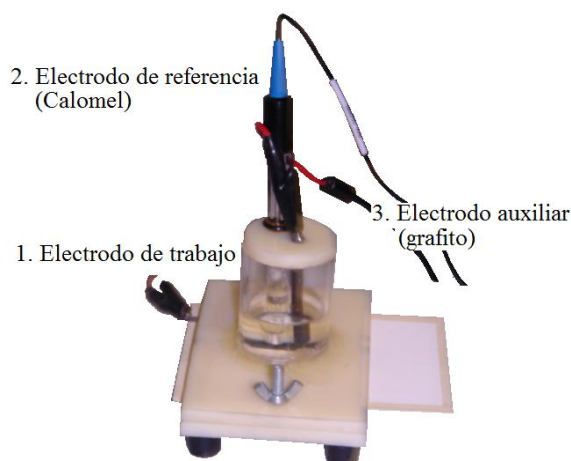


Figura 2.8 Celda electroquímica



Para realizar la evaluación de los recubrimientos por medio de esta técnica es necesario el uso de una celda electroquímica, *figura 2.8*, en la cual se colocan las muestras para que estén en contacto directo con un electrolito, utilizando un área de 16cm^2 y como electrolito NaCl al 3.5% en peso, además de tres electrodos, uno de trabajo, que es aquel que está en contacto con el sustrato metálico, un electrodo de referencia que se encuentra en contacto con electrolito al igual que el electrodo auxiliar.

Los datos obtenidos mediante esta técnica permitieron distinguir las propiedades de la película, en especial el nivel de protección ofrecida por el recubrimiento, además de observar procesos difusivos mismos de la película y la interfase con el sustrato metálico

Técnica AC-DC-AC

Por medio de esta técnica se realizó una degradación acelerada del recubrimiento en menor tiempo de lo que se realiza en las cámaras de corrosión. La técnica *AC-DC-AC* conjunta dos técnicas electroquímicas, como son, la técnica de EIS y la polarización catódica. *AC-DC-AC* tiene la característica de ser una prueba cíclica que evalúa la protección del recubrimiento inicial (EIS), para posteriormente degradarlo por medio de una polarización catódica impuesta y finalmente evaluar el efecto de esta última (EIS) y así presentar la degradación que se ha provocado, *figura 1.11*.

La secuencia se realizó utilizando EIS, polarización catódica y midiendo el potencial a circuito abierto, éste último muestra el potencial del sistema al término de una polarización catódica, con la finalidad de observar la estabilización del sistema, el cual se encontrará estable si el potencial a circuito abierto no muestra una variación de $\pm 5\text{mV}$, asegurando con esto la obtención de datos correctos mediante EIS, utilizando en esta última un rango de frecuencias de 0.1Hz a 10kHz, aplicando un potencial sinusoidal de 30mV y para la polarización catódica un potencial de 2200mV durante un periodo de 10 minutos.



Capítulo 3

Resultados

La presentación de resultados consta inicialmente del recubrimiento formulado a base de resina alquidámica y todo lo relacionado con su elaboración, como aquellos parámetros que permiten establecer de manera teórica la cantidad de cada componente que se debe agregar para obtener un adecuado recubrimiento, como es la *Concentración de pigmento en volumen (CPV)*, además de la evaluación de adherencia realizada sobre la película.

Posteriormente se indican los resultados generales del deterioro presentado por el recubrimiento al ser sometido a ensayos acelerados de corrosión, resaltando las fallas más significativas.

Recubrimiento orgánico

El recubrimiento orgánico se realizó estudiando las características que éste debía presentar según las condiciones de evaluación a las que se sometería, sin embargo, desde un principio se planteó la necesidad de crear este recubrimiento a partir de una resina alquidámica, siendo este tipo de pinturas de las más comunes. De esta forma se seleccionaron los componentes restantes que permitieran brindar características para ofrecer un buen desempeño en atmósferas húmedas, debido al tipo de ensayo a realizar y donde este tipo de recubrimientos a base de resinas alquidámicas se consideran inadecuados.³¹

Los componentes seleccionados para añadirse al ligante presentan características que los hacen resistentes a la corrosión y que suelen ser utilizados en recubrimientos en los que se busca un desempeño apropiado ante medios corrosivos.

Se utilizó un pigmento de Si/Ca, los cuales presentan un comportamiento anticorrosivo superior a recubrimientos de cromato de zinc, fosfato de zinc y plomo rojo, aunque este último ha dejado de utilizarse debido a los daños y efectos que puede causar debido a su



toxicidad³². El porcentaje de Si/Ca reportado para este tipo de recubrimientos oscila entre 11 y 18% en peso.³³

El *silicato de sodio* se utiliza como inhibidor de la corrosión y con características como alta permeabilidad al vapor de agua, coeficiente de dilatación alto, lo cual representa un buen comportamiento a cambios bruscos de temperatura, con una adecuada adherencia al sustrato.³⁴

El secante añadido, como es el *manganeso*, actúa catalizando la reacción de oxidación²⁸. Un requisito importante de los agentes secantes es que deben presentar una adecuada solubilidad, tanto directamente en los disolventes como en los vehículos en los cuales son incorporados. La cantidad a utilizar debe ser la mínima para lograr un determinado tiempo de secado, ya que un exceso aumenta generalmente la tendencia de la película a decolorar y además disminuye su flexibilidad durante el envejecimiento.³⁵

Como solvente se utilizó *xileno*, el cual se emplea principalmente para pinturas formuladas con resina alquidálica, entre otras, pertenecientes al grupo de los hidrocarburos aromáticos, los cuales presentan un buen nivel disolvente. Teniendo en cuenta en este punto que suele ser nocivo si se expone a sus vapores prolongadamente, debido a un efecto narcótico que ocasiona alteraciones al sistema nervioso.³⁵

Otro de los componentes utilizados fue el *talco*, químicamente un silicato de magnesio suele ser utilizado para disminuir costos, sin embargo, se utiliza por sus buenas propiedades de dispersión. Se obtiene de una variedad de minerales, los cuales varían en pureza, generalmente de forma laminar y que debido a esto reduce la permeabilidad además de una elevada inercia química y la presencia de grupos hidroxilo, que promueven la adhesión. Su presencia en pequeñas cantidades contribuye al reforzar las propiedades reológicas, ayudando a la facilidad de nivelación, resistencia al escurrimiento de la pintura.³⁶

Con base en la información recabada, se planteó la formulación para realizar un recubrimiento base resina alquidálica. *Tabla 3.1.*

Tabla 3.1 Componentes de la pintura

<i>Componente</i>	<i>%</i>	<i>Volumen [l]</i>
<i>Resina alquidálica-xilol</i>	<i>30.395</i>	<i>0.912</i>
<i>Si/Ca</i>	<i>52.29</i>	<i>1.56</i>
<i>Talco</i>	<i>11.607</i>	<i>0.34</i>
<i>Silicatos de sodio</i>	<i>2.87</i>	<i>0.085</i>
<i>Secante de manganeso</i>	<i>2.83</i>	<i>0.086</i>
<i>Total</i>	<i>100</i>	<i>3</i>

Los datos obtenidos para llevar a cabo la formulación se obtuvieron utilizando el parámetro de la *CPV*, que hace posible predecir numerosas interrelaciones entre la composición de un



sistema de recubrimiento y las propiedades resultantes. Corresponde a la relación entre el volumen de pigmento y el volumen de sólidos totales del recubrimiento, *ecuación 1.14*.

$$CPV\% = \frac{1.56 + 0.340 + 0.085 + 0.086}{3} * 100$$

$$CPV\% = 69.033\% \dots \text{ecuación 3.1}$$

Realizada la formulación se obtuvieron algunas de las propiedades del recubrimiento en su forma líquida, *tabla 3.2*.

Tabla 3.2. Especificaciones del recubrimiento orgánico

<i>Viscosidad [KU]</i>	85
<i>Sólidos en peso [%]</i>	65
<i>Sólidos en volumen [%]</i>	50
<i>Densidad [g/ml] a 25°C</i>	1.3

Medición de espesores de la película

Con el recubrimiento orgánico formulado se procedió a su aplicación sobre el sustrato metálico, realizando al término de la aplicación, las mediciones en los espesores de algunas de las muestras, tomando en consideración que el espesor obtenido con la película húmeda no es de las mismas dimensiones que la película seca, por lo que es necesario considerar este el cálculo de espesor, *ecuación 3.2*³⁷.

$$\text{Espesor película seca} = \frac{\text{espesor película húmeda} * \% \text{ de sólidos}}{100} \dots \text{ecuación 3.2}$$

$$\text{Espesor película seca} = \frac{127\mu\text{m} * 69.597}{100} = 88.38\mu\text{m}$$

Tabla 3.3. Espesores obtenidos de la película húmeda de distintas muestras

<i>No. de muestra</i>	<i>Espesor película húmeda [μm]</i>	<i>Espesor película seca [μm]</i>
1	152.4	106.06
2	152.4	106.06
3	177.8	123.69
4	177.8	123.69
5	177.8	123.69
6	152.4	106.06
7	152.4	106.06
8	177.8	123.69
9	152.4	106.06
10	152.4	106.06
11	152.4	106.06
12	177.8	123.69



Pruebas de adherencia

Las pruebas de adherencia se realizaron al considerar que la película se encontraba totalmente seca, sin que efectos de curado de la misma influyeran en la medición, y realizando la misma bajo las consideraciones establecidas en la norma ASTM D3359³⁰.

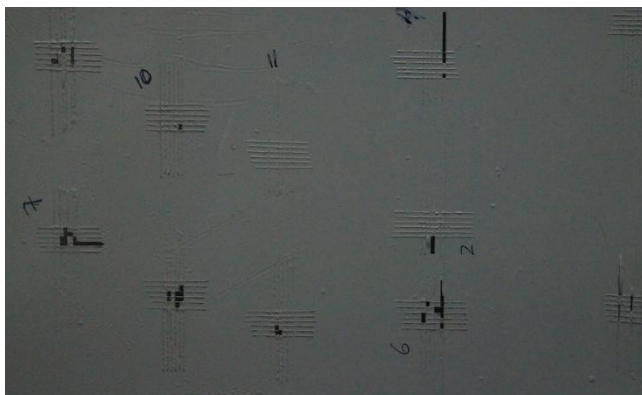


Figura 3.1 Prueba de adherencia

De las mediciones de adherencia realizadas en distintas muestras y zonas de las mismas se obtuvieron los siguientes resultados, *tabla 3.4*.

Tabla 3.4 Prueba de adherencia

<i>Muestra</i>	<i>Grado de adhesión</i>
1	5B
2	4B
3	4B
4	5B
5	5B
6	3B
7	1B
8	4B
9	3B
10	4B
11	5B
12	4B
13	4B
14	3B
15	3B
16	4B
17	3B
18	3B
19	4B
20	4B
<i>Promedio</i>	<i>4B</i>



En la *tabla 3.3* se muestran las medidas de adherencia realizadas con el método "cross-cut". Como se puede observar, en general el recubrimiento presenta una adherencia no muy buena, esto podría significar que en la mayoría de los casos, una vez que la penetración del electrolito alcance la superficie metálica, el fenómeno de la delaminación estará débilmente impedido por las interacciones metal/recubrimiento.

Cámara de niebla salina

Los recubrimientos sometidos a esta prueba se evaluaron anteriormente mediante la técnica de EIS, la cual permite obtener valiosa información sobre las propiedades protectoras de los revestimientos de pintura. Así se puede estudiar el carácter del efecto barrera proporcionado por el recubrimiento, la acción ejercida por los pigmentos, la formación de productos de corrosión.

Un recubrimiento libre de defectos presenta valores de resistencia a la transferencia de carga R_{tc} generalmente altos del orden de $10e9[\Omega cm^2]$, observando esto mediante un diagrama de *Nyquist*. Con el tiempo de exposición al electrolito esta resistencia disminuye, debido a la degradación o envejecimiento del recubrimiento y cuando es lo suficientemente baja, se llega a observar más de un semicírculo o arco. El semicírculo en altas frecuencias se asocia normalmente con las propiedades del recubrimiento y los semicírculos a frecuencias intermedias o bajas se asocian al proceso de corrosión, a fenómenos de difusión de especies químicas a través del recubrimiento.³⁸

Cómo se verá a continuación, el recubrimiento formulado en este trabajo presenta valores de R_{tc} medianamente elevados. A tiempos cortos de ensayo se observa normalmente una única constante de tiempo, definida por la R_{tc} o lo que es lo mismo, en el diagrama de *Nyquist* aparece sólo un semicírculo. Al someter las pruebas a la evaluación mediante la cámara salina y su posterior evaluación mediante EIS, el diagrama de impedancia muestra una disminución en el valor de la R_{tc} , que disminuye entre mayor es el tiempo de exposición. Cuando el sistema alcanza altos grados de degradación se observan incluso fenómenos difusivos que tienen lugar a bajas frecuencias dentro del ensayo EIS. Algunos autores mencionan que la generación de un defecto importante durante el proceso de degradación del recubrimiento, puede hacer que haya un aumento considerable de la capacitancia y un descenso brusco en los valores resistivos³³, sin embargo para los casos estudiados se observó que el daño provocado en la película mostraba mediante los diagramas de *Nyquist* un decremento en la R_{tc} y pocas veces un comportamiento capacitivo.

Los recubrimientos evaluados mediante niebla salina tienen que presentar, entre otras características un ángulo de inclinación de 30° , *figura 3.2*, además de que el rocío debe



contener 5%NaCl a 35° durante todo el ciclo que se evalué, teniendo éste una duración de 24hrs., aunque el reporte de evaluación se realice por el números de horas de evaluación en la cámara.



Figura 3.2 Recubrimientos evaluados en niebla salina

La tabla 3.5 muestra los valores de la R_{tc} obtenidos mediante el programa *ACM Instruments version 5* antes y después de ser sometidas a prueba en la cámara de niebla salina. En estos se puede observar la degradación paulatina que mostraron los recubrimientos al estar expuestas a un mayor periodo tiempo, observando en la inspección visual de las muestras los daños en la película. figura 3.3.

Tabla 3.5 Valores de R_{tc} de muestras sometidas en niebla salina.

Muestra	R_{tc} inicial [Ωcm^2]	R_{tc} final [Ωcm^2]	Periodo de exposición [hrs]
1	2.12e9	2.66e9	24
2	1.51e9	1.66e9	72
3	1.69e9	9.927e8	144
4	4.49e9	2.377e7	216
5	3.82e9	8.511e6	288
6	4.49e9	4.50e6	360
7	5.87e9	6.169e5	452

La degradación presentada por el recubrimiento aumenta gradualmente conforme el periodo de exposición de las muestras es mayor en la cámara de niebla salina, destacando que en algunas de las muestras retiradas en tiempos de exposición mayores a 288hrs, mostraban un claro daño de la película, pérdida de adherencia y delaminación. Este comportamiento puede corresponder a la posibilidad de fenómenos difusivos en la interfase metal recubrimiento debidos al electrolito, al efecto barrera de la película y principalmente al agente agresivo, que en este caso es el NaCl de la niebla.

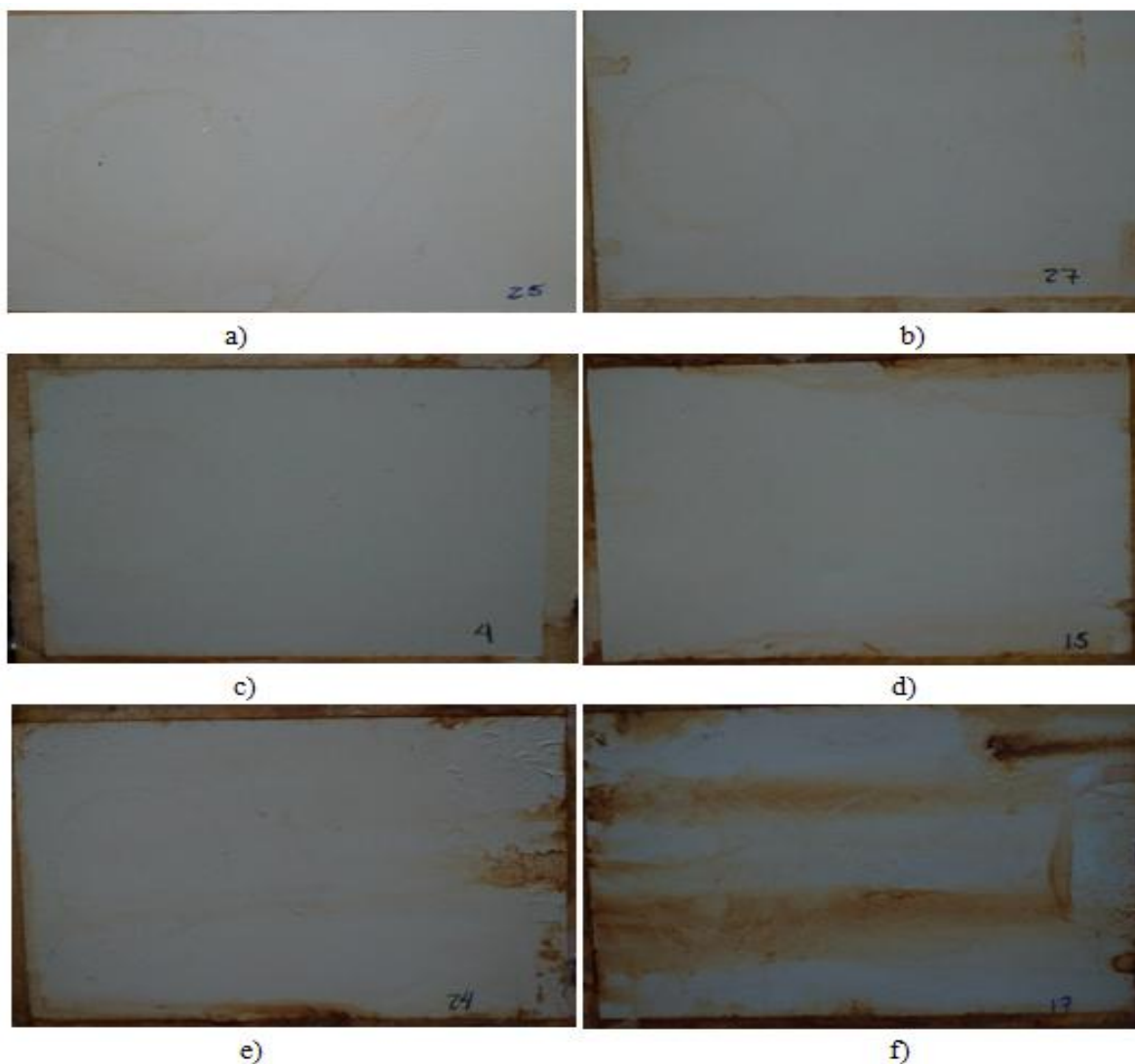


Figura 3.3 Recubrimiento alquidálico evaluado mediante ensayos de niebla salina. Periodo de exposición a) 24hrs, b)72hrs, c)144hrs, d)216hrs, e)288hrs, f)360hrs

La *figura 3.3*, muestra la variación de la apariencia de algunas de las muestras evaluadas, observando inicialmente que para un periodo menor de 144hrs, el recubrimiento presenta una apariencia buena, con un pérdida en el brillo de la pintura pero aún sin mostrar daño aparente en la superficie del recubrimiento, sin embargo, a mayores tiempos de exposición se observa la formación de ampollas y pérdida de adherencia en algunas zonas de la superficie del recubrimiento, mostrando una apariencia de regular a mala, observando un fenómeno más drástico en muestras a las que se les realizó la cruz de *San Andrés*, observando también que 5 de las 30 muestras evaluadas presentaron una total degradación, perdiendo cualquier capacidad de protección hacia el sustrato metálico, *figura 3.4*.

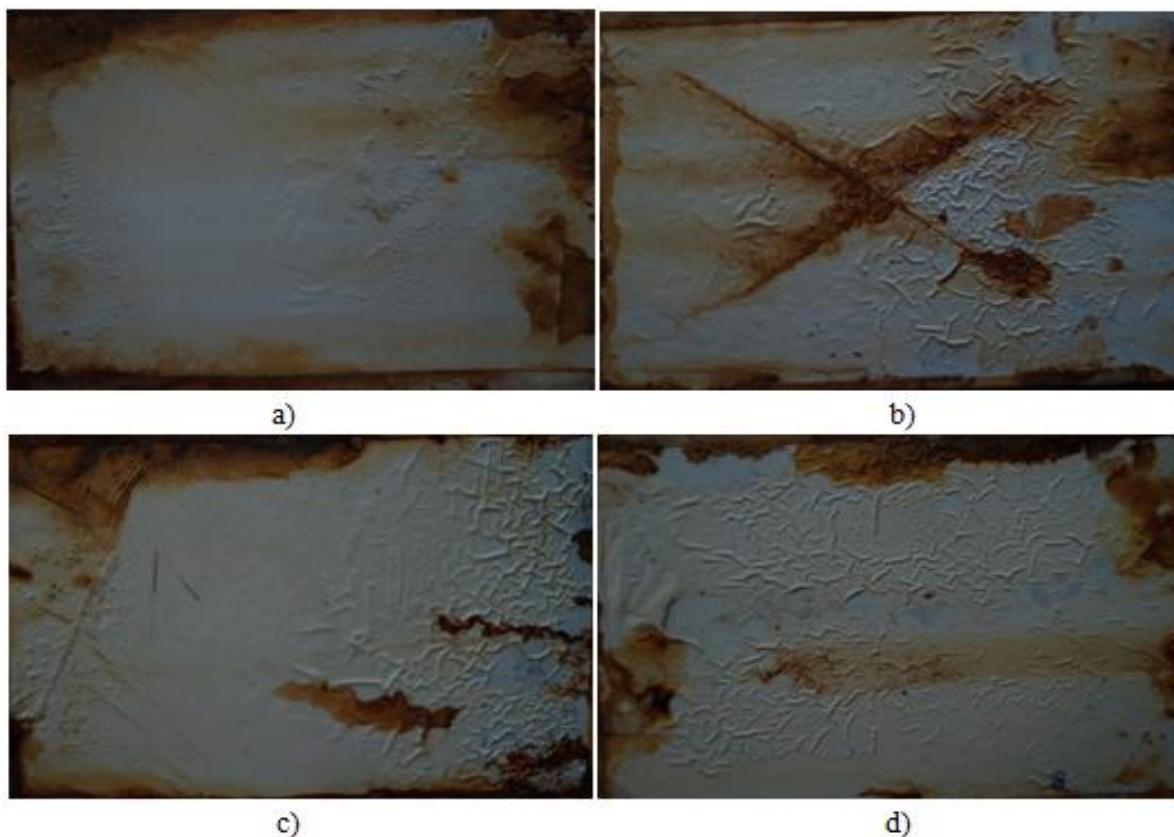


Figura 3.4 Pérdida de las propiedades protectoras del recubrimiento alquidálico
 a) Muestra con un período de exposición de 452hrs. b) Cruz de San Andrés, se observa la formación de ampollamientos en la zona donde se realizó el corte.
 Muestras que presentaron una pérdida total en sus propiedades protectoras c) 360hrs, d)452hrs.

La inspección visual realizada se basó según lo señalado en la norma ASTM D610³⁹, de esta forma fue posible establecer el grado de oxidación mostrado por las muestras al ser retiradas después de los períodos de exposición señalados, observando los resultados de cada banco de muestra retirado en la *tabla 3.6*.

Tabla 3.6 Inspección del grado de oxidación de las muestras en niebla salina

<i>Período de exposición [hrs]</i>	<i>Grado de oxidación</i>	<i>Porcentaje de superficie oxidada</i>
24	9-G	Menor o igual a 0.01%
72	9-G	Menor o igual a 0.01%
144	7-G	0.1-0.3%
216	5-G	1-3%
288	4-G	3-10%
360	3-G	10-16%
452	2-G	16-33%

Por otra parte, los resultados obtenidos de las evaluaciones mediante EIS muestran un comportamiento capacitivo en un inicio en cada una de las muestras, al realizar esta evaluación sin ser sometidas en niebla salina, además de mostrar a bajas frecuencias



posibles procesos difusivos, esto para las muestras antes de ser sometidas a la prueba de niebla salina. Al realizar los ensayos de niebla salina disminuye su R_{tc} , conservando el comportamiento capacitivo y los procesos difusivos, esto para muestras expuestas a un periodo menor de 72hrs., rebasado este tiempo el comportamiento capacitivo disminuye, también la R_{tc} y los procesos difusivos a bajas frecuencias disminuyen, *figura 3.5*.

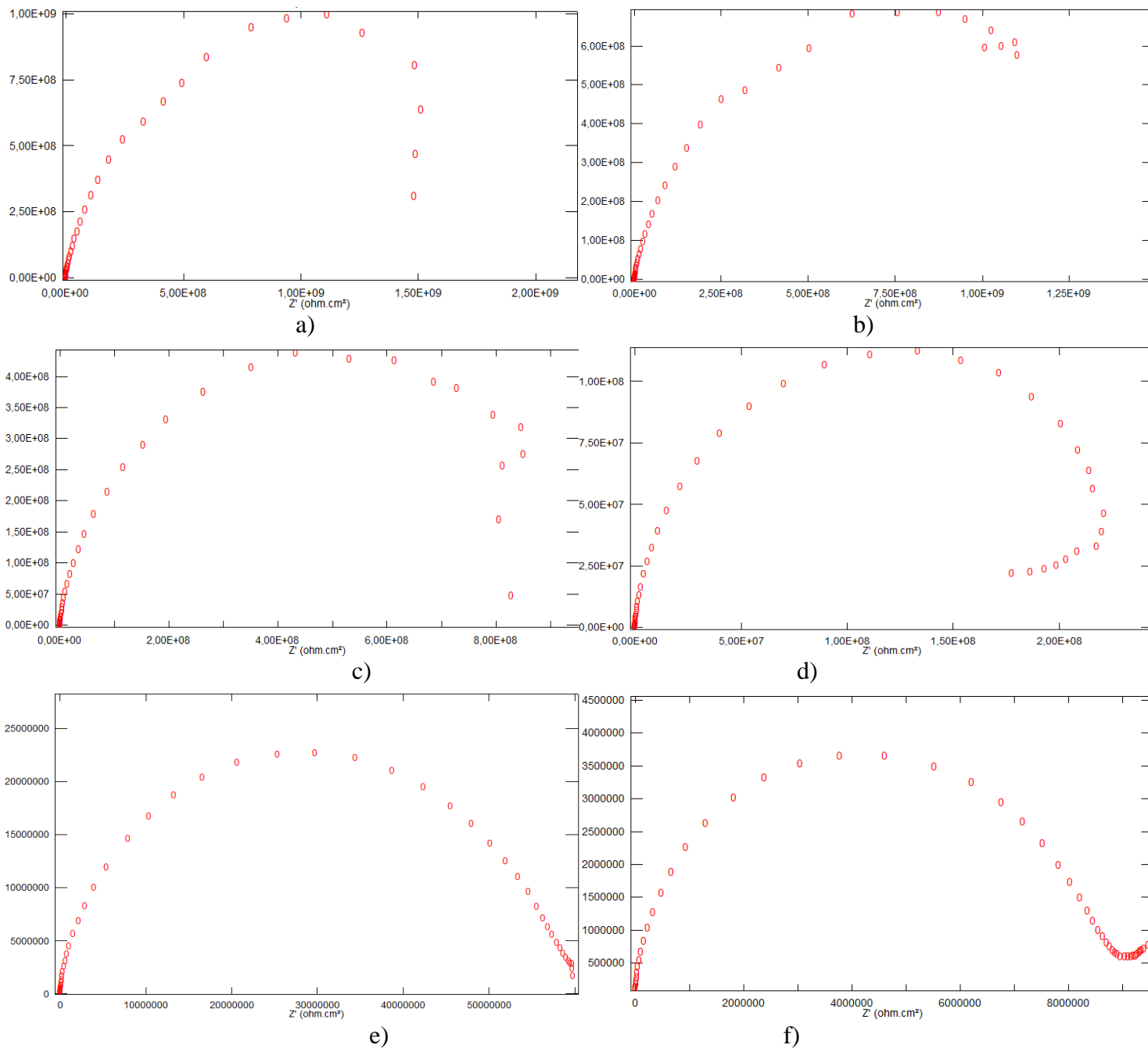
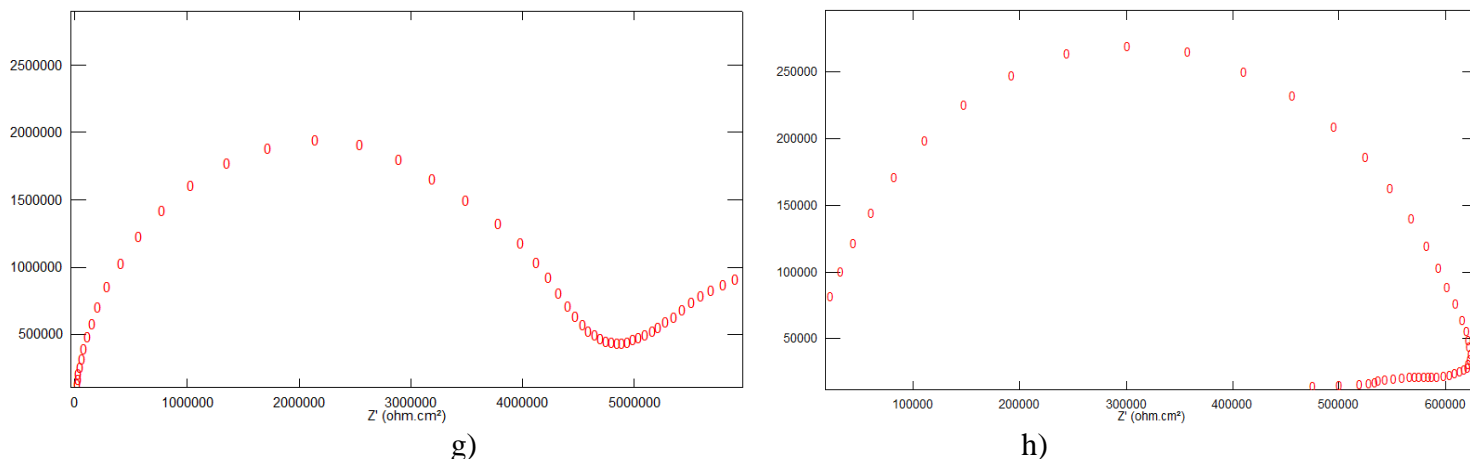


Figura 3.5 Resultados de la evaluación de EIS

a) Evaluación ESI del recubrimiento antes del ensayo en niebla salina.
 Evaluaciones del recubrimiento después de exposición en niebla salina
 b) 24hrs. c) 72hrs, d) 144hrs, e) 216hrs, f) 288hrs.



g) h)
 Figura 3.6 Resultados de la evaluación de EIS
 Evaluaciones del recubrimiento después de exposición
 en niebla salina g)360, h)452hrs.

Las figuras 3.5 y 3.6, presentan la evaluación de las muestras durante distintos períodos de exposición de las misma, en un principio 3.5a), se observa la R_{tc} inicial de $2.66e9[\Omega cm^2]$, donde se puede interpretar según lo mostrado en el gráfico de nyquist la aparición de inicios de procesos difusivos, esto referido a la interacción del recubrimiento con el electrolito, sin embargo en muestras retiradas después de un período de 24hrs. desaparecen los procesos en la interfase metal recubrimiento, la R_{tc} mostrada entonces para estas muestras permanece e incluso similar a la inicial, en algunas de estas muestras presenta un leve aumento, sucediendo de igual forma a periodos de 72hrs. 3.5c). Sin embargo a periodos mayores a 144hrs. 3.5d), el recubrimiento disminuye su valor de R_{tc} , se observa la formación de ampollamientos en algunas de las muestras retiradas y en los gráficos de nyquist la aparición de nuevos procesos difusivos, la degradación según los valores obtenidos es de alrededor de un 40% en las muestras sometidas a estos periodos, continuando de esa forma a mayores períodos de exposición del recubrimiento, teniendo que para periodos de exposición de 452hrs. el recubrimiento presenta un bajo valor en su R_{tc} , donde el metal se encuentra parcialmente expuesto a las acciones del electrolito.

Cámara en atmosfera SO_2

Los resultados obtenidos mediante este ensayo se realizaron inicialmente con la evaluación de las muestras en EIS, para así someterlas en una atmósfera con SO_2 , siendo el volumen inyectado de $300cm^3$ cada 24hrs. con una humedad relativa máxima del 65% y con una temperatura constante de $40^\circ C$ durante 8hrs., características establecidas en la norma ASTM G87¹⁵ para esta prueba. Retirando las muestras a distintos periodos de exposición, observando un comportamiento capacitivo en muestras sin evaluación, presentando un



valor en su R_{tc} elevada del orden de $10e9[\Omega cm^2]$, además de fenómenos difusivos a bajas frecuencias.

El SO_2 es uno de los principales contaminantes en la atmósfera y tiene una importante correlación con los fenómenos corrosivos, presentando una incidencia directa en la velocidad de corrosión. Una característica importante del SO_2 es que es más soluble que el oxígeno, lo cual origina que cuando se producen concentraciones muy bajas en la atmósfera pueden obtenerse películas de humedad sobre la superficie metálica con altas concentraciones de este gas, ocasionando el deterioro del metal.⁴⁰

Los recubrimientos expuestos en este ensayo mostraron un adecuado comportamiento a distintos periodos de exposición, observando inicialmente una pérdida en el color de la película, sin presentar pérdida de adherencia o la formación de ampollas debidas a la atmósfera de exposición.

Los resultados de la R_{tc} iniciales y finales de algunas muestras se presentan en la *tabla 3.7*, donde se puede apreciar la degradación del recubrimiento al someterse a mayores tiempos de exposición, aunque esta degradación no fue de un grado severo, esto es, mostrando el recubrimiento un comportamiento adecuado en esta atmósfera.

Tabla 3.7 Valores de R_{tc} de muestras sometidas en SO_2

<i>Muestra</i>	<i>R_{tc} inicial [Ωcm^2]</i>	<i>R_{tc} final [Ωcm^2]</i>	<i>Periodo de exposición [hrs]</i>
1	1.89e9	1.456e9	24
2	9.065e9	9.839e9	72
3	2.036e9	1.310e8	144
4	3.791e9	2.086e8	216
5	6.458e9	4.858e8	288
6	7.306e9	4.991e8	360
7	1.075e9	2.155e8	452

Se puede apreciar que las muestras evaluadas permanecieron en un mismo orden de magnitud al transcurrir los periodos de evaluación, lo cual también se observa en las características de la película al ser retiradas las muestras, sin presentar daños en sus superficie, *figura 3.7*.

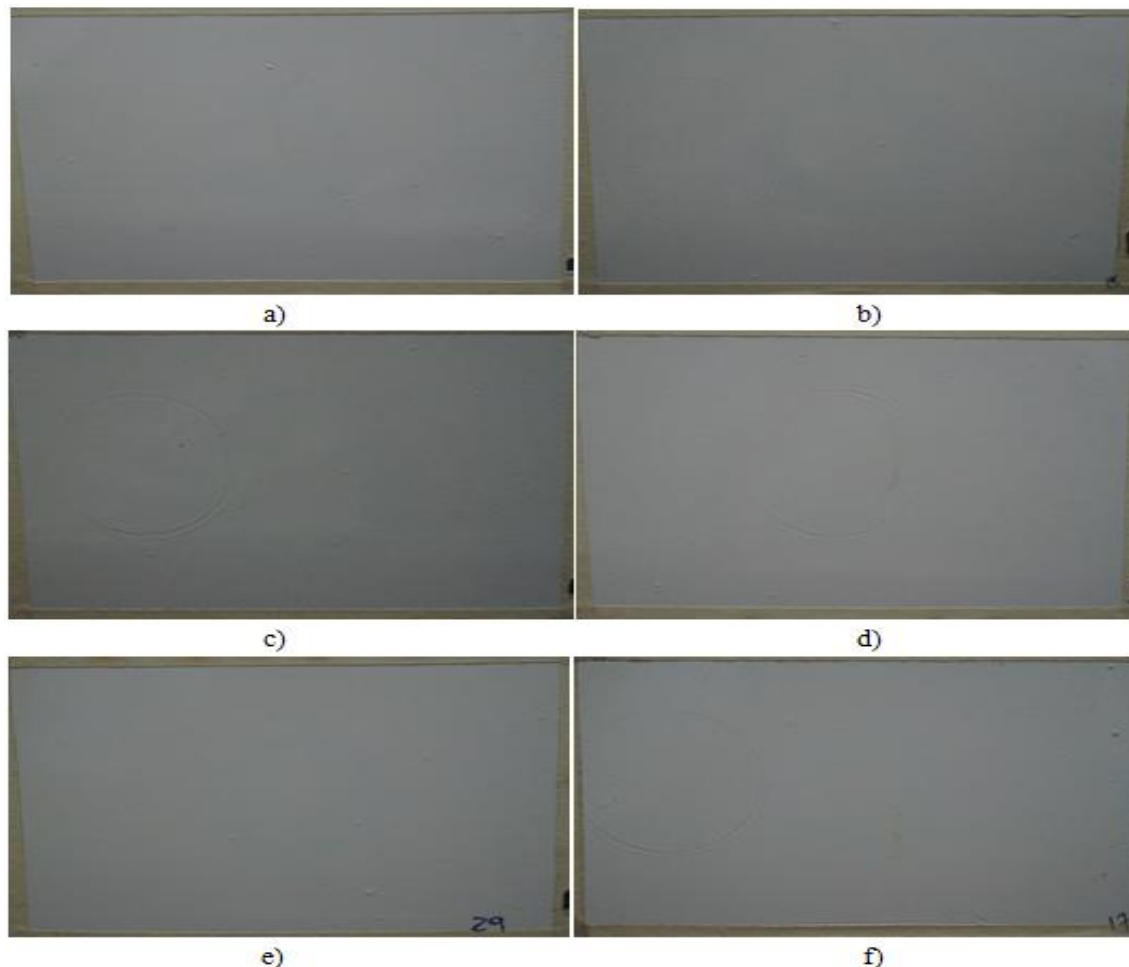


Figura 3.7 Muestras sometidas a distintos periodos de evaluación en SO_2
 a) Sin exposición al SO_2 , b) 24hrs, c) 72hrs, d) 144hrs, e) 216hrs, f) 288hrs, g) 360hrs

En este tipo de ensayos también se sometieron a evaluación muestras con la denominada cruz de *San Andrés*. Estas muestras no presentaron un daño significativo de la película, observando la formación de óxido en la periferia de los cortes realizados, observando un poco de pérdida de adherencia, sin presentar ampollamientos de la película, figura 3.8.



Figura 3.8 Recubrimiento expuesto en SO_2 durante 452hrs.

Los diagramas de *Nyquist* obtenidos de la evaluación realizada en las muestras antes y después de la exposición muestran en un principio un comportamiento capacitivo, esto para



muestras con tiempos de exposición menores a 144hrs, y para muestras con mayores tiempos de exposición este comportamiento capacitivo disminuye, sin embargo se denotan más los procesos difusivos, *figura 3.9*.

Se realizó una inspección visual para determinar el grado de oxidación de las muestras, refiriéndose nuevamente a la norma ASTM 610³⁹, obteniendo los resultados mostrados en la *tabla 3.8*.

Tabla 3.8 Inspección del grado de oxidación de las muestras en SO₂

<i>Período de exposición [hrs]</i>	<i>Grado de oxidación</i>	<i>Porcentaje de superficie oxidada</i>
24	10-G	Nada
72	9-G	Nada
144	8-G	Menor o igual a 0.01%
216	8-G	Menor o igual a 0.01%
288	8-G	Menor o igual a 0.01%
360	8-G	Menor o igual a 0.01%
452	8-G	Menor o igual a 0.01%

En la *figura 3.9* se muestran los resultados obtenidos de los gráficos de nyquist al realizar la evaluación de las muestras antes y después de ser sometidos a periodos de exposición en SO₂, en las cuales se puede apreciar que la R_{tc} inicial de las muestras es del orden de 10e9[Ωcm²], *figura 3.9a*), presentando un valor similar en muestras retiradas después de 24 y 72 hrs. *figura 3.9b*) y *c*), a este último periodo se presentó en algunas de las muestras un leve aumento en su valor de R_{tc}, debidos a fenómenos difusivos, como se logra observar en algunos de los gráficos de nyquist. Para periodos mayores a 144hrs. y hasta finalizar la evaluación a 452hrs. el recubrimiento presenta una disminución paulatina a cada periodo de tiempo en el que se retiraron las muestras, sin embargo esta disminución permanece constante, con valores en su R_{tc} del orden de 10e8[Ωcm²], presentando en estos periodos procesos difusivos de acuerdo a lo observado en los diagramas de nyquist, *figura 3.9d*)-*h*).

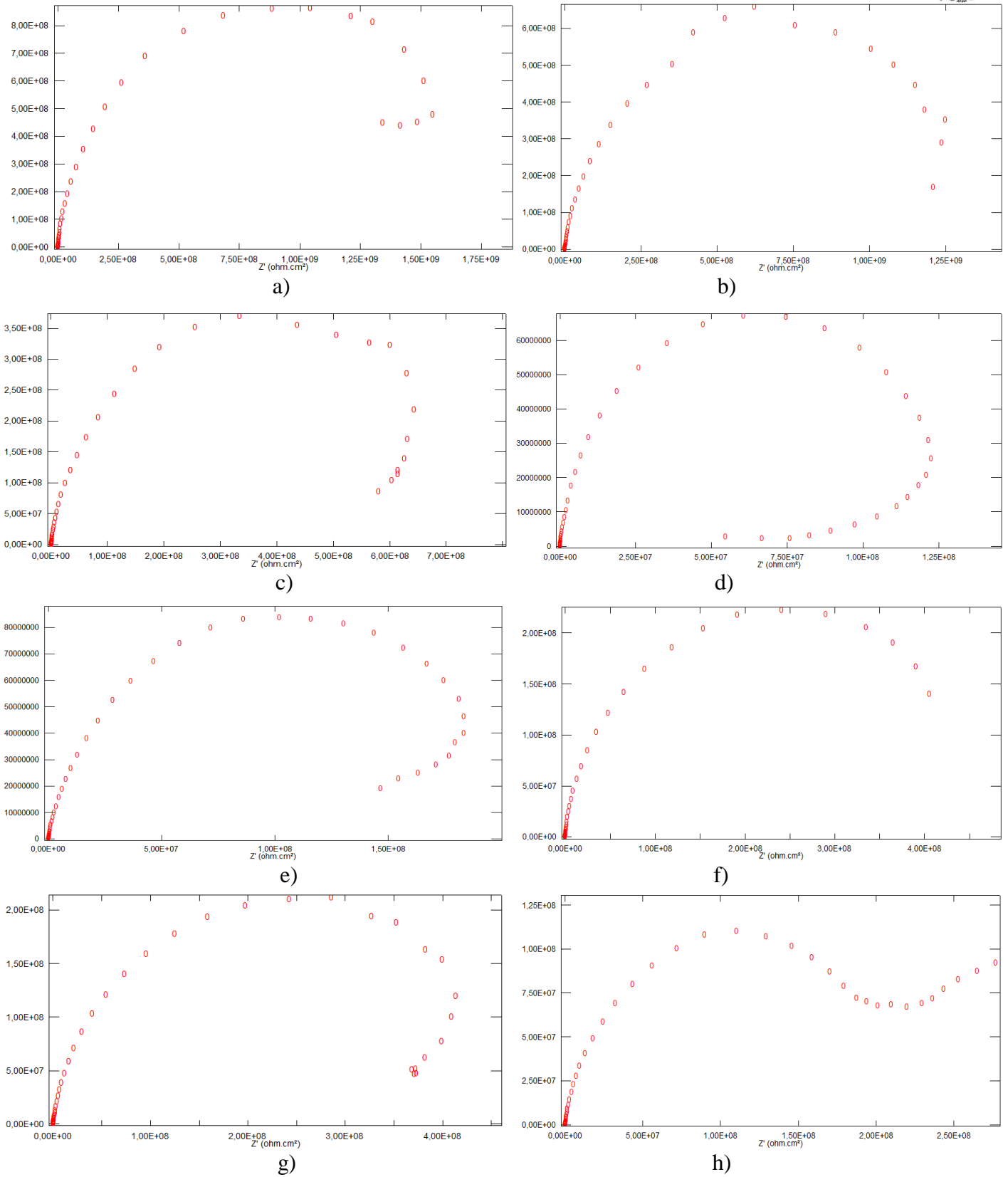


Figura 3.9 Resultados de la evaluación de EIS

a) Evaluación EIS del recubrimiento antes del ensayo en SO_2 . Evaluaciones del recubrimiento después de exposición en SO_2 b) 24hrs. c) 72hrs, d) 144hrs, e) 216hrs, f) 288hrs, g) 360, h) 452hrs.



Interfase metal-recubrimiento

Por otra parte y de lo observado en la cruz de san andres realizada a una de las muestras se logró visualizar el efecto del pigmento en la interfase metal-recubrimiento *figura 3.10*.

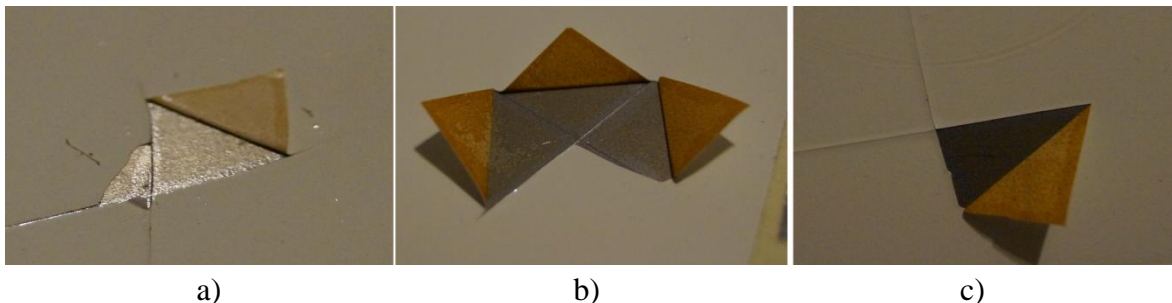


Figura 3.10 Desprendimiento de película en muestras sometidas a periodos de evaluación a)288hrs. b)360hrs. c)452hrs.

De lo anterior se decidió realizar una cruz similar a la de San Andrés, pero ahora sobre cada una de las muestras que fueron evaluadas, observando que aquellas con periodos menores a 216hrs. no presentaban un desprendimiento de la película, teniendo una adecuada adherencia, similar a lo obtenido inicialmente en el método de evaluación de adherencia, sin embargo, a periodos iguales o mayores de 288hrs. la adherencia disminuía, observando en la interfase metal recubrimiento un aumento de residuos de óxido.



Ensayos acelerados AC-DC-AC

La aplicación de esta técnica, permite realizar la evaluación de cualquier recubrimiento orgánico en tiempos menores que las técnicas anteriormente utilizadas, además de que permite observar el comportamiento y procesos difusivos en el material al ser evaluado.

El deterioro del recubrimiento está provocado por una polarización catódica. Los fenómenos de hidrólisis alcalina y el desprendimiento de H_2 y OH^- pueden producir una pérdida de adherencia en el recubrimiento que será evaluada posteriormente con EIS^{41} . En donde sólo una de las muestras evaluadas, de un total de 7 evaluadas, presentó esta pérdida de adherencia, *figura 3.11*, luego de ser evaluada durante 30 ciclos.



Figura 3.11 Muestra a 30 ciclos de evaluación con AC-DC-AC

Los resultados obtenidos mediante esta técnica permitieron observar de mejor forma la degradación del recubrimiento y los procesos difusivos presentes mediante los diagramas de nyquist, siendo esta una de las principales ventajas sobre otras técnicas, en la que es posible seguir la degradación del recubrimiento.

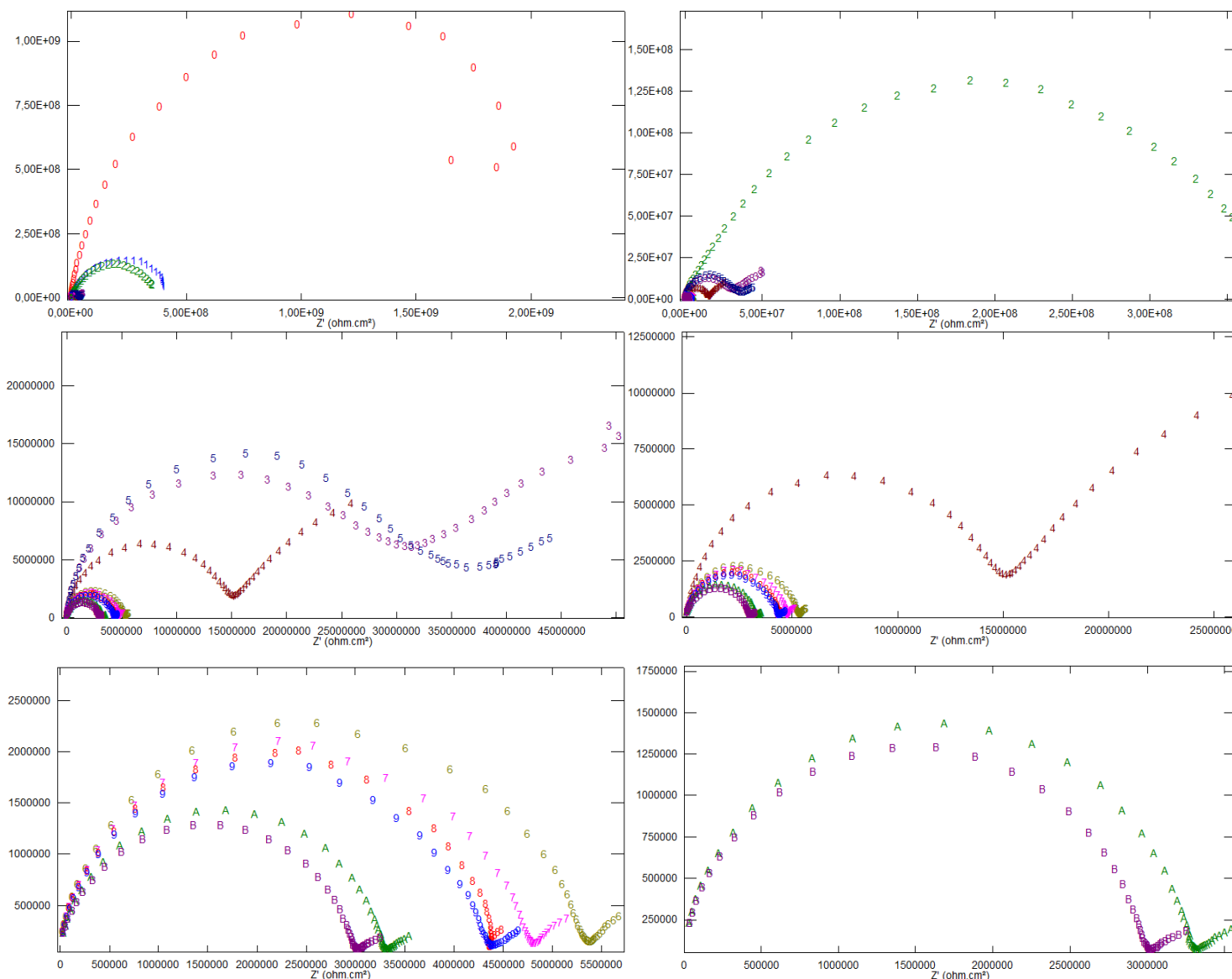
Los valores obtenidos inicialmente mediante esta técnica son de similar magnitud que las muestras evaluadas en los ensayos anteriores mediante la EIS, sin embargo, posterior a la medición se provoca una polarización catódica, como se mencionó anteriormente, siendo esta la variación de ser sometida en niebla salina o SO_2 .

Al término de cada polarización catódica se observó una disminución en la R_{tc} inicial, además de la disminución en el comportamiento capacitivo del recubrimiento, sin embargo, en algunos ciclos se presenta un aumento en la R_{tc} , disminuyendo drásticamente en la siguiente evaluación.

Los resultados mostrados en la *figura 3.12*, son referentes a una muestra evaluada durante 30 ciclos. En el primer ciclo de este ensayo presentó el recubrimiento alquidálico una R_{tc} de $2,497E+09$ [Ωcm^2], teniendo que la primer polarización catódica aplicada en este ensayo provocó una drástica disminución en la R_{tc} al realizar la segunda evaluación, obteniendo un valor de $4,268E+08$ [Ωcm^2], esto es un 17% del valor inicial obtenido.



La R_{tc} obtenida en el último ciclo, (*punto B*) fue de $3,045E+06$ [Ωcm^2], donde es visible la aparición de una pendiente, referente posiblemente a los procesos difusivos, representando una degradación del recubrimiento en comparación con el primer valor obtenido de 99.87%.



*Figura 3.12 EIS referente a la evolución en un ensayo AC-DC-AC
Presentación de la degradación del recubrimiento alquidálico durante la evaluación,
presentando la secuencia de izquierda a derecha*

La tabla 3.9 presenta los valores obtenidos en la R_{tc} de los gráficos de nyquist mostrados en la *figura 3.12*, en la cual es posible apreciar cuantitativamente la degradación sufrida por el recubrimiento al someterse a la técnica AC-DC-AC. Es posible observar que para el punto 5 se presenta un aumento en el valor de la R_{tc} de acuerdo a lo obtenido en el punto 4, esto



debido por una parte a la aparición de procesos difusivos que se presentan en el gráfico de nyquist, posiblemente a la obstrucción de los poros existentes por los productos de la oxidación del metal en el recubrimiento, formando una capa de tipo pasiva que permite al recubrimiento presentar mejores propiedades, sin embargo, al aplicar una nueva polarización catódica este fenómeno desaparece, como los procesos difusivos mostrados en el gráfico de nyquist, lo que permite la degradación del recubrimiento rápidamente.

Tabla 3.9 Valores de la R_{tc} del recubrimiento alquidálico en un ensayo AC-DC-AC

<i>Punto</i>	$R_{tc}[\Omega cm^2]$
0	2,497e09
1	4,268e08
2	3,769e08
3	2,958e07
4	1,480e07
5	3,242e07
6	5,264e06
7	4,743e06
8	4,404e06
9	4,176e06
10	3,311e06
11	3,045e06

Comparación del grado de degradación de las muestras evaluadas con recubrimiento alquidálico

Las evaluaciones realizadas permitieron establecer el grado de degradación sufrido por el recubrimiento alquidálico ante distintas atmósferas artificiales, en los cuales se puede apreciar que el mayor grado obtenido, al menos visualmente se realizó mediante el ensayo de corrosión en niebla salina, observando una clara delaminación de las muestras además de una pérdida sustancial en su protección hacia el sustrato metálico.

Por otra parte la evaluación realizada a las muestras mediante la técnica AC-DC-AC, mostró la degradación de los recubrimientos con mayor claridad y en forma más rápida que los otros ensayos realizados, obteniendo que esta técnica logró degradar el recubrimiento, aunque sin los efectos observados en la niebla salina.

Los ensayos en la cámara de corrosión con SO₂ mostraron un adecuado comportamiento del recubrimiento alquidálico ante este tipo de atmósfera, observando una leve disminución en la R_{tc} de las muestras y visualizando la superficie de las mismas al ser retiradas, que éstas permanecían sin pérdida de adherencia o ampollamientos en su superficie.

De lo anterior se muestran gráficos obtenidos a partir de los resultados realizados mediante las evaluaciones utilizadas, tratando con esto de presentar una referencia acerca de la



degradación presentada en cada una de las evaluaciones, en las cuales es posible apreciar la degradación presentada en el valor de la R_{tc} del recubrimiento alquidático mediante el ensayo en niebla salina, *figura 3.13a*), observado que los valores iniciales se encuentran dentro del mismo rango en cada una de las muestras evaluadas por *EIS*, presentando un ligero aumento a 24 y 72hrs. de exposición. A 144hrs. de exposición el recubrimiento presenta una ligera disminución en la R_{tc} , sin embargo a tiempos mayores de exposición la disminución en la resistencia es considerable, donde el recubrimiento ha disminuido su capacidad de protección hacia el sustrato.

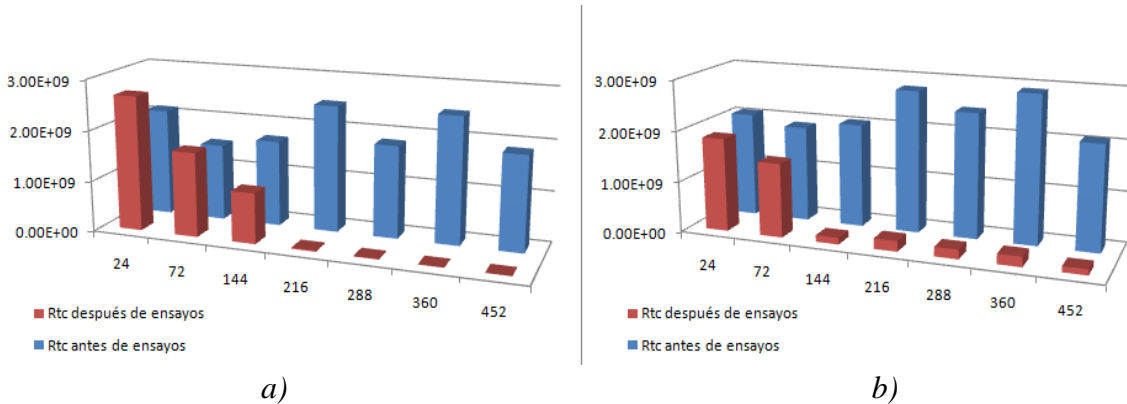


Figura 3.13 Degradación de las muestras antes y después de ser evaluadas en ensayos con cámaras de corrosión. a) niebla salina b) SO_2

Los ensayos de exposición de la muestras a SO_2 presentan una degradación paulatina en cada uno de los periodos de exposición a los que se sometieron las muestras, sin embargo la degradación apreciada, *figura 3.10b*), indica que a períodos de 24 y 72hrs. la disminución en la R_{tc} de las muestras es mínima, aunque a períodos de 144 a 452hrs., se mantiene dentro de un rango similar en el valor R_{tc} , sin presentar mayor degradación, observando esto en la inspección realizada sobre la superficie del recubrimiento, la cual no presenta señales de una degradación.

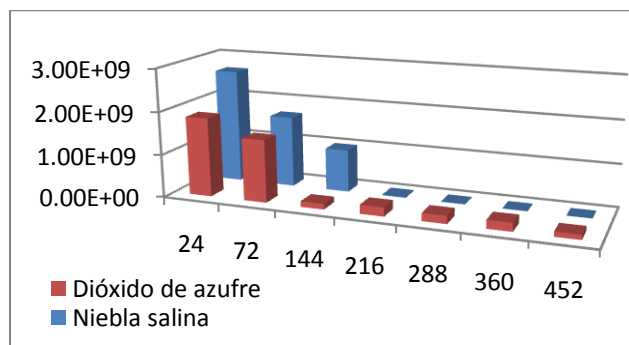


Figura 3.14 Comparación de la degradación en niebla salina y SO_2



El daño provocado en cada una de las muestras sobre la superficie del recubrimiento fue distinto en ambos ensayos, la cámara de niebla salina provocó en el recubrimiento una pérdida de adherencia y la formación de ampollamientos sobre su superficie, además de una disminución en la R_{tc} del recubrimiento, por otra parte, los ensayos con SO_2 provocaron en el recubrimiento alquidático una leve disminución en la R_{tc} , sin embargo ésta se mantuvo a partir de períodos de exposición mayores a 144hrs, lo cual no sucede en el ensayo de niebla salina, *figura 3.14*. Apreciando esto de mejor manera en la *figura 3.15*, en la cual se descartan los valores más altos de la R_{tc} y se toman sólo aquellos valores a partir de períodos de exposición mayores a 216hrs., observando una importante diferencia, lo cual se refleja inspección de las muestras a los mismos tiempos de exposición.

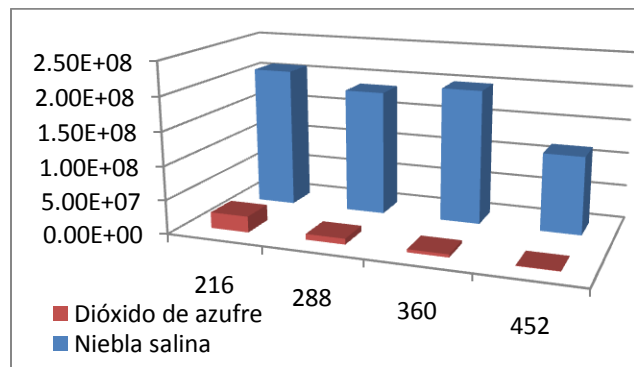


Figura 3.15 Comparación de la degradación con niebla salina y SO_2 , de 216 a 452hrs. de exposición

Los ensayos realizados con la técnica AC-DC-AC presentaron resultados similares a lo obtenido en los ensayos de cámara de niebla salina, en ambas pruebas se utilizó NaCl, aunque la concentración difiere. Por una parte en niebla salina se utilizó una concentración en peso de 5% y en AC-DC-AC 3.5%, sin embargo el avance en la degradación de las muestras no fue el mismo en comparación de las horas expuestas con los ciclos evaluados, pero se encontró una similitud en los resultados de las muestras evaluadas en ambas técnicas, *figura 3.16*.

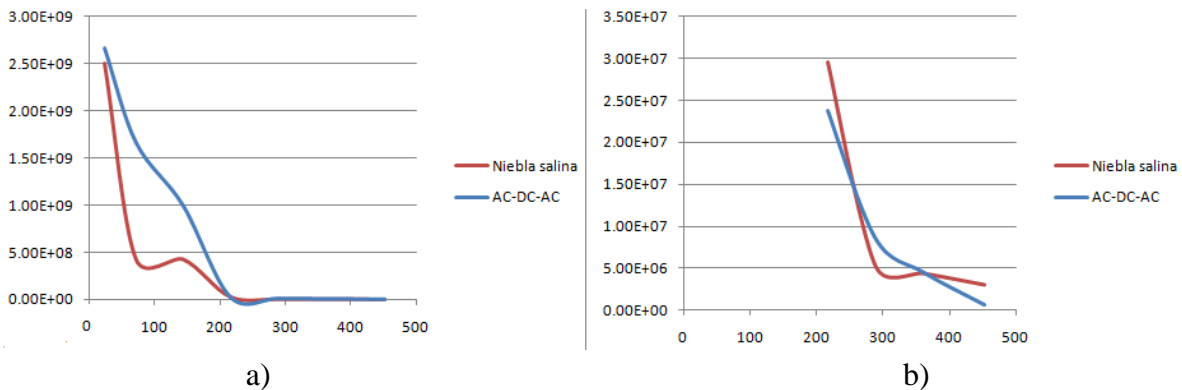


Figura 3.16 Comparación ensayos niebla salina y AC-DC-AC



El valor de la R_{tc} a un período de 24hrs corresponde a una magnitud similar al ciclo 0 en AC-DC-AC, esto es, sin aplicar ninguna polarización catódica, sin embargo la degradación debida a una polarización catódica es mayor que lo mostrado en la niebla salina en un periodo de 24hrs. e incluso a 72hrs. encontrando nuevos valores similares a periodos de exposición de las muestras a 144hrs. que correspondieron a 2 ciclos con la técnica electroquímica. Para mayores tiempos de exposición en niebla salina se encontró una similitud con una mayor cantidad de ciclos en AC-DC-AC, *figura 3.16 b)* mostrando esto cuantitativamente según lo presentado en la *tabla 3.10*.

Tabla 3.10 Correspondencia en valores de R_{tc} en niebla salina y AC-DC-AC

R_{tc} Niebla salina [Ωcm^2]	R_{tc} AC-DC-AC [Ωcm^2]
2.66e9-24hrs	2,497e09-ciclo0
1.66e9-72hrs	4,268e08-ciclo2
9.927e8-144hrs	4,268e08-ciclo2
2.377e7-216hrs	2,958e07-ciclo7
8.511e6-288hrs	5,264e06-ciclo14
4.50e6-360hrs	4,404e06- ciclo18
6.169e5-452hrs.	3,045e06-ciclo21



Capítulo 4

Discusión

Recubrimiento alquidálico

La formulación de un recubrimiento alquidálico se planteó en un principio con la finalidad de realizar una pintura con ciertas características que le permitieran presentar un óptimo desempeño ante los métodos de evaluación a los que se sometería, sin embargo y de acuerdo a los resultados obtenidos en los ensayos de cámara de niebla salina y mediante la técnica *AC-DC-AC*, el recubrimiento presentó un inadecuado desempeño, aunque por otra parte al ser evaluado en cámara con SO_2 , éste presentó un mejor comportamiento.

El recubrimiento alquidálico se formuló con un considerable contenido en sólidos, lo cual influye en el valor obtenido de la *CPV*, se sabe que existen otros factores que pueden influir en la composición del recubrimiento, como son el índice de absorción de aceite o la geometría de las partículas, por mencionar algunos factores, pero la finalidad en la elaboración de este recubrimiento fue conocer la composición del recubrimiento a evaluar, y a partir de esto lograr establecer la influencia de los componentes antes los métodos de evaluación a los que se sometió el recubrimiento.

La *CPV* obtenido para este recubrimiento, se encontró según la literatura consultada²⁶, por encima del valor *CCPV*, *figura 4.1*, por lo que, al ser superior la *CPV* se pudieron generar espacios entre las partículas de pigmento, los cuales fueron ocupados por el aire, esto debido a que el ligante resultó insuficiente, lo cual se puede explicar debido que al ser un recubrimiento base solvente, el vehículo que rodea las partículas del pigmento dispersado en la pintura no logró realizar un adecuado empaquetamiento de las partículas del pigmento y el ligante.

Lo anterior podría dar pie a que al estar en contacto el recubrimiento formulado en un ambiente con un alto contenido de humedad permitiera que el electrolito avanzara sin ofrecer algún tipo de efecto barrera que protegiera al sustrato metálico del medio, sin



embargo, el uso de un pigmento como Si/Ca podría mejorar estas características, ya que al ser un pigmento de tipo inhibidor de la corrosión lograría mediante efectos químicos obstruir estas vías de acceso del electrolito, lo cual incrementaría la propiedades de la película ante ese medio de exposición.

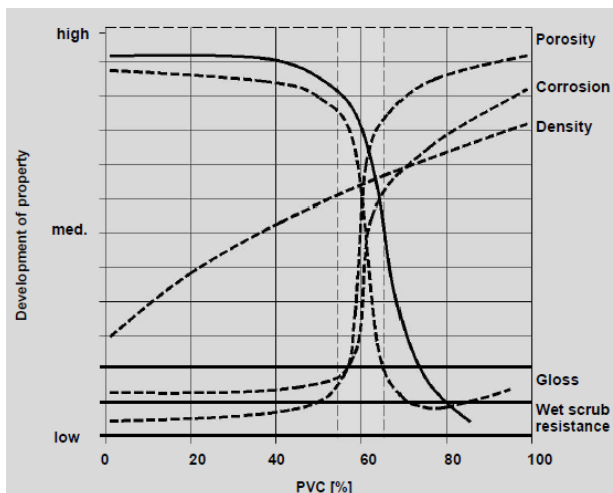


Figura 4.1 Diagrama porcentaje en la variación de la CPV³⁶

Ensayos acelerados

Exposición en niebla salina

El comportamiento del recubrimiento en exposición de niebla salina mostró que este presentaba un buen comportamiento en períodos inferiores de 72hrs., sin embargo a mayores períodos de exposición su degradación fue acelerada y casi total a periodos de 452hrs., esto es, la película se encontraba aún adherida al recubrimiento, sin embargo y de acuerdo a los gráficos de nyquist obtenidos de la evaluación, esta película ya no ofrecía ningún tipo de protección al sustrato metálico.

El inadecuado comportamiento del recubrimiento ante esta prueba podría deberse a la constante interacción del medio que rodea las muestras, provocando en el recubrimiento que el electrolito encuentre vías de acceso hacia el sustrato metálico; al ser constante esta interacción, los efectos que podría causar el pigmento no se ven reflejados, ya que no existe un período en el que éste pueda actuar

Lo anterior se puede establecer de acuerdo a la acción en el comportamiento anticorrosivo del pigmento Si/Ca, indicando que cuando el agente agresivo (NaCl) entra en contacto con la sílice, se produce el mecanismo de intercambio iónico, quedando el agente agresivo atrapado en la sílice, mientras que el calcio es liberado por el proceso de intercambio.⁴²



Posteriormente el calcio migra hasta la interfase metal recubrimiento formando una barrera que previene la corrosión causada por los iones agresivos que alcanzan la superficie metálica.⁴³

La protección anticorrosiva mostrada en las primeras 72hrs. de exposición puede deberse a una pasivación del metal, como consecuencia del depósito de una película de silicatos sobre la superficie del acero, como consecuencia del pigmento.

Sin embargo debido a la presencia de Cl^- y la interacción constante con la superficie del recubrimiento aumenta la interacción del intercambio iónico, provocando que a mayores tiempos de exposición la pérdida en las propiedades del recubrimiento se haga más notoria, provocado la pérdida de adherencia en el recubrimiento. Esto debido por una parte también a que el recubrimiento no ofrece una adecuada protección barrera, en la cual los poros del recubrimiento permiten la llegada del NaCl rápidamente al sustrato metálico, que aunado a la constante interacción de humedad provocan que las características propias del pigmento no sean suficientes para contrarrestar y ofrecer mecanismos de pasivación, que logren la obstrucción de los poros y con eso disminuir los efectos en la degradación del recubrimiento.

La interacción entonces de la niebla salina y los Cl^- presentes en el recubrimiento con llevan a una rápida degradación de la película, que aún con las propiedades inhibidores del pigmento Si/Ca , sólo logran presentar un adecuado comportamiento en las 72hrs. Por lo tanto, esto favorece una inhibición reversible en la solución de cloruro sódico, por la cual los agentes inhibidores dejan de ser efectivos al cabo de 3 días, debido a una posible competencia entre agente agresivo e inhibidor, que provoca una protección inestable del metal con el tiempo.

Exposición en SO_2

Las muestras evaluadas mediante el ensayo en cámara de corrosión en SO_2 mostraron un comportamiento adecuado de la película, por una parte, se esperaba que al ser un método cíclico, en el cual existían variaciones de temperatura y humedad constante, podrían provocar defectos sobre la superficie de la película, sin embargo, y de acuerdo a los métodos de evaluación realizados a la superficie de las muestras se presentó sin grandes variaciones, observando de igual forma este fenómeno al evaluar la R_c de los recubrimientos al finalizar la prueba con SO_2 mediante la técnica de *EIS*.

Los resultados obtenidos en comparación con los de niebla salina difieren enormemente, como se mencionó anteriormente las condiciones difieren a las condiciones en niebla salina, de ahí que los resultados obtenidos discrepen. Por una parte el recubrimiento evaluado en SO_2 presenta una película casi intacta en su superficie, sin observar algún tipo



de ampollamiento debido a la exposición, lo cual no sucede en la cámara de niebla salina, donde es clara la degradación de la película del recubrimiento.

La evaluación mediante este método permitió que los componentes del recubrimiento, en particular del pigmento Si/Ca reaccionaran químicamente, realizando un proceso de inhibición de acuerdo a las características que éste presenta. Lo anterior se establece al realizar un desprendimiento de la película en muestras expuestas a distintos periodos, observando que a mayores tiempos de exposición la adherencia del recubrimiento en el sustrato disminuye, debido esto a los fenómenos de inhibición en la interfase metal recubrimiento.

Los resultados obtenidos mediante EIS presentan que la degradación de este recubrimiento al ser evaluado en una cámara con SO_2 tiene un comportamiento adecuado, donde los valores de la R_{tc} no disminuyen considerablemente, apenas un 20% en promedio en comparación con el valor inicial de la R_{tc} .

Lo anterior se interpreta de acuerdo a lo observado en la interfase metal-recubrimiento, que se debe a la acción inhibidora de los componentes que forman la película. Por una parte el electrolito siempre está en contacto con la película, pero al ser una prueba cíclica permite que estos fenómenos inhibidores se realicen, protegiendo al metal y alargando la vida del recubrimiento, sin embargo, las consecuencias negativas de estas propiedades se ven reflejadas en la pérdida de adherencia de la película a mayores tiempos de exposición, las reacciones ocurridas en la interfase metal recubrimiento disminuyen las propiedades de la película, entonces paulatinamente el recubrimiento perderá toda acción de protección sobre el sustrato.

Técnica AC-DC-AC

Los ensayos mediante esta técnica exponen la superficie del recubrimiento en estudio en un electrolito, por lo que la interacción de iones es permanente aún sin la aplicación de una polarización catódica.

La interacción constante de Cl^- posibilitan la interacción de reacciones dentro de la celda electroquímica que aunado a la polarización catódica aplicada aceleran los procesos corrosivos en el recubrimiento y donde las propiedades del pigmento Si/Ca presentan una inhibición de estos procesos corrosivos, provocando una especie de pasivación en el recubrimiento, lo cual mejora las propiedades del recubrimiento momentáneamente, ya que una vez que el electrolito alcanza la superficie metálica las propiedades de la película disminuyen, provocando una pérdida en la adherencia de la película y dejando desprotegido al sustrato.



Como se pudo apreciar en los gráficos de *Nyquist*, el recubrimiento presenta una degradación paulatina en sus propiedades observando esto mediante la R_{tc} obtenida de dichos gráficos y la cual aumenta en algunos ciclos debido posiblemente a la formación de productos de corrosión en la película, disminuyendo la interacción de Cl^- , los cuales una vez disminuido este fenómeno atacan al sustrato metálico ya sin protección. Esto tiene su explicación debido al uso de un pigmento de carácter inhibitor, de los cuales se ha reportado que tienden a absorber humedad del ambiente. El metal base entonces forma una capa tipo pasiva, la cual obstruye los poros de la pintura y dan como resultado un aumento momentáneo de la R_{tc} , como lo observado, de igual forma que en los otros métodos de evaluación se observa que a mayores ciclos de evaluación realizados la película del recubrimiento ve disminuida su adherencia.

Comparativo de los métodos de evaluación utilizados

El comportamiento mostrado por el recubrimiento permitió observar las diferencias existentes entre cada uno de los métodos utilizados, sin embargo, se observó ciertas características similares entre el ensayo de niebla salina y la técnica *AC-DC-AC*, de las cuales y de acuerdo a los valores obtenidos mediante la *EIS*, se tiene que el comportamiento de la película es similar en ambos casos, esto es, los valores de R_{tc} fueron similares en algunos ciclos a lo observado en períodos de exposición en niebla salina, además de que ambas evaluaciones no permitieron que el recubrimiento presentará las características propias de los componentes que lo formaban y que eran inhibitoras de las corrosión, aunque fue posible observar este fenómeno en algunos ciclos mediante la técnica *AC-DC-AC*, sin lograr observarlo mediante en el ensayo en cámara de niebla salina.

Por otra parte, la evaluación en cámara de corrosión con SO_2 no presentó un comportamiento similar a lo observado en los otros dos métodos, debido a que en esta prueba no se utiliza $NaCl$ como electrolito, permitiendo observar los fenómenos inhibitoras de los componentes de la película, observando una disminución mínima en los valores de la R_{tc} , y que de acuerdo a los resultados visualizados en los diagramas de *nyquist* es posible observar fenómenos difusivos en la interfase metal recubrimiento debida a las propiedades de inhibición corrosiva del recubrimiento, las cuales no pueden ser observadas claramente en los ensayos en niebla salina, aunque si se logran presentar estos fenómenos difusivos con la técnica *AC-DC-AC*, en la cual se presentan cuando la R_{tc} aumenta su valor de acuerdo al ciclo anterior, observando la formación de una impedancia de warburg en esos ciclos, desapareciendo una vez que el recubrimiento no presenta protección alguna al sustrato.



Conclusiones

Los resultados obtenidos en la formulación del recubrimiento, presentan según la *CPV*, una formación de canales en el recubrimiento que permiten la interacción pronta de los electrolitos con el sustrato metálico, por lo que la formulación del recubrimiento orgánico no fue la adecuada para ambientes con alta concentración de humedad o inmersión, provocando que con un alto valor en la *CPV* la interacción del electrolito fuera acelerada promoviendo la rápida llegada de éste al sustrato metálico, creando un pobre efecto barrera e imposibilitando que las características de intercambio iónico e inhibición del pigmento se desarrollaran adecuadamente.

La ineficiencia de las propiedades barrera y del pigmento Si/Ca queda de manifiesto por el mal comportamiento anticorrosivo obtenido en el ensayo de niebla salina, la alta humedad presente en esta prueba permite la interacción del electrolito con la película del recubrimiento, por lo que la rápida interacción con los iones Cl^- , ocasionan que el recubrimiento alquidálico y las propiedades inhibitoras del pigmento no ofrezcan una adecuada protección sobre el sustrato. De igual forma sucede en los métodos de evaluación con la técnica *AC-DC-AC*, en la cual el contacto con el electrolito utilizado provoca en el recubrimiento una rápida interacción en el intercambio iónico de los elementos del pigmento, los cuales no logran inhibir los procesos corrosivos en el sistema, finalizando con una rápida pérdida en las propiedades protectoras de la película.

El ensayo realizado con exposición de las muestras en SO_2 presenta que la interacción de poca humedad en la película permita al recubrimiento conservar las características protectoras sobre el sustrato, considerando que esta es la principal razón por la que el recubrimiento mostró un adecuado comportamiento bajo este ensayo.

La comparación en los resultados obtenidos de los distintos ensayos permiten establecer que el recubrimiento alquidálico evaluado presentara un adecuado desempeño donde las condiciones de humedad no sean altas o que éste no se encuentre en contacto permanente, esto es, que el recubrimiento no se entre en inmersión.

Los ensayos realizados presentan características distintas en su forma de exposición de las muestras, aunque los ensayos de niebla salina y la técnica *AC-DC-AC* podrían correlacionarse por los períodos de exposición de una muestra en cámara de niebla salina con los ciclos de evaluación realizados con *AC-DC-AC*, siendo importante tomar en cuenta las características en la evaluación realizada en estos últimos, estableciendo los tiempos y potenciales aplicados durante la polarización catódica, los cuales influirían en la unificación de resultados, sin embargo esto sería influenciado también por el tipo de recubrimiento evaluado.



Bibliografía

1. Sánchez Evangelista E., *Evaluación de recubrimientos orgánicos por métodos potencioestáticos en ensayos de corrosión*, Tesis de Licenciatura, UNAM 2010.
2. Vázquez Vaamonde A. et al, *Ciencia e ingeniería de las superficies de los materiales metálicos*, Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid 2000.
3. Genescá Llongeras et al, *Más allá de la herrumbre*, Fondo de cultura económica, México 1986.
4. Koch, G.H., et al, *Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States*, FHWA-RD-01-156, Federal Highway Administration, U.S. Department of Transportation, Washington, D.C., 2001.
5. Medina Custodio O., *Análisis del deterioro por corrosión microbiana en un acero de bajo carbono*, Tesis de Maestría, UNAM 2006.
6. Rodríguez Blasco M., *Formulación y evaluación de imprimaciones epoxi anticorrosivas, curables a temperatura ambiente*, Tesis Doctoral, España 2004.
7. Parker Dean, *Enciclopedia de la química industrial Tecnología de los recubrimientos de superficie*, 7 (1, 16, 19, 22 y 30). Trad. Jiménez Moreno, Grumo, España 1978.
8. Ortega Mendoza M., *Evaluación electroquímica de dos inhibidores de corrosión para su empleo en pinturas anticorrosivas base agua*. Tesis de Maestría, UNAM 2008.
9. Bard Allen. *Electrochemical methods. Fundamental and applications*. 2da. ed. Wiley, EUA 2003
10. Kelly Robert et al. *Electrochemical techniques in corrosion science engineering*, Marcel Dekker, EUA 2003
11. Loveday D. et al, *Evaluation of organic coatings with electrochemical Impedance Spectroscopy. JCT CoatingsTech*.
Parte 1 *Fundamental of Electrochemical Spectroscopy*. Agosto 2004, pp. 46-52
Parte 2 *Application of EIS to Coatings*, Octubre 2004, pp. 89-93.
Parte 3 *Protocols for Testing Coatings with EIS*, Febrero 2005, pp. 22-27
12. Cremer N. et al., *Prohesion compared to salt spray and outdoors. Cyclic methods of accelerated corrosion testing*. Reimpreso The Q-Panel Company, England.
13. Fedrizzi, L., et al, *Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling*, Progress in Organic Coatings 48 (2003) 271-280.
14. ASTM. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. Designation B117-11
15. ASTM. Standard Practice for Conducting Moist SO₂ Tests. Designation G87-02(2007)



16. Svensson, J.E, et al. *A Laboratory Study of the Effect of Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulphure Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zinc*. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, 1997
17. Claydon, D.A., *Performance Testing of Anti-corrosive Coatings*, Technical paper, AKZO -International Protective Coatings (2002).
18. Mischczyk, A., et al, *Accelerated ageing of organic coating systems by thermal treatment*. Corrosion Science 43 (2001), 1337-1343.
19. Jacques, L.F.E., *Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings*, Progress in Polymer Science 25 (2000) 1337-1362.
20. Wit, J.H.W. et al, *Evaluation of Coatings - A total system Approach*, Materials Science Forum, 247 (1997) 69-82.
21. Whitehouse, N, et al, *Problem Solving Forum: Which Accelerated Test Is Best?*, Journal of Protective Coatings and Linings, August 2000, 17-28.
22. Giudece C et al., *Tecnología de pinturas y recubrimientos. Componentes, formulación, manufactura y control de calidad*. Eductecne, Argentina 2009.
23. Bilurbina Alter., *Corrosión y protección*, UPC, España 2003.
24. Buxbaum G. et Pfaff, *Industrial Inorganic Coatings*, 3era. ed. Wiley, Alemania 2005.
25. Stoye Dieter., *Paints, coatings and solvents*, 2da. ed. Wiley, Alemania 1998.
26. Hare C., *Protective Coatings. Fundamentals of Chemistry and composition*, Technology Publishing Company, EUA 1994.
27. Aldás, M. et Rivas J., *Determinación de la influencia de la corrosividad atmosférica industrial, marino, urbano y urbano húmedo sobre sistemas de pinturas con pigmentos anticorrosivos en base fosfatos*, Tesis de Licenciatura, EPN, Ecuador 2008.
28. Forsgren, A. *Corrosion control through organic coatings*, CRC press taylor & francis group, 2006.
29. Gómez Ramírez. *Degradación y evaluación de recubrimientos orgánicos por medio de la técnica AC-DC-AC*, Tesis Licenciatura UNAM, México 2008.
30. ASTM Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test: Designation D3359
31. Rammelt, U. et al, *Characterization of active pigments in damage of organic coatings on steel by means of electrochemical impedance spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 1994.
32. Romagnoli, R., et al, *The mechanism of the anticorrosive action of calcium-exchanged silica*. Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions, 2003.
33. Svoboda, M. et al, *Properties of coatings determined by anticorrosive pigments*. Progress in Organic Coatings, 1984.
34. Giúdice, C. et al. *Optimising the corrosion protective abilities of micaceous iron oxida containing primers*, Anticorrosion Methods and Materials, Inglaterra 2000.
35. Masschelein L., *Los solventes*, Traducción Castro Concha Alejandra, Publicaciones (Centro Nacional de Conservación y Restauración) Chile 2004.
36. Goodwin, J., et al. *Particle Interactions and Dispersion Rheology*, Glass, J. Ed., Technology for Waterborne Coatings, ACS Symposium Series N° 663, PMSE, 1997
37. ISO 2808:2007 Paints and varnishes -- Determination of film thickness



38. Galván, J.C., *Estudio de la Capacidad Anticorrosiva de las Películas de Pintura mediante Técnicas Electroquímicas*. 1987, Universidad Complutense de Madrid: Madrid. p. 197.
39. ASTM. Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces. Designation D610
40. Feliu S., et al, "The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters. Annual corrosion", *Corros.Sci.* 34(3), 403-414 (1993).
41. Giúdice, C. A., et al. *Pigment dispersion degree and its evolution in storage*, *Pigment and Resin Technology*, Inglaterra, 27 (5), 298-303, 1998
42. Howard, R.L., et al., *Inhibition of cut edge corrosion of coil-coated architectural cladding*. *Progress in Organic Coatings*, 1999. **37**(1-2): p. 83-90.
43. Flick, E.W., *Corrosion Inhibitors - An Industrial Guide*. William Andrew Publishing/Noyes. 2nd ed. 1993