



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE INGENIERÍA

## EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS POR MÉTODOS POTENCIOSTÁTICOS.

### T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO MECÁNICO**

P R E S E N T A

**RODRIGO NICOLÁS LÓPEZ TEJEDA**



DIRECTOR DE TESIS:  
DR. ARMANDO ORTIZ PRADO

MÉXICO, D.F.

2010



## Contenido

Capítulo 1 .....	4
La protección a la corrosión a través de los recubrimientos orgánicos. ....	4
1.1 Recubrimientos orgánicos .....	5
1.2 Preparación superficial.....	11
1.3 Métodos de aplicación.....	15
Capítulo 2 .....	21
Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión. ....	21
2.1 Extrapolación de Tafel.....	23
2.2 Resistencia a la polarización .....	25
2.3 Análisis de ruido electroquímico .....	25
2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica. (EIS).....	26
2.5 Aplicación de EIS en recubrimientos orgánicos .....	30
Capítulo 3 .....	33
Desarrollo experimental.....	33
3.1 Selección del material a proteger.....	34
3.2 Selección del recubrimiento.....	35
3.3 Elaboración y preparación superficial de probetas.....	36
3.4 Aplicación de los recubrimientos .....	37
3.5 Inspección microscópica .....	38
3.6 Técnicas electroquímicas .....	38
3.7 Inspección microscópica y macroscópica.....	44
Capítulo 4 .....	45
Análisis de Resultados .....	45





4.1	Primario acrílico base agua .....	45
4.2	Epóxico catalizado con alto contenido en zinc.....	49
4.3	Epóxico de alquitrán de hulla .....	56
	Discusión general.....	64
	Conclusiones .....	65
	Recomendaciones .....	67
	Trabajos posteriores .....	67
	Bibliografía .....	68





## Resumen

Al observar una pintura sobre cualquier metal generalmente se cree que el tipo de protección conferida por ésta sólo se limita a una protección barrera entre el sustrato y el ambiente al que se expone, y en cierto modo esto resulta ser cierto, sin embargo existen diversos tipos de recubrimientos orgánicos que presentan características especiales contra la protección de metales, estos se encuentran formados de diversos componentes como son resinas, pigmentos y disolventes, por ser los más importantes, los cuales les confieren propiedades que al exponerse en cualquier ambiente, brindan una protección extra además de la barrera.

El objetivo de estudio de esta Tesis de Licenciatura fue determinar la calidad de distintos recubrimientos orgánicos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

En los capítulos 1 y 2 de este trabajo se presenta información general acerca de los diversos recubrimientos orgánicos y los componentes que los forman, también de los métodos existentes para realizar la preparación de la superficie y la aplicación del recubrimiento, considerando que sin estos no se puede garantizar un óptimo desempeño de cualquier recubrimiento por mejor que sea, también se presentan conceptos básicos acerca del mecanismo de la corrosión y de los diversos métodos electroquímicos utilizados en la evaluación de recubrimientos, presentando conceptos generales acerca del tipo de proceso que siguen y de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo.

En el capítulo 3 se presenta el desarrollo experimental utilizado, continuando en el capítulo 4 donde se presenta el análisis de resultados correspondiente de tres recubrimientos orgánicos, los cuales fueron un acrílico base agua, epóxico catalizado rico en zinc y epóxico de alquitrán de hulla, con 4 distintas concentraciones para los dos últimos recubrimientos mencionados, sin poder hacer ésta variación en el acrílico base agua, ya que este presentó problemas en su aplicación al ser diluido, aplicando cada uno de los recubrimientos con una pistola de aspersión de aire por gravedad.

Finalmente, todo el trabajo realizado ha permitido establecer las características de cada uno de los recubrimientos y su comportamiento durante su evaluación, los problemas y consideraciones que se deben hacer para poder lograr un óptimo desempeño de éstos.





# Capítulo 1

## La protección a la corrosión a través de los recubrimientos orgánicos.

El fenómeno de la corrosión se trata de evitar en cualquier tipo de industria, ya que puede ocasionar graves pérdidas económicas. Un método muy recurrente para disminuir los estragos de la corrosión es el uso de recubrimientos sobre aquellas superficies que se podrían ver afectadas debido a las inclemencias del medio u otros factores que tengan una incidencia importante sobre el desempeño del material y en donde los recubrimientos orgánicos abarcan un papel relevante en la mitigación y control de este problema.

Los recubrimientos orgánicos tienen la finalidad de disminuir el deterioro y alargar la vida útil de los materiales. Estos recubrimientos se encuentran elaborados a partir de diversos componentes en forma natural o sintética, que al aplicarse sobre una superficie forman una película delgada que la protege del medio.

Es importante tener en cuenta que la corrosión es normalmente un fenómeno electroquímico, entonces, un aumento en la resistencia eléctrica en la superficie del material funcionará como protección. Algunos recubrimientos orgánicos cumplen con esto por el hecho de presentar altas propiedades dieléctricas, además de impedir la entrada de oxígeno, este tipo de recubrimientos se dice que cumplen con un efecto barrera. Otro tipo de recubrimientos se comportan de forma tal que reducen la corrosión por efectos químicos entre el recubrimiento y el sustrato, inhibiendo el proceso de corrosión, por último se consideran aquellos recubrimientos los cuales emplean componentes anódicos en el pigmento, teniendo entre los recubrimientos más comunes aquellos ricos en zinc.<sup>[1]</sup> Lo anterior adquiere gran importancia cuando es necesario utilizar material que presente características mecánicas aceptables y además de esto posean una alta resistencia a la corrosión, lo cual difícilmente se puede resolver empleando un mismo material sin elevar el costo del proceso.





## 1.1 Recubrimientos orgánicos

Un recubrimiento orgánico se basa en compuestos naturales, sintéticos o una mezcla de ambos. Es un producto que permanece en estado líquido en el envase, pero si se extiende convenientemente sobre una superficie queda transformado, ya que éste, al ser una suspensión, que al aplicarse sobre una superficie en forma de capas finas, por evaporación o por reacción, se convierte en una capa más o menos impermeable que aísla al objeto recubierto del medio ambiente, a pesar de que su espesor no es mayor que el de una hoja de papel, resultando duradero y en muchos casos mejor que algunos metales utilizados en igualdad de espesor.

Las características de un recubrimiento orgánico son determinadas por su composición, que permite la viscosidad, la conductividad eléctrica y el comportamiento en secado, también, las características de la película (brillo, elasticidad, resistencia a la abrasión, dureza, adherencia y acabado superficial) son determinadas por las características del recubrimiento. La condición de la superficie del sustrato (limpieza, libertad de polvo y de grasa) es también un factor importante.

Como se mencionó anteriormente, estos recubrimientos se basan en diversos compuestos naturales o sintéticos, esto podría llevar a confusión. Por ejemplo, muchos de los recubrimientos consisten en partículas inorgánicas del pigmento dispersado en una matriz de tipo orgánico (aglutinante), de ahí que se considere como recubrimientos orgánicos aquellos que contengan una matriz orgánica. [2]

### Desarrollo de las pinturas

Las pinturas existen desde tiempos remotos, en la prehistoria se utilizaban para representar sucesos sobre roca (pinturas rupestres). En algunas civilizaciones se usaban como recubrimientos en barcos, utensilios musicales, armas, templos y palacios, con una gran variedad de pigmentos y aglutinantes, algunos de ellos utilizados hasta el presente, aplicadas sobre una gran variedad de materiales incluyendo metales, madera, papel, productos textiles, cuero, vidrio y plásticos. Se consideran como esenciales para realizar eficazmente muchas de las operaciones de la industria.





Durante su desarrollo han existido grandes cambios en su elaboración. En un principio el conocimiento adquirido pasaba de padre a hijo, haciendo que la formulación fuera casi un arte y en consecuencia los progresos técnicos eran extremadamente lentos y la técnica era bastante elemental.

Fue hasta el siglo XIX en que la primera fábrica de pinturas fue construida; en Filadelfia en 1804, ya para el año de 1900 se comenzaron a emplear químicos buscando elevar la calidad de las pinturas. Esto trajo como consecuencia que químicos y productores dieran inicio a la *Federation of Societies for Paint Technology*, diseñada para el estudio mutuo de la tecnología de las pinturas así como para elevar la calidad de éstas.

Con estos progresos el avance de la industria de las pinturas ha sido constante y acelerado en cuanto al crecimiento tecnológico. Las pinturas modernas están muy por encima de aquellas fabricadas a principios del siglo XX, en cuanto a calidad y comportamiento. Posiblemente dentro de algunos años los recubrimientos actuales parecerán pobres. Este acelerado progreso ha sido principalmente el resultado de la gran cantidad de investigaciones que ahora se llevan a cabo en comparación con las que se hacían hace 50 años, lo que hace preciso un íntimo conocimiento de las materias primas utilizadas en la elaboración de pinturas, de los procesos empleados y de las características generales de las películas obtenidas a partir de los productos con que se elaboran. <sup>[3]</sup>

## Componentes que forman a las pinturas

Los principales componentes utilizados para elaborar pinturas son; disolventes, aglutinantes, pigmentos y aditivos. Se conocen en la industria de las pinturas como materias primas, aunque estén lejos de serlo en un sentido estricto. El proceso de fabricación de una pintura consiste en una pre-mezcla del pigmento con una parte del disolvente en la dispersión o molienda de esta mezcla, completado de la misma forma con los restantes componentes de la fórmula, el ajuste de color, de viscosidad y demás características de control, y finalmente el filtrado o centrifugado. <sup>[4]</sup>

### Aglutinantes

Se denominan formadores de película o filmógenos, se elaboran a base de resinas, aceites y plastificantes. En algunas pinturas, normalmente se necesitan mezclas de por lo menos dos o a veces hasta media docena de estos para obtener la





combinación conveniente de propiedades. Ofrecen características como color, dureza o flexibilidad, adherencia, resistencia al calor, a la luz, a la humedad, agentes químicos y atmosféricos entre otros, por lo que, para llevar a cabo una formulación acertada de sus componentes se requiere un conocimiento en las características de su comportamiento. [2]

## Pigmento

El pigmento proporciona color, consistencia, duración, brillo, efecto sobre la viscosidad del vehículo, siendo éste último toda la parte líquida de las pinturas, sean volátiles o no. Una pintura sin pigmento, solo con disolvente, recibe el nombre de barniz o laca, no tiene carácter de inhibidor, ni ejerce ningún tipo de protección catódica, su acción protectora se limita al efecto barrera.

Existen diversos tipos de pigmentos, como:

- **Pasivos:** Los cuales reconstruyen y estabilizan el revestimiento de óxido en el sustrato expuesto tales como el cromato de zinc y el cromato de estroncio.
- **Galvánicos:** Los pigmentos son partículas del metal que son no-nobles. En la exposición, estas partículas funcionan como ánodos mientras que en la superficie del metal sólo ocurre la reacción catódica.
- **Alcalinos:** En este tipo de pigmentos se reduce el área activa para la corrosión formando una barrera iónica con el sustrato. [3, 5]

## Disolventes

Los disolventes volátiles utilizados para reducir los componentes no volátiles a la viscosidad adecuada de aplicación son el tercer grupo fundamental de componentes de pinturas. Aunque no permanecen en las películas una vez secas son necesarios para el proceso de aplicación de las mismas, las cuales finalmente secarán con el debido brillo además de exhibir una uniformidad del espesor de la película y carencia de irregularidades en su superficie. [3,5]

## Aditivos

Se emplean por regla general en pequeñas proporciones para modificar las características generales de diferentes maneras. Los aditivos se nombran de acuerdo con su modo de acción, una de ellas es que al ser mezclados con las pinturas actúan







como eficaces remedios para evitar la incrustación de animales marinos en el casco de los barcos, comportándose a modo de sustancias tóxicas para la fauna y flora marina que tiene tendencia a fijarse en las superficies metálicas de los buques. Ejemplos de éstos son:

- Agentes anti hongos.
- Agentes de dispersión amortiguadores ultravioleta.
- Agentes de retardo del fuego. [6]

## Tipos de pinturas

La diversa cantidad de componentes da lugar a la creación de un extenso mercado de recubrimientos orgánicos enfocados para su uso en ambientes marinos, industriales, rurales, etcétera, presentando características especiales para cada uno de estos ambientes. Es por eso que existen pinturas de tipo alquídicas, epoxícas, fenólicas, etcétera, las cuales brindan una protección contra todo este tipo de condiciones. Este tipo de pinturas están referidas al tipo de resina utilizada en ellas, la cual define sus propiedades.

### Acrílicas

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

Las resinas acrílicas, particularmente los metacrilatos son un poco resistentes a bases y ácidos, y moderadamente resistentes a los agentes corrosivos, gases y humos industriales. [6]

### Alquídicas

Son tal vez las resinas sintéticas más importantes. Los recubrimientos fabricados a partir de resinas alquídicas raramente muestran poca fluidez y homogeneidad. Se emplean mucho en acabados de calidad superior en casi todas las clasificaciones de recubrimientos industriales, de superficie y conservación. Se componen de poliésteres y ácidos, combinados químicamente con aceites en distintas proporciones. El anhídrido ftálico es el principal ácido policarboxílico usado en este tipo de resinas, aunque se encuentran otros como el ácido maleico, succínico, isoftálico, tereftálico, por mencionar algunos. Entre los aceites utilizados en





diversas proporciones para poder producir las resinas se encuentran el de linaza, soja, ricino y algodón. [3]

Los compuestos alquídicos de ftalato de glicérido con aceites oxidantes puros constituyen el grupo más importante y el más utilizado de todas las resinas alquídicas debido a su notable y excepcional combinación de propiedades, además que con frecuencia se mezclan con otros productos tales como las amino resinas para mejorar su velocidad de curado o secado, dureza y duración.

## Epoxídicas

Con este tipo de resinas es posible elaborar recubrimientos que al aplicarlos presentan buena adherencia, flexibilidad, tenacidad, dureza, brillo y resistencia a la abrasión. La mayoría se fabrican a partir de bisfenol A y epiclohidrina en proporciones variables, dependiendo del producto deseado. No polimerizan por sí solas, por lo que necesitan catalizadores, tales como aminas en pequeños porcentajes u otros materiales reactivos en porcentajes mayores, tales como poliaminas o poliamidas.

- Poliaminas: Estas resinas son más duras y menos flexibles que otras, sin embargo sus propiedades disminuyen al aplicarse en condiciones de humedad elevada. Requieren siete días de secado para poder obtener todas sus propiedades.
- Aminas: Son parcialmente resistentes a sales, ácidos y solventes orgánicos. La formación de la capa presenta gran permeabilidad en comparación con otros epóxicos.
- Poliamidas: Presentan cierta resistencia a sales, ácidos, álcalis y solventes orgánicos, sin embargo presentan mejor resistencia al agua, excelente adherencia, brillo, dureza y resistencia a la abrasión. [3, 5]

## Fenólicas

Son obtenidas a partir del fenol que reacciona con el formaldehído, esto en esencia, ya que se pueden formar distintos tipos de resinas como, fenólicas termoplásticas y fenólicas termoestables, modificando la cantidad de fenol y formaldehído, además de emplear distintos catalizadores.

Presentan un secado rápido, buen aspecto, resistencia a la humedad y agentes químicos, sus inconvenientes son la pérdida de color o tendencia a amarillear después de ser aplicadas. [3, 6]





## Poliuretanos

Con este tipo de pinturas es posible fabricar acabados con un alto grado de tenacidad y resistencia a los agentes atmosféricos, a la corrosión, abrasión y agentes químicos. Se fabrican a partir de isocianatos, principalmente diisocianato de tolueno (DIT), mejorando las propiedades de los aceites secantes. La introducción de enlaces de uretano en las moléculas del aceite secante aumenta la dureza y resistencia a la abrasión y forma una nueva clase de vehículos conocidos como aceites de uretano, estos forman buenos barnices de exteriores e interiores, pinturas de mantenimiento y acabados marinos. [5]

## Ricas en zinc

Fueron diseñadas inicialmente para proporcionar protección galvánica al acero, pero se ha observado que proveen excelente protección catódica a estructuras de acero después de ser fabricadas.

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

El recubrimiento orgánico de zinc tiene un menor tiempo de vida que los recubrimientos inorgánicos de zinc, aunque es más fácil su aplicación y preparación superficial. [4, 6]

Entre las principales características ofrecidas por los recubrimientos orgánicos se tiene por supuesto la resistencia a la corrosión, a la luz, etcétera, como se muestra en la tabla 1.1.





Tabla 1.1 Características presentadas por los recubrimientos orgánicos

<i>Características</i>	}	<i>Propiedades Físicas y Químicas</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li><i>Resistencia a la corrosión</i></li> <li><i>Resistencia a la luz</i></li> <li><i>Resistencia a la abrasión</i></li> <li><i>Resistencia a la temperatura</i></li> <li><i>Flexibilidad</i></li> <li><i>Adherencia</i></li> <li><i>Dureza</i></li> <li><i>Brillo</i></li> <li><i>Resistencia a los ácidos</i></li> <li><i>Resistencia al agua</i></li> <li><i>Resiste álcalis</i></li> <li><i>Resistencia a los disolventes</i></li> <li><i>Resistencia a la gasolina</i></li> <li><i>Resistencia a la humedad</i></li> </ul>
		<i>Especificaciones Técnicas</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li><i>Densidad</i></li> <li><i>Viscosidad</i></li> <li><i>Sólidos en peso</i></li> <li><i>Sólidos en volumen</i></li> <li><i>Rendimiento Teórico</i></li> <li><i>Espesor recomendado</i></li> <li><i>VOC</i></li> <li><i>Métodos de aplicación</i></li> <li><i>Tiempo de secado</i></li> </ul>

## 1.2 Preparación superficial

La preparación de la superficie tiene un papel decisivo sobre el comportamiento del revestimiento, siendo su objetivo el de brindar una mejor adherencia entre el recubrimiento y el sustrato, es decir, para que un recubrimiento tenga éxito en su fin será esencial una preparación adecuada de la superficie.

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

La elección del método se condiciona por muchos factores, como el ambiente al que se encontrará expuesto el material, el estado de las superficies y perfiles, la facilidad de acceso para el mantenimiento futuro y el valor real de preparación, teniendo gran atención en los cordones de soldadura y las superficies de acero adyacentes, ya que las escorias y salpicaduras de las soldaduras perjudican la adhesión de la pintura y si son alcalinas pueden destruir la propia pintura por saponificación, por lo que se deberá esmerilar las juntas de soldadura y los bordes afilados. [7]





Una consideración importante es el grado de rugosidad que se obtiene por algunos métodos utilizados en la preparación de la superficie. La rugosidad debe ser adecuada al espesor del revestimiento para evitar la corrosión. Si la rugosidad es excesiva o la capa del recubrimiento demasiado fina, los picos de la superficie metálica pueden quedar insuficientemente revestidos. Una ligera rugosidad del sustrato produce lo que se conoce como agarre mecánico. Algunos expertos en el tema consideran que la rugosidad de la superficie no debe superar  $1/3$  del espesor del recubrimiento, por ejemplo, si el espesor de la película es de 2 milésimas, la profundidad de agarre no debe ser mayor que 0.6 milésimas, esta rugosidad debe ser bastante uniforme, con ninguna depresión excesivamente profunda o protuberancias elevadas que se puedan apreciar a través de la película, garantizando con esto un óptimo desempeño del recubrimiento <sup>[3,8]</sup>.

Existen diversas normas alrededor del mundo que aplican estándares en cuanto a la preparación superficial del sustrato.

- **SSPC** Steel Structures Painting Council USA: Gama completa de normas de preparación de superficies.
- **NACE** National Association of Corrosion Engineers
- **ISO 8504:1992**: Preparación de los sustratos de acero antes de la aplicación de pinturas y productos afines. Métodos de preparación de las superficies.
- **SIS** Swedish Standard: Normas de preparación de superficies para pintar superficies de acero.
- **JSRA** Shipbuilding Research Association of Japan: Norma de preparación de superficies de acero antes de pintarlas. <sup>[8]</sup>

Las normas mencionadas ofrecen información sobre los distintos tipos de limpieza que se toman en cuenta al llevar a cabo la preparación de una superficie metálica, como la limpieza manual, mecánica, por chorreado, flameado o decapado químico. Tomando en cuenta el alisado de las superficies excesivamente rugosas o la transformación de las superficies excesivamente lisas en ásperas.





Las normas de aplicación usadas generalmente en Norteamérica en cuanto a la preparación de superficies metálicas se presentan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Estándares establecidos por la SSPC y NACE

<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Steel Structures Painting Council USA</b></li> <li>• <b>National Association of Corrosion Engineers</b></li> </ul>	
SSPC-SP-1	Limpieza con solvente.
SSPC-SP-2	Limpieza manual.
SSPC-SP-3	Limpieza mecánica.
SSPC-SP-4	Limpieza con flama.
SSPC-SP-5	Limpieza con chorro abrasivo grado metal blanco.
NACE 1	
SSPC-SP-6	Limpieza con chorro abrasivo grado comercial.
NACE 3	
SSPC-SP-7	Limpieza con chorro abrasivo grado ráfaga.
NACE 4	
SSPC-SP-8	Limpieza química.
SSPC-SP-9	Limpieza por agentes atmosféricos.
SSPC-SP-10	Limpieza con chorro de grado abrasivo.
NACE 2	

## Limpieza manual

Este tipo de limpieza elimina materias extrañas y suciedad con la utilización de cepillos de alambre, fibra y lijas. Estas operaciones son lentas, costosas y con frecuencia insuficientes. Generalmente utilizadas en pequeños trabajos que no justifican equipo mecánico o en piezas de geometría compleja. Estos métodos son incompletos y en ocasiones dejan en la superficie del acero residuos de óxido adherido.

## Limpieza mecánica

Este tipo de preparación es generalmente más eficaz que la limpieza o preparación manual. Requieren herramientas de choque tales como cinceles, discos de esmeril, cepillos de alambre rotatorio, lijadoras automáticas, martillos, rascadores rotatorios simples y múltiples. Se deberá tener cuidado en no pulir demasiado, formar estrías o protuberancias difíciles de cubrir, ya que podrían dar lugar a la formación de óxido o falta de adherencia del recubrimiento.





## Limpieza a la llama o flameado

Se basa en el paso a lo largo del acero de una llama oxiacetilénica, que aplicada a gran velocidad desprende la cascarilla y parte del óxido formado debido a las diferencias en el coeficiente de dilatación, teniendo mejores resultados si se hace en una atmósfera húmeda, sin generar una total eliminación del óxido.

## Limpieza con chorro (granallado)

Es un método eficaz para realizar la preparación superficial, se realiza mediante un bombardeo de partículas abrasivas a gran velocidad para eliminar costras de laminación, óxido y materias extrañas en el material. El grado del granallado adecuado depende de distintos factores entre los cuales se encuentra el tipo de sistema de recubrimiento seleccionado.

Antes de realizar la limpieza de la superficie se deberán eliminar residuos de grasas, sales, etcétera. Aparentemente serían eliminadas en el momento de aplicar el chorreado, sin embargo, la contaminación continúa estando presente en una capa muy fina que afectaría la adherencia del recubrimiento.

Todas las operaciones de chorreado, ya sea con arena húmeda o por centrifugado, deben realizarse en buenas condiciones ambientales. Para el primer caso, se debe asegurar que en la superficie del metal no se encuentre humedad, además de que previamente debe desengrasarse, definiendo el grado de limpieza y rugosidad, ya que a mayor tamaño de partícula mayor grado de porosidad en el material, obteniendo una superficie altamente reactiva, por lo que debe ser pintada tan pronto como sea posible para evitar así la contaminación y oxidación de la misma.

## Decapado químico

Se realiza en general sumergiendo el acero en un baño ácido de concentración y temperatura variable, permitiendo que el tiempo de decapado sea ajustado a las necesidades. El ácido actúa disolviendo el óxido que está en contacto inmediato con el acero, siendo el ácido clorhídrico y sulfúrico los más utilizados.





El decapado es un proceso de taller en esencia, debido a que las piezas tienen que ser llevadas a tanques donde son sumergidas. Empleando en algunos procesos de 5 a 10% de ácido sulfúrico a 60 u 80°C y completando el proceso con un lavado a fondo con agua caliente, a fin de eliminar todos aquellos residuos de ácido. [8]

## 1.3 Métodos de aplicación

La aplicación correcta del recubrimiento es un requisito fundamental para ofrecer una protección adecuada contra los factores externos que puedan influir en el deterioro del sustrato, ya que la susceptibilidad a los efectos de corrosión y productos químicos puede influir substancialmente el proceso y la calidad de la capa. [5] Se debe tener un conocimiento operacional de las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos y llegar con esto al método más conveniente. Con algunos recubrimientos el método de aplicación es más que evidente u obligatorio aunque en otros casos la selección depende de otros factores como el tipo de superficie, su tamaño, peso, número de piezas, espacio, instalaciones y la mano de obra disponible.

Existen diversos métodos de aplicación para recubrimientos orgánicos siendo utilizados generalmente aquellos que involucren un manejo fácil y bajo costo de mano de obra y herramental, sin embargo en la industria existen métodos los cuales son especializados y en los que todos aquellos aspectos mencionados como el costo y mano de obra se ven relegados por el acabado que se quiere obtener de un recubrimiento.

El método de aplicación de una pintura resistente a la corrosión se ve influenciado por:

- El ambiente al que será expuesto el material.
- Propósito o condiciones para lo que fue elaborado el producto.
- Geometría y tamaño del objeto a pintar.
- Condiciones y tiempo de aplicación del producto.
- Costo. [6]

### Aplicación con brocha

Se podría decir que es el método de aplicación más antiguo y aún uno de los más utilizados debido a su fácil uso, manejo y costo, aunque depende mucho de la







calidad de la brocha debido al desprendimiento de cerdas al momento de la aplicación, también se toma en cuenta la viscosidad de la pintura, si esta es alta, la brocha recogerá demasiada pintura del envase, por el contrario si la viscosidad de la pintura es baja la brocha no recogerá suficiente pintura para realizar la aplicación.

## Aplicación con rodillo

### Rodillo a mano

Este tipo de aplicación es utilizado en áreas grandes que no requieren una uniformidad que pueda ser obtenida por otros métodos, aunque es más eficiente que la aplicación con brocha, ya que su método de aplicación es más rápido y sin corrimientos.<sup>[3]</sup>

### Rodillo mecánico

El pintado por rodillo mecánico es en principio similar al rodillo manejado a mano. Es un método utilizado para aplicar acabados a láminas de metal, papel, madera u otras superficies.

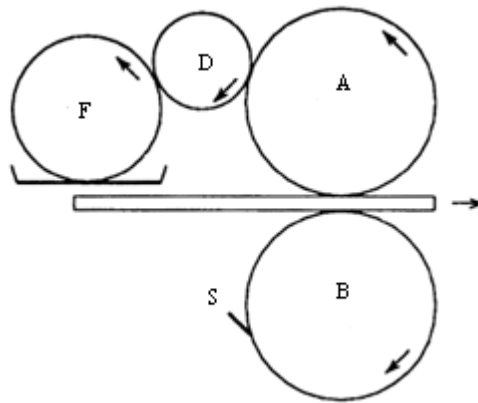


Fig. 1.1 Recubrimiento por rodillos en una cara en sistema de tres rodillos.<sup>[3]</sup>

F: Rodillo Fuente, D: Rodillo Distribuidor, A: Rodillo Aplicador,  
B: Rodillo Seco, S: Rascador.

Uno de los rodillos se denomina aplicador o abastecedor y gira en contacto con un suministro de material de una cubeta plana y larga. El rodillo distribuidor lleva el material del rodillo abastecedor al rodillo aplicador, el cual a su vez lo deposita en la pieza. En las aplicaciones por ambas caras existe una disposición similar al otro lado de las piezas.





El espacio libre entre los rodillos varía según se apliquen recubrimientos de diferente espesor de película. Una vez que la colocación de los rodillos ha sido establecida y registrada, el tipo y la viscosidad del material de recubrimiento permanecen constantes, se puede mantener el mismo grosor y repetirlo cuando se desee. Cuando se usa este procedimiento el proceso es rápido y económico, ya que existe poca pérdida de material. [6]

## Pulverización

### Pulverización por aire comprimido

En este método es necesario un compresor de aire para suministrar aire comprimido, un dispositivo filtrante para quitar el polvo, la suciedad, el gasto de aceite y la humedad, además de un tanque para almacenar el aire, esto para crear un ambiente controlado libre de partículas. Para trabajos pequeños que requieren frecuentes cambios, la pintura se pone en un recipiente unido a la pistola y llega hasta el pulverizador mediante el vacío creado por el flujo de aire. Para trabajos mayores la pintura se puede colocar en un recipiente cerrado separado, conectado a la fuente de presión de aire con un tubo de goma y con otro a la pistola. Para trabajos a gran escala la pintura puede ser suministrada a los diferentes puestos de pulverización por medio de conductos desde los tanques abastecedores centrales que están equipados con agitadores. Estos se conocen como sistemas de circulación de pinturas. Las proporciones de pintura y aire deben ser ajustadas para obtener una perfecta atomización de la pintura.

La aplicación con pistola requiere considerable experiencia y destreza. La viscosidad de la pintura, la presión del aire para la atomización, la fluidez, la selección del tipo adecuado de boquilla, el mantenimiento, el movimiento y el accionamiento de la pistola para obtener películas tersas de grosor uniforme, influyen en la obtención de acabados satisfactorios por este método de aplicación. [10]

### Pulverización electrostática

Se puede aplicar un recubrimiento mucho más uniforme y reducir considerablemente la pérdida del polvo de pintura mediante el uso del proceso electrostático de recubrimiento, en el que se mantiene una diferencia de potencial de alrededor de 100 000 V entre las piezas a pintar y con una separación de 30cm entre las rejillas eléctricas. Las partículas de pintura mojada de las pistolas entran en el campo electrostático con el mismo potencial que el de las rejillas eléctricas y son





por tanto repelidas por éstas y atraídas por la pieza a pintar. El consumo de pintura por metro cuadrado es reducido de 40 a 60% dependiendo de los artículos que se pintan.

Se puede aplicar este proceso a cualquier material que sea conductor eléctrico. Para pintar plásticos, cerámicas, gomas y madera se deben llevar a cabo ciertos arreglos para que el artículo se transforme en electrodo colector para el material pulverizado.

Para una pulverización electrostática adecuada se requiere un cuidadoso ajuste de todos los factores. La atomización y presión del fluido son mucho más bajas que la pulverización ordinaria, ya que el campo electrostático hace la mayor parte del trabajo de deposición. [6]

### Pulverización en caliente

Los esmaltes son precalentados a 80-90°C y las lacas a 80°C en calentadores eléctricos. Es posible obtener una viscosidad del recubrimiento adecuada para pulverizar con porcentajes de disolventes mucho menores, también permite mayores concentraciones de sólidos en los materiales a aplicar y consecuentemente un espesor mayor en la película. [2]

### Pulverización a alta presión sin aire

Una variante de la técnica de pulverización en caliente es la atomización sin aire, forzando el material líquido a través de pulverizadores especiales concebidos bajo presiones de 7.0-14.0kPa. Al salir a la presión atmosférica, algunos de los disolventes de los recubrimientos de superficies se evaporan y actúan como un agente atomizador con las fuerzas hidráulicas directas en la boquilla. El método reduce materialmente la pérdida de pintura pulverizada y elimina la necesidad de cabinas de pulverización y cortinas de agua y hace posible la aplicación de recubrimientos más viscosos.

Tabla 1.3. Eficiencia por el método de pulverización. [2, 3]

Tipo de pulverización	Eficiencia %
Por aire comprimido	45-50%
Electrostática	65-90%
En caliente	80-90%
A alta presión sin aire	75-85%





## Inmersión

Es un método de bajo costo para aplicar pinturas industriales, en el cual los artículos que han de ser pintados se sumergen completamente en un tanque que contiene el recubrimiento, existiendo inconvenientes debido a la existencia de artículos de determinada forma que sólo pueden ser sumergidos en parte y debe dárseles vuelta hasta quedar completamente recubiertos.

Se usan tanques de inmersión en todos tamaños, llegando a capacidades de 20000 L. Evidentemente no deben ser mayores que lo estrictamente necesario para poder alojar los artículos que se han de sumergir. La parte expuesta a la atmósfera debe ser pequeña, ya que la pintura en contacto con el aire tiende a oxidarse y deben tener tapas herméticas los tanques cuando no se utilicen.

Para obtener acabados con una uniformidad satisfactoria de espesor de película es necesario una formulación y técnica de inmersión adecuados, como el cuidado del recubrimiento líquido en los tanques. [2, 3]

## Recubrimiento por flujo

Consiste en un chorro sólido de pintura que sale por una boquilla, se aplica con el auxilio de transportadores y se adapta especialmente a piezas de grandes dimensiones como carrocerías de automóviles. Las piezas van transportadas a recintos que contienen diferentes boquillas diseñadas para lanzar pintura en todas las superficies. El exceso de pintura corre a través de canales y de estos a un recipiente donde se bombea a través de un filtro a la corriente principal de suministro para usarla de nuevo.

Los acabados usados están compuestos de una manera similar con una viscosidad bastante baja, pero con gran protección y buena fluidez. La disposición de las boquillas, la cantidad de pintura usada por pieza y otros factores se determinan experimentalmente. [9]

## Recubrimiento en tambor giratorio

Es esencialmente un proceso para terminar pequeñas piezas rodándolas en un recipiente giratorio denominado tambor de frotación, con una pequeña cantidad de





material de recubrimiento especialmente formulado. Es un proceso discontinuo y no se adapta a una aplicación en cadena ni a piezas con ángulos agudos o puntiagudos, además de no brindar resultados satisfactorios en piezas planas.

El recubrimiento se aplica con una viscosidad más alta que los materiales similares para inmersión o pulverización. Si la viscosidad es alta se necesita un intervalo de tiempo excesivamente largo de permanencia en el tambor. Si es baja, el recubrimiento pierde espesor y grado de protección.

Los acabados por este método muestran falta de espesor y los recubrimientos pigmentados generalmente no muestran el nivel adecuado de protección, siendo necesario recubrimientos adicionales para acabados satisfactorios. [3, 9]



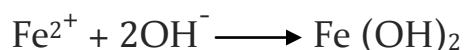


# Capítulo 2

## Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión.

La electroquímica es una rama de la química que interrelaciona los efectos eléctricos y químicos. Encargada en gran forma de estudiar los efectos causados por el paso de corriente eléctrica y la producción de energía por reacciones químicas.

En las reacciones químicas los elementos se agregan o se quitan de una especie química. Las reacciones puramente químicas son aquellas en las cuales ninguna de las especies experimenta un cambio en su valencia, es decir, no se oxida ni se reduce ninguna. Por ejemplo, la precipitación del hidróxido del hierro,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , es una reacción química pura:



Ninguno de los átomos implicados han cambiado su valencia; el hierro y el oxígeno todavía están en el estado bivalente y el hidrógeno es todavía univalente. Una forma para producir el ion ferroso necesario en la reacción antes dicha es vía la oxidación de hierro metálico (valencia cero):

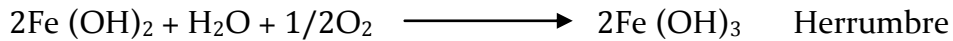


Para que esta reacción ocurra, los dos electrones producidos se deben consumir en una reacción de reducción tal como la reducción del oxígeno disuelto:





El hidróxido ferroso se precipita y oxida aún más en agua aireada:



Es muy importante darse cuenta que las reacciones anódicas y catódicas que ocurren durante el fenómeno de corrosión dependen una de otra, de modo que será posible reducir la corrosión reduciendo sólo una de las dos reacciones. Por ejemplo en el caso del ácido impuro, habrá menos corrosión si se eliminan los iones férricos. Una reducción del porcentaje de oxígeno disuelto reduce en muchos casos la corrosión; no hay corrosión de acero en agua si no contiene oxígeno, porque no hay ninguna reacción catódica.

La gran mayoría de los materiales de ingeniería se disuelven a través de reacciones electroquímicas. Los procesos químicos son a menudo importantes, pero la disolución de materiales metálicos requiere una oxidación del elemento metálico para hacerlo soluble en una fase líquida. De hecho, hay cuatro requisitos para la corrosión: un ánodo (donde ocurre la oxidación del metal), un cátodo (donde ocurre la reducción de una especie diversa), una trayectoria electrolítica para la conducción iónica entre los dos sitios de la reacción, y una trayectoria eléctrica para la conducción de los electrones entre los sitios de la reacción *fig. 2.1*.

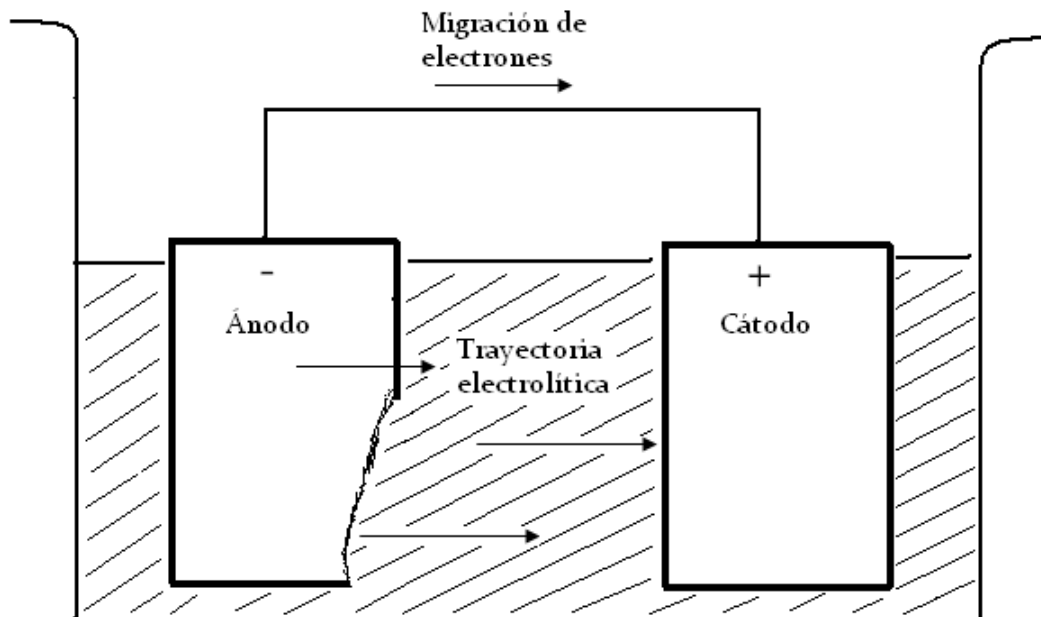


Figura 2.1 Diagrama esquemático de los cuatro requisitos para la corrosión.

Durante los últimos treinta años, el uso de los métodos electroquímicos para estudiar los procesos de la corrosión ha aumentado al punto donde representan un indispensable sistema de evaluación de la corrosión. Las técnicas electroquímicas





son empleadas para evaluar las reacciones de corrosión en sistemas acuosos, simulando condiciones reales. Consisten en la aplicación de una señal eléctrica en un sistema electroquímico para obtener información de éste analizando la respuesta eléctrica que genera. Con la aplicación de una señal alterna o directa se pueden analizar diversos estudios del material como por ejemplo análisis de Tafel, curvas de polarización, impedancia electroquímica, etcétera. Este tipo de métodos son una herramienta para observar o predecir el comportamiento de los materiales ante la corrosión, ayudando también a determinar la confiabilidad de las técnicas utilizadas en el control y mitigación de la corrosión por medio de recubrimientos orgánicos.

## 2.1 Extrapolación de Tafel

El método de extrapolación de Tafel describe la cinética de un proceso corrosivo controlado únicamente por la transferencia de carga. Se basa en la extrapolación de una zona lineal o de Tafel en un diagrama experimental E vs  $i_{\text{corr}}$ .

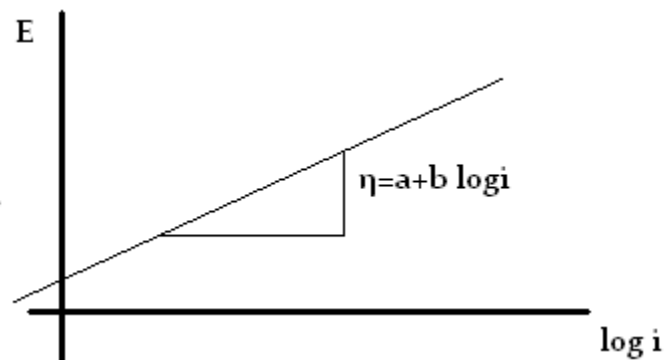


Figura 2.2 Diagrama de Tafel [11]

El diagrama de Tafel describe el flujo de corriente que varía linealmente con la magnitud del potencial de equilibrio. El flujo de corriente representa o indica la cinética del proceso de corrosión debida a las reacciones de oxidación o reducción.

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\eta_a}{\beta_a}\right) - j_0 \exp\left(\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \dots\dots 2.1$$

$$\eta_a = \beta_a \log\left(\frac{i}{i_{\text{cor}}}\right) = a_a + b_a \log(j_a) \dots\dots 2.2$$

$$\eta_c = \beta_c \log\left(\frac{i}{i_{\text{cor}}}\right) = a_c + b_c \log(j_a) \dots\dots 2.3$$







En la instrumentación de este método electroquímico son requeridas diversas ecuaciones para llegar a su interpretación, la principal de estas ecuaciones y de donde se despliega todo su análisis es la ecuación de Butler-Volmer *ecuación 2.1*, la cual describe la cinética del proceso de corrosión debida únicamente a la transferencia de carga. De la deducción y desarrollo de la ecuación de Butler-Volmer se obtienen dos ecuaciones *2.2* y *2.3*, correspondientes a las reacciones anódica y catódica del proceso, teniendo en cuenta que estas deducciones son aplicadas para una aproximación de alto campo, es decir, la polarización aplicada es alta en sentido anódico y catódico, además de realizarse sobre muestras metálicas.

Las *ecuaciones 2.2* y *2.3* son características de una recta; la extrapolación de cualquiera de las rectas permite encontrar el potencial y corriente de corrosión, esto para un valor de potencial  $\eta=0$ , es decir bajo condiciones de equilibrio. Estas ecuaciones interceptan en el punto correspondiente al potencial y corriente de corrosión tal como se muestra en la *figura 2.3*.

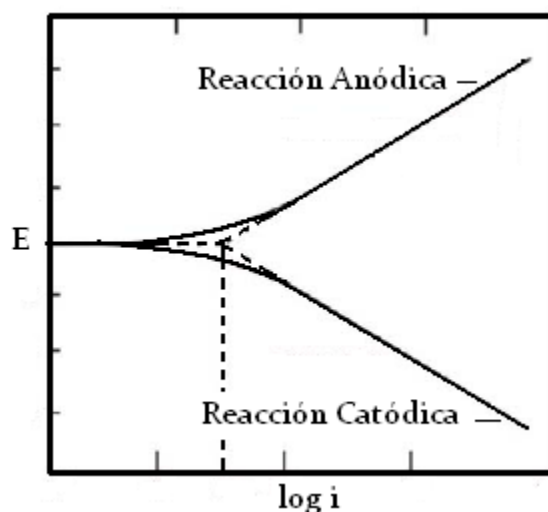


Figura 2.3 Diagrama de Tafel [12]

La ventaja de esta técnica es que permite la obtención de la corriente de corrosión, logrando con esto el análisis de la cinética del proceso. Por otra parte la aplicación de elevadas polarizaciones desplazan al sistema de sus condiciones iniciales, modificando la superficie del electrodo, siendo necesario un potencial estable, por lo tanto el potencial de corrosión no deberá presentar fluctuaciones con el tiempo ya que experimentalmente no existiría la intersección de las rectas, imposibilitando encontrar la corriente de corrosión o dejándola a la interpretación del proceso.





## 2.2 Resistencia a la polarización

Es una técnica electroquímica que permite la obtención de la cinética del proceso de corrosión para aplicaciones de bajo campo. El desarrollo de esta técnica es debida en gran parte a los estudios realizados por Stern y Geary, estableciendo la relación entre la densidad de corriente con la resistencia a la polarización. Stern y Geary simplificaron la ecuación de Butler-Volmer, *ecuación 2.1*, proporcionando una aproximación de la cinética de las reacciones debidas a la transferencia de carga, *ecuación 2.4*.

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} \dots\dots 2.4$$

Donde:

$b_a$ : pendiente anódica de Tafel

$b_c$ : pendiente catódica de Tafel

$R_p$ : Resistencia a la polarización

$i_{corr}$ : Corriente de corrosión.

Esta técnica electroquímica se debe aplicar solamente cuando exista transferencia de carga. El sustrato debe quedar sumergido dentro de un electrolito conductor sin que éste posea una resistividad alta, ya que la  $R_p$  es una técnica que toma en cuenta todas las contribuciones resistivas, lo que la hace no recomendable para sistemas altamente resistivos debido a la caída óhmica que presentan, siendo un inconveniente al emplearse sobre recubrimientos, ya que el recubrimiento idealmente debería de impedir el contacto del sustrato con el electrolito, proporcionando una alta resistencia a la transferencia de carga, ocasionando con esto la obtención de valores incorrectos de  $R_p$ . [11]

## 2.3 Análisis de ruido electroquímico

En el estudio del ruido electroquímico se trata con oscilaciones en el potencial y corrientes electroquímicas. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo con respecto a uno de referencia, mientras que en el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. En el análisis por ruido se





registran desequilibrios en las reacciones electroquímicas en intervalos de tiempo muy cortos. La mayor información se obtiene en oscilaciones de baja frecuencia (10Hz) y la amplitud de las oscilaciones es pequeña, para ruido electroquímico en potencial es del orden de  $\mu\text{V}$  a  $\text{mV}$ , para ruido electroquímico en corriente es del orden de  $\text{nA}$  a  $\mu\text{A}$ . [11, 13]

La interfase metal (capa de productos de corrosión) - electrolito es el punto donde se producen en forma continua las señales de ruido electroquímico en forma de pequeñas variaciones en potencial y corriente, las cuales están relacionadas con los procesos de transferencia de carga que allí ocurren. Por lo tanto, el fenómeno del ruido electroquímico no es, bajo ninguna circunstancia, la respuesta a algún tipo de excitación externa del sistema, sino en realidad una consecuencia inherente a los procesos electroquímicos involucrados en la corrosión que ocurren aún cuando no se está midiendo. [14]

A pesar del acelerado desarrollo en los últimos 40 años de la técnica de ruido electroquímico para el estudio y monitoreo de la corrosión, todavía queda camino por recorrer para lograr un completo entendimiento de la información electroquímica contenida en la señal. Igualmente, se requiere la unificación de criterios en cuanto a las técnicas de registro y análisis de las señales que permitan mejorar la reproducción y confiabilidad de la técnica.

Algunas ventajas ofrecidas por esta técnica son la determinación de procesos microscópicos de nucleación de la corrosión con extrema sensibilidad y en tiempo real, ofreciendo una respuesta espontánea del sistema a los procesos electroquímicos que ocurren en la interfase metal-electrolito involucrados en la corrosión (no obedeciendo algún tipo de excitación externa).

Como inconvenientes se encuentran la consideración de posibles interferencias y señales que puedan afectar el análisis, siendo necesaria la aplicación de medidas para minimizarlas, además de que aún es necesario realizar la investigación necesaria para lograr el entendimiento de la información contenida en la señal. [14]

## 2.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica. (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica 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. [15]

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

$$\omega=2\pi f$$

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 *fig.2.4*.

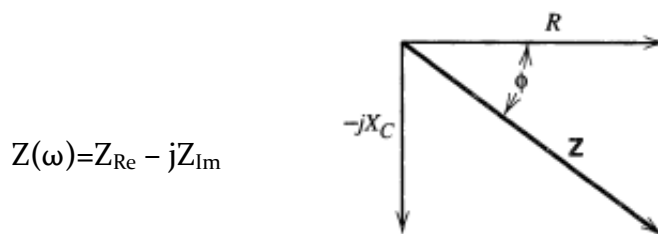


Figura 2.4 Vector de impedancia derivado de un diagrama de fasores. [16]

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 sinusoidal es usada en una perturbación, la relación entre corriente y voltaje aplicado puede ser caracterizada por los ángulos de fase y las amplitudes del voltaje y corriente *fig.2.5*. [12]

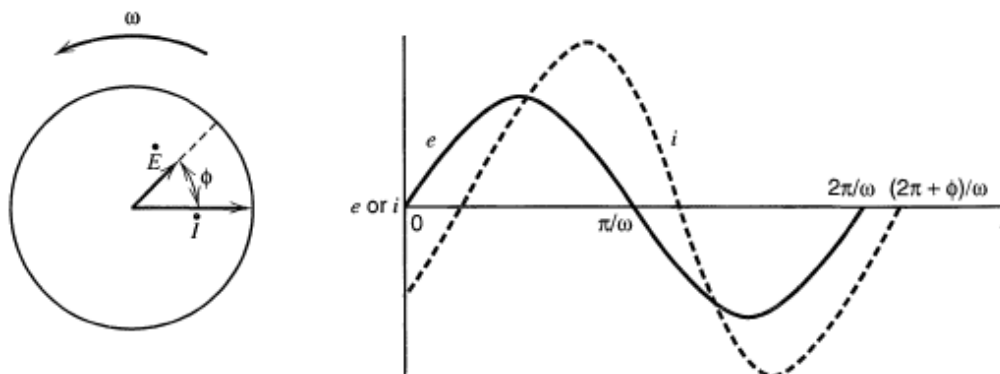


Figura 2.5 Diagrama de fasores. Muestra la relación entre el voltaje y la corriente con respecto a la frecuencia  $i = I \sin(\omega t + \phi)$  [16]





## 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 *fig. 2.6*.

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 *fig. 2.7a*. Otra variante de esta representación muestra en el eje de las ordenadas el ángulo de fase *fig. 2.7b*.

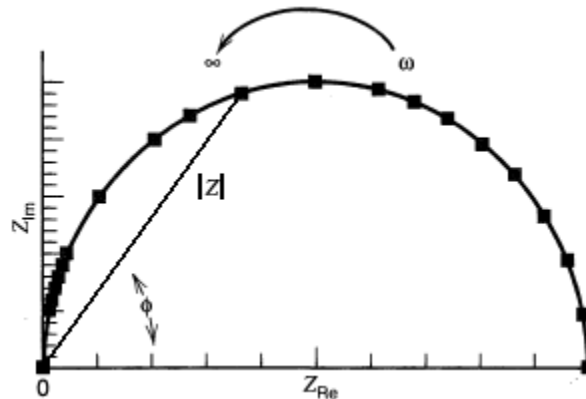


Figura 2.6 Gráfico de Nyquist [16]

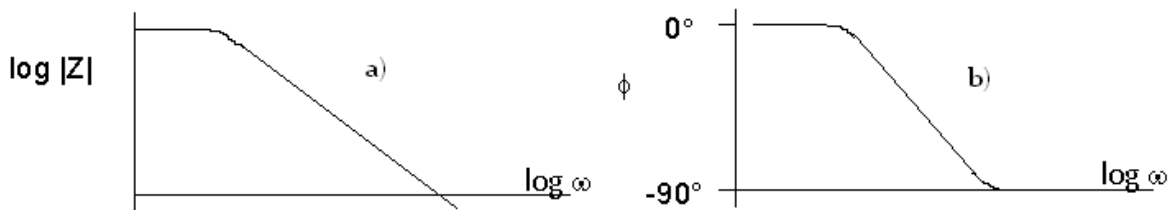


Figura 2.7 Diagramas de Bode. [16]

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





## Circuitos Equivalentes

En un sentido general, una celda electroquímica se puede considerar 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 *fig. 2.8*. 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 lineales 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  $R_\Omega$  se inserta como elemento de la serie para representar este efecto en el circuito equivalente. [11, 16, 17]

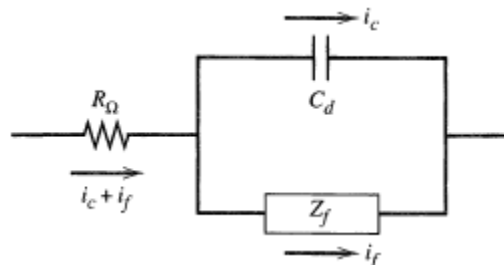


Figura 2.8 Circuito de Randles[16]

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  $R_{ct}$ , 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 *fig. 2.9*. En contraste  $R_\Omega$  y  $C_d$  son elementos casi ideales, siendo que los componentes de la impedancia farádica no son lineales ya que varían con la frecuencia. El circuito equivalente representa el funcionamiento de la celda a una frecuencia dada pero no en otras frecuencias. [11, 16]

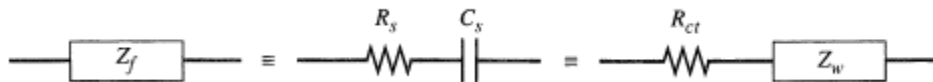


Figura 2.9 Sub división de la impedancia farádica [16]



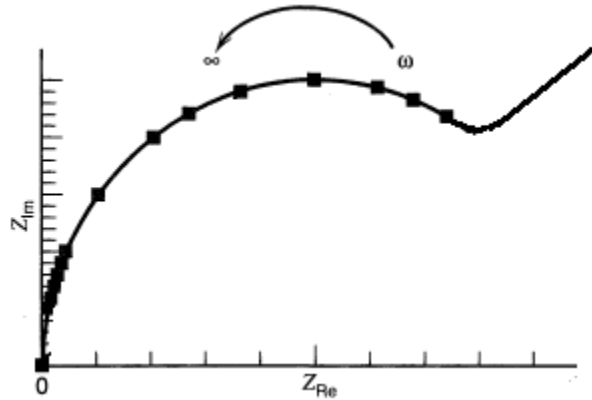


Figura 2.10 Representación en el gráfico de Nyquist del circuito de Randles<sup>[16]</sup>

El circuito equivalente mostrado en la *figura 2.8*, se vería reflejado en un gráfico de Nyquist para un proceso electroquímico simple como el mostrado en la *figura 2.10*, observando un semicírculo que representa la zona de transferencia de carga y una pendiente la cual representa difusión.

## 2.5 Aplicación de EIS en recubrimientos orgánicos

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. Es una técnica que emplea en su estudio 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 éstos rápidamente, demostrando ventajas sobre otro tipo estudios que requieren un tiempo mayor para ofrecer datos del sistema, además que los datos medidos pueden ser descritos analíticamente utilizando circuitos equivalentes como modelo, tomando en cuenta todas las contribuciones resistivas existentes en el sistema.



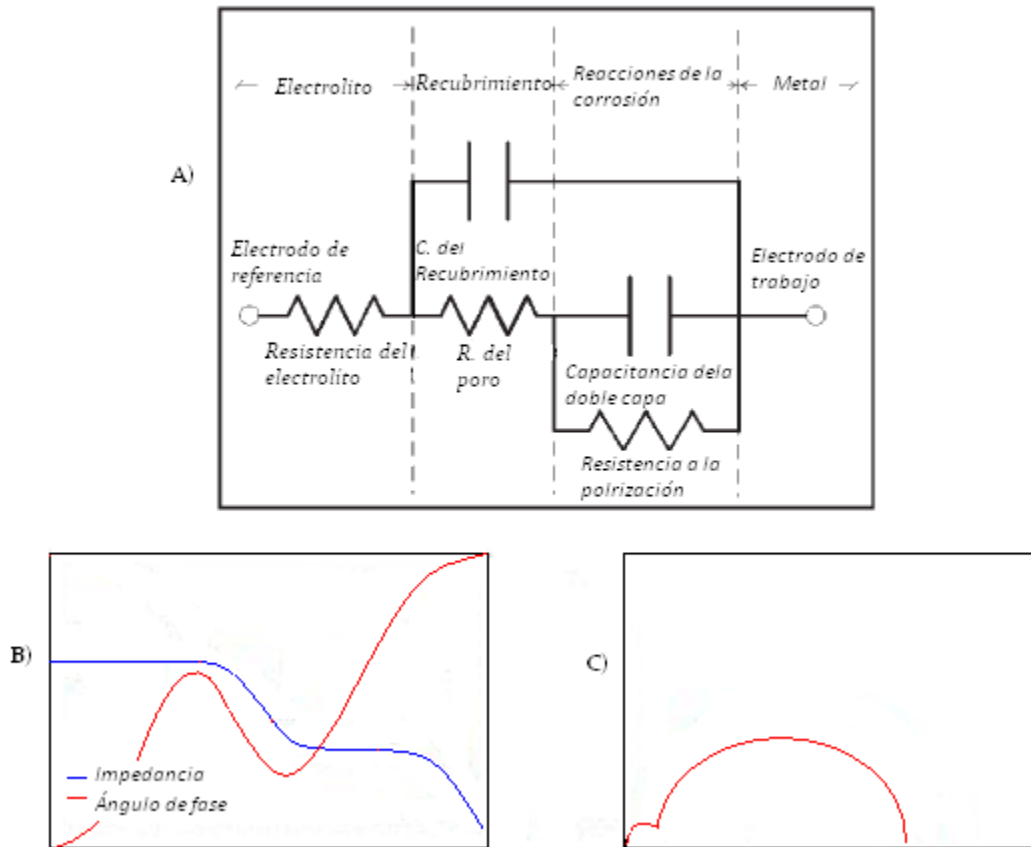


Figura 2.11 A) Circuito equivalente de un recubrimiento orgánico con su representación en los diagramas de Bode y Nyquist (B y C). [18]

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) *fig. 2.11a*. 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 Bode y Nyquist, *figuras 2.11 b y c* respectivamente, 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 o descenso en la impedancia del recubrimiento causada por reacciones de corrosión bajo el control de la difusión. Teniendo que 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. [11, 16]





# Capítulo 3

## Desarrollo experimental

El desarrollo experimental se estructuró de acuerdo a lo realizado por Gómez R. [19], en la cual se sientan las bases de este trabajo para llevar a cabo la evaluación de recubrimientos orgánicos por medio de la técnica AC-DC-AC, la cual conjunta dos técnicas electroquímicas como son la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y la Polarización catódica. La técnica AC-DC-AC tiene la característica de ser una técnica cíclica que evalúa la protección del recubrimiento inicial, para posteriormente degradarlo por medio de una polarización catódica impuesta y finalmente evaluar el efecto de ésta última y así la degradación que se le ha provocado.

De lo anterior, el desarrollo experimental realizado en este trabajo quedó estructurado de la siguiente forma:

- Selección del material a proteger.
- Selección del recubrimiento.
- Elaboración y preparación superficial de probetas.
- Aplicación del recubrimiento.
- Inspección microscópica.
- Técnicas electroquímicas.
- Inspección microscópica y macroscópica.
- Análisis de resultados.
- Conclusiones.





### 3.1 Selección del material a proteger

El material seleccionado fue un acero SAE 1006, el cual es ampliamente utilizado en la industria y a su vez es susceptible a los estragos de la corrosión, ya que el acero fija en su superficie una capa delgada por adsorción de agua que disuelve rastros de sal, proporcionando el electrolito necesario para las reacciones electroquímicas.

La selección de este material no planteó múltiples opciones, ya que simplemente se buscó realizar probetas de acuerdo a las dimensiones que la celda electroquímica permitía y los pasos que se realizaron en la evaluación de cada uno de los recubrimientos fueron según lo presentado en la *fig. 3.1*.

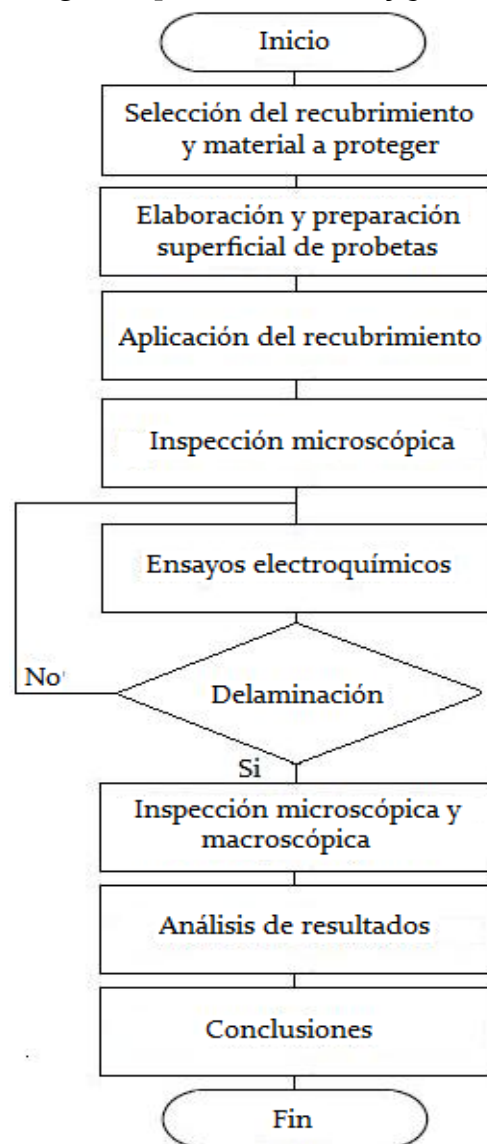


Figura 3.1 Diagrama de flujo del método experimental.





## 3.2 Selección del recubrimiento

Los recubrimientos utilizados como objeto de estudio en este trabajo fueron:

- Primario epóxico catalizado con alto contenido en zinc
- Primario epóxico de alquitrán de hulla
- Primario acrílico base agua

Los productos mencionados anteriormente fueron seleccionados con el propósito de evaluar mediante técnicas electroquímicas recubrimientos orgánicos dedicados a la protección de metales contra los efectos de la corrosión, encontrando una gran diversidad de productos en el mercado, tomando la decisión de evaluar estos tres recubrimientos orgánicos sobre otros debido a las características presentadas en su ficha técnica, en la cual se presentan datos como el tipo de protección ofrecida por el recubrimiento, cantidad de sólidos contenida, comportamiento ante factores químicos y físicos, además de presentar un uso recomendado para cada uno de ellos, como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Características ofrecidas por cada uno de los recubrimientos

Producto	Resistencia a la corrosión	Sólidos en volumen	Características	Uso recomendado
<b>Primario epóxico con alto contenido en zinc</b>	Excelente	$45 \pm 1\%$	Produce un efecto de galvanizado en frío a superficies de acero.	En superficies de acero expuestas a condiciones de alta corrosión (Atmósferas industriales, ambiente marino, etcétera).
<b>Primario epóxico de alquitrán de hulla</b>	Buena	$62 \pm 1\%$	Protección anticorrosiva, excelente adhesión y resistencia al agua.	En superficies metálicas expuestas a inmersión en agua tratada, salada, atmosferas industriales y fondos de embarcaciones.
<b>Primario acrílico base agua</b>	Buena	$34 \pm 1\%$	Excelente adhesión y protección.	En cualquier tipo de superficie metálica (acero, aluminio y lámina galvanizada).





### 3.3 Elaboración y preparación superficial de probetas

Ésta consistió en.

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

#### *Formado de probetas*

Se elaboraron las probetas de una lámina calibre 22 utilizando una cortadora para lámina y en la cual se realizaron los cortes necesarios para obtener probetas con dimensiones de 3cm de lado.

#### *Decapado*

El decapado se realizó con la finalidad de proveer al recubrimiento una superficie adecuada, la cual permitiera una buena adherencia del recubrimiento, utilizando papel abrasivo de grado 180, 240 y 320, eliminando porosidades, óxido, grasa, rebabas y/o demás partículas alojadas en la superficie del sustrato.

#### *Desengrasado*

Se realizó para eliminar grasas o residuos aún adheridos al sustrato, aplicando sobre la superficie acetona o alcohol etílico.

#### *Secado*

El secado se lleva a cabo para retirar por evaporación el fluido empleado en el desengrasado; de este modo se evita que quede algún residuo en la superficie, realizando esto con un secador eléctrico.

#### *Almacenamiento*

En este punto las probetas se almacenan inmediatamente después de haber realizado el secado, con esto se evita que las probetas se contaminen de grasa y óxido principalmente, conservándolas en buen estado y listas para el momento de aplicar el recubrimiento sobre ellas.





### 3.4 Aplicación de los recubrimientos

La aplicación de los recubrimientos se realizó utilizando una pistola de aspersión por gravedad, esto con la finalidad de obtener una superficie homogénea y similar en cada una de las muestras, también fue necesario elaborar cuatro concentraciones para los recubrimientos epóxico de alquitrán de hulla y epóxico rico en zinc, *tabla 3.2*, variando la cantidad de reactivo y catalizado, además de añadir un 10% de solvente, lo anterior se realizó con el propósito de observar el comportamiento de los recubrimientos conforme se varía su concentración.

Por otra parte, el recubrimiento de acrílico base agua se aplicó sin ninguna variación en su concentración, ya que este se encuentra listo para su aplicación.

Tabla 3.2 Preparación de los recubrimientos orgánicos

Tipo de recubrimiento	Concentración por partes
Acrílico base agua	1 Catalizado*
Epóxico catalizado rico en zinc	1 Catalizado - 1 Reactor
	2 Catalizado - 1 Reactor*
	4 Catalizado - 1 Reactor
	6 Catalizado - 1 Reactor
Epóxico de alquitrán de hulla	1 Catalizado - 1 Reactor
	2 Catalizado - 1 Reactor
	4 Catalizado - 1 Reactor*
	6 Catalizado - 1 Reactor

Realizado lo anterior se procedió a la aplicación de los recubrimientos sobre las muestras metálicas, llevando a cabo esto de la siguiente forma:

- Se colocaron las muestras en posición vertical y a una distancia no mayor a 1cm entre ellas.



\* Concentración recomendada por el fabricante.





- Se realizó la aplicación del recubrimiento con la ayuda de la pistola de aire a una distancia aproximada de 10cm de las probetas, con un desplazamiento constante y paralelo respecto a las mismas, utilizando una presión de 14kPa (60 psi).
- Por último, se dejó secar el recubrimiento el doble de tiempo recomendado por el fabricante, esto para evitar que las muestras se dañaran al momento de retirarlas o al introducirlas a sus respectivos recipientes para su almacenamiento.

### 3.5 Inspección microscópica

En este paso se observó la superficie de las probetas elaboradas utilizando un microscópico óptico y observando la superficie a 100 aumentos, pretendiendo con esto comparar las posibles variaciones existentes en la zona de prueba antes y después de ser sometidas a la evaluación electroquímica.

### 3.6 Técnicas electroquímicas

En la evaluación de cada uno de los recubrimientos se utilizó un potenciostato tipo *GillAC de ACM Instruments* *fig. 3.2*, en el cual se programó la secuencia a seguir de cada una de las pruebas.

Para realizar la evaluación electroquímica se realizaron los siguientes pasos.

1. Preparación de la celda electroquímica
2. Preparación del potenciostato con la celda electroquímica.
3. Programación de la técnica AC-DC-AC.



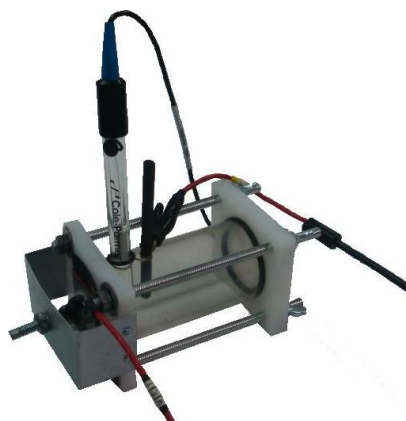
Figura 3.2 Potenciostato ACM Instruments GillAC





## Preparación de la celda electroquímica

La preparación de la celda comienza colocando la probeta a evaluar en la celda electroquímica, sellando correctamente con el fin de evitar fugas del electrolito durante la prueba, esto es, se coloca la probeta en la zona de prueba para posteriormente llenarse con el electrolito, que en este caso es cloruro de sodio (NaCl) al 3%, posteriormente se colocan los electrodos en la posición que corresponde a cada uno, utilizando un electrodo de Calomel saturado como el electrodo de referencia y un electrodo grafito como el electrodo auxiliar *fig. 3.3*.



- Electrodo de trabajo (Probeta)
- Electrodo de referencia (Calomel)
- Electrodo auxiliar (Grafito)

Figura 3.3 Celda electroquímica.

## Preparación del potenciostato con la celda electroquímica.

Se realiza una calibración del potenciostato para asegurar su correcto funcionamiento durante la prueba. Una vez llevado a cabo lo anterior se conecta cada una de las terminales al electrodo correspondiente en la celda electroquímica, ubicando la celda en un sitio libre de perturbaciones que afecten en el desarrollo de la prueba.

## Programación de la técnica AC-DC-AC.

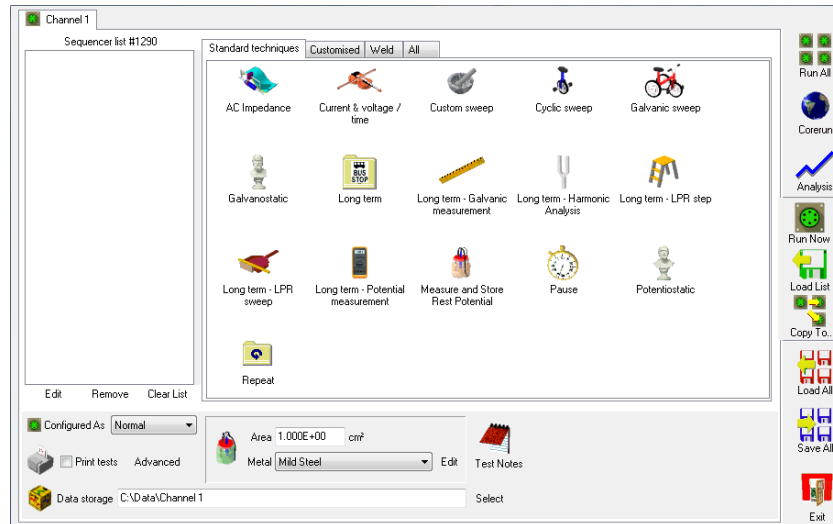
La secuencia se realizó utilizando las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Polarización catódica y midiendo el potencial a circuito abierto, éste último muestra el potencial del sistema al término de una polarización catódica, con la finalidad de observar la estabilización del sistema, el cual se encontrara estable si el potencial a circuito abierto no muestra una variación de  $\pm 5\text{mV}$ , asegurando la obtención de datos correctos mediante la técnica de EIS.



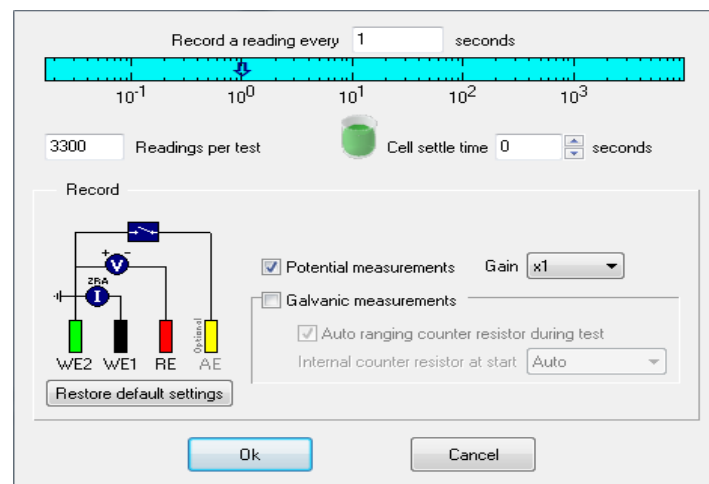




La programación de la técnica AC-DC-AC se realizó utilizando el programa ACM Instruments - *Sequencer*, el cual muestra diversas aplicaciones, realizando la secuencia con las aplicaciones denominadas *Current & Voltage*, *AC Impedance* y *Long term - LPR step*.



1. Se selecciona *Current & Voltage time* a fin de medir el potencial de circuito abierto durante 3300s. Con el propósito de asegurar que el sistema se encuentre estable, esto es dentro de un rango de  $\pm 5\text{mV}$ .<sup>1</sup>

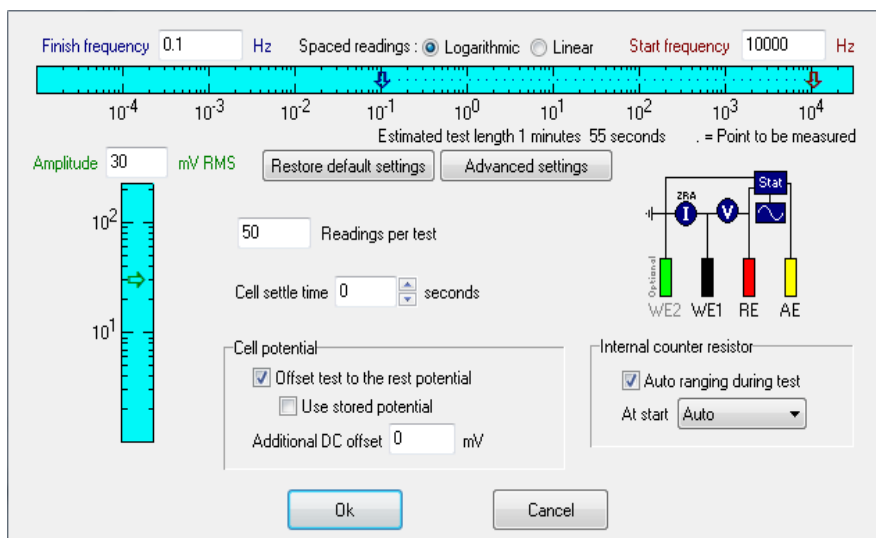


<sup>1</sup> Los recubrimientos epóxico de alquitrán de hulla y epóxico rico en zinc necesitaron un tiempo mayor de estabilización el cual fue de 6600s.

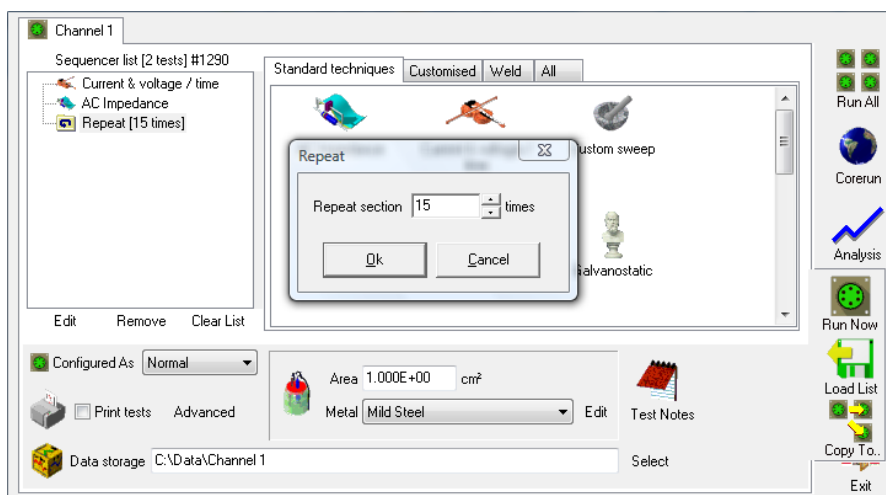




- Se selecciona la aplicación *AC Impedance (EIS)* para medir el estado inicial del recubrimiento. Se aplica un barrido de frecuencias de 0.1Hz a 10,000Hz<sup>2</sup>, con un voltaje de 30mV RMS, y se toman diez lecturas por cada década de frecuencia.



- Se programa el potenciostato para que realice 15 ciclos de estas pruebas (AC-DC-AC), con la finalidad de asegurar que el recubrimiento se degrade al término de la misma.<sup>3</sup>

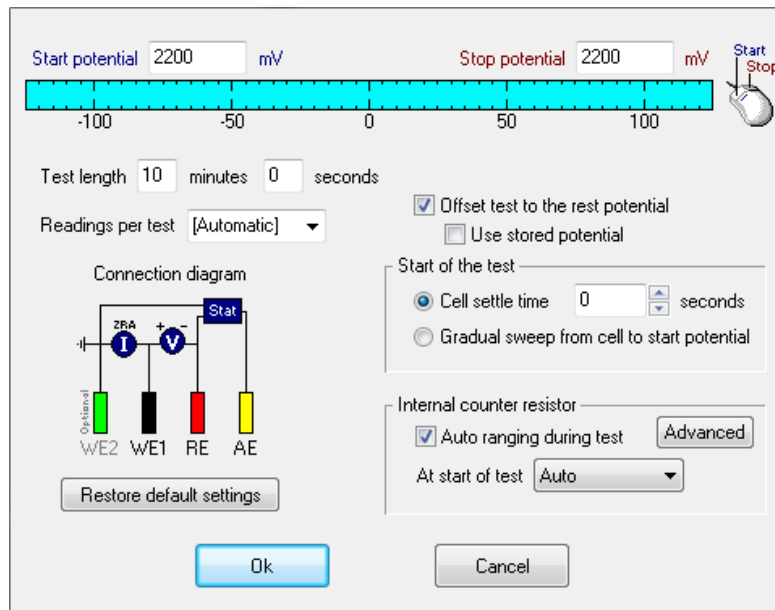


- Se selecciona la aplicación *Long term - LPR step* aplicando un potencial de 2200mV durante 10 minutos para degradar el recubrimiento.

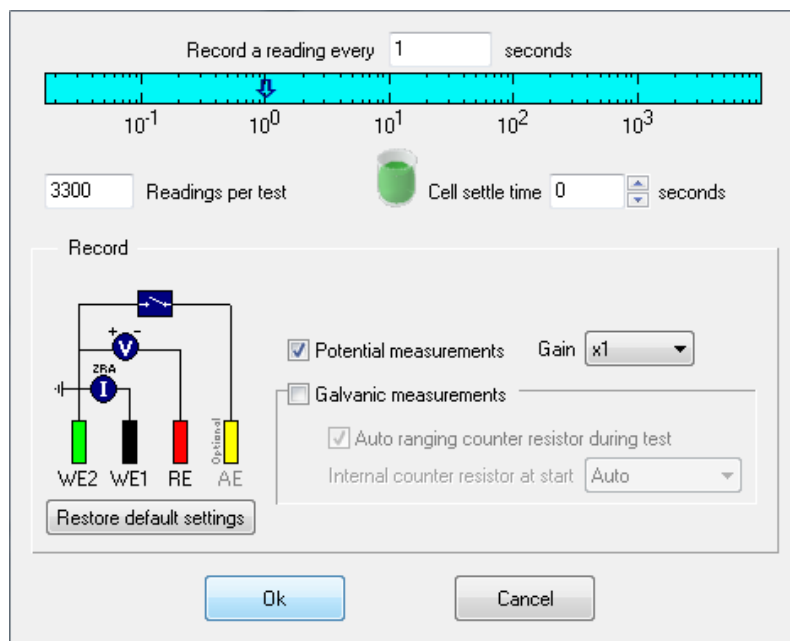
<sup>2</sup> En realidad, el barrido de frecuencias debe efectuarse de la mayor a la menor, a fin de minimizar la perturbación de la muestra y de que ésta termine junto con el estado inicial del sistema. Cfr. A. AMIRUDIN et. D. THIERRY, *Progress in Organic Coatings* **26**, 1 (1995).

<sup>3</sup> Algunos recubrimientos mostraron una degradación al término de la prueba, sin embargo algunos otros no llegaron a tal degradación, mostrando un aumento en su resistencia, observando esto en el capítulo 4.



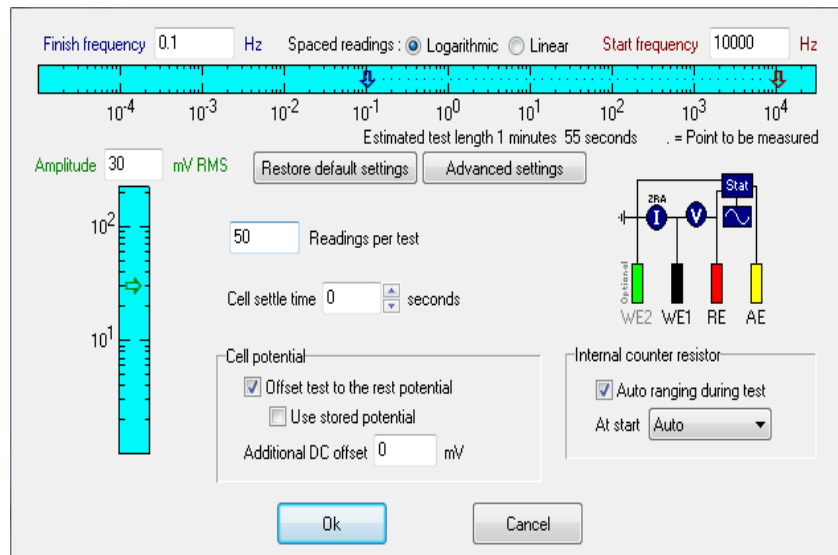


5. Se repite el paso 1 variando el tiempo de medición del potencial de circuito abierto según lo requiera el sistema. Este tiempo se contempla con la finalidad de estabilizar el sistema después de haber aplicado la polarización catódica.

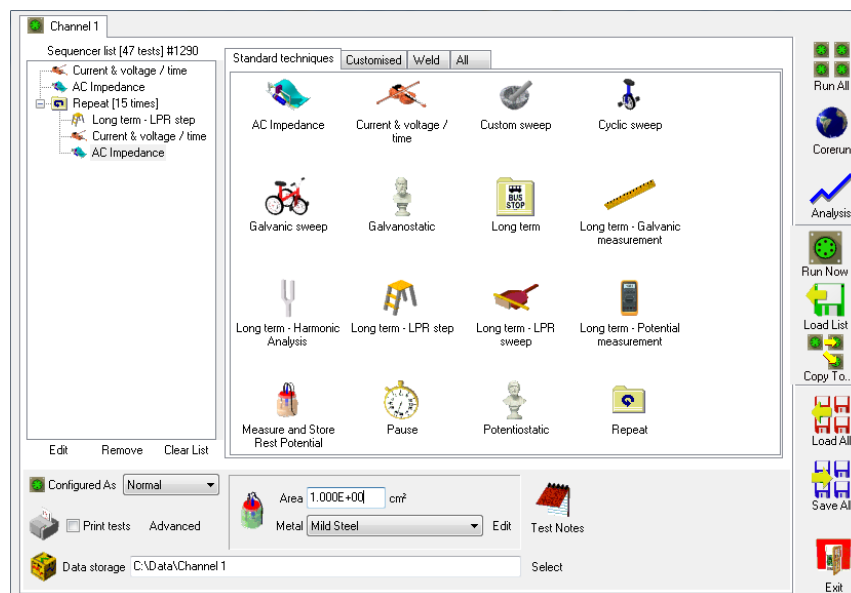


6. Se selecciona nuevamente la aplicación *AC Impedance (EIS)*, con el objetivo de determinar la degradación que provocó la polarización catódica en el recubrimiento.





7. Por último se proporciona al programa el área de exposición y el tipo de metal sobre el que se realizó la aplicación del recubrimiento.





### 3.7 Inspección microscópica y macroscópica

La inspección macroscópica y microscópica permite valorar el daño causado en cada una de las probetas después de haber sido evaluadas mediante la técnica AC-DC-AC.

Con la inspección macroscópica se observaran las zonas en la superficie del recubrimiento que presenten daños o algún defecto debido a la evaluación electroquímica, identificando cada una de esas zonas para por llevar a cabo una inspección microscópica que brinde un mejor detalle de lo ocurrido en la superficie del recubrimiento, comparando lo obtenido en este punto con la inspección microscópica realizada anteriormente.





# Capítulo 4

## Análisis de Resultados

En este capítulo se presentan y analizan las gráficas correspondientes a los diagramas de Nyquist obtenidos de la evaluación realizada a tres recubrimientos orgánicos mediante la técnica AC-DC-AC.

### 4.1 Primario acrílico base agua

#### Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los primeros análisis de este recubrimiento orgánico mostraron una baja resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), desde el primer ciclo se observa que el recubrimiento ofrece una pobre protección al sustrato, haciendo evidente esto conforme transcurre la prueba, *fig. 4.1*. Estos resultados se presentan en cada una de las muestras elaboradas bajo las mismas condiciones, por lo que se realizó otro banco de muestras que proporcionara al sustrato metálico de una capa protectora mayor que la realizada anteriormente y de esta forma corroborar que éste detalle provocaba que el recubrimiento no presentara un correcto desempeño *fig. 4.3*.

La *figura 4.2* presenta la evaluación realizada a un nuevo banco de muestras, en la cual se observa que el recubrimiento brinda una mejor protección al sustrato metálico, teniendo que la  $R_{tc}$  para el primer ciclo es de  $2.24 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ , degradándose después de aplicar la polarización catódica a  $2 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ , sin embargo en los ciclos subsiguientes su comportamiento varía, presentando una  $R_{tc}$  mayor conforme transcurren los ciclos, finalizando la evaluación de este recubrimiento con un valor de  $3.35 \times 10^6 \Omega \text{cm}^2$ , indicando un aumento de casi 50%.



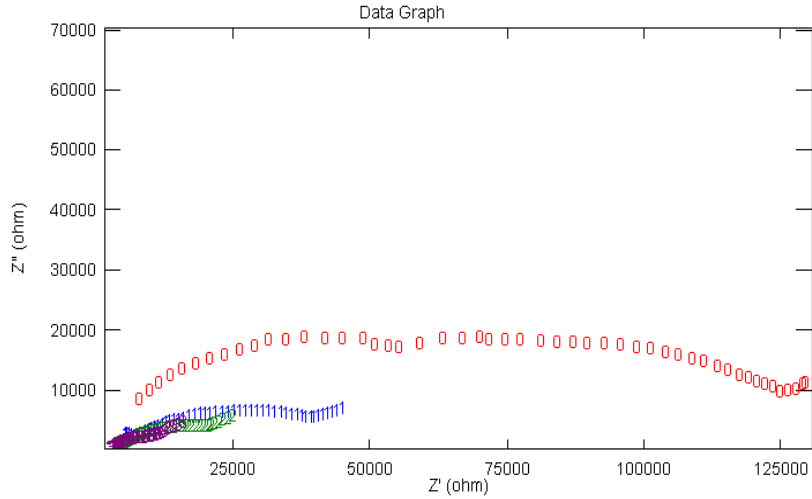
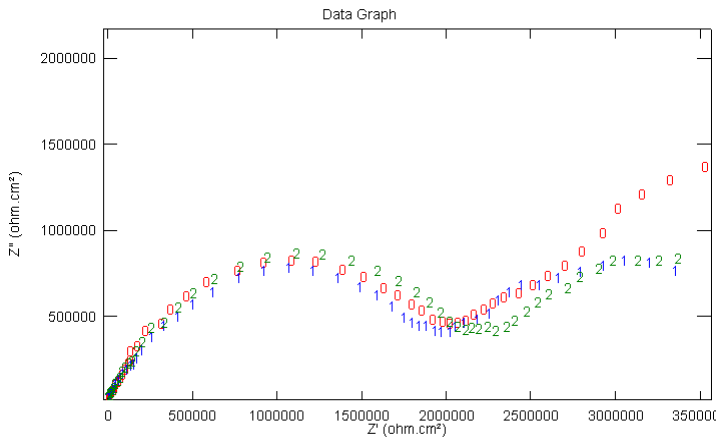
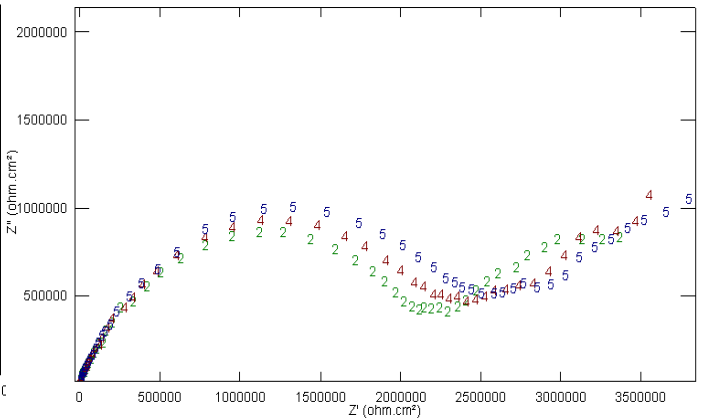


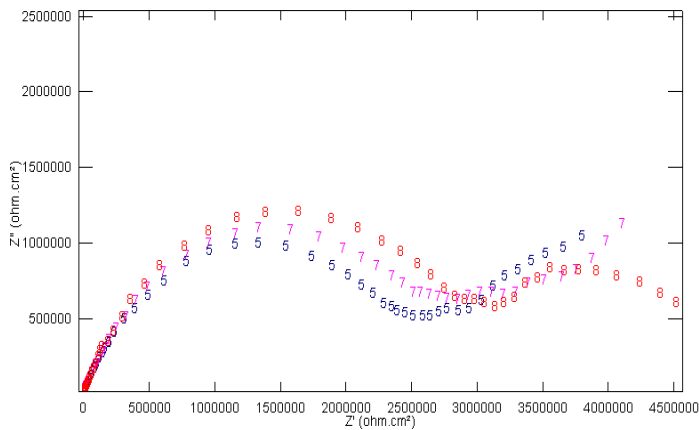
Figura 4.1 Resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) del primario acrílico base agua. Este comportamiento se observa en recubrimientos que no presentan una adecuada aplicación del mismo.



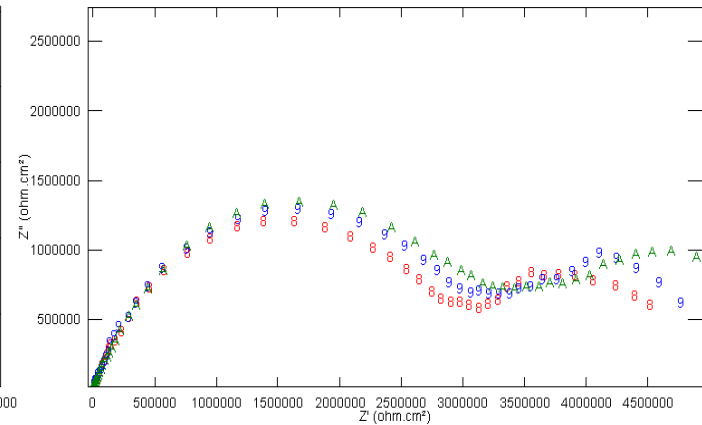
a



b



c



d

Figura 4.2,  $R_{tc}$  inicial del recubrimiento de acrílico base agua (punto 0), y los dos ciclos posteriores (a), además de su incremento al transcurrir la prueba (b, c y d).



## Inspección a bajos aumentos

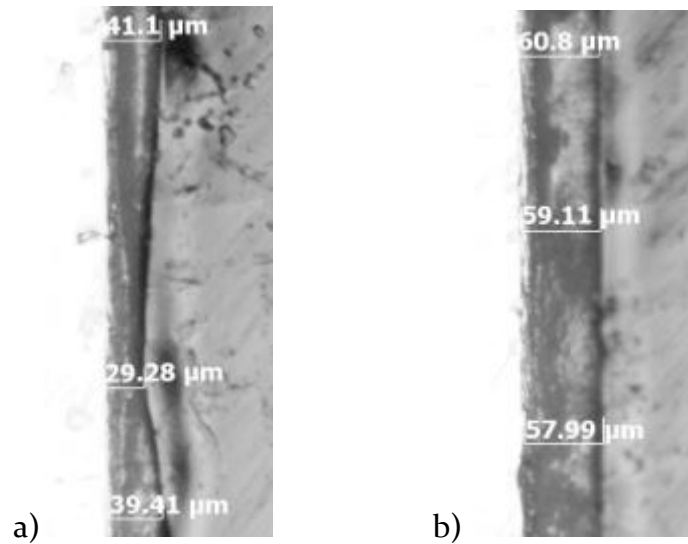


Fig. 4.3, Espesor del recubrimiento del primer (a) y segundo (b) banco de muestras. (100x).

En la *figura 4.3* se observa de izquierda a derecha el sustrato metálico, el recubrimiento y la resina donde se elaboraron las probetas para ser vistas mediante microscopía óptica, donde se aprecia una capa protectora más homogénea y de mayor espesor para el segundo banco de muestras.

La *figura 4.4*, presenta la inspección visual realizada a la superficie del recubrimiento de acrílico base agua, donde se aprecia una gran cantidad de poros antes de ser sometida a prueba y que una vez finalizada se modifica, presentando poros de mayor tamaño.

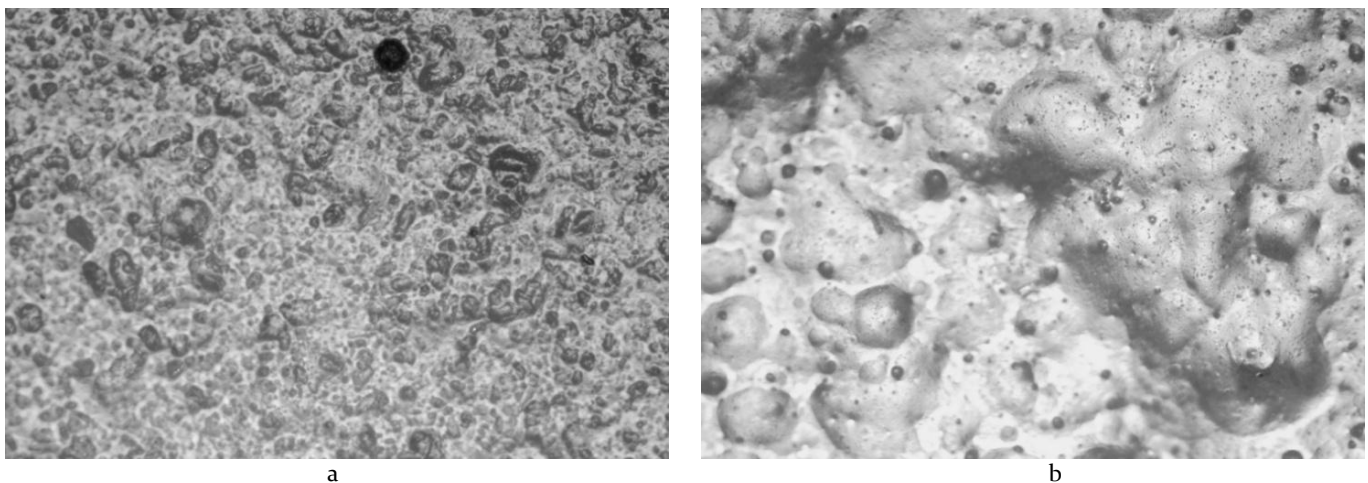


Fig. 4.4, Aspecto superficial de una muestra antes (a) y después (b) de ser sometida a una evaluación. (100x)





## Discusión de resultados

En la *figura 4.4* se observan los defectos asociados en la superficie de la película, los cuales provocan una rápida llegada del electrolito, completando el circuito equivalente de Randles para recubrimientos orgánicos, *fig. 2.8*, observando en la *figura 4.2a* procesos difusivos debidos a estos defectos, los cuales se presentan a la resistencia del poro asociado en ese momento, estos es, el recubrimiento no ofrece una adecuada protección al sustrato ante el método de evaluación al que es sometido, lo cual se presenta según la geometría del poro, *fig. 4.5*, teniendo posteriormente que la llegada del electrolito provoca la disolución del pigmento, el cual bloquea los defectos de la película, creando una capa de tipo pasiva sobre ella, mejorando el comportamiento del recubrimiento durante la prueba y dando como resultado un aumento en la  $R_{tc}$ . [20]

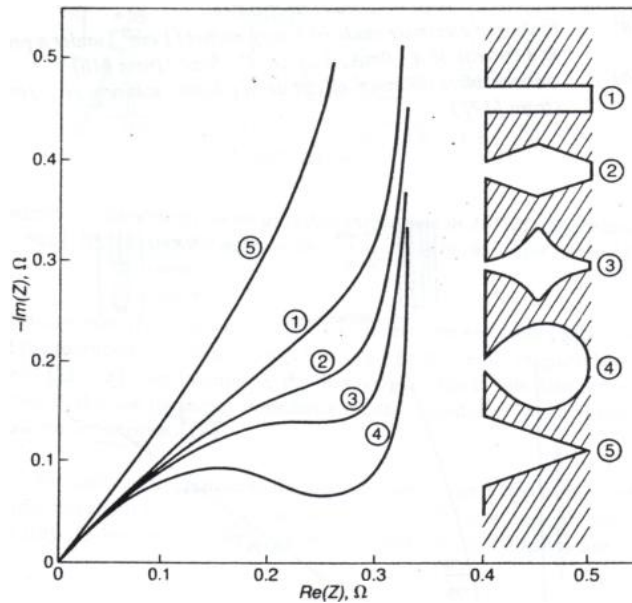


Fig. 4.5. Comportamiento de la impedancia para diversas formas de un poro. [21]





## 4.2 Epóxico catalizado con alto contenido en zinc. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

La evaluación de este recubrimiento mostró características similares en cada concentración, donde se presentó una degradación paulatina del recubrimiento al transcurrir cada una de las pruebas, sin embargo, ésta es en distinta magnitud según la concentración evaluada.

### Concentración 1-1

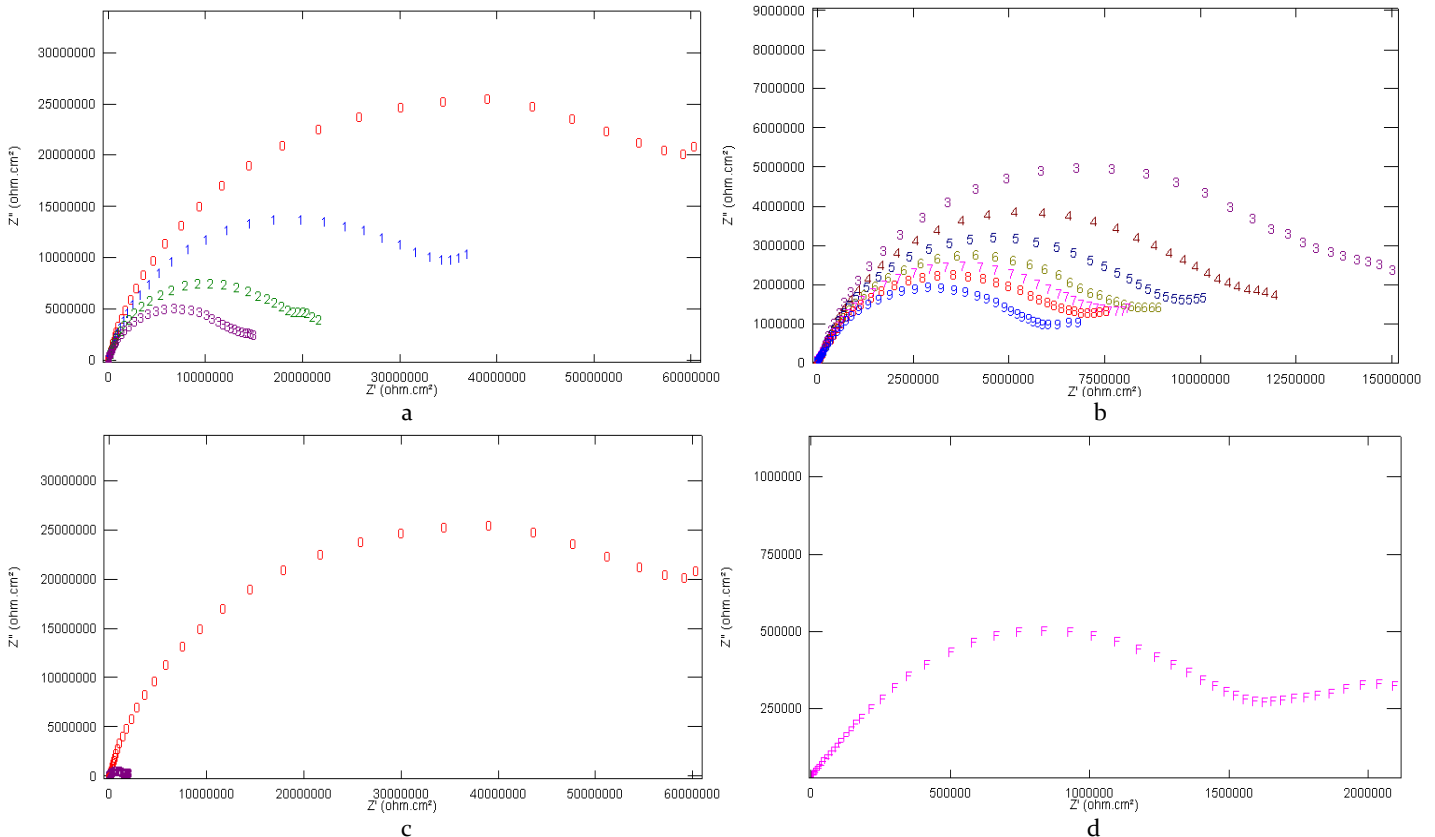


Fig. 4.6, Recubrimiento de zinc concentración 1-1.

De la evaluación realizada a un recubrimiento con concentración 1-1 se obtuvo que el valor en la  $R_{tc}$  inicial fue de  $7,150E+07 \Omega\text{cm}^2$ , el cual se ve disminuido por la polarización catódica aplicada en el siguiente ciclo en un 53%, aumentando a un 73% en el tercero, mostrando en la *figura 4.6* la degradación del recubrimiento durante 15 ciclos, teniendo en el último ciclo una  $R_{tc}$  de  $1,782E+06 \Omega\text{cm}^2$ , apreciando en la *figura 4.6c* el comparativo de la  $R_{tc}$  mostrada inicialmente con la obtenida en el último ciclo, lo cual representa una degradación del 97.5% del recubrimiento.





## Concentración 2-1

Las muestras elaboradas con esta concentración presentan una  $R_{tc}$  inicial del orden de  $10^8 \Omega\text{cm}^2$ , como lo observado en el diagrama de Nyquist de la *figura 4.7*, donde se puede apreciar la degradación mostrada por el recubrimiento durante la evaluación, la cual presenta en el primer ciclo un valor de  $2,781\text{E}+08 \Omega\text{cm}^2$ , disminuyendo a  $9,751\text{E}+07 \Omega\text{cm}^2$  en el siguiente ciclo. De igual forma se observa en la *figura 4.7a* para el segundo ciclo una caída tan drástica en comparación con el primero. Este comportamiento continúa hasta llegar al final de la prueba, teniendo un valor en el último ciclo de  $2,355\text{E}+05 \Omega\text{cm}^2$ , representando esto una degradación del 99% del recubrimiento.

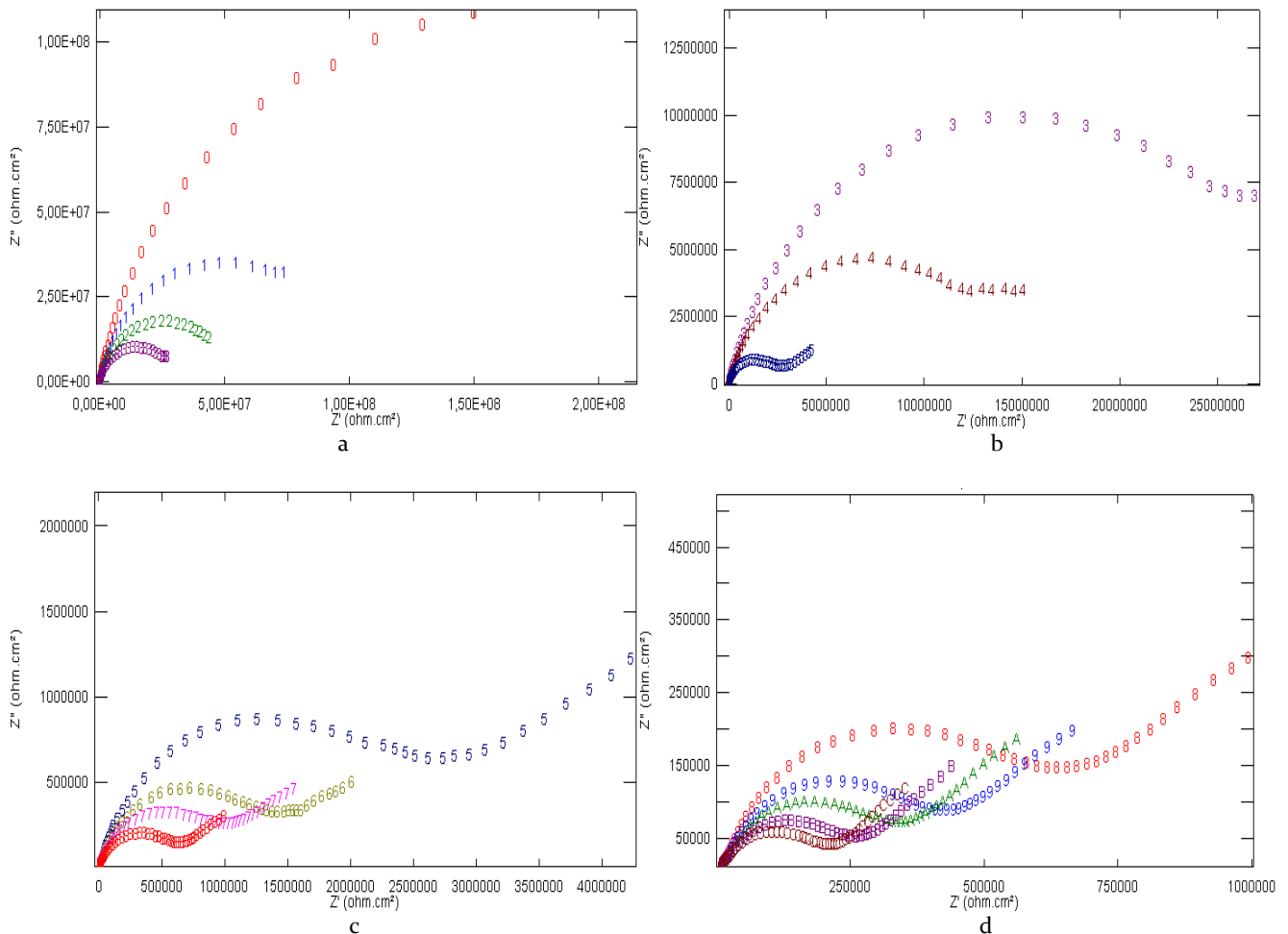


Fig. 4.7.  $R_{tc}$  del recubrimiento de zinc concentración 2-1. Se observa la degradación del recubrimiento durante la evaluación, presentando la secuencia de izquierda a derecha.





## Concentración 4-1

Las probetas elaboradas con esta concentración presentan en el ciclo inicial una  $R_{tc}$  del orden de  $10^7 \Omega\text{cm}^2$ . La degradación de las muestras se mantiene durante toda la prueba, sin embargo al término de la misma el recubrimiento aún sigue proporcionando protección al sustrato.

El gráfico de Nyquist en la *figura 4.8*, ilustra los resultados obtenidos de la evaluación realizada a una muestra con concentración 4-1, en la cual se puede apreciar la evolución en la degradación del recubrimiento durante la prueba, obteniendo que la  $R_{tc}$  inicial es  $5.887\text{E}+07 \Omega\text{cm}^2$ , donde no se ha aplicado polarización alguna sobre el recubrimiento y que al ser aplicada comienza a degradarlo, aunque esta degradación no se presenta en forma tan drástica como lo obtenido en concentraciones anteriores, presentando un valor en su  $R_{tc}$  de  $5.0\text{E}+06 \Omega\text{cm}^2$  en el último ciclo, lo cual representa una degradación del 90%, siendo significativa, sin embargo, por el valor presentado se observa que el recubrimiento aún sigue proporcionando protección sobre el sustrato metálico.

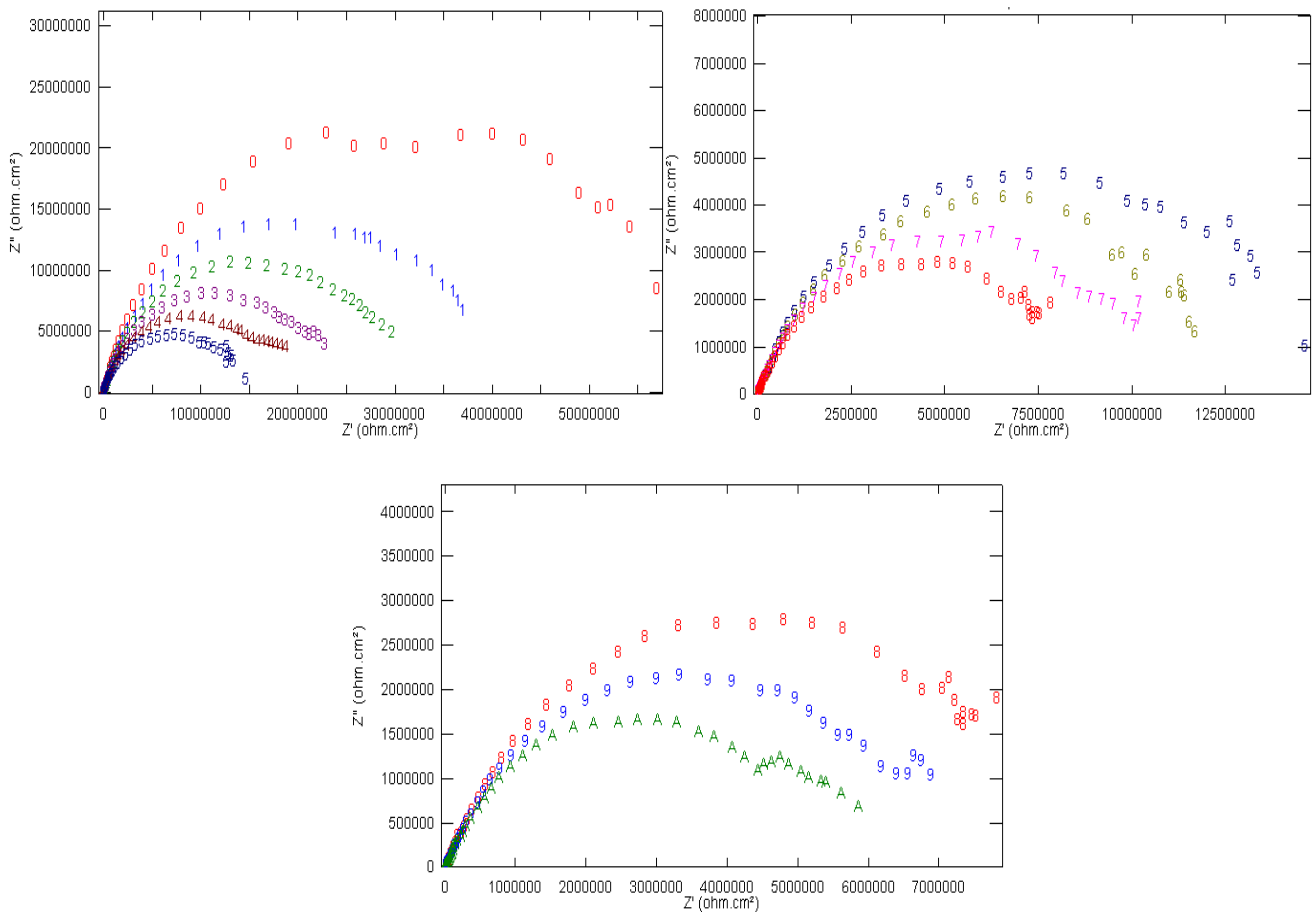


Fig. 4.8. Recubrimiento de zinc concentración 4-1. Se observa una degradación del recubrimiento, aunque ésta no se presenta en forma drástica.





## Concentración 6-1

Las muestras elaboradas con este tipo de concentración presentan un alta  $R_{tc}$  en el primer ciclo, el cual disminuye significativamente durante la prueba. La *figura 4.9* presenta la evaluación realizada a una de las muestras referidas, donde se aprecia la diferencia existente entre el primer ciclo y los subsecuentes a éste. La  $R_{tc}$  inicial es de  $2.174E+08 \Omega\text{cm}^2$ , lo que supondría una protección adecuada del recubrimiento, sin embargo, éste se degrada en pocos ciclos mostrando un bajo desempeño, esto debido posiblemente a que la concentración 6-1 presenta mayor cantidad de sólidos que las concentraciones anteriores, teniendo como consecuencia un aumento en las reacciones catódicas y anódicas, las cuales provocan una mayor degradación del recubrimiento debido a un par galvánico entre el zinc y el electrodo de grafito, degradando los restos de zinc, sin que los productos de óxido creados por estas reacciones bloqueen los poros, creando conductos que permiten la llegada del electrolito al sustrato, observando esto en los últimos ciclos de la prueba, donde el recubrimiento no proporciona ninguna protección al sustrato metálico.

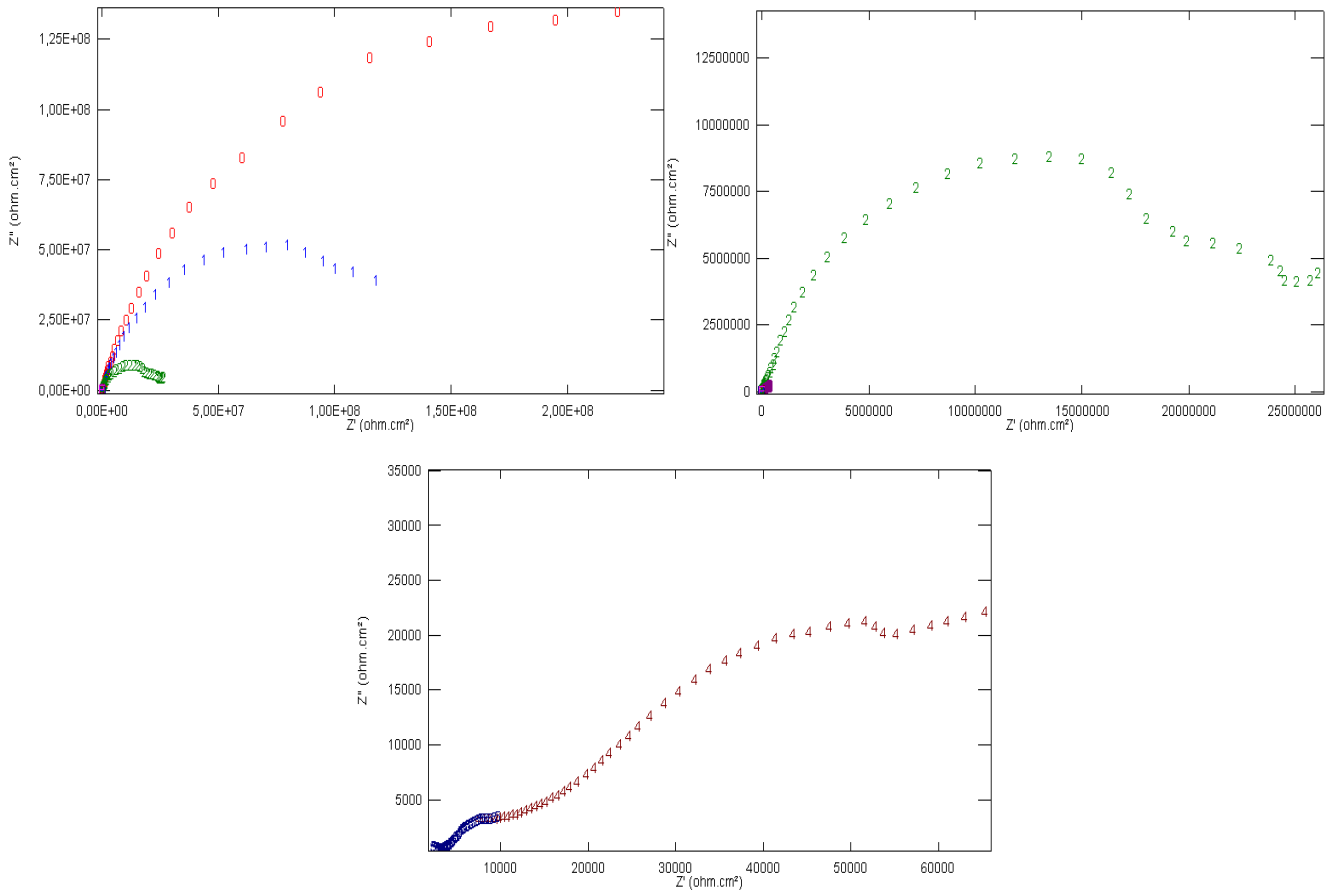


Fig. 4.9. Comportamiento del recubrimiento de zinc concentración 6-1. Se observa una rápida degradación del recubrimiento, presentando en los últimos ciclos una total degradación éste, el cual ya no proporciona protección al sustrato metálico ante el medio de exposición.





## Inspección a bajos aumentos

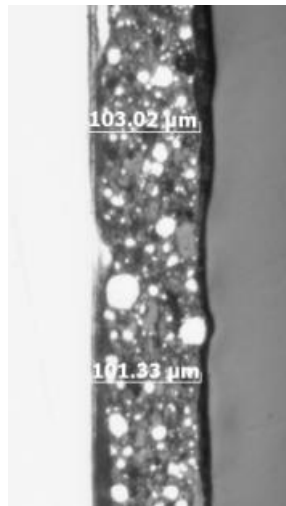


Fig. 4.10. Espesor del recubrimiento de zinc concentración 1-1. Se observa de izquierda a derecha el sustrato, el recubrimiento y la resina, Mostrando residuos de zinc sobre el recubrimiento. El espesor adquirido por este recubrimiento se encontró en un promedio de  $102\mu\text{m}$ . (100x).

Fig. 4.11. Espesor del recubrimiento de zinc concentración 2-1. Las muestras elaboradas presentan un espesor promedio de  $130\mu\text{m}$ . (100x).

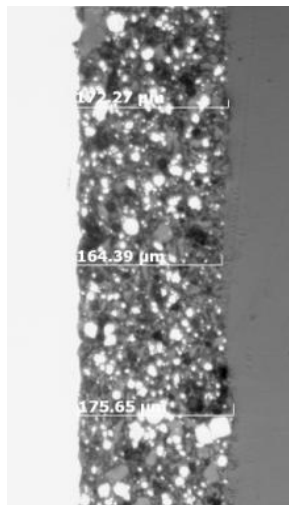
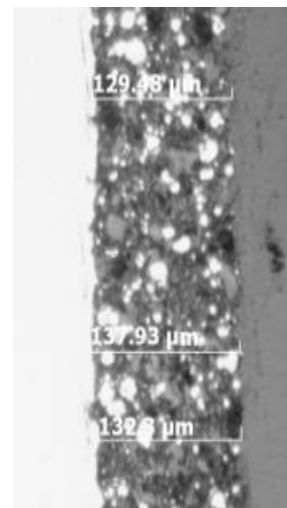
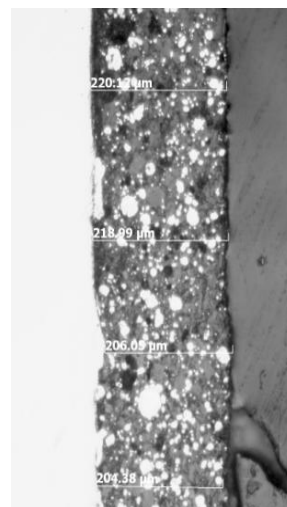


Fig. 4.12. Espesor del recubrimiento de Zinc concentración 4-1. El recubrimiento adquirió un espesor promedio de  $160\mu\text{m}$ . (100x)

Fig. 4.13. Espesor del recubrimiento de zinc concentración 6-1. Las muestras elaboradas presentaron un espesor de  $210\mu\text{m}$ . (100x)



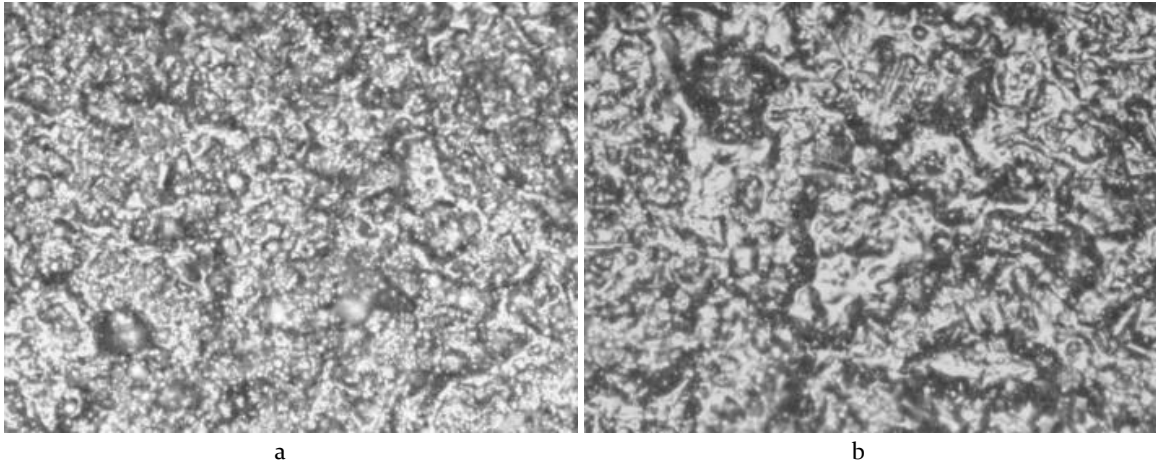


Fig. 4.14. Superficie del recubrimiento con concentración 1-1 antes (a) y después (b) de la evaluación. La cual no presenta variación relevante sobre su superficie. (100x).

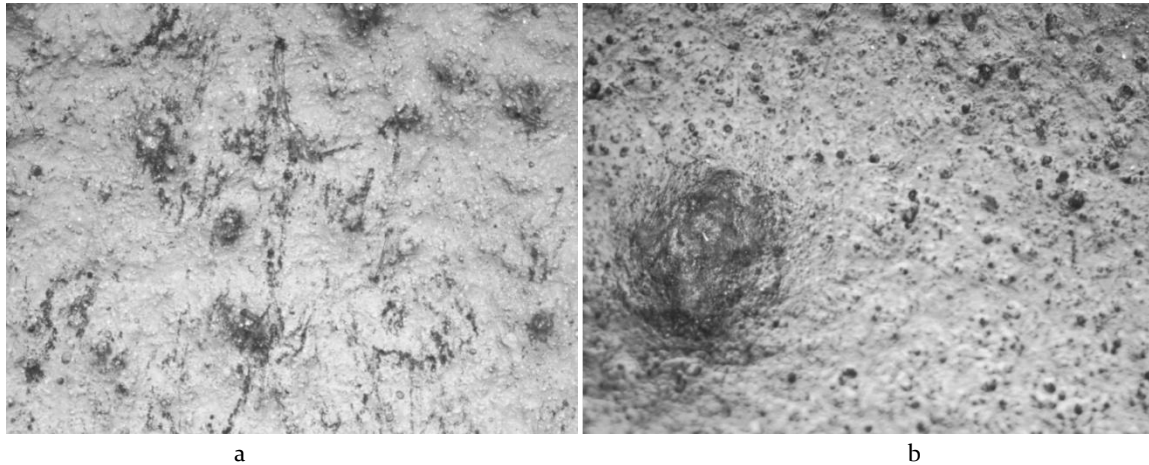


Fig. 4.15. Superficie del recubrimiento con concentración 2-1 antes (a) y después (b) de la evaluación. Se observan relieves y algunas cavidades en su superficie. La situación que se observa al concluir su degradación mediante el ensayo es contrastante, ya que el aspecto que posee es más regular pero con una gran cantidad de poros de diferentes tamaños y un gran valle del lado izquierdo de la imagen. (100x).

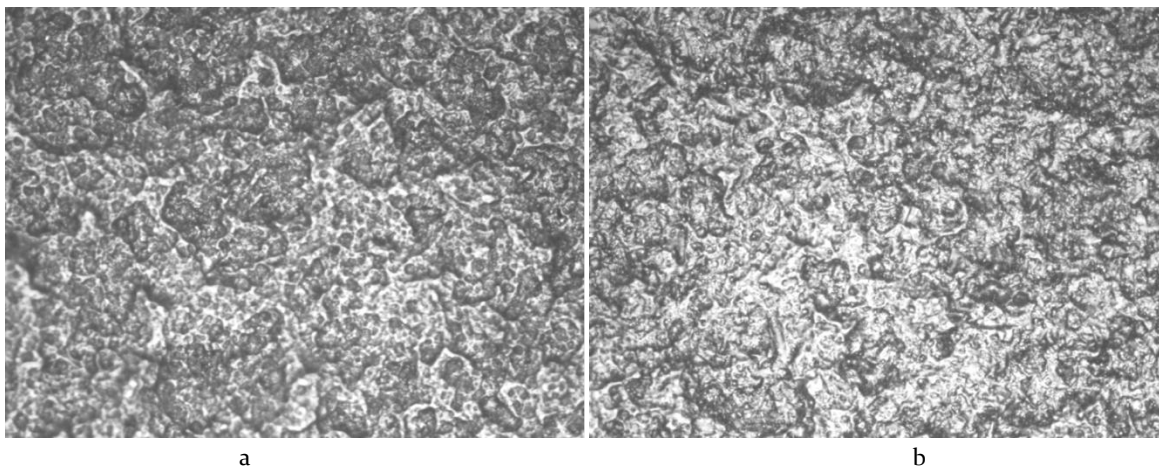


Fig. 4.16. Superficie del recubrimiento con concentración 4-1 antes (a) y después (b) de la evaluación. La cual no presenta una variación relevante. (100x).



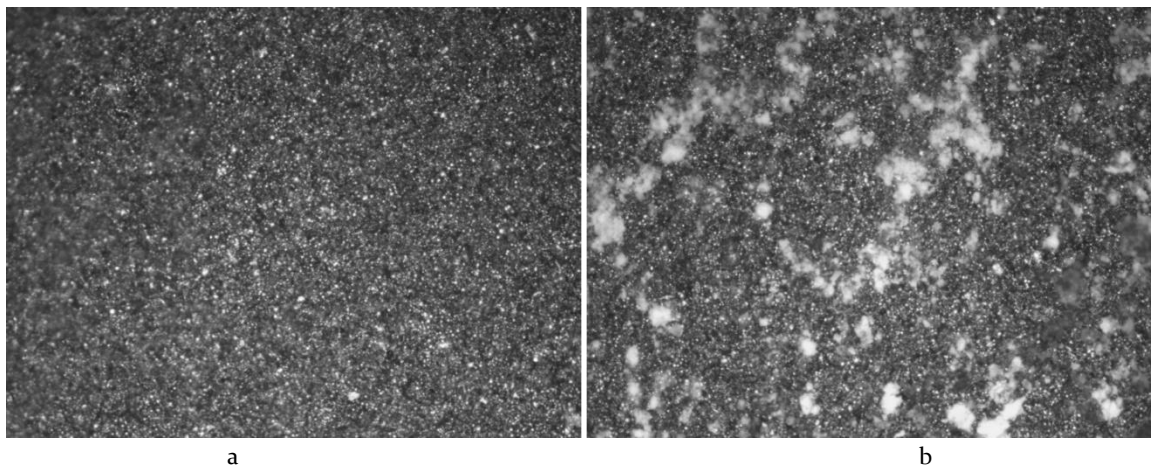


Fig. 4.17. Superficie del recubrimiento con concentración 6-1 antes (a) y después (b) de la evaluación. (100x)

## Discusión de resultados

La evaluación realizada del recubrimiento orgánico de zinc presentó una degradación del mismo durante todas las pruebas a las que se sometió en sus distintas concentraciones, mostrando un comportamiento poco satisfactorio, ya que, en función del contenido en zinc del recubrimiento se esperaría un mejor desempeño en el mismo, el cual debería comportarse como un ánodo de sacrificio, ya que el zinc al ser un material menos noble que el acero<sup>4</sup> tendería a degradarse con mayor rapidez, sin embargo, esta protección no se observa en ninguno de los casos evaluados. Lo anterior podría explicarse por la generación de un par galvánico entre el zinc y el electrodo de grafito, los cuales se encuentran en contacto por el electrolito, teniendo como consecuencia una reacción anódica mayor [22] y por lo tanto la degradación del zinc, provocando porosidad, defectos en la superficie del recubrimiento y el fallo del mismo, apreciando esto en el gráfico de Nyquist obtenido de la evaluación realizada a la concentración 6-1, *fig. 4.9*, la cual al contener una cantidad mayor de zinc en su capa, aumenta las reacciones anódicas en el sistema y a su vez la degradación del recubrimiento en menor tiempo.

<sup>4</sup> Obteniendo esto de la serie electroquímica, observando que aquellos metales que poseen un potencial más positivo no sufren tanto por la corrosión y se les conoce como metales nobles. Cfr. J. Ávila y J. Genescá, *Más allá de la herrumbre*, 3er. ed. La ciencia para todos, Fondo de cultura económica, México 2002.







## 4.3 Epóxico de alquitrán de hulla

### Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

El recubrimiento de alquitrán de hulla es utilizado ampliamente en sistemas con ambientes agresivos, por lo que este recubrimiento presenta un mejor comportamiento durante su evaluación respecto a los sistemas presentados anteriormente.

#### Concentración 1-1

Las muestras elaboradas con el recubrimiento epóxico de alquitrán de hulla con concentración 1-1, muestran características similares durante todas las pruebas elaboradas. Durante los primeros tres ciclos realizados con esta concentración se observó que no llegaban a formar un semicírculo característico de los gráficos de Nyquist, sin embargo, los siguientes ciclos mostraron un cambio en esto formando claramente los semicírculos además de una degradación paulatina al transcurrir las pruebas. En la *figura 4.18*, se logra observar lo mencionado anteriormente en los puntos 0, 1 y 2 de los gráficos de Nyquist, donde no forman el semicírculo característico, por lo que, para poder conocer el valor de la  $R_{tc}$  presentada inicialmente, se tomó como parámetro el comienzo de cada uno de los ciclos hasta un punto donde se llega a observar cierta tendencia a formar un semicírculo, obteniendo los siguientes datos, (punto 0:  $6.280E+08 \Omega\text{cm}^2$ , punto 1:  $4.754E+08 \Omega\text{cm}^2$ , punto 2:  $3.668E+08 \Omega\text{cm}^2$ ).

El punto 3 presenta una diferencia clara con respecto a los tres ciclos anteriores, entendiendo este comportamiento debido a un proceso difusivo debido a la resistencia del poro, teniendo que la variación en la impedancia con la frecuencia es debida según la geometría del poro presentada [21] y una vez bloqueado el poro por los productos de la corrosión, forma una capa que protege al recubrimiento, mostrando una clara formación de los gráficos de Nyquist al término del proceso.

Las *figuras 4.18c* y *4.18d* presentan los últimos ciclos realizados a la muestra con concentración 1-1. En estas imágenes se logra observar que la degradación entre cada uno de los ciclos no es de la misma magnitud que los anteriores, disminuyendo e incluso siendo casi similar en los puntos 6 y 7, mostrando un comportamiento distinto en el punto A, debido posiblemente a que la capa del recubrimiento se encuentra porosa y no ofrece una adecuada protección al sustrato, confirmando esto en el punto B, el cual presenta una  $R_{tc}$  del orden de  $10^5 \Omega\text{cm}^2$  y que confirma que en este punto el sustrato ha quedado expuesto al electrolito.



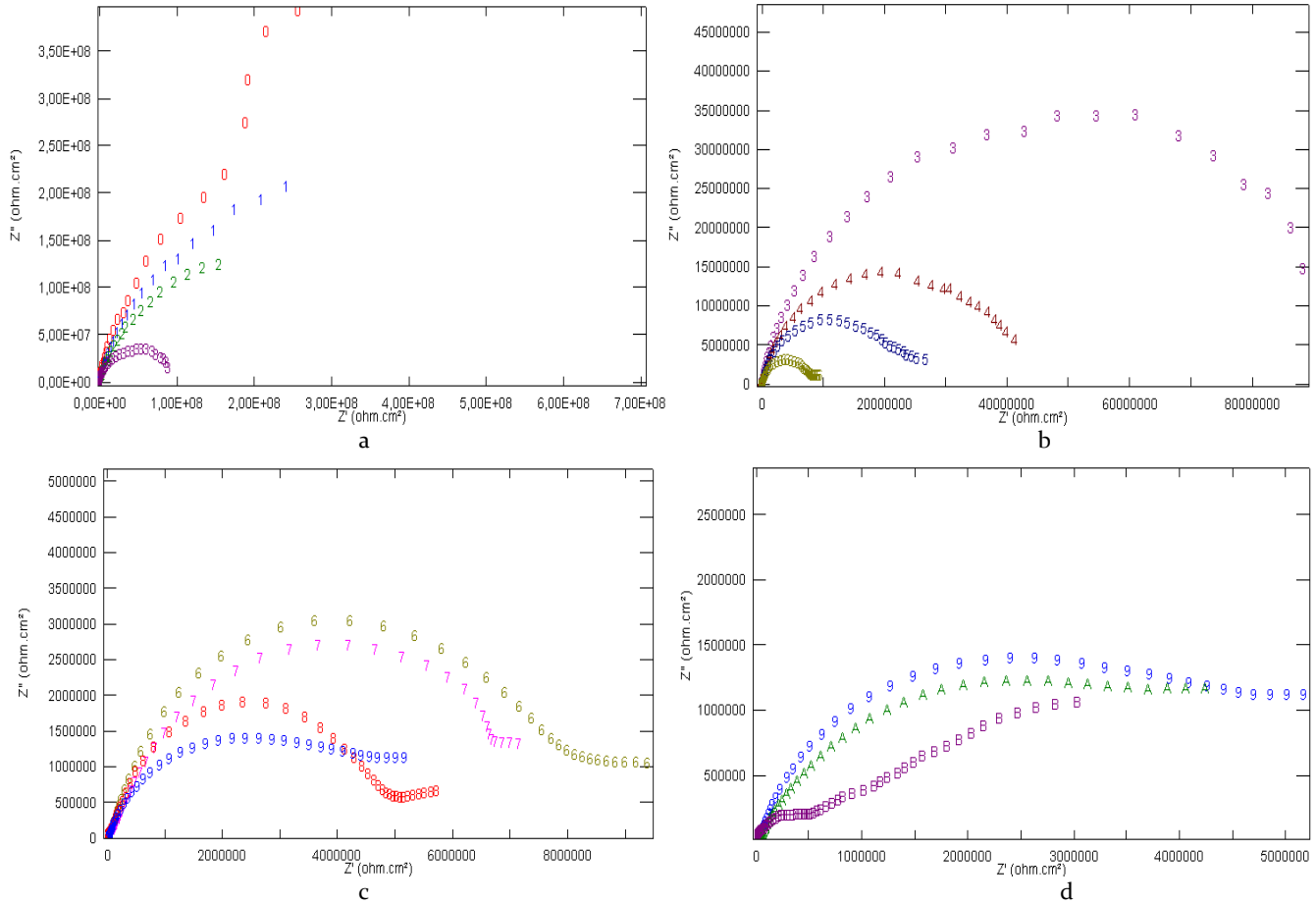


Fig. 4.18. Recubrimiento epóxico de alquitrán de hulla concentración 1-1.

## Concentración 2-1

El recubrimiento orgánico de alquitrán de hulla con concentración 2-1 se comportó de forma tal que no mostró degradación alguna conforme transcurría la prueba, esto es, en cada uno de los ciclos mantuvo un rango similar de valores. En la *tabla 4.1* se presenta la  $R_{tc}$  de cada ciclo obtenido de la evaluación del recubrimiento. Como se puede observar los valores se encuentran dentro de un rango conforme transcurre la prueba ( $5.000E+08 - 5.743E+08 \Omega\text{cm}^2$ ), haciendo suponer que el recubrimiento está brindando una considerable protección al sustrato contra el medio que se expone, aunque todo lo anterior queda a consideración de una evaluación microscópica de las muestras.

Los gráficos de Nyquist correspondientes a la *fig 4.19*, presentan la evaluación del recubrimiento con concentración 2-1 del epóxico de alquitrán de hulla, la cual





compara los dos ciclos iniciales, observando del gráfico que no existe gran variación en el valor de la  $R_{tc}$ , presentando en las imágenes siguientes los comparativos realizados a los puntos 2, 8 y D, los cuales mantienen un comportamiento similar respecto a los ciclos anteriores.

Tabla 4.1. Valores de  $R_{tc}$  para una concentración 2-1

Punto	$\Omega\text{cm}^2$	Punto	$\Omega\text{cm}^2$
0	5.743E+08	7	5.285E+08
1	5.917E+08	8	5.373E+08
2	5.250E+08	9	5.361E+08
3	5.514E+08	A	5.180E+08
4	5.623E+08	B	5.128E+08
5	5.000E+08	C	5.220E+08
6	5.058E+08	D	5.311E+08

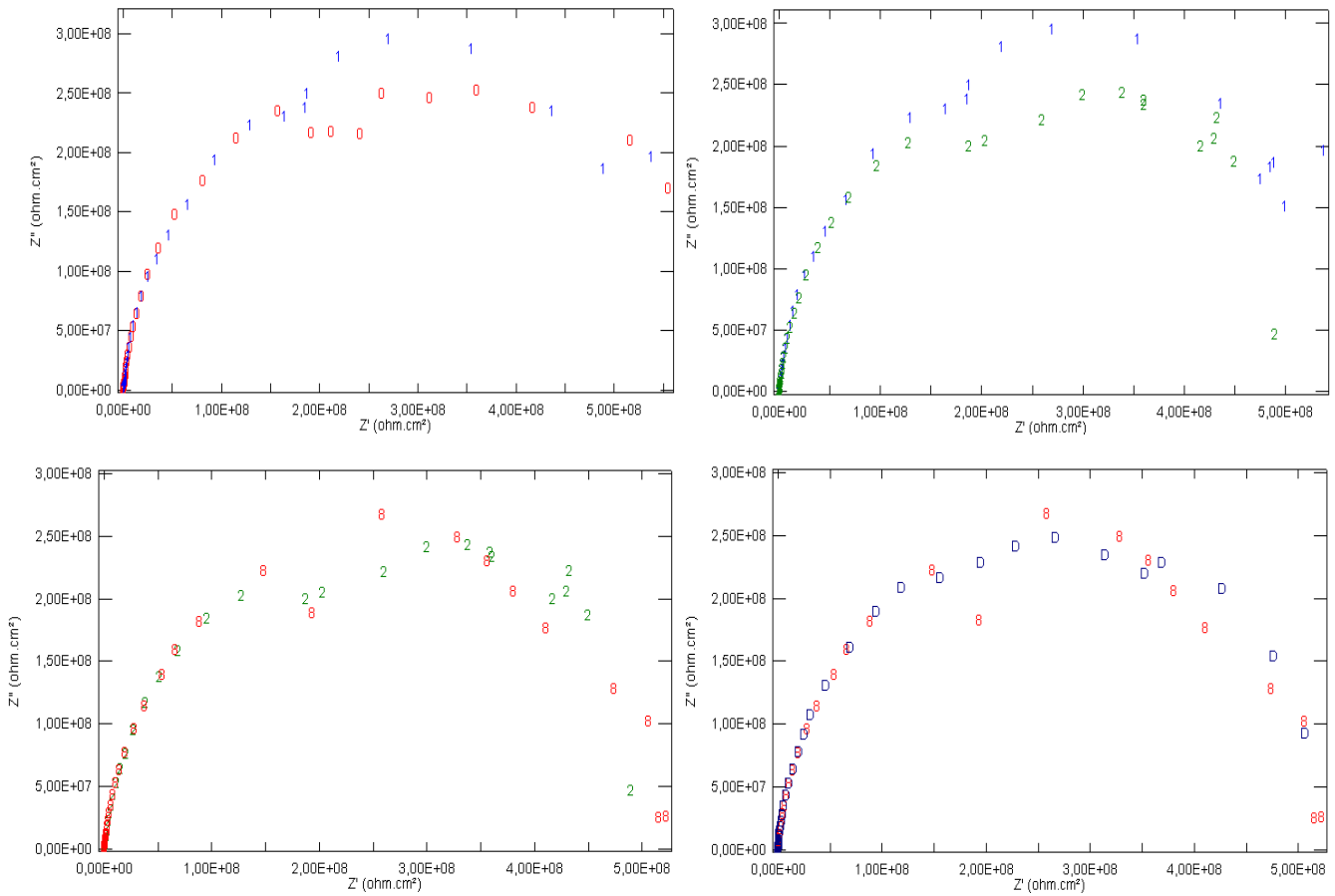


Fig. 4.19 Recubrimiento epóxico de alquitrán de hulla concentración 2-1. El recubrimiento no presenta degradación.





## Concentración 4-1

Las probetas evaluadas de esta concentración presentaron un alta  $R_{tc}$ , que en el transcurso de la prueba no mostró degradación alguna, teniendo en la *figura 4.20* los resultados obtenidos de una de las probetas donde se puede observar 7 de los 15 ciclos realizados en ella. El punto 0 y 1 representan los dos primeros ciclos de la prueba, mientras los puntos 5 y 6 son referentes a los dos últimos. Aclarado lo anterior se puede observar la similitud existente en cada uno de los puntos al transcurrir la prueba, observando los valores en la  $R_{tc}$  de cada ciclo en la *tabla 4.2*.

Tabla 4.2.  $R_{tc}$  del recubrimiento de alquitrán de hulla concentración 4-1

Punto	$\Omega\text{cm}^2$
0	1.687E+08
1	1.645E+08
2	1.631E+08
3	1.636E+08
4	1.670E+08
5	1.666E+08
6	1.692E+08

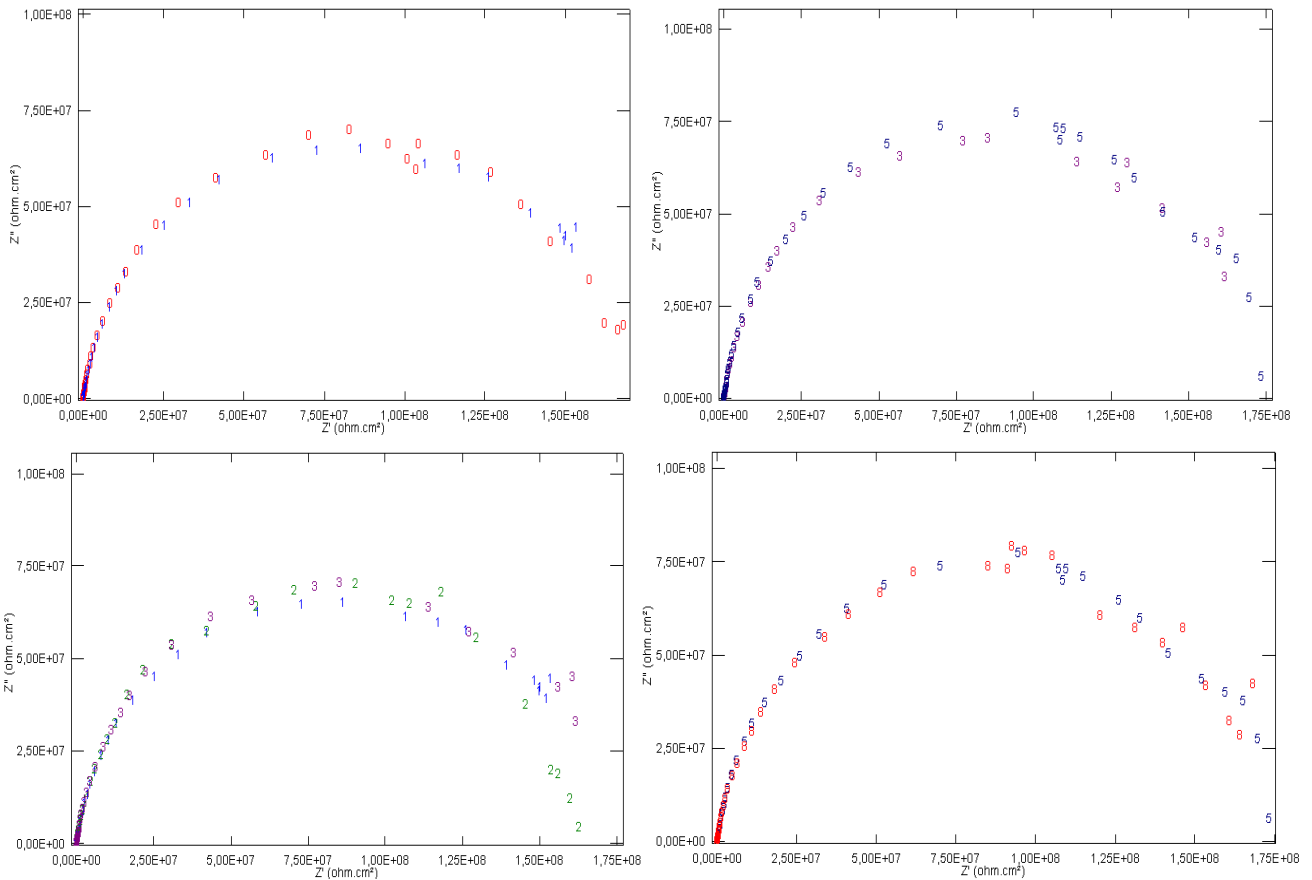


Fig. 4.20 Recubrimiento epóxico de alquitrán de hulla concentración 4-1.





## Concentración 6-1

Las probetas elaboradas con esta concentración presentaron durante su evaluación características similares, como un alto valor en su  $R_{tc}$  y cierta degradación del recubrimiento durante la prueba. En la *figura 4.21* se ilustra el comportamiento de una de estas muestras, presentando en los puntos 0, 1 y 2 los tres ciclos iniciales de la evaluación, donde se aprecia una pequeña degradación del recubrimiento, corroborando esto con los valores presentados en la *tabla 4.3*, manteniendo este comportamiento durante toda la evaluación, donde el punto 8 pertenece al último ciclo realizado con un valor de  $8.840E+07 \Omega\text{cm}^2$ , representando 26% en la degradación del recubrimiento, el cual aún brinda una adecuada protección sobre el sustrato.

Tabla 4.3  $R_{tc}$  del recubrimiento de alquitrán de hulla concentración 6-1

Punto	$\Omega\text{cm}^2$
0	1.209E+08
1	1.118E+08
2	1.067E+08
3	9.981E+07
4	9.344E+07
5	9.138E+07
6	8.840E+07

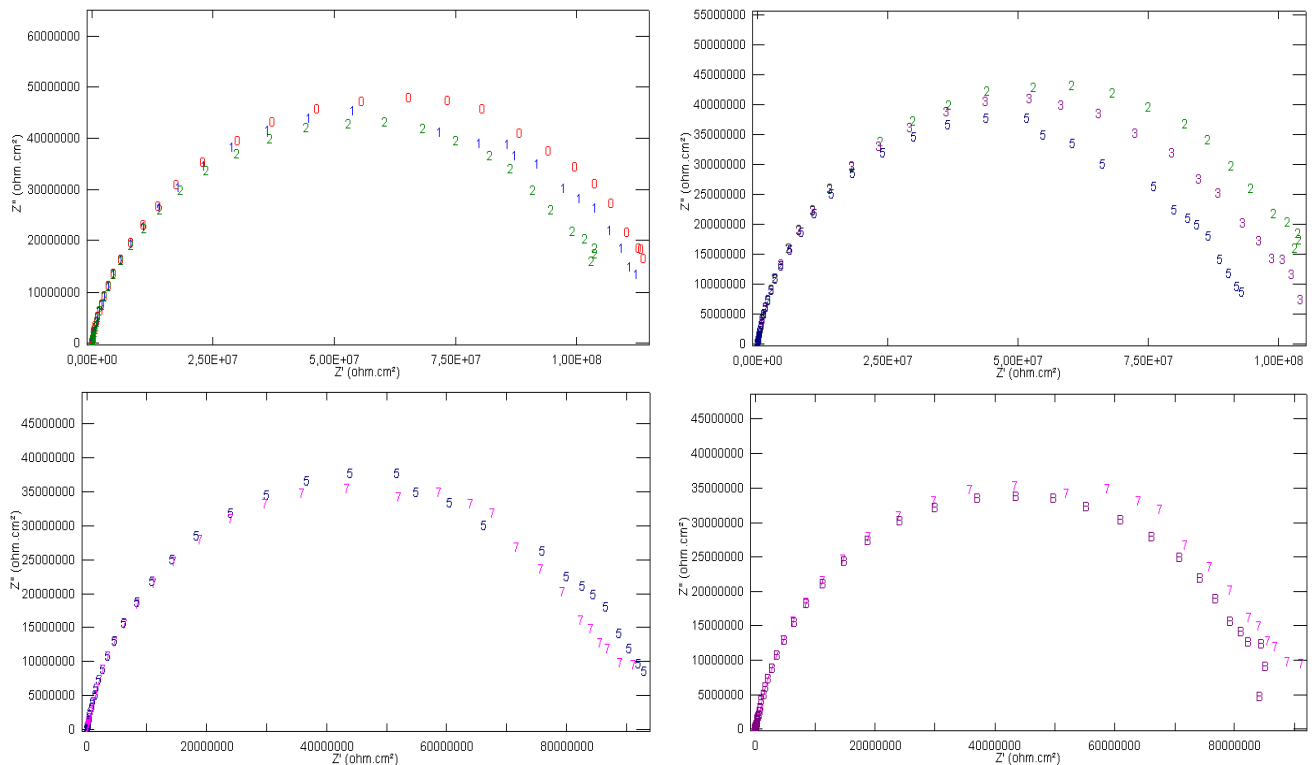


Fig. 4.21 Recubrimiento epóxico de alquitrán de hulla concentración 6-1.





## Inspección a bajos aumentos

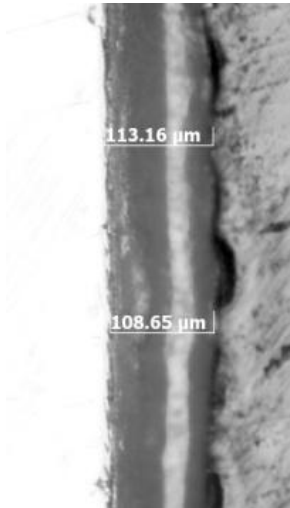


Fig. 4.22. Espesor del recubrimiento de alquitrán de hulla concentración 1-1. Las probetas presentaron un espesor promedio de 110 $\mu$ m. (100x)

Fig. 4.23. Espesor del recubrimiento de alquitrán de hulla concentración 2-1. Las probetas presentan un espesor promedio de 130 $\mu$ m, El recubrimiento muestra irregularidades en su espesor. (100x)

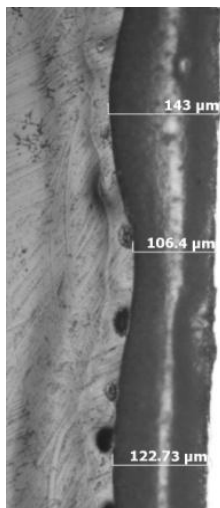
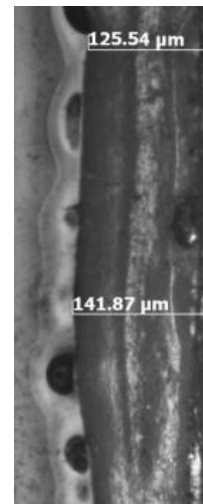
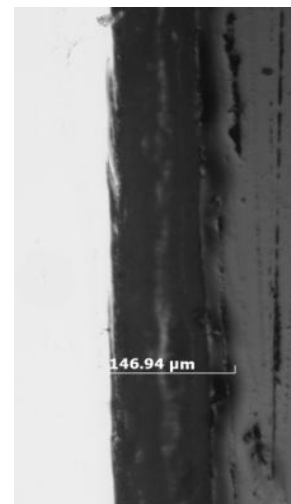


Fig. 4.24. Espesor del recubrimiento de alquitrán de hulla concentración 4-1. Estas muestras presentaron un espesor promedio de 120 $\mu$ m, apreciando en la imagen las irregularidades a lo largo el recubrimiento adherido. (100x)

Fig. 4.25. Espesor del recubrimiento de alquitrán de hulla concentración 6-1. Se observa una uniformidad en el recubrimiento, el cual presenta en espesor promedio de 145 $\mu$ m. (100x)



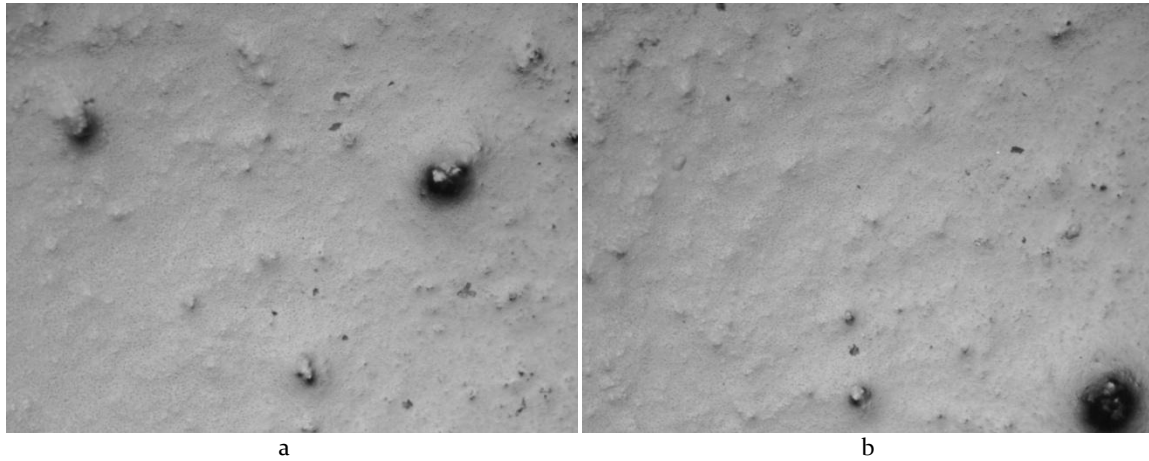


Fig. 4.26. Superficie del recubrimiento concentración 1-1 antes (a) y después (b) de la evaluación. Se observa una superficie similar aún después de evaluar la muestra, aunque presentó degradación durante su evaluación. (100x)

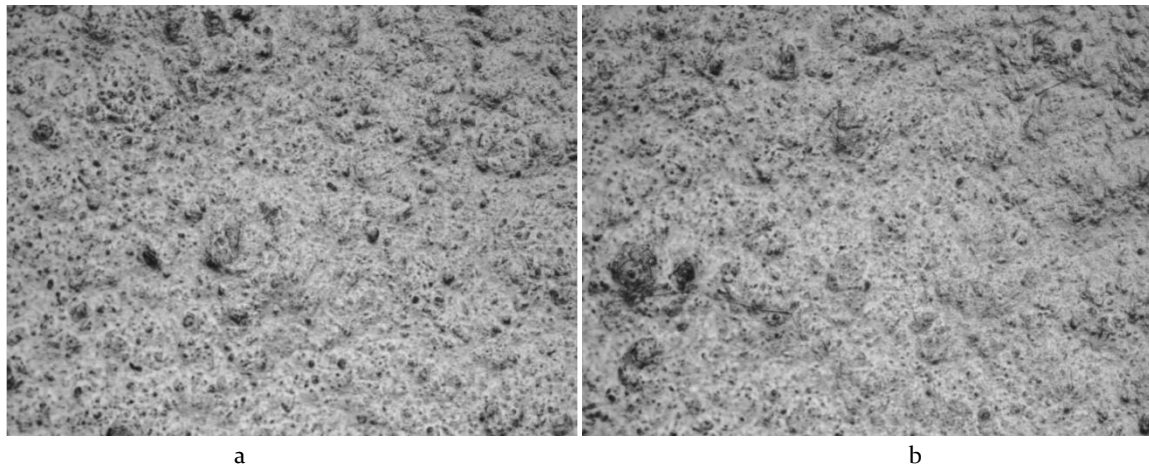


Fig. 4.27. Superficie del recubrimiento con concentración 2-1 antes (a) y después (b) de la evaluación. Se observa una superficie porosa la cual permanece similar aún después de ser sometida a prueba. (100x)

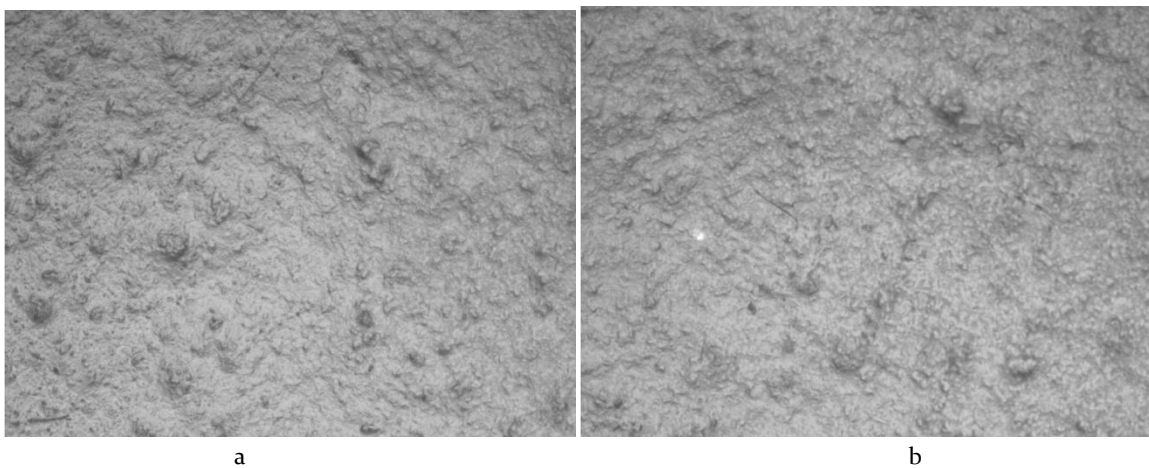


Fig. 4.28. Superficie del recubrimiento con concentración 4-1 antes (a) y después (b) de la evaluación. No se observa variación alguna en ella aún después de ser sometida a prueba. (100x)



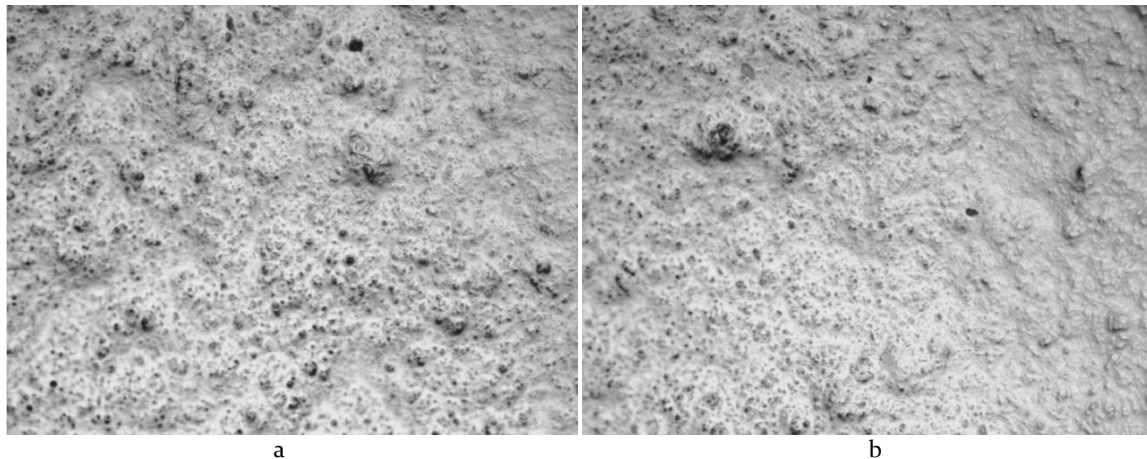


Fig. 4.29. Superficie del recubrimiento con concentración 6-1 antes (a) y después (b) de la evaluación. Presenta una superficie porosa aunque esta no presenta variación aún después de ser sometida a prueba. (100x)

## Discusión de resultados

Los resultados obtenidos del recubrimiento de alquitrán de hulla muestran un comportamiento puramente capacitivo durante su evaluación, donde la constante dieléctrica del recubrimiento aumenta por la absorción de agua, incrementando el valor en la capacitancia, que a su vez se ve reflejado en un aumento en la  $R_{tc}$ , por otra parte, si el espesor sobre las muestras no es el adecuado, el recubrimiento presentará una capacitancia alta, sin embargo la  $R_{tc}$  será baja [23]. De lo anterior se puede explicar el comportamiento presentado en las concentraciones 2-1, 4-1 y 6-1, donde la resistencia mostrada por los recubrimientos se encuentra en el orden de  $10^8 \Omega\text{cm}^2$ , indicando con esto una excelente protección del recubrimiento sin mostrar disminución en su  $R_{tc}$  durante la prueba.

Otro punto importante en el desempeño de este recubrimiento se encuentra en la concentración de sus componentes, debido a que una concentración realizada 1-1 base-reactor disminuirá la permeabilidad del recubrimiento [6], provocando con esto una inadecuada protección del mismo al no presentar las características mencionadas, y que al no presentar más que una protección barrera se ve disminuido una vez que es sometido a evaluación, degradándose paulatinamente como se puede observar en la *figura 4.18*.







## Discusión general

De los tres recubrimientos evaluados se tiene que el epóxico de alquitrán de hulla presenta las mejores características. Este recubrimiento, como se discutió anteriormente, necesita de cierta permeabilidad, espesor y concentración de sus componentes para brindar una adecuada protección, por lo que su uso se podría denominar de tipo rudo, al ser utilizado en ambientes muy agresivos como lo son fondo de embarcaciones o superficies metálicas que se encuentran en contacto con agua tratada, esto por mencionar sólo algunos ejemplos. Lo anterior dio pie a realizar pruebas en muestras con las concentraciones 2-1, 4-1 y 6-1 con la finalidad de observar si el recubrimiento mostraba alguna variación en su comportamiento durante 40 ciclos, existiendo una leve disminución en su resistencia, pero manteniéndose dentro del orden de valores presentado al evaluar su estado inicial. El comportamiento de este recubrimiento según la literatura consultada <sup>[23]</sup> y con espesores similares a los de las muestras evaluadas en este trabajo, presenta características similares aún después de 9 meses de inmersión en agua de mar sintética con una  $R_{tc}$  del orden de  $10^8 \Omega\text{cm}^2$ .

El recubrimiento epóxico rico en zinc no ofrece un comportamiento satisfactorio a lo largo de las pruebas, aún siendo un recubrimiento que contiene zinc como ánodo de sacrificio. Estas muestras se realizaron proporcionando el espesor recomendado por el fabricante para su óptimo desempeño, sin embargo, durante las pruebas se observa una degradación paulatina y en algunos casos ésta se presenta en forma drástica. Lo anterior podría ser atribuido al contenido en zinc del recubrimiento, que al degradarse durante la prueba crea poros, los cuales al no ser bloqueados por residuos de óxido, como lo sucedido en el recubrimiento de acrílico, permiten una rápida degradación del recubrimiento, dejando sin algún tipo de protección al sustrato metálico.

El comportamiento del recubrimiento de acrílico base agua es peculiar, sin embargo éste tiene su explicación en que es del tipo inhibidor. Para estos se ha reportado que los pigmentos de los que están compuestos tienden a absorber humedad del ambiente, llegando hasta el sustrato metálico. El metal base entonces forma una capa de tipo pasiva, la cual obstruye los poros de la pintura, dando como resultado un aumento de la resistencia a la transferencia de carga de la misma <sup>[20]</sup>. Visualmente el tener ampollas aún tan pequeñas, es un indicio de que hay una reacción de reducción en el sustrato metálico.





## Conclusiones

Los resultados obtenidos de la evaluación realizada a tres recubrimientos orgánicos permiten profundizar acerca de su calidad, características y comportamiento con la intención de ofrecer información y correlacionar lo obtenido con otros métodos de evaluación, destacando las siguientes conclusiones:

- Existen diversos parámetros por los que un recubrimiento muestra una deficiente protección, sin embargo, los de mayor importancia se relacionan a una mala aplicación y preparación del recubrimiento, además de una deficiente preparación de la superficie a revestir, los cuales disminuyen significativamente sus propiedades.
- Los efectos de la absorción de agua en un recubrimiento podrían dar pie que éste no cumpla con su cometido en ofrecer una protección adecuada contra los fenómenos de la corrosión, ya que un incremento en la absorción de agua generalmente es indicativo de la pérdida de las propiedades protectoras de un recubrimiento, reduciendo su adherencia o resistencia eléctrica ante los fenómenos electroquímicos, sin embargo, los resultados de la evaluación realizada muestran que estos factores se ven disminuidos debido al tipo de componentes que los forman, como lo observado en los recubrimientos de acrílico y alquitrán de hulla, que presentaron un mejor comportamiento al absorber cierta cantidad de humedad en su película.<sup>[20,23]</sup>
- Se observa en el recubrimiento de acrílico base agua que la variación en el espesor de su capa protectora influye drásticamente en su comportamiento, por lo que se debe tener en cuenta el método de aplicación de la capa y el tipo de ambiente al que será expuesto, esto es, si el recubrimiento presenta irregularidades en el espesor de su capa, éste no se comportara adecuadamente y posiblemente presente zonas en las cuales el recubrimiento se degrade rápidamente, por otro lado, este recubrimiento no obtuvo altos valores de impedancia durante su evaluación, por lo que se considera que el ambiente al que sea expuesto no debe ser agresivo, ya que posiblemente la protección del recubrimiento no sea la adecuada.





- El recubrimiento epóxico rico en zinc presentó un menor grado de degradación al ser evaluado con una concentración 4-1, seguida por la preparación recomendada por el fabricante, por lo que ambas concentraciones se consideran como adecuadas en la preparación de este recubrimiento, aunque se cree que el desempeño mostrado por éste se puede mejorar si se aplicara una capa extra de otro recubrimiento orgánico, el cual bloqueó los poros presentes en la capa de zinc, evitando con esto la pronta llegada del electrolito al sustrato y creando una posible capa de tipo pasiva entre ambos recubrimientos debido a los residuos de zinc que se degradarían, sin embargo, esto quedaría a investigación de un estudio posterior que verifique o rechace tal suposición.
- La preparación del recubrimiento de alquitrán de hulla en una concentración 1-1 disminuye la permeabilidad de éste y afecta el comportamiento del mismo en comparación con las concentraciones restantes de este mismo recubrimiento, las cuales al ser sometidas a evaluación no muestran algún tipo de degradación durante la prueba, presentando altos valores en su impedancia, además de mejores características que los restantes recubrimientos evaluados, aunque tiene ciertas desventajas, ya que, para su mantenimiento, la capa de alquitrán es complicada de retirar aún utilizando solventes y en su aplicación es necesario el uso de equipo adecuado al ser considerado altamente tóxico y señalado por algunos reportes médicos como cancerígeno<sup>5</sup>, siendo necesario un adecuado manejo del producto.
- El método de evaluación AC-DC-AC, proporciona resultados rápidos y satisfactorios acerca del comportamiento de los recubrimientos, aunque se debe tener cuidado en la utilización de los parámetros introducidos en el programa de evaluación, ya que, dependiendo del tipo de material a evaluar bajo este método se deben de variar dichos parámetros, los cuales no provoquen que la lectura de datos sea inadecuada o que los valores obtenidos durante la evaluación no pueden interpretarse debido a la dispersión de puntos en pruebas como EIS.

---

<sup>5</sup> Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). *Reseña Toxicológica de los creosota de madera, creosota de alquitrán de hulla y alquitrán de hulla*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública 2002.





# Recomendaciones

- Seguir las especificaciones del fabricante a fin de conseguir resultados satisfactorios, teniendo cuidado en el secado del recubrimiento, por lo que se cree necesario esperar el doble de tiempo recomendado por el fabricante antes de almacenar las muestras y con esto asegurar que la capa se encuentre totalmente seca, evitando con esto dañar la superficie del recubrimiento.
- Aumentar los ciclos programados en la evaluación a fin de observar alguna degradación de los recubrimientos, esto en el caso del acrílico base agua y epóxico de alquitrán de hulla, con la finalidad de observar y comparar los resultados obtenidos con otro tipo de ensayos.





## Trabajos posteriores

Habiendo concluido esta Tesis de Licenciatura se deberá seguir una línea de trabajo la cual evalúe el comportamiento de diversos recubrimientos orgánicos con la utilización de ensayos como aquellos realizados en cámara de niebla salina o cámara de corrosión en atmósfera controlada, tratando con esto de correlacionar el deterioro mostrado en este tipo de ensayos con aquellos realizados con la técnica AC-DC-AC.





# Bibliografía

1. Tracton Arthur. *Coatings materials and surface coatings*, CRC Press, EUA 2007.
2. Wicks Zeno Jr. *Organic Coatings: Science and Technology*, Wiley-Interscience, EUA 2007.
3. Parker Dean. Enciclopedia de la Química Industrial *Tecnología de los recubrimientos de superficies*, 7 (1, 16, 19, 22 y 30). Trad. Jiménez Moreno, Grumo, España 1978.
4. Forsgren Amy. *Corrosion control through organic coatings*, CRC Press, EUA 2006.
5. Stoye Dieter. *Paints, Coatings and Solvents*, 2da. ed. Wiley-VCH, Alemania 1998.
6. Schweitzer Philip. *Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance*, Taylor and Francis, EUA 2006.
7. Keith Mobley. *Maintenance Engineering Handbook*, 7ma. ed. Mc. Graw Hill, EUA 2008.
8. Bilurbina Alter. *Corrosión y Protección*, UPC, España 2003.
9. Bardal Einar. *Corrosion and Protection*, Springer, EUA 2004.
10. Weldon Dwight. *Failure Analysis of Paints and Coatings*, Wiley, Gran Bretaña 2009.
11. Genescá Llongueras. *Técnica electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, Programa universitario de materiales, UNAM, México 2002.
12. Medina Custodio. *Análisis del deterioro por corrosión microbiológica en un acero de bajo carbono*, Tesis de maestría, UNAM, México 2006.
13. Guillaumin V. *Effect of dispersion agent in the degradation of a water borne paint on steel studied by scanning acoustic microscopy an impedance*, Corrosion science 2002, 44 (1), pp. 179 – 189.





14. Hellmut Sarmiento. *Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión*, Universidad del norte 2007, 1 (21), pp.56-72.
15. Bard Allen. *Electrochemical methods. Fundamental and applications*, 2da. ed. Wiley, EUA 2001.
16. Kelly Robert et al. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, Marcel Dekker, EUA 2003.
17. Marcus Philippe, *Corrosion mechanisms in theory and practice*, 2da. ed. CRC Press, EUA, 2002.
18. Loveday D., Peterson P. y Rodgers B. *Evaluation of organic coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy*. JCT CoatingsTech.
  - Parte 1 *Fundamental of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Agosto 2004, pp. 46-52.
  - Parte 2 *Application of EIS to Coatings*, Octubre 2004, pp. 88-93.
  - Parte 3 *Protocols for Testing Coatings with EIS*, Febrero 2005, pp. 22-27
19. Gómez Ramírez. *Degradación y evaluación de recubrimientos orgánicos por medio de la técnica AC-DC-AC*, Tesis Licenciatura UNAM, México 2008.
20. Bethencourt M., Botana F., Cano M., Osuna R. y Marcos M. *Comportamiento anticorrosivo de pinturas de base agua aplicadas en aceros*, Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 2004, 43 (2) pp. 209-211.
21. Gabrielli Claude. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*, Solartron analytical, Marzo 1998, 4 (83).
22. Cerrud Sara, Jacobo Victor, Ortiz Armando. Schouwenaars Rafael. *Corrosión y Protección*, UDIATEM Facultad de Ingeniería UNAM, México 2003.
23. Babić R. y Metikoš-Huković. *The study of coal tar epoxy protective coatings by impedance spectroscopy*, Progress in organic coatings 1993, 23(3) pp. 275-286.
24. Mojica Gómez. *Estudio del proceso de degradación del acero pintado con un primario mediante la técnica de impedancia electroquímica*, Tesis de licenciatura UNAM, México 1993.

