



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**DEGRADACIÓN Y EVALUACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS POR
MEDIO DE LA TÉCNICA AC-DC-AC**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO MECÁNICO

PRESENTA:

JOSÉ ANTONIO GÓMEZ RAMÍREZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. ARMANDO ORTIZ PRADO



CD. UNIVERSITARIA

2008

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.

ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

1.1 TIPOS DE CORROSIÓN	1
1.1.1 Definición de la corrosión.....	1
1.1.2 Costos e importancia de la corrosión.....	1
1.1.3 Principales tipos de corrosión.....	2
1.2 FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN.....	4
1.2.1 Reacciones de oxido - reducción.....	4
1.2.2 Energía libre de Gibbs.....	4
1.2.3 Ecuaciones de Nernst.....	5
1.2.4 Velocidades de las reacciones químicas.....	5
1.2.5 Teoría del potencial mixto.....	6

CAPÍTULO 2.

RECUBRIMIENTOS PARA PREVENIR LA CORROSIÓN

2.1 RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR CONVERSIÓN.....	8
2.2 RECUBRIMIENTOS POR INMERSIÓN EN CALIENTE.....	8
2.3 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS (PINTURAS).....	10
2.3.1 Formulación.....	11
2.3.2 Clasificación.....	12
2.3.3 Tipos de pintura.....	12
2.4 PREPARACIÓN SUPERFICIAL.....	15
2.4.1 Procesos para la preparación superficial.....	15
2.4.2 Procedimientos de pintado.....	18

CAPÍTULO 3.

MÉTODOS PARA MEDIR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

3.1 POLARIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	20
3.1.1 Concepto de transferencia de masa y carga.....	20
3.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN. (<i>TÉCNICAS</i>)	21
3.3 EQUIPO DE MEDICIÓN. (<i>POTENCIÓSTATO</i>).....	22
3.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.	23
3.4.1 Resistencia a la polarización.....	23
3.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	24

CAPÍTULO 4.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUCCIÓN.....	33
4.2 ESTRUCTURA DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33

CAPÍTULO 5.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	43
--------------------------------	----

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	57
-------------------------------------	----

INTRODUCCIÓN.

La corrosión es un fenómeno que se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre. Si bien existen varias definiciones, es común describir la corrosión como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras.

La industria a destinados miles de millones de dólares a estudiarla y prevenirla, este fenómeno tiene implicaciones industriales muy importantes; la degradación de los materiales provoca interrupciones en actividades fabriles, pérdida de productos, contaminación ambiental, reducción en la eficiencia de los procesos, mantenimientos y sobrediseños costosos.

Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3 y el 5% del producto interno bruto de los países industrializados; solamente hablando del acero, de cada diez toneladas fabricadas por año se pierden dos y media por corrosión. Por esta razón, cada día se desarrollan nuevos recubrimientos, se mejoran los diseños de las estructuras, se crean nuevos materiales, se sintetizan mejores inhibidores, se optimizan los sistemas de monitoreo. Todo esto en un esfuerzo permanente por minimizar el impacto negativo de la corrosión.

El presente trabajo, se enfoca en la evaluación de los recubrimientos tipo pintura, ya que estos son el método anticorrosivo de mayor empleo. Por ello, el objetivo fundamental de esta tesis es el estudio y desarrollo de una metodología para la evaluación y degradación de estos, utilizando técnicas electroquímicas.

Para este estudio se empleó la técnica AC-DC-AC, la cual comenzó a implantarse en el campo de los alimentos envasados y concretamente en el estudio de los recubrimientos metálicos en latas de conserva.

Para la estimación del deterioro, se propone una metodología capaz de ofrecer una evaluación en menos de 24hrs, lo cual proporciona resultados cualitativos y cuantitativos, así como la fácil reproducción de las pruebas.

El estudio se realizó en diferentes etapas, que van desde la elaboración de diferentes dispositivos, para la realización de las pruebas, hasta la determinación de los parámetros óptimos para el desarrollo de esta metodología, obteniéndose resultados satisfactorios.

CAPÍTULO 1:

ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN.

1.1 TIPOS DE CORROSIÓN.

Los metales normalmente se encuentran en la naturaleza combinados con otros elementos químicos, formando minerales. Los minerales pueden ser óxidos, sulfuros, carbonatos etc. Esta condición es el resultado de la tendencia termodinámica de que el equilibrio corresponda al estado de mínima energía. Es esta tendencia de los metales a recombinarse con elementos del medio ambiente lo que nos lleva al fenómeno conocido como *corrosión*.

1.1.1 DEFINICIÓN DE LA CORROSIÓN.

La definición más común de la corrosión en la literatura es:

Destrucción o degradación de un material por reacción con su medio ambiente, deteriorando las propiedades físicas y químicas de éste. [González J. 1984]

El término corrosión se aplica a aquellos procesos que conducen a la destrucción química o electroquímica de un metal. Al exponer superficies limpias de metales a la acción del aire seco, éstos reaccionan con el O₂ oxidándose, en este caso el proceso de corrosión transcurre en un medio iónico y se denomina *corrosión química*. Si esos mismos metales se ponen en contacto con una solución acuosa conductora, se producen procesos de óxido-reducción con el paso de iones del metal a la solución (oxidación) y con la reducción de alguna especie presente en el medio corrosivo. Estos fenómenos trascurren con una disminución de energía libre e implican la vuelta del metal a la forma en que se encuentra en la naturaleza.

1.1.2 COSTOS E IMPORTANCIA DE LA CORROSIÓN. [1]

La importancia que posee el problema de la corrosión, en cualquiera de sus formas es muy grande, ya que no solo es el daño directo que este fenómeno pueda provocar, también provoca inconvenientes colaterales que pueden transformarse en accidentes o en paros de la producción, entre otros. Las pérdidas generadas por los procesos corrosivos son considerables, y hacen que cada año se gasten grandes cantidades de dinero en restituir estructuras metálicas y maquinaria ya que la corrosión se da en casi todos los materiales expuestos a algún tipo de medio ambiente.

Dentro del campo de la corrosión, tan importante como la prevención y la elección adecuada de los materiales a utilizar en un entorno determinado, en función de las características de su atmósfera, es el diseñar planes de mantenimiento que prevengan y protejan del ataque corrosivo.

En la *figura 1.1* se muestran los costos que origina la corrosión en diversos sectores, este estudio fue realizado por CC Technologies para los EEUU en el año de 2001. [1]

Costos de la corrosión

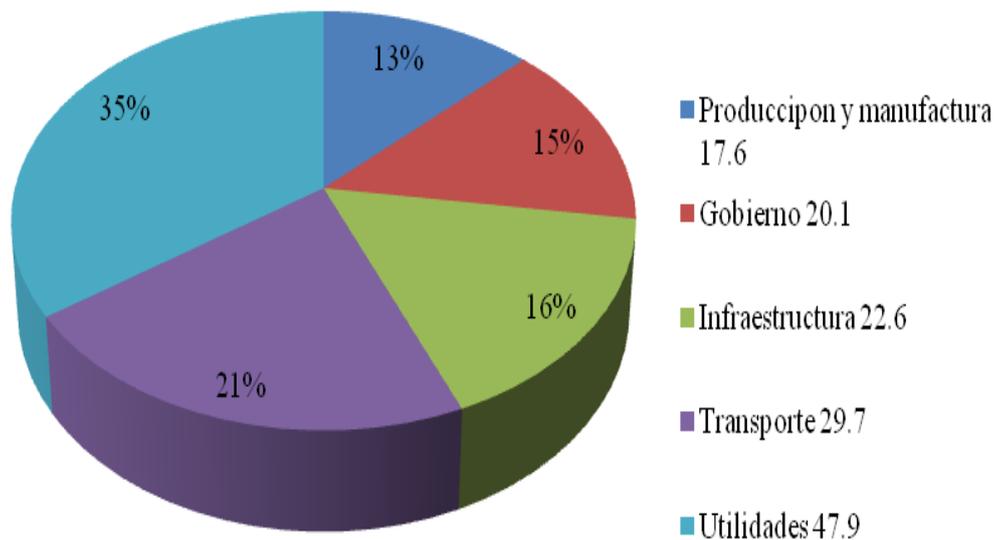


Figura. 1.1 Costos de la Corrosión.

1.1.3 PRINCIPALES TIPOS DE CORROSIÓN. [Cerrud S. 2003]

La corrosión se puede clasificar de acuerdo a sus diferentes características. Algunos de los principales tipos de corrosión se describen a continuación:

CORROSIÓN UNIFORME.

Se caracteriza por una reacción uniforme sobre toda la superficie del material, y representa la mayor pérdida de material en % en peso. Se considera del tipo de corrosión no peligroso ya que su presencia es muy evidente y gracias a esto se pueden tomar medidas correctivas necesarias como pueden ser el uso de recubrimientos, inhibidores y protección catódica.

CORROSIÓN GALVÁNICA.

Es cuando dos metales diferentes se sumergen en un medio electrolito, y se forma un potencial eléctrico en la celda, debido a que uno de los metales es más activo que el otro con respecto a la serie electromotriz (En la serie electromotriz se ordenan los metales en orden descendente a su tendencia a la oxidación), esto ocasiona el paso de una corriente eléctrica que provoca el deterioro del material más activo (ánodo) y se da de manera más intensa cuanto más grande sea esta diferencia.

CORROSIÓN EN GRIETAS.

También se conoce como *celdas de concentración*. Se origina en zonas donde existe una deficiencia de oxígeno, generándose una diferencia de potencial conocida como aireación diferencial, para que se genere una celda de este tipo se necesita de una zona en donde entre un liquido y se quede estancado, se puede presentar debajo de un empaque, o en la base del mismo.

CORROSIÓN POR PICADURAS.

Se trata de un ataque muy localizado en forma de pequeñas perforaciones estrechas y profundas sobre el material, este tipo de corrosión es difícil de detectar por las dimensiones tan pequeñas de las picaduras. Entiéndase por picaduras como una cavidad o agujero con diámetro superficial del orden de magnitud de su profundidad, el resultado es un ataque muy destructivo ya que basta con una sola picadura para que un equipo pueda fallar de una manera imprevista y rápida. Las picaduras se deben principalmente a los iones de los halógenos, sobre todo cloruros, bromuros, los cuales se encuentran en concentraciones variables en la mayoría de las aguas y soluciones acuosas.

CORROSIÓN INTERGRANULAR.

Se presenta cuando el límite de grano de un material es más anódico que el grano, por lo que solamente se ataca los límites de grano. Este ataque se origina por; impurezas, el enriquecimiento o empobrecimiento de una aleación en los límites de grano, lo cual puede provocar que estos se vuelvan extremadamente activos, originando la disgregación del material.

CORROSIÓN SELECTIVA.

En este tipo de corrosión se presenta la eliminación preferencial de un elemento de una aleación sólida. Se lleva a cabo cuando la diferencia de potenciales electroquímicos de los materiales es muy grande, con lo que el elemento más activo se disuelve quedando una estructura con malas propiedades mecánicas.

1.2 FUNDAMENTOS DE LA TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN.

1.2.1 REACCIONES DE ÓXIDO - REDUCCIÓN. [West J. 1986]

Las reacciones químicas en las que el estado de oxidación de una o más sustancias cambia, se llaman *reacciones de oxidación-reducción* (o simplemente **REDOX**).

Una reacción de oxidación implica la pérdida de electrones. En cambio, la reducción implica la ganancia de electrones. En general las reacciones de oxidación y reducción comprenden la transferencia de electrones de un átomo que se oxida a un átomo que se reduce. La transferencia de electrones que ocurre durante las reacciones de oxidación-reducción también se puede utilizar para producir energía en forma de electricidad.

La rama de la química que se refiere a las relaciones entre electricidad y reacciones químicas es la *electroquímica* que trata de los cambios químicos causados por una corriente eléctrica y de la producción de energía eléctrica por medio de reacciones químicas. Por su naturaleza, la electroquímica exige, de alguna manera, introducir una corriente de electrones en un sistema químico y también de retirarlos. El sistema reaccionante está en una celda y la corriente eléctrica entra y sale por los electrodos.

CELDA GALVÁNICAS.

La energía liberada en cualquier reacción *REDOX* espontánea se puede aprovechar directamente para realizar un trabajo eléctrico. Esta tarea se lleva a cabo a través de una celda galvánica, la cual no es más que un sistema en el que los electrones transferidos son forzados a pasar a través de una vía externa, en vez de actuar directamente entre los reactivos.

1.2.2 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS.

En Termodinámica, la *energía libre de Gibbs* (o entalpía libre) es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes).

Los cambios en la energía libre se simbolizan como ΔG y representa la energía que queda disponible para trabajo químico útil:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots Ec 1.1$$

en donde H es el contenido de calor; T es la temperatura y S es la entropía del sistema. Fue desarrollada en los años 1870 por el físico-matemático estadounidense Williard Gibbs.

- La condición de equilibrio es $\Delta G = 0$ Ec. 1.2
- La condición de espontaneidad es $\Delta G \leq 0$ Ec. 1.3
- La condición de equilibrio en la dirección opuesta es $\Delta G \geq 0$ Ec. 1.4

La energía de Gibbs, es lo que se conoce con el nombre de potencial químico, que es lo que se maneja en cálculos termodinámicos en equilibrio, ya que el equilibrio químico entre dos sistemas implica la igualdad de potenciales químicos y su uso facilita los cálculos.

1.2.3 ECUACIÓN DE NERNST. [Genesca J. 2001]

La *ecuación de Nernst* se utiliza para calcular el potencial de reducción de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298K).

$$E = E^0 - \frac{2.3RT}{nF} \log Q \quad \text{..... Ec. 1.5}$$

Donde E es el potencial corregido del electrodo, E^0 el potencial en condiciones estándar, R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, n la cantidad de moles de electrones que participan en la reacción, F la constante de Faraday, y Q es el cociente de la reacción, la siguiente expresión:

$$Q = \frac{C^c D^d}{A^a B^b} \quad \text{..... Ec. 1.6}$$

Donde "C" y "D" son las concentraciones molares de iones disueltos, de los productos de la reacción; "A" y "B" para los reactivos. Los exponentes son coeficientes estequiométricos.

1.2.4 VELOCIDADES DE LAS REACCIONES QUÍMICAS.

Cuando un metal se expone a una solución a temperatura ambiente, se forma una capa hidratada muy cerca de la superficie acompañada de un cambio de energía libre negativo, se establece un potencial eléctrico específico para cada sistema. El arreglo de cargas en la interfase es lo que se conoce como doble capa eléctrica.

La disolución se presenta hasta el punto donde el trabajo eléctrico realizado al mismo tiempo que los iones cruza la doble capa eléctrica, hallándose el electrodo en equilibrio con sus iones:



La reacción procede a la misma velocidad en ambos sentidos, siendo proporcional a una cierta densidad de corriente denominada de intercambio, i_0 :

$$i_a = |i_c| = i_0 \quad \dots\dots Ec. 1.8$$

El equilibrio puede desarrollarse sobre un soporte inerte, con velocidades de oxidación (i_n) y de reducción (i_c) equivalentes, es decir deben ocurrir al mismo tiempo y a la misma velocidad para evitar una concentración de carga eléctrica en el metal. A esto se le conoce como el equilibrio termodinámico, porque no existe flujo de electrones medible, ni transformación química neta.

$$V_{oxid} = V_{red} \quad \dots\dots Ec. 1.9$$

1.2.5 TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO.

La teoría del potencial mixto propuesto por Wagner y Traud, postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas independientes entre sí. Esta teoría asume que las reacciones anódicas y catódicas ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de posición y tiempo de las reacciones individuales.

Para que exista una transformación electroquímica neta (reacción), se necesita combinar dos elementos para formar una pila, cada uno de ellos será sede de una reacción parcial (semireacción) y de la intensidad de la pila, una medida de la magnitud de la transformación. La hipótesis para presentar la teoría del potencial mixto se puede resumir como:

- Cualquier reacción química se puede dividir en dos o más reacciones parciales oxidación y reducción, y no puede existir acumulación de cargas, durante la corrosión de una probeta metálica. Las velocidades totales de oxidación y reducción deben ser equivalentes.

Un material metálico es un conglomerado de granos metálicos, con diferentes orientaciones, parámetros dimensionales y superficies en contacto de características especiales.

Por tal situación, la distribución de energías es heterogénea lo que se traduce en diferentes potenciales electroquímicos entre las unidades estructurales y de éstas con relación a los límites de grano, lo que hace prácticamente imposible el equilibrio termodinámico.

La heterogeneidad del metal hará desempeñar a algunas unidades estructurales como cátodos y a otras como ánodos, papeles normalmente intercambiables con el desarrollo del fenómeno de corrosión, de forma que frecuentemente se produce una penetración uniforme de la misma.

CAPÍTULO 2:

RECUBRIMIENTOS PARA PREVENIR LA CORROSIÓN.

2.1 RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR CONVERSIÓN. [Molera P. 1989]

Algunos metales tienen tendencia a formar películas de óxidos, relativamente estables en su superficie al estar en contacto con la atmósfera. Estas películas dan como resultado cierta pasividad y reducen considerablemente la velocidad de corrosión del metal en medios corrosivos. A la obtención de estos tipos de recubrimientos se le conoce como conversión.

La capa de recubrimiento obtenida, normalmente presenta un aspecto irregular, por lo cual en algunos casos se aprovechan estas irregularidades para facilitar el anclaje superficial de lubricantes, colorantes y de otros sistemas de protección (pinturas).

ANODIZADO.

El anodizado u oxidación anódica es una capa de óxido, que recubre la superficie metálica, la cual se obtiene al operar el metal como ánodo de una solución electrolítica, dentro de una disolución iónica adecuada

El proceso consta de tres etapas: la oxidación del metal y formación sobre su superficie de una película dura de óxido, la disolución del metal en el electrolito y el desprendimiento de oxígeno en el ánodo.

2.2 RECUBRIMIENTOS POR INMERSIÓN EN CALIENTE.

Los recubrimientos obtenidos por la inmersión del metal sustrato en el metal protector en estado líquido alcanzan espesores relativamente grandes, que van desde 0.01 a 0.1 [mm], con excelente adherencia. Estos recubrimientos forman una capa interna de aleación y una capa externa de metal protector prácticamente puro. La capa de aleación se origina por difusión del metal fundido dentro del metal a proteger y está formado por un compuesto intermetálico de composición no estequiométrica metal protector/metal protegido.

GALVANIZACIÓN EN CALIENTE.

La galvanización en caliente es un proceso mediante el que se obtienen recubrimientos de zinc, sobre hierro o acero, por inmersión en un baño de zinc fundido a una temperatura aproximada de 450 °C.

La protección del hierro contra la oxidación mediante el galvanizado se consigue por la conjunción de dos factores: el aislamiento del hierro mediante la película de zinc, y la protección galvánica a expensas de la misma. La resistencia a la corrosión depende del espesor de la capa.

ESTAÑADO.

El estaño es un metal blando de color plateado que presenta una buena resistencia a la corrosión atmosférica, a los ambientes húmedos y a las disoluciones acuosas neutras. Pero debido a su carácter anfótero puede reaccionar con ácidos. La mayoría de los compuestos organometálicos son tóxicos, pero el estaño no lo es, por este motivo el acero estañado se puede utilizar en la industria alimentaría.

El estañado se diferencia del zinc, en que el zinc actúa como ánodo frente al hierro y el estaño actúa como cátodo al ser el potencial del hierro más negativo que el del estaño ($\text{Sn}^0 = -0.136$ Volts; $\text{Fe}^0 = -0.440$ Volts). No obstante, en el interior de los botes de conserva los recubrimientos actúan casi siempre anódicamente frente al hierro y por eso lo protegen catódicamente.

EMPLOMADO.

El plomo puro no puede formar aleación con el hierro, por lo que se tiene que alearlo con otros metales. El aleante más común es el estaño, que se disuelve fácilmente en el hierro y esta aleación sirve de puente entre el metal base y la aleación Pb-Sn.

Cuando la adición de plomo es de un 25% se obtiene un recubrimiento duro que se le denomina capa terne.

La preparación de la superficie consiste en introducir las piezas entre 5 y 20 segundos, en un flujo de cloruro de zinc y de cloruro amónico y luego se sumergen, durante 20 minutos, en el baño de recubrimiento que se mantiene entre 325 y 390 °C.

Los metales se recubren con plomo para protegerlos contra los ácidos especialmente el ácido sulfúrico, además la aleación plomo-estaño tiene excelentes propiedades de soldabilidad y buena resistencia a la corrosión en varios medios corrosivos.

ALUMINIZACIÓN.

El aluminizado es el resultado de un proceso físico-químico que consigue una verdadera unión entre el hierro y el aluminio, logrando de este modo que el material férreo adquiera unas propiedades equivalentes a las del aluminio, con lo cual se logra reunir una buena resistencia frente a determinados medios corrosivos con las buenas características mecánicas del material base. La reacción química entre el aluminio y el hierro da lugar a la formación de capas de aleación Al-Fe.

METALIZACIÓN.

La metalización es la deposición de un metal en la superficie de cualquier material, en sentido estricto, la metalización abarca dos procedimientos distintos de deposición:

1. La proyección de un metal en estado líquido, el cual solidifica en la superficie a proteger.
2. La solidificación de una fase gaseosa también en la superficie a proteger.

Los procedimientos de metalización no afectan en absoluto la masa del metal sobre el cual se aplican con la finalidad de mejorar las propiedades superficiales del sustrato.

La metalización por proyección consiste en calentar un metal por encima de su punto de fusión y proyectarlo, con proyección gaseosa, sobre un sustrato, donde llega en estado finamente dividido.

En la práctica, la fusión y la proyección del metal se realiza en un mismo aparato llamado pistola de metalización por proyección, en este procedimiento no existen limitaciones relativas al tamaño de la pieza.

METALIZACIÓN POR DEPOSICIÓN EN VACÍO.

Este procedimiento consiste en la evaporación de un metal y su posterior solidificación en la superficie del sustrato, se caracteriza por depositar partículas de tamaño atómico, mientras que las partículas depositadas mediante la técnica de la metalización por proyección tienen más de diez micras de diámetro.

2.3 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS (PINTURAS).

Una pintura según la norma UNE-EN 971-1 es un producto pigmentado, en forma líquida, pasta o polvo, que al ser aplicada sobre un sustrato forma una película opaca con propiedades protectoras, decorativas y/u otras propiedades específicas

La calidad final del recubrimiento de pintura y su eficacia dependerán, principalmente, de una adecuada selección de sus componentes y/o diseño del sistema de protección (formulación), del método de empleo para su curado y de su aplicación sobre el sustrato, sin olvidar la preparación superficial de éste [Nostrand V. 1990].

Las pinturas ejercen diferentes tipos distintos de protección sobre los objetos metálicos, que son los siguientes:

1. *Carácter aislante.* El efecto protector de la capa de pintura se limita al *efecto barrera* que esta ejerce debido, a que impide la entrada a la superficie del metal del oxígeno, agua o iones, elementos fundamentales para el proceso de la corrosión metálica. Resulta eficaz debido a la impermeabilidad frente a estos agentes corrosivos, ya que inhibe la reacción catódica del proceso corrosivo.

Se ha demostrado científicamente que la protección anticorrosiva mediante este mecanismo está limitada, debido a la alta permeabilidad del oxígeno y del agua a la mayoría de los recubrimientos con pinturas.

La penetración de estos agentes químicos no solamente ocurre a través de microporos, poros u otros defectos de las capas de pintura, sino también a través de la capa de pintura. En sistemas altamente pigmentados la penetración ocurre por medio de los intersticios que existen entre las partículas del pigmento.

Todas las películas orgánicas son permeables en cierto grado, al oxígeno y al agua, sin embargo con una correcta selección del vehículo y de los pigmentos de la pintura, junto con el adecuado espesor del recubrimiento mediante capas sucesivas, da lugar a bajas velocidades de transmisión.

2. *Inhibidor.* Se presenta en las pinturas que contienen pigmentos en su formulación, por lo general, de naturaleza inorgánica. El modo de actuación puede ser de dos tipos, de manera directa o indirecta. La acción directa corresponde a los inhibidores solubles, los cuales crean una película protectora de óxido superficial sobre el metal. La acción indirecta corresponde los inhibidores básicos, que forman compuestos insolubles al reaccionar con productos o subproductos del vehículo. Lo que se consigue en ambos casos, es la formación de una película pasivante, que dificulta el contacto metal-atmósfera una vez que el electrolito ha difundido a través del recubrimiento.

2.3.1 FORMULACIÓN.

Los principales componentes de la pintura son:

El vehículo, que es el conjunto de todos los componentes de la fase líquida de un recubrimiento, éste está formado por el *disolvente* o el *diluyente*, que permiten la aplicación del recubrimiento al reducir su viscosidad y el *aglutinante*, componente que al secarse la pintura polimeriza o reacciona formando una capa sólida.

Los pigmentos, que confieren el color y la opacidad, también mejoran la resistencia mecánica.

Los aditivos sirven para mejorar las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos.

La cantidad de cada componente varía con el tipo de pintura, color y grado de brillo, pero su participación siempre responde a una composición centesimal aproximada, como se muestra en la *tabla 2.1* [Shechter L. 1956].

Tabla 2.1 Cantidad de componente respecto al tipo de pintura.

	PINTURA		LACA O ESMALTE	BARNIZ
	Mate	Brillante		
Aglutinante	15-20%	35-45%	40%	>50%
Disolvente	50-60%	20%	30%	30-45%
Pigmentos	15-20%	25-35%	30%	-
Aditivos	1-5%	1-5%	-	5

Una pintura sin pigmento, sólo con el vehículo, recibe el nombre de *barniz* o *laca*; si se aplica a pistola o a brocha una disolución de resina en un disolvente volátil. Al evaporarse éste solo queda una capa transparente, de limitada capacidad protectora y de débil adherencia. Los barnices no tienen ni carácter inhibitor ni ejercen ningún tipo de protección catódica. Su acción protectora se limita al efecto de barrera.

2.3.2 CLASIFICACIÓN.

Las pinturas se clasifican según su composición, la aplicación a que va destinada, la finalidad de la capa de pintura, y el procedimiento de aplicación.

Composición. Las pinturas se clasifican según el aglutinante, el disolvente y el pigmento. Por ejemplo la pintura epoxi, pinturas al agua y pinturas antiincrustantes, respectivamente.

Aplicación. Existen pinturas anticorrosivos, decorativas, pinturas para superficies férreas, para superficies de aluminio, etc.

Finalidad. La finalidad de una pintura puede ser inhibitora, aislante protección catódica, ignífuga, imprimación, etc.

Procedimientos de aplicación empleado. Las pinturas pueden aplicarse en brocha, por inmersión, por secado al horno, etc.

2.3.3 TIPOS DE PINTURAS.

IMPRIMACIÓN

La pintura de imprimación tiene como objeto facilitar el anclaje de las capas anticorrosivas de los sistemas de pintado. La pintura de imprimación más utilizada está formada por rojo de plomo, que consta de Pb_3O_4 , con pequeñas cantidades de PbO , del que se obtiene por calentamiento.

Actúan como inhibidores de la corrosión, pues las soluciones diluídas contienen sales de plomo que inhiben la corrosión del acero.

Las pinturas de imprimación a base de cromato de zinc proporcionan al acero cierta protección catódica debida al efecto de este material de sacrificio (zinc) y a la protección de carácter inhibitor debido al cromato.

AL ACEITE.

Las pintura al aceite son dispersiones de pigmentos en aceite secante (aceite de linaza crudo o tratado térmicamente), diluidas con disolvente alifáticos hasta conseguir una fluidez que permita su aplicación sobre superficies. El aceite seca lentamente por oxidación y polimerización, formando una película blanda y elástica. Para acelerar el secado se adicionan pequeñas cantidades de sales metálicas, que actúan de catalizadores: naftenatos de plomo, cobalto y manganeso.

Las pinturas de aceite presentan buena adherencia y excelente humectabilidad respecto a diferentes superficies metálicas, no obstante ofrecen sólo aceptables resistencia al paso de oxígeno, del agua y de los iones. Estas pinturas una vez aplicadas son fácilmente atacadas por los álcalis (subproductos de la corrosión), convirtiéndolas en jabones débiles y blandos.

ALQUÍDICAS.

Las resinas alquídicas son fundamentalmente poliésteres de alcoholes polihidroxílicos, y de ácidos policarboxílicos, combinados con los ácidos de los diversos agentes secantes, simisecantes, y no secantes en diferentes proporciones.

AMÍNICAS.

Las resinas amínicas más empleadas en la fabricación de pinturas son las urea-formaldehído butiladas, obtenidas por reacción de la urea, y el formaldehído para formar la dimetilolurea, la cual, a su vez, reacciona con butanol para formar, finalmente, la urea-formaldehído butilada. El butanol proporciona a las resinas su solubilidad en disolventes orgánicos, baja viscosidad en disoluciones y disminución de velocidad de secado.

FENÓLICAS.

Las resinas fenólicas utilizadas en la formulación de pinturas se fabrican a partir del fenol, y de fenoles para-sustituídos, que reaccionan con el formaldehído para formar grupos metilol en los anillos de fenol. Entonces se generan polímeros por reacción de estos grupos de metilol formando puentes de metileno y agua.

VINÍLICAS.

Las pinturas vinílicas utilizan resinas formadas a partir de monómeros que contienen dobles enlaces que polimerizan por la adición lineal en moléculas largas de cadenas. Entre éstas, están las resinas derivadas de los monómeros cloruro de vinilo, acetato de vinilo, estireno y sus derivados, cloruro vinílico, butadieno, acrilonitrilo, ésteres acrílicos y metacrílicos.

Los monómeros de vinilo son normalmente gases o líquidos volátiles, de baja viscosidad a temperatura ambiente. Al polimerizar se convierten en incoloros o casi incoloros.

Durante el secado de estas pinturas no se necesita el oxígeno. Se forman películas tenaces, y homogéneas. Tiene buena flexibilidad, resistencia a la abrasión, resistencia química a los ácidos, a los álcalis y al alcohol. Se disuelve en acetona y en los fenoles.

EPOXÍDICAS.

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

SILICONAS.

De la policondensación de los silanoles se obtienen siliconas, que protegen las superficies metálicas contra la corrosión. Para la fabricación se parte de tetracloruro de silicio, que primeramente se transforma en alquil o arilhaluros de silicio, en los que es posible sustituir el cloro por grupos OH. Los silanoles que así se obtienen policondensan y dan lugar a las siliconas, solubles en disolventes orgánicos. Las principales características de la películas de siliconas son la elevada resistencia térmica (hasta los 300°C), la eficaz resistencia al envejecimiento y la resistencia química frente al agua, a los agentes orgánicos y a otros reactivos químicos.

ANTICORROSIVAS.

Inhiben el proceso de corrosión por la formación de películas protectoras o actuando como ánodos de sacrificio frente al sustrato metálico.

En la *tabla 2.2* se expone la relación entre determinadas propiedades y la naturaleza del grupo funcional del polímero.

Tabla 2.2 Propiedades físicas y químicas de pinturas anticorrosivos.

PROPIEDAD	GRUPO FUNCIONAL	VEHÍCULO
Resistencia al agua y a los álcalis	Metileno	Fenólico, Vinílico
Susceptibilidad al agua y a los álcalis,	Ester	Alquídic, Al aceite
Resistencia atmosférica	Eter	Epoxídico, Fenólico, Celulístico
Resistencia a la temperatura	Silicona	Silicona

2.4 PREPARACIÓN SUPERFICIAL. [Preparación S. 1997]

Los recubrimientos de los metales se basan en la adherencia con el sustrato, sea por unión física o por una reacción superficial, por lo que cualquier material presente en la superficie del metal a recubrir, tendrá influencia en el proceso, es decir ocasionará defectos en el recubrimiento, no solo en el acabado estético sino también en la adherencia, la resistencia a la corrosión y la continuidad del recubrimiento.

Las impurezas se pueden clasificar en orgánicas e inorgánicas:

- Las impurezas de tipo orgánico pueden ser: residuos de lubricantes empleados en las operaciones de conformado y tratamiento térmico, humectantes, pinturas, barnices, etc.
- Las inorgánicas están formadas por óxidos, hidróxidos y carburos formados en los tratamientos mecánicos y térmicos. También los procesos de corrosión contribuirán a producirlos.
- En este apartado también se incluyen los restos de abrasivos, a base de alúmina o carburo de silicio; restos de lubricantes orgánicos, como disulfuro de molibdeno y otros.

2.4.1 PROCESOS PARA LA PREPARACIÓN SUPERFICIAL.

El proceso para la preparación de la superficie consta de dos partes principalmente: el desengrasado y el decapado.

DESENGRASADO.

El desengrasado es el procedimiento general para eliminar las impurezas de tipo orgánico. Según el tipo de tratamiento empleado, se clasifica en:

PIROGENACIÓN.

Consiste en la combustión de productos orgánicos, la cual puede conseguirse por:

1. Llama directa sobre la superficie: Este procedimiento consiste en aplicar una llama directamente sobre el metal para eliminar los productos orgánicos, sólo se emplea en pequeñas cantidades de impurezas. Sus inconvenientes principales son la cantidad de mano de obra requerida y la provocación de calentamientos locales. Debe emplearse llama oxidante y sólo sirve para superficies exteriores.
2. Inmersión directa; consiste en un baño de metal fundido, su principal inconveniente es que no hay una combustión completa quedando las partículas en suspensión, adhiriéndose a los recubrimientos con todas las consecuencias que esto provoca.

3. Proceso Sendzimir; el material es inmerso un baño de zinc cuya temperatura se encuentra entre 450°C y 500°C. Posteriormente, es secado por una corriente de aire con el fin de ajustar el espesor del depósito de zinc. Este proceso garantiza una gran homogeneidad de la galvanización sobre el perfil.

DISOLVENTES ORGÁNICOS.

Este proceso se basa en la solubilidad que presentan algunos productos grasos en disolventes orgánicos. Se emplea principalmente para piezas pequeñas, Los disolventes más empleados son el tricloroetileno y el percloroetileno. El proceso de desengrasado se clasifica, de acuerdo al estado físico del disolvente, en fase vapor, fase líquida, mixta y proyección.

MEDIOS ALCALINOS.

Cuando las grasas y los aceites industriales tenían un origen animal, los baños alcalinos de desengrase se emplean para saponificar estos productos.

La saponificación es una reacción química entre un lípido saponificable (o un ácido graso) y una base o alcalí, en la que se obtiene como principal producto la sal de dicho ácido y la base, la saponificación completa de los ésteres solo tiene lugar en medios alcalinos fuertes. La operación es discontinua y consiste en una simple inmersión, con o sin agitación.

DECAPADO.

Una vez eliminados los residuos grasos de la superficie de la pieza, se procede a la eliminación de los óxidos metálicos mediante el decapado. El decapado puede realizarse por dos procedimientos el químico y el mecánico.

El decapado por vía química se clasifica en disolución acuosa y a su vez se divide en medio ácido, básico y electrolítico.

Medio ácido. Se utilizan ácidos inorgánicos los más empleados son el clorhídrico y el sulfúrico, la elección de uno o del otro depende normalmente del costo y de la duración del baño.

El ácido solubiliza los distintos óxidos posibles y al mismo tiempo ataca al metal base. Está última reacción ocasiona pérdidas de material, eleva el consumo del ácido y el desprendimiento del hidrogeno puede originar difusión a través del material, produciendo fragilización. Su presencia y extensión pueden controlarse con el uso de inhibidores de decapado.

Medio básico. Consiste en hacer pasar una corriente eléctrica por el alambre para calentarlo por el efecto Joule, este calor eleva la temperatura de la disolución de sosa y aumenta la disociación de la misma. El campo eléctrico y las corrientes de convección térmica favorecen el proceso conjunto de desengrasado y decapado.

Decapado electroquímico. En este tipo de decapado el material actúa como ánodo o cátodo, dentro de un baño electrolítico, dentro de sus ventajas se encuentra la velocidad

de operación y la eliminación de las cascarillas metálicas, estas ventajas provienen de la agitación del baño, y de la cascarilla, por el hidrógeno que se desprende, y su efecto reductor sobre la magnetita, que es el óxido más difícilmente soluble.

Según el material actúe como un electrodo u otro, el decapado electrolítico se divide en: anódico y catódico.

Sales fundidas. Existen tres tipos de procedimientos para la eliminación de óxidos mediante el uso de sales fundidas que son: oxidante, reductor y electrolítico.

1. Procedimiento oxidante. La sal es fundamentalmente, hidróxido sódico al que se añade nitrato o carbonato sódicos. La adición de estos compuestos ayuda a bajar el punto de fusión del baño, y la viscosidad del mismo. La eliminación de la cascarilla se consigue por la mala adherencia del óxido al metal base y sus diferentes coeficientes de dilatación. La oxidación de los óxidos más reducidos, y el correspondiente aumento de volumen, ayuda al desmoronamiento de la cascarilla.
2. Procedimiento reductor. En este caso el baño es de sosa y carbonato al que se añade hidruro de sodio (1-2%). La eliminación de la cascarilla se basa en la acción mecánica ayudada por la acción reductora del hidruro.
3. Procedimiento electroquímico. Este procedimiento emplea, baños análogos a los anteriores, es sucesivamente anódico y catódico, en dos baños consecutivos. En el primero se oxida la cascarilla, y el hidrógeno naciente que se produce en el siguiente, la desprende y reduce.

DECAPADO MECÁNICO.

El óxido se elimina por procedimientos mecánicos, no es necesario un desengrase previo ya que suelen ser los decapados más profundos.

Dependiendo de que tanto óxido haya en la superficie se utilizan materiales abrasivos que van desde discos de fieltro impregnados de abrasivos como corindón, piedra pómez, polvos de distintos metales o aleaciones, etc., hasta la utilización de cepillos circulares formados por finos hilos metálicos, o por fibras animales o vegetales.

Arenado.

El granallado es un método de trabajo en frío en el que la película de óxido superficial se elimina por la energía que llevan las partículas dirigidas hacia la superficie del metal a alta velocidad. Además de la acción decapante, produce un aumento en la resistencia a la fatiga contribuyen a eliminar tensiones, con lo que mejora la adherencia posterior. Las partículas pueden ser de arena sílica, dolomita, piedra pómez, cuarzo pedernal, escorias...

En el chorreado húmedo las partículas son más finas y están suspendidas en el agua, el grado de eliminación es menos drástico que con el seco, el chorreado con corindón es el más recomendable ya que no produce silicosis.

Granallado.

La limpieza por chorreo de perdigones o granallado es un método de trabajo en frío, por el que las fuerzas de compresión son inducidas en la capa de la superficie expuesta de los objetos metálicos, por medio del choque de una corriente de perdigones, dirigida a la superficie del metal, a alta velocidad y bajo unas condiciones de control, a diferencia de la limpieza por chorreo sus resultados son más exactos, y con la posibilidad de reproducción.

Cuando las partículas individuales de un chorro por perdigones a gran velocidad entran en contacto con la superficie metálica, producen en la misma pequeñas depresiones ovaladas, extendiéndolas radialmente y causando en el instante del contacto, el flujo plástico del metal de la superficie.

2.4.2 PROCEDIMIENTOS DE PINTADO.

La aplicación de pinturas en las superficies de acero se lleva a cabo, normalmente mediante brocha o pistola, en algunos casos también se utiliza el rodillo. En algunos casos será necesario recurrir a procesos de inmersión o a la pulverización hidráulica.

BROCHA.

En la mayoría de los casos, se recomienda que la primera capa de imprimación se aplique a brocha, esto es debido a que la pintura moja adecuadamente el sustrato y penetra más profundamente en la superficie preparada.

Las pinturas constituidas por resinas sintéticas y plásticas, secan rápidamente y se vuelven pegajosas en un corto espacio de tiempo, por lo que una vez aplicadas no debe repintarse excesivamente. Los mejores resultados se obtienen extendiendo la pintura desde el sustrato todavía sin pintar hacia las zonas previamente pintadas.

PISTOLA.

La mayor parte de los recubrimientos para mantenimiento se aplican a pistola. Este método, además, excepto la inmersión, proporciona una película de espesor más uniforme. Debido a que la presión del aire es la fuerza motriz en la aplicación de la pistola, será fundamental disponer de un compresor que proporcione una presión adecuada de aire a 7 kg/cm². La mayoría de los equipos necesitan un caudal de aire de aproximadamente 30 lts/min.

PULVERIZACIÓN HIDRÁULICA.

En este método no se emplea aire para la atomización del fluido, la pulverización se obtiene simplemente forzando el paso de la pintura, sometida a alta presión, a través de un orificio extremadamente pequeño, cuando el material atraviesa el orificio, se expande y es proyectado sobre la superficie a pintar en forma de gotas muy pequeñas.

Las principales ventajas de este método son un acabado más liso, especialmente sobre esquinas y aristas, las pérdidas de material en el aire son mínimas además se tiene una mayor velocidad de aplicación.

ELECTRODEPOSICIÓN.

Es un proceso electro-químico donde se realiza un recubrimiento a una pieza con un sistema de ánodo y cátodo, sumergiendo dicha pieza en un baño químico y aplicando cargas eléctricas debidamente calculadas para cubrir o depositar una capa protectora o decorativa a la pieza.

CAPÍTULO 3:

MÉTODOS PARA MEDIR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

3.1 POLARIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Se llama polarización electroquímica a la desviación del equilibrio en un sistema por medio de la aplicación de energía eléctrica externa ya sea voltaje o corriente.

La polarización catódica es generalmente un exceso de cargas negativas por el retraso de la reacción, provocando un potencial más negativo, dando lugar a una polarización negativa o sobrepotencial catódico. En la polarización anódica, los electrones son removidos del metal, cualquier retardo en las reacciones resulta en un cambio positivo del potencial, dando origen a una polarización positiva o sobrepotencial anódico. [Evans U. 1987]

3.1.1 CONCEPTO DE TRASFERENCIA DE CARGA Y DE MASA.

[Muñiz M. Apuntes]

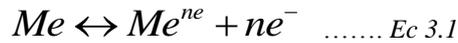
Las soluciones acuosas de sales, bases, ácidos, etc. son conductoras. Estas sustancias se presentan en disoluciones en forma disociada, están separadas en partículas cargadas (iones). Cuando se polariza, las partículas empiezan a moverse a través del campo eléctrico. La contribución de cada ión al total de la corriente se llama número de transporte, el cual es un importante parámetro electroquímico. Éste llegará a ser más grande cuando mayor sea la concentración de iones contaminantes de la disolución.

La transferencia de masa cambia la composición de soluciones y mezclas mediante métodos que no implican necesariamente reacciones químicas y se caracteriza por transferir una sustancia a través de otra u otras a escala molecular. Cuando se ponen en contacto dos fases que tienen diferente composición, la sustancia que se difunde abandona un lugar de una región de alta concentración y pasa a un lugar de baja concentración. Esta resistencia se expresa como una constante de proporcionalidad entre la velocidad de transferencia y la diferencia de concentraciones denominado: "Difusividad de masa". Un valor elevado de este parámetro significa que las moléculas se difunden fácilmente en el medio.

3.2 VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

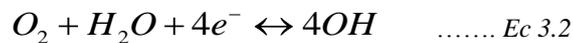
La corrosión de un metal en un medio acuoso es un fenómeno electroquímico, el cual se puede disociar en dos reacciones elementales:

la oxidación del metal a iones metálicos en los ánodos

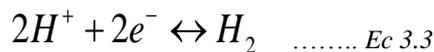


y la reducción de alguna sustancia del medio ambiente en contacto con el material metálico en los cátodos, normalmente:

En medios alcalinos: reacción del O₂:



En medios ácidos: reducción del protón:



En la ausencia de influencia eléctrica, la intensidad del proceso anódico reacción 3.1, y del proceso catódico reacciones 3.2 y 3.3 son iguales, e iguales en intensidad de corrosión, i_{corr} , magnitud eléctrica que puede utilizarse como medida de la velocidad de corrosión. Dentro del equilibrio eléctrico el material se corroe a un potencial característico de su naturaleza y del medio: el potencial de corrosión, E_{corr} .

La velocidad de oxidación de los metales es muy importante desde el punto de vista de la ingeniería, puesto que está relacionada con la vida útil del equipo.

Existen diversas técnicas para medir la velocidad de corrosión que van desde las más sencillas como la pérdida de masa, hasta técnicas avanzadas y con tecnología de punta como puede ser la impedancia electroquímica.

Las unidades más frecuentemente utilizadas para expresar la velocidad de corrosión se expresan en términos de pérdida de peso. Estas unidades son: miligramos por decímetro cuadrado día (mdd), milímetros por año (mm/año), pulgadas por año o milipulgadas por año (mpy).

3.3 EQUIPO DE MEDICIÓN (POTENCIÓSTATO).

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato que se conoce con el nombre de potenciostato. El potenciostato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia. [Ávila J. 2002]

Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo, no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando.

En la figura 3.1 se muestra un esquema del potenciostato así como de sus componentes.

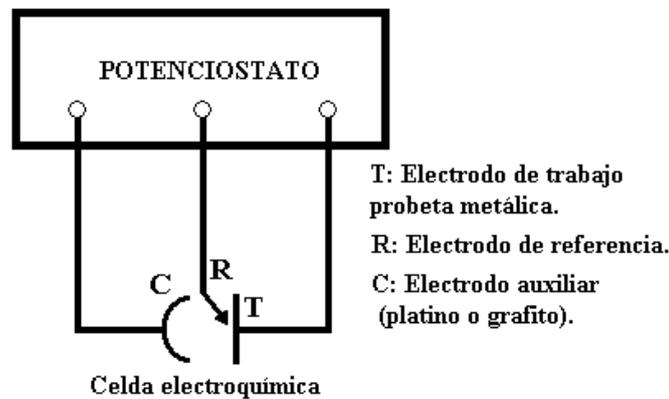


Figura. 3.1 Diagrama del potenciostato.

Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia (platino o grafito, por ejemplo).

De una manera sencilla se puede entender el funcionamiento del potenciostato. Tomando al hierro como metal de prueba. Si una solución (por ejemplo, un ácido mineral) es muy agresiva con el hierro, el ataque del metal producirá un paso importante de electrones, en forma de iones de hierro cargados positivamente, a la solución. Esta producción de electrones es la responsable del alto potencial negativo de disolución del hierro en un medio agresivo. Se puede entender fácilmente que con la ayuda de una fuente externa de corriente, será posible tanto acelerar como frenar esta emisión de electrones y, por consiguiente, aumentar o detener la corrosión del hierro por modificación de su potencial.

Si a partir del valor del potencial de corrosión, y mediante la fuente externa de potencial, aumentamos éste en la dirección positiva (anódica), se puede llegar a obtener el llamado diagrama o curva de polarización potenciostática, la cual es de mucha utilidad para prever y predecir el comportamiento de materiales metálicos en condiciones dadas.

3.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Los métodos electroquímicos experimentales se basan en la perturbación de un sistema con una señal eléctrica directa o alterna. Existen diferentes técnicas electroquímicas para analizar y evaluar el proceso corrosivo, entre ellas se encuentran la resistencia a la polarización y la espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.4.1 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

Una de las técnicas electroquímicas para medir potenciales es la resistencia a la polarización R_p que consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial en dirección catódica a anódica, registrándose las variaciones de potencial ΔE y de corriente ΔI en el sistema debido a este desplazamiento, con esto se obtiene la pendiente geométrica que es relacionada con un valor llamado Resistencia a la polarización R_p . Los sobrepotenciales aplicados tienen un valor alrededor de los 20 a 50 mV, siendo una técnica no destructiva o llamada de bajo campo. [Genescá J. 2001]

La ecuación para el cálculo de la corrosión, i_{corr} , a partir de la aplicación R_p se obtiene a través de la ley de Ohm definiendo la resistencia R como:

$$R = \frac{E}{I} \quad \dots\dots Ec. 3.4$$

Donde: R es la resistencia, I es la corriente, y E es el potencial.

La resistencia de polarización se puede definir en función del desplazamiento de potencial:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad Ec. 3.5$$

A través de esta polarización y de pendientes de Tafel, la velocidad de corrosión se expresa de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary.

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad \dots\dots Ec. 3.6$$

Donde: B es un parámetro que depende de las constantes de Tafel

$$B = \left[\frac{babc}{2.3 ba + bc I_{corr}} \right] \quad \dots\dots Ec. 3.7$$

Si se divide la I_{corr} por la unidad de área se obtiene la densidad de corriente de corrosión.

$$i_{corr} = \frac{I_{corr}}{A} \dots\dots Ec. 3.8$$

Ventajas de la técnica Rp:

- Se trata de una técnica no destructiva que emplea bajas perturbaciones.
- Proporciona la velocidad de corrosión instantánea.
- Es una técnica económica.
- Para aplicar la técnica no se necesita personal altamente especializado.

Desventajas de la técnica Rp:

- Es necesario que el equipo sea estable (potenciostato).
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace poco recomendable.
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuada.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN RP.

Se han evaluado diversos recubrimientos orgánicos, utilizando la técnica de resistencia a la polarización con muy buenos resultados, en dichos estudios se demostró que entre menor sea el valor de *RP*, menor será la resistencia a la corrosión del recubrimiento que se este evaluando, también se puede observar el deterioro de dicho recubrimiento con la aplicación de esta prueba.

La técnica de *Rp* ha sido aplicada a estudios de inhibidores de corrosión tipo (película) “Sol-Gel” sobre aleaciones de aluminio, en los que obtuvo mejor respuesta anticorrosiva comparado con otros tipo de inhibidores comerciales. [Moutarlier V. 2007]

También se ha aplicado junto con la EIS (ver siguiente apartado) para estudiar la eficiencia de pinturas epóxicas anticorrosivos basadas en un pigmento de Zn-Mo-P en muestras de acero sumergidas en una solución 0.5M NaCl, en las que se determinó que el efecto de protección es debido a la formación de partículas de ZnO sobre la superficie que aumentó los valores de la capacitancia de la doble capa. [Veleva L. 1999]

3.4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

INTRODUCCIÓN.

La técnica de EIS “Espectroscopia de Impedancia Electroquímica” es un método utilizado en estudios de corrosión y consiste aplicar una pequeña cantidad de potencial eléctrico alterno y constante a un electrodo corroyéndose, haciendo barridos de frecuencia de la señal aplicada.

Los resultados de impedancia se visualizan gráficamente mediante los diagramas de Bode y Nyquist que nos permiten obtener las componentes resistivas y capacitivas de la interfase electroquímica, como lo son; la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa, etc.; lo cual permite determinar la resistencia a la corrosión de un recubrimiento aplicado, ya sea de tipo, orgánico e inorgánico.

Además puede simular la respuesta del sistema por medio de circuitos equivalentes. La técnica de EIS es una técnica de bajo campo es decir que se utiliza una pequeña amplitud de la señal sin afectar las propiedades del sistema.

Uno de los aspectos mas importantes de la técnica de EIS como herramienta para investigar las propiedades eléctricas y electroquímicas de los sistemas, es la relación directa que, en muchos casos, se da entre el comportamiento real de un sistema y el de un circuito constituido por un conjunto discreto de componentes eléctricos, denominado circuito equivalente. Esta relación es lógica si se tienen en cuenta las leyes fundamentales que relacionan la carga y la potencia, que define un sistema lineal, no cambia al pasar de componentes eléctricos (como los del circuito equivalente) a materiales iónicos (los que constituyen el sistema real).

Esta afirmación, sin embargo, sólo es cierta bajo determinadas condiciones experimentales: cuando el comportamiento del sistema es lineal, razón por la cual se emplean señales de pequeña amplitud que aseguran dicha linealidad.

IMPEDANCIA ELÉCTRICA.

La impedancia eléctrica es una *resistencia compleja*, en la que intervienen tres componentes eléctricos que son: resistencia, capacitor e inductancia, donde estos últimos actúan como *resistores dependientes de la frecuencia*, esto es que dependen de la frecuencia de la excitación sinusoidal como se muestra en la ecs. 3.9, 3.10 y 3.11

$$Z_r = R \quad \dots\dots Ec. 3.9$$

$$Z_l = j\omega L \quad \dots\dots Ec. 3.10$$

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad \dots\dots Ec. 3.11$$

Donde: $\omega = 2\pi F$ es la pulsación, F la frecuencia y $j = \sqrt{-1}$.

La impedancia se representa con la letra “Z”, se mide en ohms y se representa como un número complejo en el que la parte imaginaria corresponde a los resistores que dependen de la frecuencia, esto es:

$$Z = R + jX \quad \text{..... Ec. 3.12}$$

“R” es la parte resistiva o real de la impedancia y “X” es la reactancia.

En un circuito en el que haya los tres tipos de elementos, se puede establecer un diagrama vectorial, en el que se representen las impedancias que componen el mismo, y que dan como resultante la impedancia “Z” a esto se le denomina *diagrama de impedancia*, en dicho diagrama solamente aparecen resistencias y reactancias como se muestra en la *figura 3.2*.

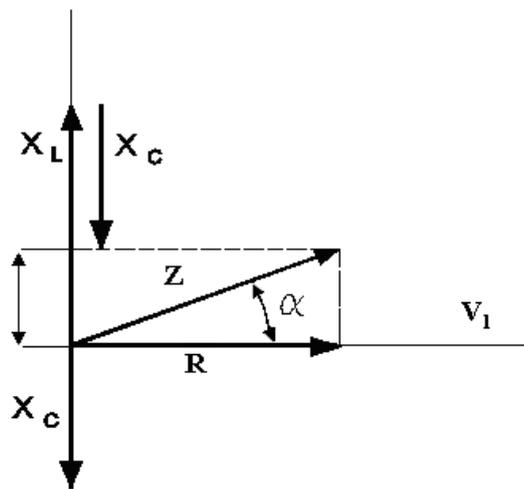


Figura. 3.2 Diagrama de Impedancia.

En donde la resistencia aparece en la parte real positiva (R), la reactancia inductiva aparece en la parte imaginaria positiva (X_L) y la reactancia capacitiva aparece en la parte imaginaria negativa (X_C).

PRESENTACIÓN GRÁFICA DE IMPEDANCIAS OBTENIDAS POR EIS.

Los datos obtenidos en los ensayos de EIS, son representados gráficamente en dos formas:

1. Diagrama de Nyquist
2. Diagrama de Bode

El primero consiste en graficar la componente imaginaria vs la componente real de la impedancia, es el más empleado y permite la visualización directa de los componentes resistivos e indirecta del cálculo de las componentes reactivas.

El diagrama de Bode consiste en gráfico tipo log-log donde se grafica el módulo de la impedancia $|Z|$ o el ángulo de fase (ϕ) vs frecuencia ω . La combinación de estas dos representaciones además de permitir visualizar componentes resistivas ofrece información directa de las componentes reactivas y la frecuencia a la que se visualizan durante el ensayo.

CIRCUITOS ELÉCTRICOS EQUIVALENTES PARA SISTEMAS DE CORROSIÓN.

Uno de los aspectos más importantes de la técnica de EIS como herramienta para investigar las propiedades eléctricas y electroquímicas de los sistemas, es la relación directa que, en muchos casos, se da entre el comportamiento real de un sistema y el de un circuito constituido por un conjunto discreto de componentes eléctricos, denominado circuito equivalente. Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos como resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas, que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, en una celda de corrosión. [Genescá J. 2001]

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se debe tener cuidado con estos ya que existe la posibilidad que varios circuitos equivalentes se ajusten a los datos obtenidos, por esto es esencial que el circuito elegido tenga una interpretación física del sistema electroquímico, y así justificar la respuesta obtenida; para esto es necesario tener conocimiento del sistema que se está estudiando, junto con los valores obtenidos por EIS y así eliminar las configuraciones menos probables [Medina O. 2006].

Randles propuso un circuito equivalente para un sistema de corrosión simple, empleando los siguientes elementos eléctricos: un componente R_{tc} que modela la resistencia a la transferencia de carga de la doble capa eléctrica del electrodo estudiado; ésta es relacionada directamente con la cinética del proceso de corrosión. Un capacitor C_{dl} que modela el alineamiento de las cargas positivas y negativas de espesor microscópico que sucede en la doble capa eléctrica. Por último una resistencia R_e que simula capacidad de conducir corriente de la solución en que está inmerso el electrodo estudiado, este circuito se muestra en la *figura 3.3*

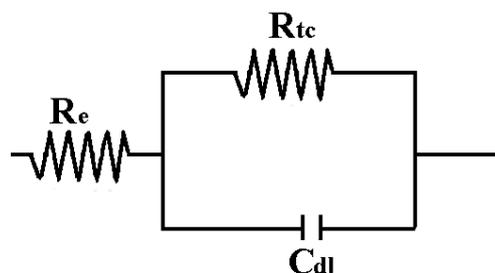


Figura. 3.3 Circuito de Randles

La respuesta de este circuito así como sus respectivos componentes, se muestran en los siguientes gráficos de Nyquist y de Bode, *figuras 3.4 y 3.5* respectivamente:

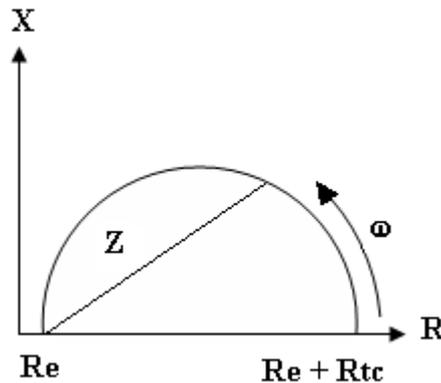


Figura. 3.4 Diagrama de Nyquist

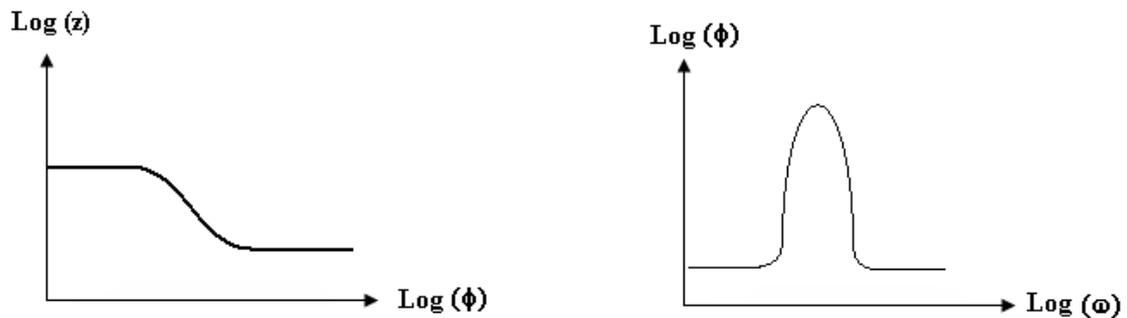


Figura. 3.5 Diagramas de Bode

En el diagrama de Bode de la *figura 3.5* se visualiza que las dos intersecciones del espectro de impedancia con el eje horizontal proporciona información acerca de las componentes resistivas de la interfase metal / electrolito.

En el caso de la presencia de un recubrimiento en la interfase, el comportamiento es eléctricamente equivalente a la capacitancia del polímero C_c en paralelo con la resistencia R_c del mismo. La mayor parte de los espectros de impedancia de metales recubiertos inmersos en una solución electrolítica, muestran desviaciones con respecto a este comportamiento simple de la impedancia como resultado de la formación de poros con conductividad iónica.

El circuito más ampliamente empleado para modelar los espectros EIS en metales recubiertos con pinturas orgánicas y su respuesta característica en un diagrama de Nyquist se muestra en la *figura 3.6*.

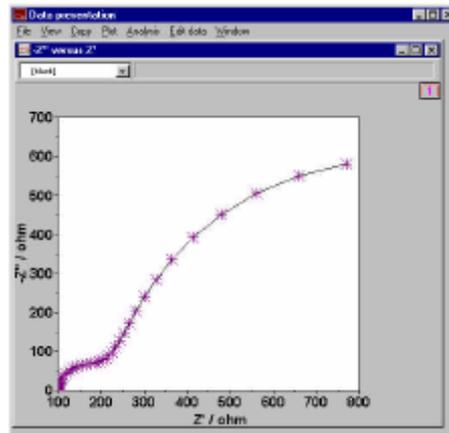
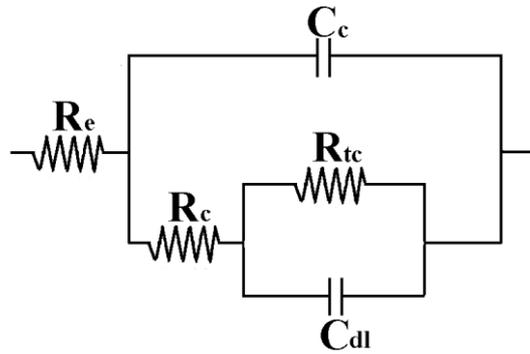


Figura 3.6 Circuito equivalente de un recubrimiento orgánico y su representación en un diagrama de Nyquist.

EJEMPLOS DE APLICACIONES DE EIS.

Esta técnica es recientemente la de mayor aplicación para el estudio de pinturas. Se han empleado para estudiar la degradación y predecir la vida útil de recubrimientos orgánicos, utilizados para proteger elementos de acero en diversas investigaciones, como por ejemplo en el deterioro de los envases de hojalata recubiertos; en la industria alimenticia se ha aplicado en la evaluación temprana del deterioro de envases barnizados de aluminio. La gran sensibilidad de esta técnica es su carácter no destructivo y la posibilidad de aplicarla “in situ”, que permiten seguir el comportamiento del recubrimiento a través del tiempo, convirtiendo a la EIS en un método atractivo para estudiar el efecto de delaminación en recubrimientos internos en envases metálicos de alimentos. [Albani O. 2001]

En estudios recientes se han usado altas perturbaciones de señal alterna en EIS, para pinturas de alta resistencia sobre metales sumergidos en solución de NaCl al 10%, en la que el procedimiento usual (a bajas perturbaciones) experimenta fluctuaciones que son corregidas mediante este método. [Akbarinezhad E. 2007]

También se ha logrado monitorear la penetración del electrolito en muestras de acero y acero galvanizado, sumergidos en solución salina y recubiertos de una película tipo polimérico- poliuretano, usando EIS, lo que permitió establecer el momento de la ruptura de mencionada película. [González Y. 2007]

ENSAYOS ACELERADOS AC-DC-AC.

La técnica de EIS es utilizada con éxito en la determinación del grado de degradación de las pinturas anticorrosivos y del estado de los sustratos metálicos sobre los que son aplicadas. Sin embargo, los tiempos de exposición de las muestras al electrolito constituyen un factor limitante dado que impiden que dicha determinación se efectúe en cortos espacios de tiempo.

El método de ensayo AC-DC-AC comenzó a implantarse en el campo de los alimentos envasados y concretamente en el estudio de los recubrimientos metálicos en la latas de conserva frente a la acción de diferentes tipos de alimentos. Esta técnica es capaz de ofrecer una evaluación de las propiedades en tan solo 24 horas y al tratarse de un proceso totalmente automatizado, supone grandes ventajas ante el método de EIS.

El deterioro del recubrimiento viene provocado por una polarización catódica. Los fenómenos de hidrólisis alcalina, y el desprendimiento de H_2 y OH^- van a producir una pérdida de adherencia en los recubrimientos que será evaluada posteriormente por ensayos de EIS. Se ha demostrado que durante la aplicación de potenciales catódicos altos, los pequeños defectos del recubrimiento no detectables por otros ensayos, pueden generar canales a través del recubrimiento que posibilitan reacciones químicas en ambientes alcalinos capaces de alterar la superficie metálica.

De manera resumida, el ensayo consta en una medida de EIS, en corriente alterna, seguido de una polarización catódica y de nuevo un ensayo de EIS, constituyendo un ciclo que se repite hasta conseguir la degradación del recubrimiento.

En la *figura 3.7* Se puede observar el esquema de la técnica de evaluación rápida AC-DC-AC.

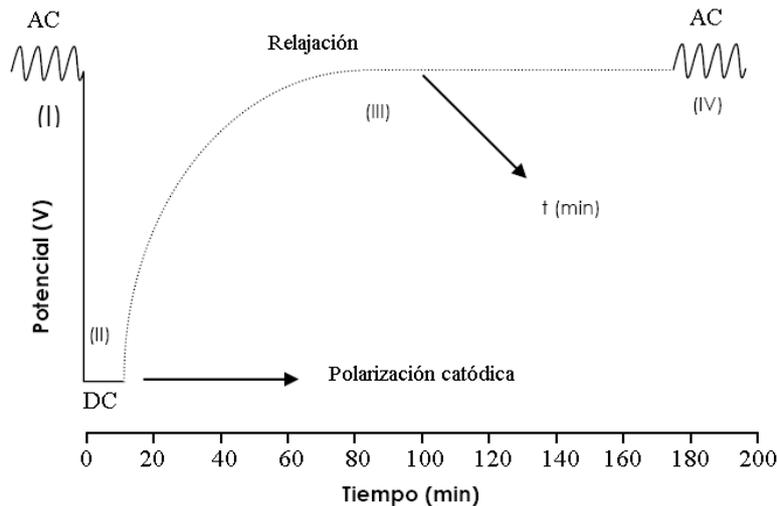


Figura. 3.7 Esquema del ciclo de ensayo AC-DC-AC

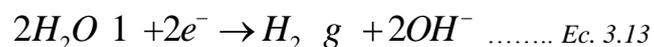
Las fases de las que consta son:

1. Medida de EIS al potencial libre de corrosión. Sirve para obtener el estado inicial del recubrimiento y del sustrato.
2. Polarización catódica durante un tiempo y un voltaje definido. Su finalidad es provocar la degradación del recubrimiento y la corrosión del sustrato.
3. Fase de estabilización. Se aplica durante un tiempo que, como mínimo es 4 veces superior al tiempo aplicado a la polarización catódica. Durante esta etapa el potencial de corrosión se deja estabilizar a un nuevo valor.
4. Medida de EIS al potencial libre de corrosión. Se pretende conocer el nuevo estado alcanzado por el recubrimiento y el sustrato.

Esta secuencia de ensayos se programa en el potencióstato para que sea repetida, conformando un ciclo cuya duración oscila entre 2 y 4 horas, en función, principalmente, del tiempo de estabilización determinado. El circuito equivalente empleado para hacer el molde y analizar el espectro de impedancia es el mismo que en ensayos de EIS.

La aplicación de una polarización catódica al recubrimiento en los ensayos AC-DC-AC puede provocar en la imprimación:

- a. La introducción y el paso de diferentes iones (H^+ , Na^+ ...) desde el electrolito a la película, debido al potencial negativo establecido en el sustrato metálico (por la polarización catódica impuesta). Esto puede producir una concentración de cationes en la imprimación que deberá ser neutralizada alcanzando un equilibrio a través de la entrada de aniones (como Cl^-). El paso de iones (que pueden ser hidratados) a través del recubrimiento, pueden causar su deterioro así como el desarrollo de poros en la película.
- b. La reacción catódica que tiene lugar en la superficie metálica considerando el grado de polarización impuesto y el tipo de electrolito es:



Esta reacción sucederá primero si el electrolito es capaz de pasar por el recubrimiento y alcanzar la interfase y dependerá de las propiedades de la película (permeabilidad de los iones, adhesión del sustrato, existencia de áreas de delaminación localizadas, posibilidad de agrietamiento debido al alto grado de rigidez...) y, por supuesto del potencial aplicado.

Obviamente, una alta calidad de imprimación (impermeabilidad, ductilidad de la película y gran adhesión del sustrato), disminuye la posibilidad de que el electrolito alcance la interfase y de que la reacción catódica tenga lugar.

El deterioro del recubrimiento debido a la polarización catódica puede estar provocado principalmente por el proceso de delaminación (desprendimiento de la pintura de la pintura del sustrato metálico) de la película en la interfase metálica si la reacción catódica de producción de H_2 (g) y/o OH^- finalmente ocurre, aunque el paso de los iones a través de la película debe ser considerado.

Si fuera posible averiguar si la reacción catódica ha tenido lugar durante la polarización, esta información podría utilizarse para conocer mejor el comportamiento y el nivel de calidad de imprimación. Una forma de detectar la existencia de H_2 (g) y/o OH^- en la interfase es estudiar la relajación de potencial a circuito abierto después de la polarización. Una vez finalizada la polarización catódica, el potencial del metal recubierto se relaja siguiendo dos mecanismos diferentes:

- a. Si la reacción catódica ha tenido lugar, el potencial alcanza rápidamente un valor estable entorno a -1 [V], con ligeras variaciones dependiendo de la composición de la imprimación, que corresponde con el final de la reacción. Posteriormente se observa una segunda relajación que se asocia con la salida de iones y electrolito de la película. En cualquier caso, la reacción catódica produce la entrada del electrolito hacia la imprimación y la producción de H_2 (g) y/o OH^- en la interfase metal/pintura. El tiempo necesario para que los iones y el electrolito abandonen la película será elevado dado que deben atravesar la imprimación.
- b. Si la reacción catódica no se ha producido, tan sólo ocurrirá una relajación correspondiente a la salida de iones y del electrolito. Esta relajación tendrá lugar a periodos de tiempos más altos en función de la penetración de estos en la película, pero probablemente necesitaran menos tiempo que en el primer caso.

CAPÍTULO 4:

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 INTRODUCCIÓN.

Se ha desarrollado una metodología experimental empleando técnicas electroquímicas para analizar la eficiencia de los recubrimientos orgánicos, ante los procesos corrosivos, así como los efectos que estos producen en el recubrimiento, estos debido a que el método más empleado para la protección de aceros son las películas de origen orgánico (pinturas),

Para esto se recurrió a la aplicación de técnicas electroquímicas con la finalidad de producir y analizar dichos procesos. Se empleó una pintura elaborada por el proveedor más comercial en el mercado Mexicano, con el fin de analizar cualitativa y cuantitativamente su resistencia a ciclos de delaminación catódica, empleando la técnica electroquímica de AC-DC-AC.

El objetivo de esta metodología es el de analizar cualitativa y cuantitativamente la resistencia a la corrosión, que proporcionan los recubrimientos orgánicos al ser expuestos a ciclos de delaminación catódica.

4.2 ESTRUCTURA DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Selección del material a proteger.
2. Selección del recubrimiento.
3. Caracterización del material.
 - 3.1 Corte y preparación de las probetas.
 - 3.2 Caracterización metalográfica.
4. Preparación superficial.
 - 4.2 Desengrasado.
 - 4.1 Decapado
5. Aplicación del recubrimiento.
6. Técnicas electroquímicas.
7. Inspección microscópica y macroscópica.
8. Análisis de resultados.
9. Conclusiones.

El desarrollo experimental que se ha empleado, se puede observar en un diagrama de flujo, como el que se presenta en la *figura 4.1*

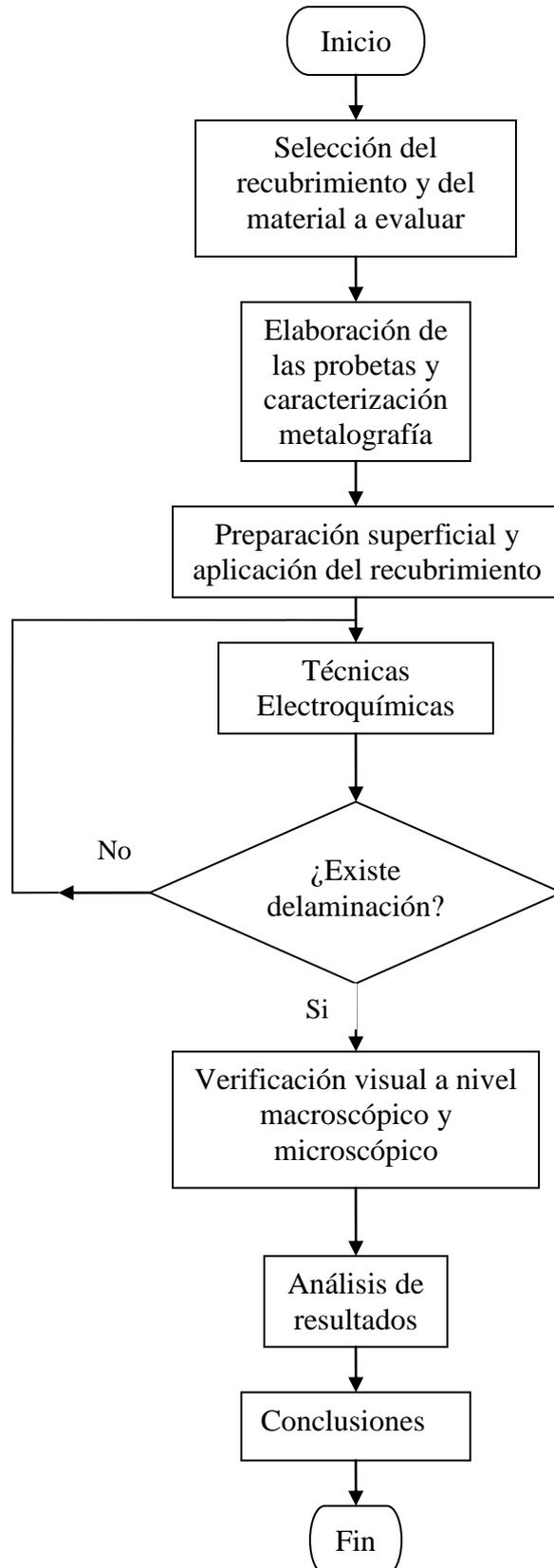


Figura. 4.1 Diagrama de flujo de la estructura del desarrollo experimental.

SELECCIÓN DEL MATERIAL.

Los ensayos se realizaron sobre probetas de acero de bajo carbono (AISI/SAE 1006) debido a que éste es la más importante aleación metálica por su empleo en muchas aplicaciones como; piezas troqueladas, piezas embutidas, etc., La corrosión es el mayor inconveniente del acero, ya que el hierro se oxida con mucha facilidad incrementando su volumen y provocando grietas superficiales que posibilitan el progreso de la oxidación y la falla del mismo.

SELECCIÓN DEL RECUBRIMIENTO.

Debido a la gran diversidad de pinturas disponibles comercialmente se emplearon los siguientes criterios para la elección de está.

- Seleccionar el proveedor más conocido y con productos de buen prestigio en el mercado.
- Que sea anticorrosiva.
- Que las pinturas tengan buenas propiedades de secado.
- Que sea de uso comercial.

Las pintura que se seleccionó es de tipo *esmalte alquidálico anticorrosivo*.

CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.

ELABORACIÓN DE PROBETAS.

El material estudiado proviene de una placa laminada, de calibre 10, donde se elaboraron probetas con dimensiones de acuerdo al tamaño de la celda electroquímica a emplear, resultando una de probeta de 3 cm de lado con una sección de exposición cuadrada respectivamente a como se muestra en la *figura 4.2* Los cortes fueron realizados con cizalla hidráulica para una mejor precisión y acabado.

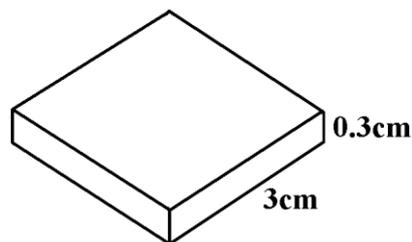


Figura. 4.2 Forma de las probetas.

CARACTERIZACIÓN METALOGRÁFICA.

La caracterización metalográfica se efectuó siguiendo el procedimiento estándar para aceros de bajo carbono, atacando químicamente con NITAL al 2% y fotografiando en el microscopio metalográfico la microestructura del acero a 100x , para determinar la estructura del acero, todo esto siguiendo el procedimiento de la norma ASTM E3-01.

Con el resultado del análisis metalográfico, se comprobó que el material empleado es un acero AISI/SAE 1006, su composición química se muestra en la *tabla 4.1* en la *figura 4.3* se muestra una fotografía de este análisis a 100x.

Tabla 4.1 Composición química de un acero 1006.

COMPOSICIÓN ACERO 1006	
Carbono, C	0.08%
Hierro, Fe	99.43-99.75%
Manganeso, Mn	0.45%
Fósforo, P	0.04%
Azufre, S	0.05%

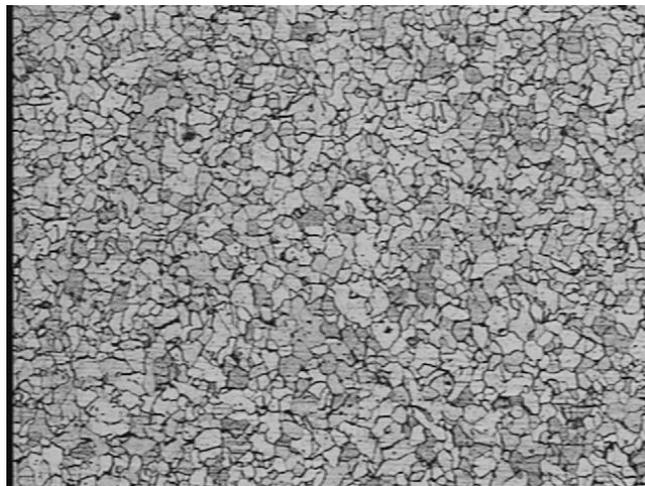


Figura. 4.3 Imagen a 100x del material, después de hacerle la metalografía.

PREPARACIÓN SUPERFICIAL.

DECAPADO.

El decapado se realizó con la finalidad de retirar los depósitos de corrosión y otras impurezas que pudiesen tener las probetas, además con esto se logra que la superficie sea más rugosa, lo que permite una mayor adherencia de las pinturas al sustrato, para esto se lijó una de las cara de la probeta, esto lijando consecutivamente con lijas de malla 180, 240 y 320 asegurando la eliminación de depósitos de corrosión, rayas debidas al corte y porosidades principalmente.

DESENGRASADO.

Para eliminar los residuos grasos del material a proteger, se utilizó alcohol etílico como disolvente, el cual se aplicó frotando la superficie de las probetas con algodón, posteriormente secando la superficie con ayuda de un secador eléctrico.

APLICACIÓN DEL RECUBRIMIENTO.

Para garantizar que el espesor del recubrimiento sea el mismo en todas las probetas a exponer, se estableció el siguiente método de aplicación:

- Sumergir completamente las probetas en la pintura.
- Colgarlas y dejarlas escurrir durante 5 minutos, con la finalidad de conseguir espesores uniformes.
- Dejarlas secar a temperatura ambiente durante un plazo de 3 días, para asegurar el secado del recubrimiento.

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Las técnicas electroquímicas empleadas para producir la delaminación del recubrimiento aplicado y su efecto, así como la estabilidad del sistema fueron; una polarización catódica, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y potencial a circuito abierto (OCP), esto soportado por la norma ASTM G102-89 (OCP) respectivamente. Estos ensayos fueron realizados con la ayuda de un potencióstato marca Gill tipo AC (*figura 4.4*) con interfase electrónica de datos a una PC, que permiten el almacenamiento y manipulación de datos.



Figura.4.4 Potenciostato tipo GillAC de ACM Instruments.

El electrolito de prueba fue una disolución consistente en agua destilada con cloruro de sodio (NaCl) puro al 3.5% en peso; su empleo es debido a la buena conductividad eléctrica que permite acelerar el proceso de corrosión. Éste se elaboró con la ayuda de una balanza analítica marca OAHUS para medir el peso del soluto y un matraz aforado para medir el volumen del disolvente.

Para montar la celda electroquímica se elaboró el dispositivo (celda) que se muestra en la *figura 4.5*. Ésta fue elaborada en los talleres de ingeniería mecánica de la Facultad de Ingeniería de esta Universidad siguiendo el explosivo de ensamble que se observa en la *figura 4.6*. Cabe señalar que este diseño tiene como ventaja principal de ser perfectamente hermético lo que evita fugas del electrolito.

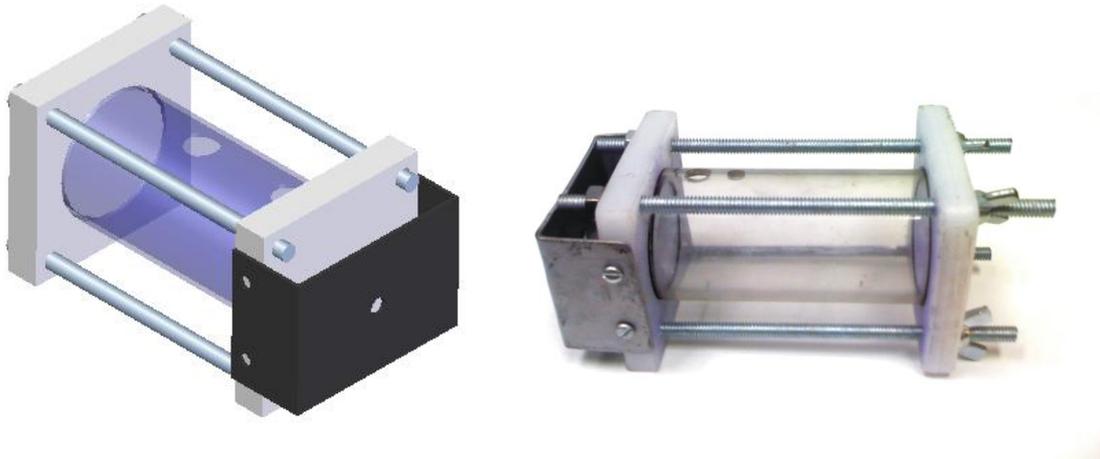


Figura. 4.5 Celda; en la figura de la izquierda se muestra el dibujo del dispositivo celda, y en la figura de la derecha se muestra el dispositivo celda elaborado.

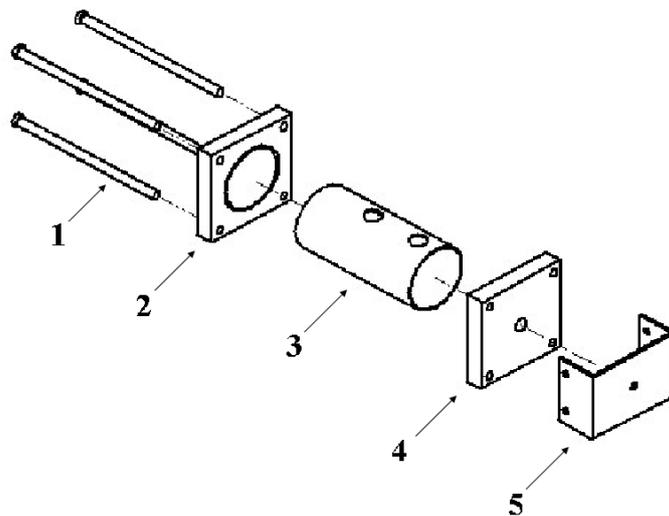


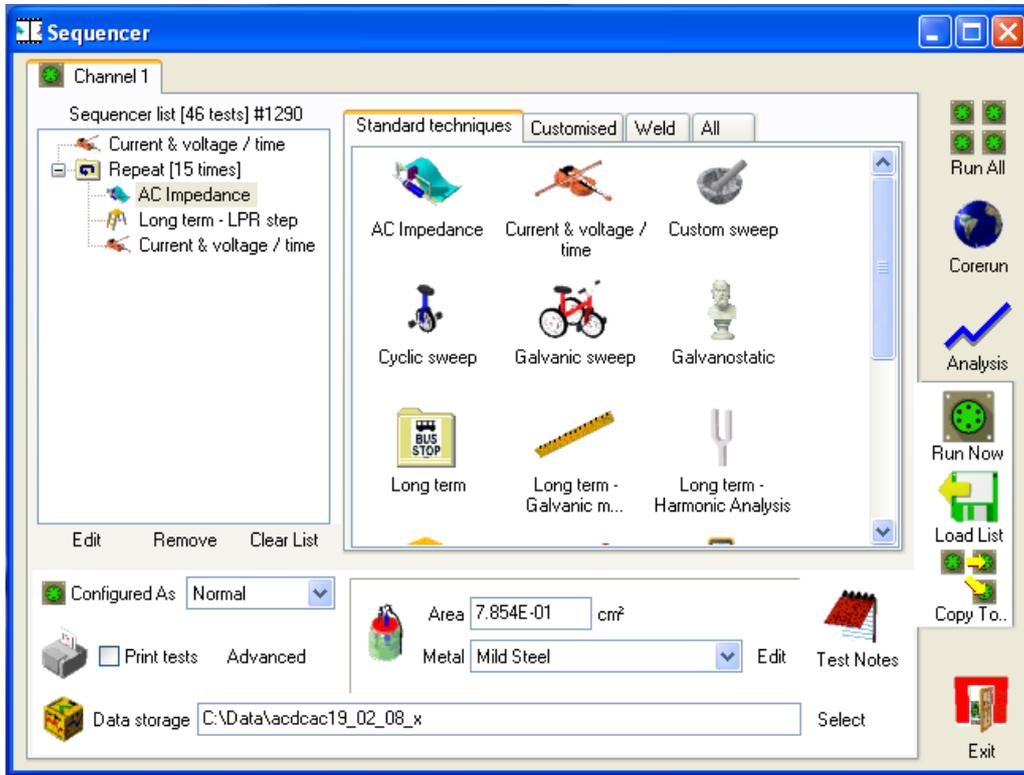
Figura.4.6 Explosivo de ensamble de la celda.

Tabla 4.2 Piezas de la celda electroquímica.

PIEZA	NOMBRE	MATERIAL
1	Espárragos	Acero galvanizado
2	Base frontal	PVC
3	Cilindro	Acrílico transparente
4	Base posterior	PVC
5	Lamina calibre 14	Acero de bajo carbono

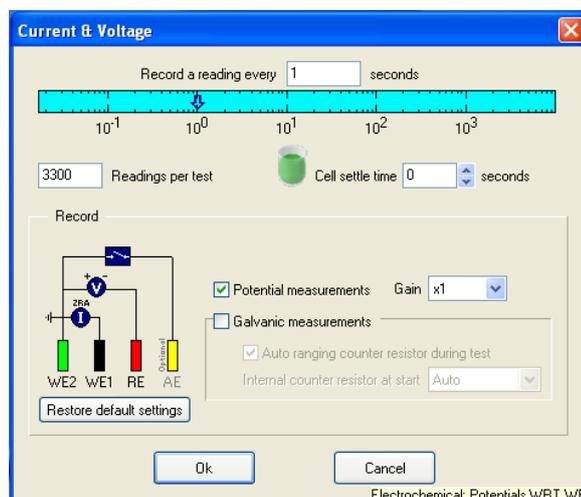
SECUENCIA PARA PROGRAMAR DE LA TÉCNICA AC-DC-AC.

1. Aplicación del programa ACM Instruments – Sequencer.

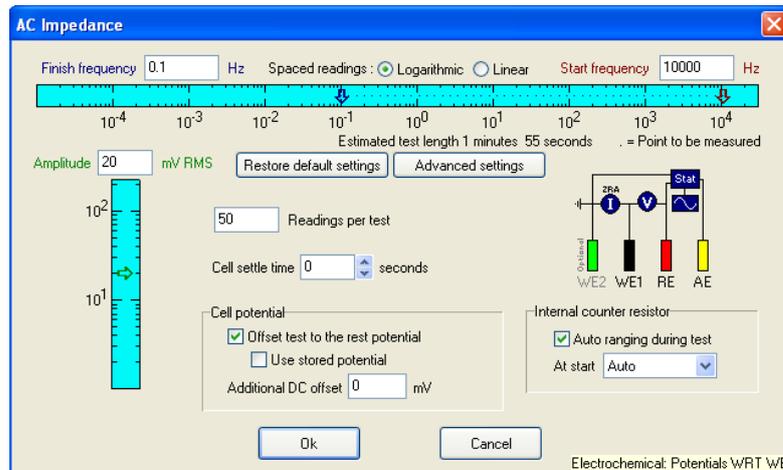


En éste, se programan las pruebas a realizar (Current & Voltage, AC Impedance, y Long term) y se definen los parámetros del área de exposición al electrolito y el tipo de sustrato empleado.

2. Seleccionar la aplicación de Current & Voltage para la medición del potencial de reposo (OCP) durante 55 minutos, para determinar que el sistema sea estable, y no afecte en las pruebas.

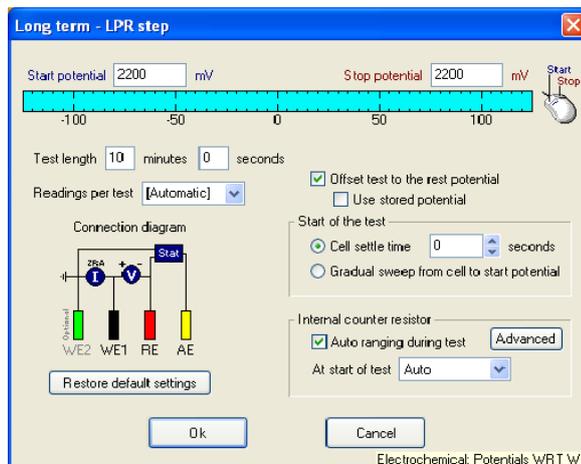


3. Seleccionar la aplicación de AC Impedance (EIS) para medir el estado inicial del recubrimiento.

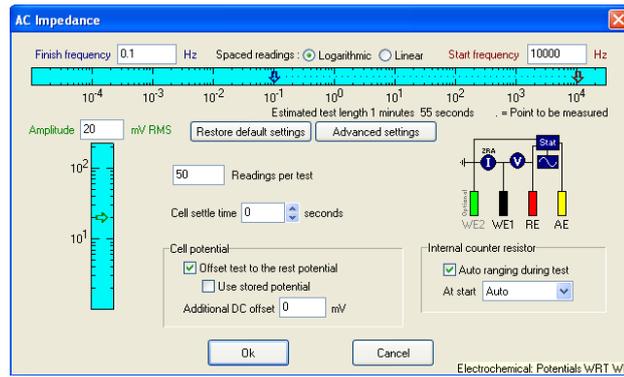


Se aplica un barrido de frecuencias de 0.1 [Hz] a 10 000[Hz], con un voltaje de 20 [mV] RMS, y se toman diez lecturas por cada década de frecuencia.

4. Seleccionar la aplicación de Long term (Polarización catódica) aplicando un potencial de 2200[mV] durante 10 minutos, para degradar el recubrimiento.



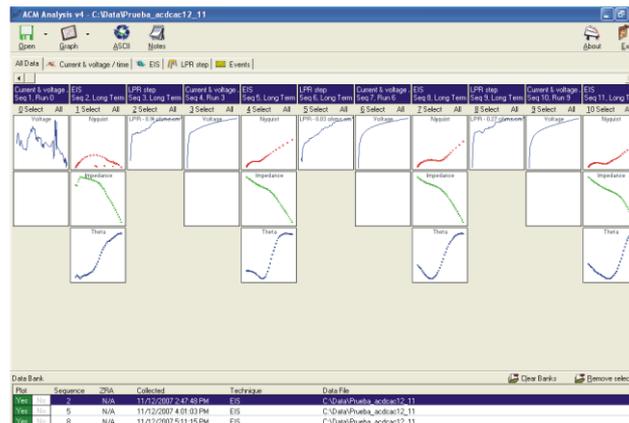
5. Seleccionar la aplicación de AC Impedance (EIS) utilizando los mismos parámetros anteriormente empleados, para determinar la degradación que provocó la polarización catódica en el recubrimiento.



6. Programar el potenciostato para que realice 15 ciclos de estas pruebas (AC-DC-AC), con la finalidad de asegurar que el recubrimiento presente delaminación al término de la prueba.

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.

Para poder visualizar los resultados obtenidos de las pruebas realizadas, se tiene que acceder al módulo de ANALYSIS.



En esta ventana podemos seleccionar las pruebas que deseamos visualizar, analizar o comparar con otras del mismo tipo, así como sus diferentes representaciones en el caso de EIS (Nyquist o Bode).

La celda se llena con el electrolito de NaCl al 3.5% en peso, se utiliza un electrodo de grafito como auxiliar, de Calomel saturado como referencia y como electrodo de trabajo la probeta, el área expuesta al electrolito es de $0.7854[\text{cm}^2]$, el montaje de la celda con sus respectivos electrodos se puede observar en la *figura 4.7*.

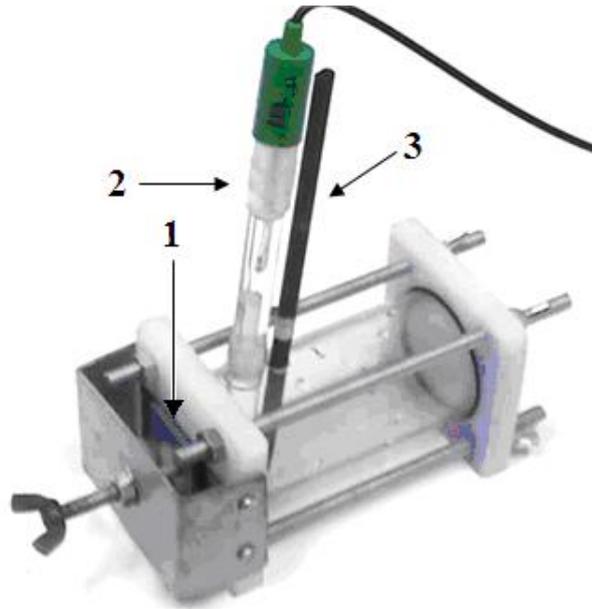


Figura.4.7 Montaje del dispositivo celda, con sus respectivos electrodos.

PIEZA	NOMBRE	TIPO
1	Electrodo de Trabajo	Probeta elaborada
2	Electrodo de Referencia	Calome Saturado
3	Electrodo Auxiliar	Grafito

INSPECCIÓN MACROSCÓPICA Y MICROSCÓPICA.

Para conservar las probetas después de cada exposición, se depositaron en un desecador, para evitar que se sigan degradando.

INSPECCIÓN MACROSCÓPICA.

Se realizó una inspección a simple vista de las probetas a las que se les aplicó la técnica AC-DC-AC para evaluar el deterioro que presenta el recubrimiento y el sustrato de dichas probetas, y determinar las zonas que presentan ampollas u otros defectos ocasionados por dicha técnica, para su posterior inspección microscópica.

INSPECCIÓN MICROSCÓPICA.

La microscopia, es una de las técnicas más versátiles para la visualización y análisis de características estructurales de muestra sólidas, debido a su profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

Esta técnica se utilizó para la caracterización de la estructura y los defectos causados por la polarización catódica en las distintas muestras.

CAPÍTULO 5:

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El total de ensayos realizados en esta investigación fue un total de 41 pruebas, en las que se tuvo que variar los diferentes parámetros involucrados. Esto debido a la ausencia de información en la literatura científica. El objetivo principal fue encontrar la configuración de valores adecuados para lograr una delaminación de la pintura estudiada y así establecer un método estándar para la evaluación de éstas.

Los parámetros modificados en cada una de las pruebas fueron el potencial de polarización catódica, la concentración de thinner como solvente, tiempos de estabilización del potencial de corrosión, cantidad de ciclos programados, la amplitud del potencial aplicado en EIS. El número de pruebas y el rango de variación se describen en la *tabla 5.1*.

Tabla 5.1 Variación de parámetros estudiados

PARÁMETRO	No. DE PRUEBAS	RANGO DE VARIACIÓN
<i>Polarización catódica [mV]</i>	18	1200 hasta 3000
<i>Concentración de disolvente</i>	5	0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%
<i>Tiempo de estabilización [min]</i>	5	30 hasta 60
<i>Cantidad de ciclos programados</i>	5	5,6,7,10,15
<i>Amplitud del potencial aplicado en EIS[mV]</i>	4	10,15,18,20
Decapado mecánico	4	Lijas de 600, 400, 320, 240

A continuación se expondrá los resultados obtenidos para por lo menos un experimento por parámetro estudiado.

VARIACIÓN DE LA POLARIZACIÓN CATÓDICA

La aplicación de polarizaciones muy altas produce una delaminación del recubrimiento muy prematura entre 1,2 y 3 ciclos aplicados, lo que impediría visualizar el comportamiento de recubrimientos de menor resistencia al estudiado a este valor de polarización. Lo anterior puede ser observado en la *figura 5.1* donde se presentan los espectros de Nyquist de los resultados para una pintura sometida a esta polarización, en la que se aprecia que solo soportó 2 ciclos. Se visualiza que los espectros etiquetados con los números 1 y 2 son prácticamente el mismo que el resultado de la prueba sin recubrimiento, lo que indica una delaminación total.

Por razones de visualización no se muestra el espectro para el primer ciclo ya que sus valores de resistencia están cerca de $3\,000\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ muy por arriba de la escala presentada en la *figura 5.1*.

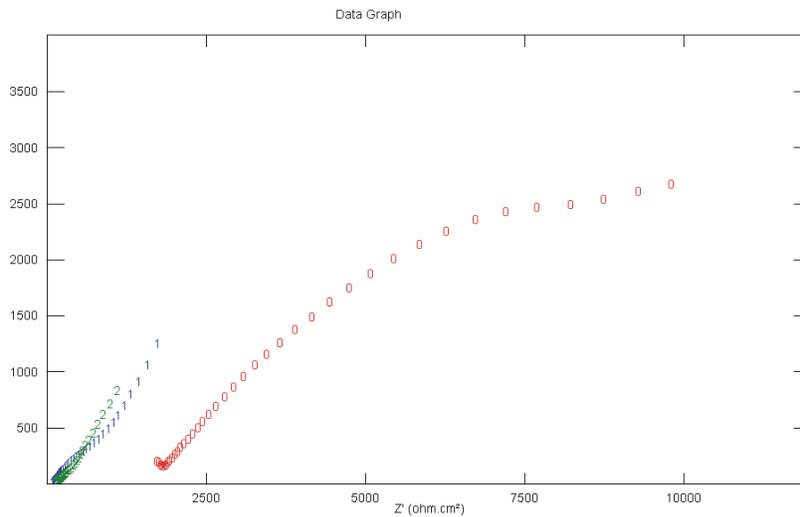


Figura 5.1. Espectros de Nyquist aplicando diferentes ciclos a una polarización catódica de 3000 mV.

La aplicación de polarizaciones de 2000 mV produce un deterioro del recubrimiento insuficiente para ser evaluado dentro del tiempo de exposición planteado inicialmente que son 24 horas. En la *figura 5.2* se muestra los espectros de Nyquist correspondientes a 15 ciclos de AC –DC –AC a una polarización de 2000 mV; se muestra un deterioro del recubrimiento que va de aproximadamente una disminución de la resistencia a la trasferencia de carga de $2\,000\,000$ a $700\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, lo que indica un deterioro del 65% de protección sin conseguir una delaminación.

Este valor de polarización sería recomendable para evaluaciones en los que requiera debilitar la resistencia de un recubrimiento o hasta llegar a la delaminación en casos de pinturas de presunta menor resistencia a la estudiada.

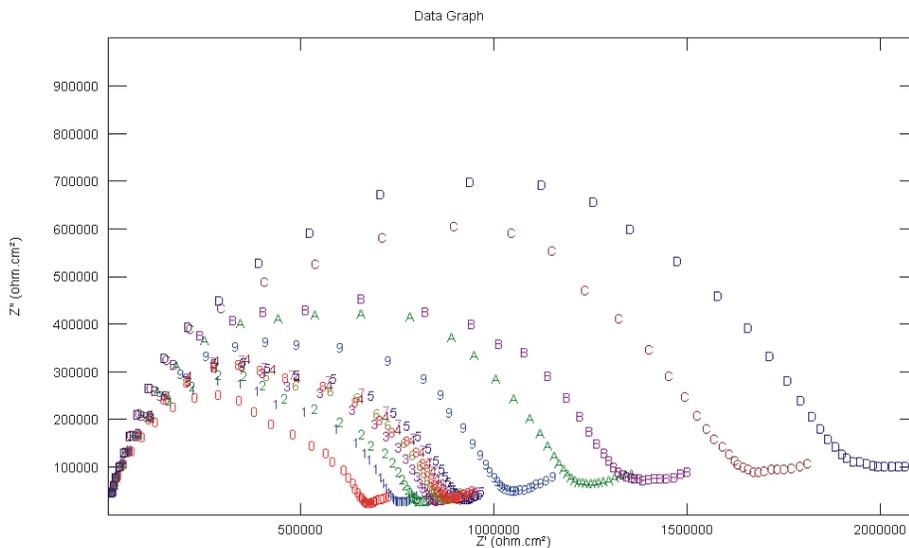


Figura 5.2 Espectros de Nyquist a 14 ciclos de AC-DC-AC y 2000 mV de polarización sin llegar a la delaminación total.

VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE DISOLVENTE.

La concentración de disolvente en la pintura fue un parámetro importante para obtener una delaminación adecuada, concentraciones que varían desde 0% a 50% con thinner como disolvente. A una concentración del 0% fue insuficiente para conseguir una delaminación de la pintura a 15 ciclos programados obteniendo una degradación no significativa a como se muestra en los diagramas de Nyquist de la *figura 5.3*, mientras que en la *figura 5.4*, se muestra la resistencia a la transferencia de carga del recubrimiento que es de $25\ 000\ 000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, lo cual es diez veces mayor a la concentración que se estableció como ideal. Por lo general, en la práctica, las pinturas son diluidas para obtener mejores resultados en el secado y por cuestiones de economía por mencionar algunas.

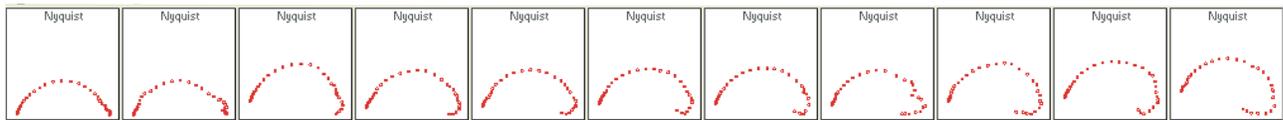


Figura 5.3. Espectros de Nyquist DE 5 a 15 ciclos sin emplear disolvente, no se aprecia delaminación significativa.

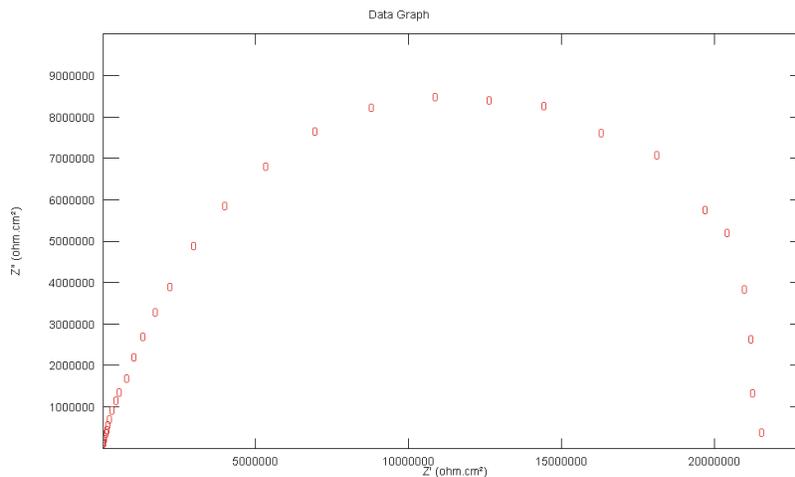


Figura 5.4. Espectros de Nyquist de una pintura sin emplear disolvente, la cual presenta una resistencia a la transferencia de carga de aproximadamente $25\ 000\ 000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$

Los resultados obtenidos para una dilución del 50%, resultó ser la mejor para lograr la delaminación a tiempo y número de ciclos pretendidos. Esta dilución facilita la aplicación de la pintura en el sustrato metálico además de disminuir el tiempo necesario de secado. Los resultados se presentan en la configuración óptima, donde se muestran los datos de la configuración final de los parámetros empleados.

VARIACIÓN DE LOS TIEMPOS DE ESTABILIZACIÓN.

La importancia de los tiempos de estabilización de ciclo a ciclo, radica en que el sistema al ser sometido a perturbaciones altas como lo es la polarización catódica en la técnica AC-DC-AC, requiere del tiempo necesario para que el sistema alcance la estabilización óptima y así volver a aplicar el siguiente ciclo, en la literatura se recomienda que éste sea de por lo menos cuatro veces mayor al tiempo de polarización.

La acción de emplear tiempos menores, tiene el efecto de arrojar resultados de un sistema inestable, no pudiendo visualizar claramente los semicírculos en un gráfico de Nyquist en un ensayo de EIS. En la *figura 5.5* se presenta el diagrama de Nyquist para tiempos de estabilización de 35 minutos.

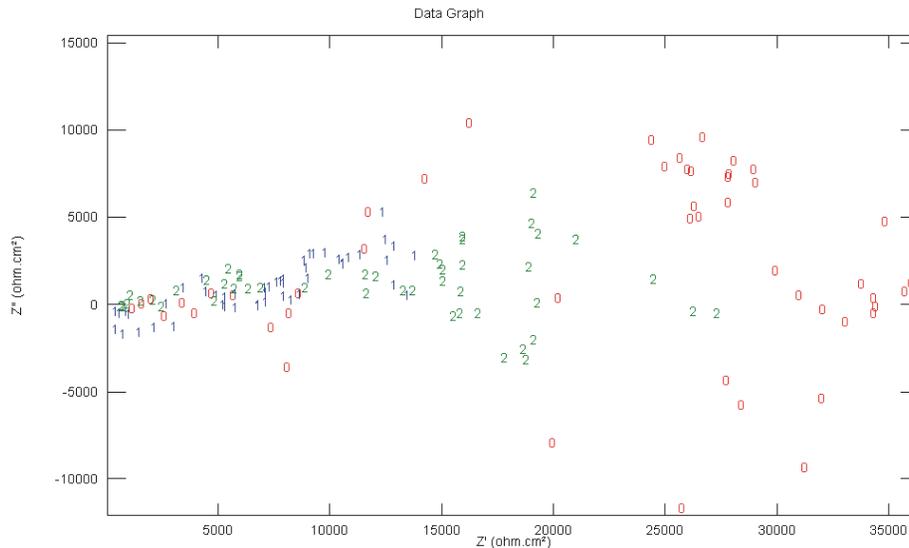


Figura 5.5. Gráficas de Nyquist correspondiente a una prueba de EIS para un tiempo de estabilización insuficiente.

Otra situación que se presentó fue la aparición de espectros de Nyquist bien definidos por solo algunos ciclos durante la prueba de AC-DC-AC, esto debido al tiempo de estabilización insuficiente. Esta situación se presenta en la *figura 5.6* donde se empleó un tiempo de estabilización de 45 min.

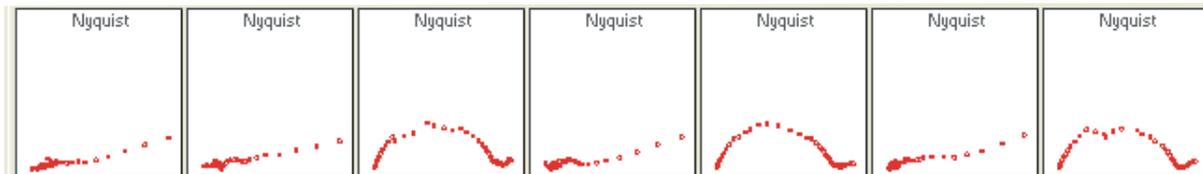


Figura 5.6. Gráficas de Nyquist correspondiente un tiempo de estabilización de 45 minutos.

CANTIDAD DE CICLOS PROGRAMADOS.

En un inicio se pretendió variar los ciclos AC DC AC, hasta obtener una delaminación total del recubrimiento empezando con 5,6,7,10,15 ciclos, siendo estos insuficientes para lograr el mencionado objetivo en menos de 24 horas, y obteniendo gráficos similares a los de las *figuras 5.2* y *5.3* Esto dio lugar a modificar el valor de polarización catódica para alcanzar el objetivo establecido. Se determinó, de acuerdo a los tiempos de estabilización y aplicación de la polarización, una cantidad de 15 ciclos con una duración de aproximadamente 1 hr con 25 min, resultando un tiempo de 21 horas aproximadamente por prueba.

AMPLITUD DE VOLTAJE APLICADO EN EIS.

La amplitud en EIS se varía dependiendo la capacidad de la pintura o el espesor de la capa, ya que entre mejor sea el recubrimiento, mayor tendrá que ser el voltaje RMS para que se pueda apreciar el resultado, por ejemplo para un material sin recubrimiento la amplitud que se utiliza es de 10[mV] pero cuando se tiene un recubrimiento este se debe aumentar para que se puedan apreciar los gráficos de Nyquist.

A continuación se presentan dos ejemplos de una mala elección del voltaje aplicado en EIS, en la *figura 5.7* se presentan 5 gráficas en las cuales no se alcanzaron a formar los gráficos de Nyquist, mientras que la *figura 5.8* es una comparación de tres pruebas para la evaluación del material sin recubrimiento a diferentes amplitudes de voltaje en donde en la polarización más baja no se forma el gráfico de Nyquist.

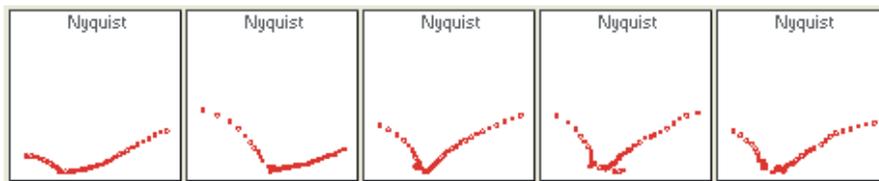


Figura 5.7. Espectros de Nyquist que no se alcanzaron a formar.

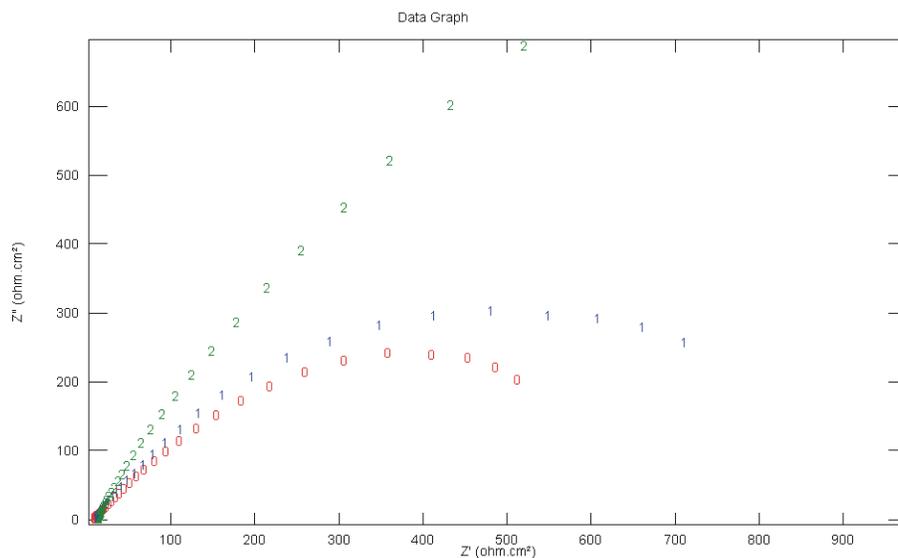


Figura 5.8 Espectros de Nyquist correspondientes de la evaluación del sustrato sin recubrimiento.

DECAPADO MECÁNICO.

La principal característica del decapado es eliminar los depósitos de corrosión y algunos defectos que se puedan tener, pero en esta parte se analizó desde el punto de obtener una mejor adherencia de la pintura en el sustrato metálico. Al utilizar lijas de No. 240 la pintura mostraba una mejor adherencia que con las de 320, 400 y 600 ya que al tener una superficie más áspera la pintura tiene mayores puntos de anclaje y se obtienen una mayor adherencia de ésta.

Con los resultados que se obtuvieron de todas estas pruebas se puede establecer una configuración óptima de evaluación, llegando a la delaminación, como sigue:

- Probeta de acero AISI/SAE 1006.
- Recubrimiento pintura epóxica vinílica a una concentración de 50% pintura 50% thinner.
- 15 ciclos de la técnica electroquímica AC-DC-AC.
- Potencial de polarización de 2300 [mV].
- Tiempo de estabilización de 55[min].
- Un barrido de frecuencia de 0.1 a 10 000[Hz] con un potencial de 20 mV.

En las gráficas siguientes se muestran los espectros de Nyquist para cada uno de los ciclos de la técnica de AC-DC-AC, utilizando los parámetros mencionados.

En la figura 5.9 se muestran la resistencia a la transferencia de carga del recubrimiento, que se correlaciona directamente con la resistencia a la corrosión, así como los resultados de los primeros tres ciclos de AC-DC-AC. El recubrimiento tenía una resistencia inicial aproximada de $3\,400\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ antes de aplicarle la polarización catódica, en los ciclos siguientes, se observa la disminución gradual de la resistencia provocada por la polarización catódica, los valores de las resistencia de los primero tres ciclos de aplicación son: $2\,520\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, $1\,840\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ y $1\,250\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$.

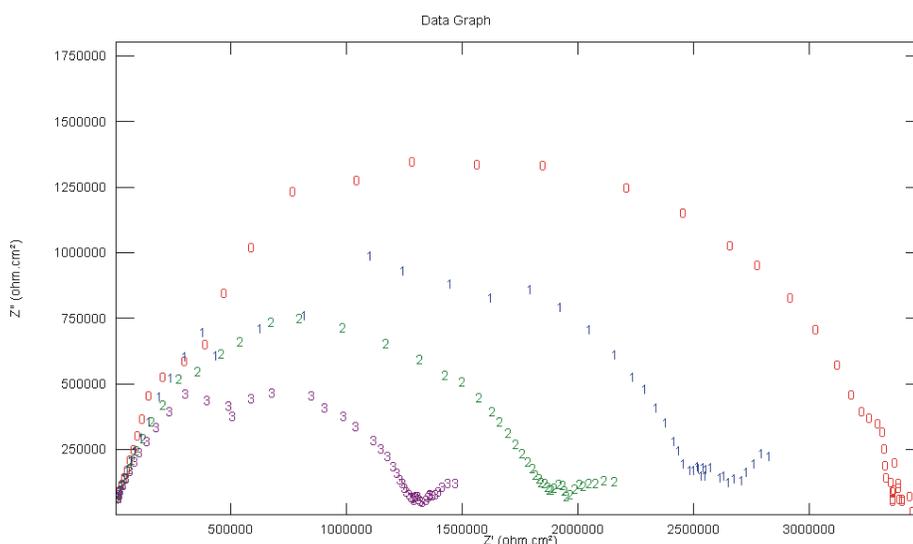


Figura 5.9 Resistencia a la transferencia de carga de los tres primeros ciclos de AC-DC-AC.

En la figura 5.10 se graficó nuevamente el tercer ciclo como referencia, en esta serie de espectros se puede observar que a partir del quinto ciclo se forma una línea recta a 45° mejor conocida como impedancia de Warburg la cual nos indica que están ocurriendo procesos difusivos en la celda. La resistencia a la transferencia de carga de los ciclos 4,5 y 6 fue la siguiente; $710\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, $600\,100\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, $340\,000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ hasta este punto se observa que la resistencia del recubrimiento se ha degradado hasta un 10% de su valor original.

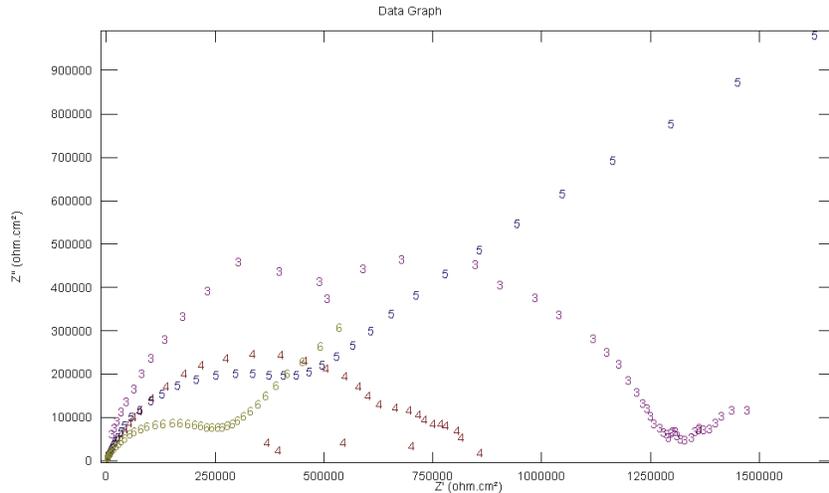


Figura 5.10 Formación de la pendiente de Warburg.

En la figura 5.11 solamente se puede determinar la resistencia a la transferencia de carga del 7 ciclo el cual es de $53000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, del ciclo 8 en adelante no se puede calcular los valores de resistencia de estos debido a que no se puede apreciar los espectros de Nyquist y solamente se puede observar que éstos siguen disminuyendo.

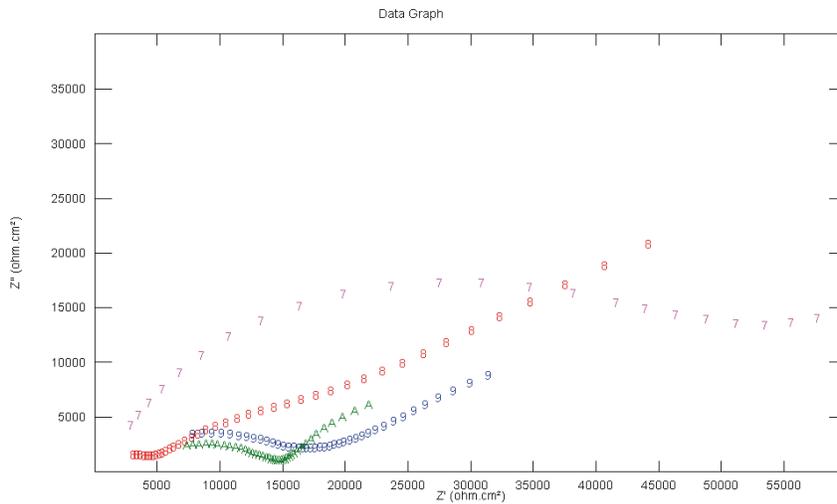


Figura 5.11 Delaminación del recubrimiento en el noveno ciclo.

En la figura 5.12 no se puede observar un cambio significativo, en los últimos dos ciclos, esto debido a que el recubrimiento ya se delaminó, el último espectro corresponde a la evaluación del material sin recubrimiento el cual se anexo para que compare la resistencia a la transferencia de carga de este con los últimos dos ciclos de AC-DC-AC.

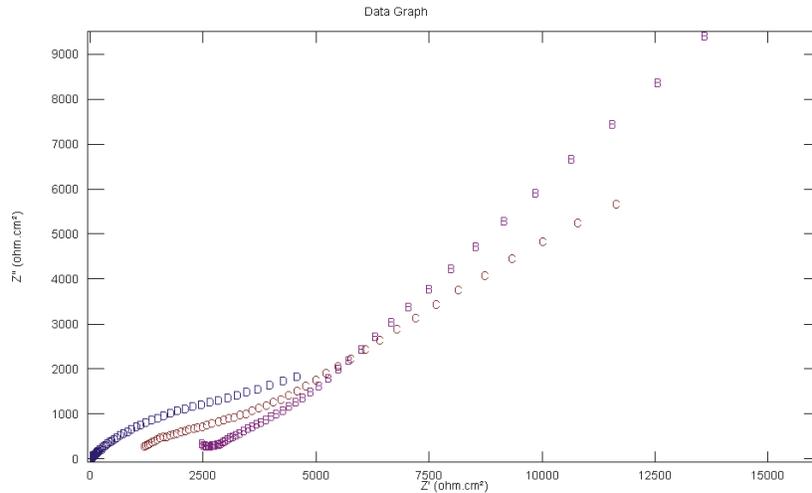


Figura 5.12 Comparación de la resistencia a la transferencia de los últimos ciclos con el sustrato sin recubrir.

MEDICIÓN DE pH EN LA SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA ANTES Y DESPUÉS DE REALIZAR LA TÉCNICA DE AC-DC-AC.

Se midió el pH del electrolito empleado antes y después de la aplicación de la técnica AC-DC.AC para determinar el cambio producido en esta por el efecto de la polarización, el resultado es que la solución se vuelve más alcalina, los resultados se muestran en la *tabla 5.2*.

Tabla 5.2 Medición del PH.

CANTIDAD DE CICLOS APLICADOS	VALORES DEL PH
0	5.78
15	8.05
15	7.93

Los resultados obtenidos demuestran que la solución pasó de ser un medio ácido a uno alcalino, lo cual implica que la velocidad de deterioro del recubrimiento disminuye entre más pruebas se hagan, debido a que el electrolito se vuelve más alcalino en cada ciclo, por efecto del desprendimiento de H_2 .

INSPECCIÓN MACROSCÓPICA.

Las siguientes imágenes (*figuras 5.13, 5.14, 5.15, 5.16*) corresponden al estado superficial de las probetas que fueron empleadas en la técnica de AC-DC-AC utilizando los parámetros establecidos anteriormente y que presentan la delaminación del recubrimiento. En algunas pruebas se observan depósitos de corrosión (*figuras 5.14 y 5.16*) sobre el sustrato metálico, esto debido al desprendimiento del recubrimiento antes de los 15 ciclos programados y al medio altamente agresivo a este tipo de acero al quedar completamente desnudo.

Se observa claramente que la forma geométrica de la delaminación coincide con la sección de área expuesta (circular de $\varnothing 9.8$ mm), esto es la zona que estuvo en contacto con el electrolito. En algunos casos se observa el desprendimiento total de la pintura en zonas que están fuera del área expuesta, (*figura 5.13*) esto a causa del desprendimiento mecánico de la pintura al momento de retirar la probeta de la celda electroquímica, provocada por la adherencia de la pintura con la pared de soporte. En otros casos no se observa por completo el remanente de pintura delaminada (*figura 5.14*) ya que al desprenderse del sustrato se depositó en el seno del electrolito.



Figura 5.13 Probeta 1, se aprecia la degradación en gran parte del recubrimiento incluso en aquellas regiones que no estaban en contacto con el electrolito.

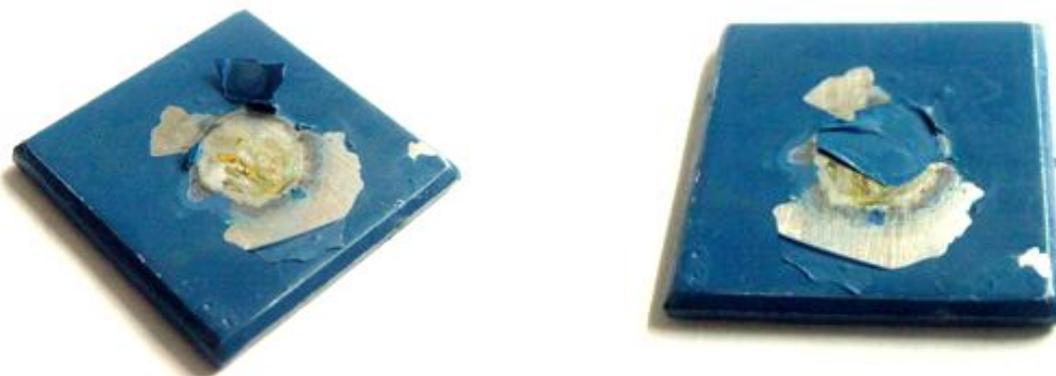


Figura 5.14 Probeta 2, esta probeta es la que presenta el mayor deterioro de la zona expuesta, incluso se puede apreciar que existen depósitos de corrosión en dicha zona.

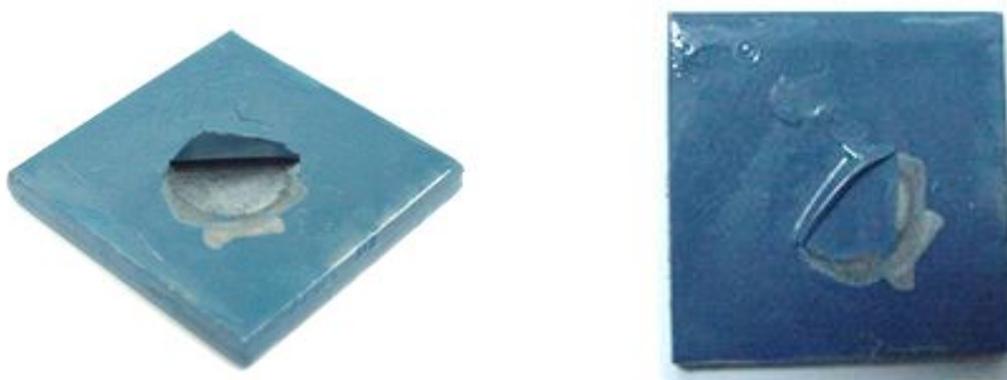


Figura 5.15 Probeta 3, en esta el deterioro de la zona no es tanto como en los anteriores, pero se puede apreciar que en gran parte del recubrimiento se presenta ampollamiento debido al desprendimiento de H_2 .

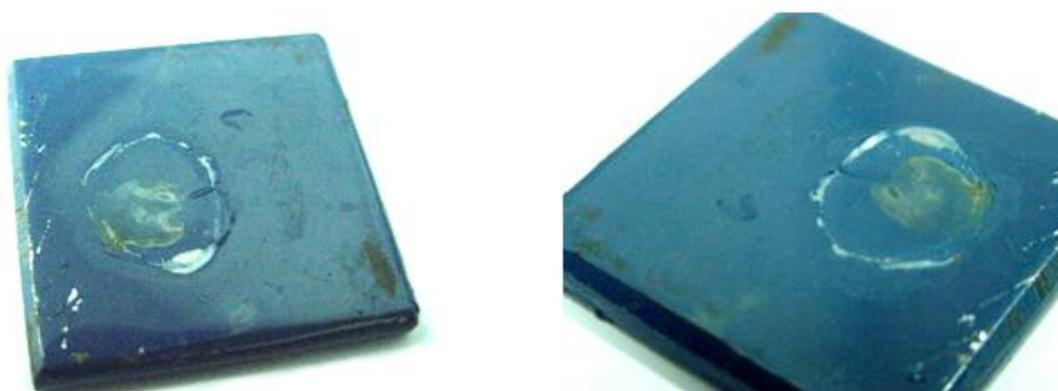


Figura 5.16 Probeta 4, en esta la zona expuesta no se levantó como en los casos anteriores, sin embargo, se aprecia ampollamiento en el recubrimiento y también se pueden observar depósitos de corrosión sobre todo en la zona expuesta.

INSPECCIÓN MICROSCÓPICA.

Se realizó una inspección microscópica a las probetas presentadas encontrando defectos microscópicos como ampollamientos y ruptura del recubrimiento, así también picaduras que no se detectaron con la inspección macroscópica.

Las *figuras 5.17, 5.18 y 5.19* corresponden a la evolución de una ampolla en diferentes superficies expuesta esto es, la formación, desarrollo y ruptura de ésta hasta quedar expuesto el sustrato metálico.

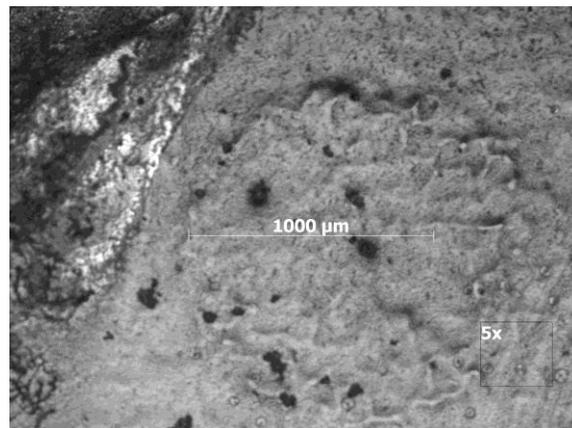


Figura 5.17 Micrografía a 5x. Se observa el Comienzo de formación microscópica de ampollas e inicio de la delaminación.

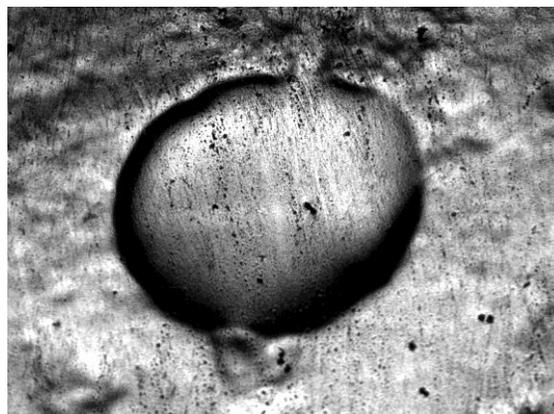


Figura 5.18 Micrografía a 5x. Se muestra la microampolla formada y ocasionada por la polarización impuesta.

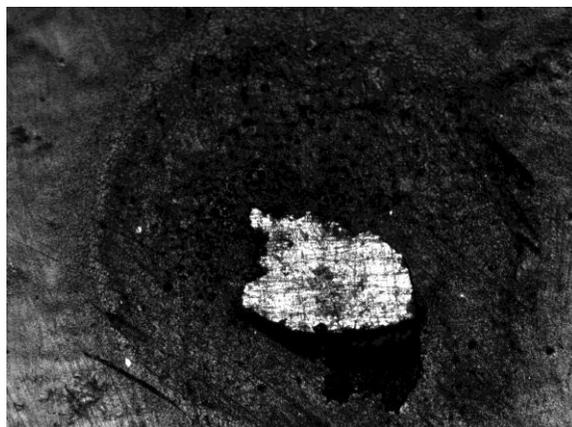


Figura 5.19 Micrografía a 5x. Se observa la ruptura de la ampolla, dejando el sustrato metálico expuesto.

En las *figuras 5.20, 5.21 y 5.22* Se aprecia la diversidad en tamaños de las ampollas en una misma área; en algunos casos se puede apreciar que existen depósitos de óxido en las periferias de las ampollas debido al desprendimiento del recubrimiento sobre todo en las de mayor tamaño, lo que indica el ataque al sustrato metálico, lo anterior se puede apreciar en la *figuras 5.23 y 5.24*.

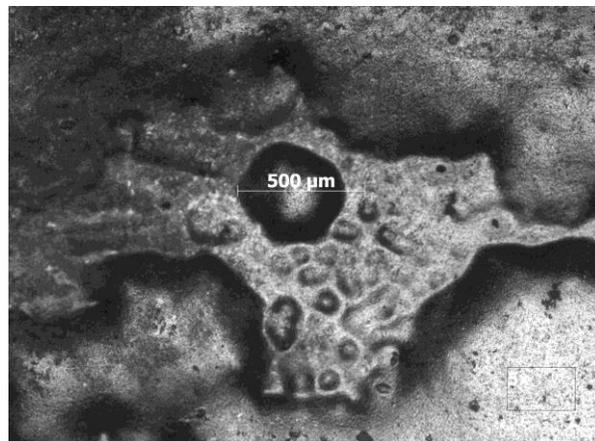


Figura 5.20 Micrografía a 5x. Se observan ampollas de diversos tamaños, que van desde las microscópicas hasta las macroscópicas.

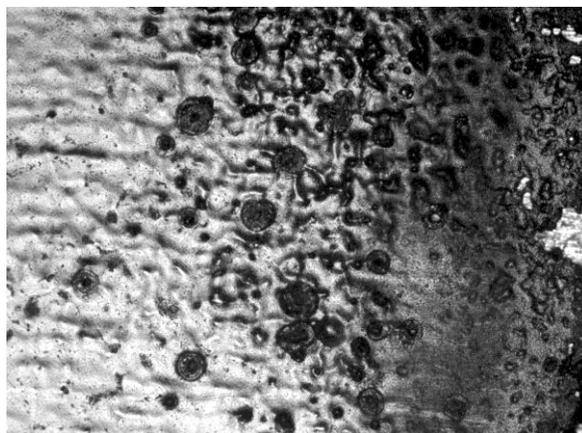


Figura 5.21 Micrografía a 5x. Se observan una gran concentración de ampollas en esta zona en la cual muchas de ellas presentan depósitos de corrosión.

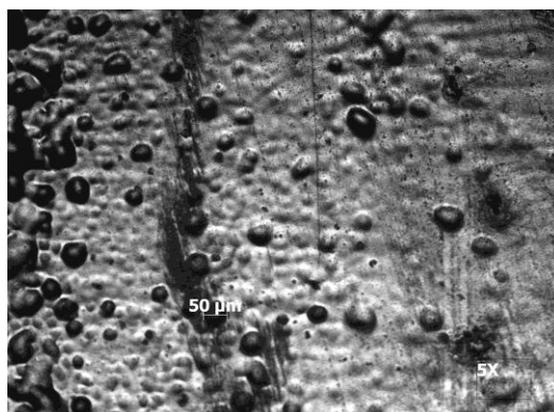


Figura 5.22 Micrografía a 5x. Formación de ampollas.

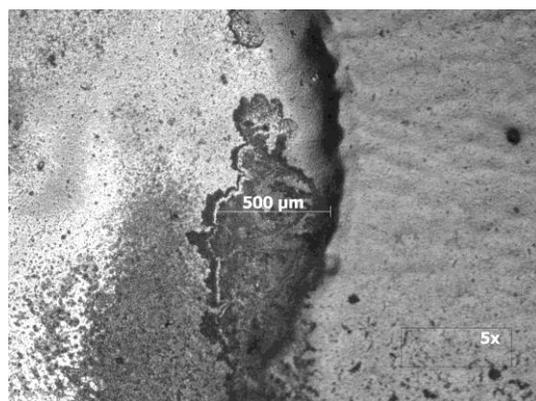


Figura 5.23A Micrografía a 5x. Se pueden observar depósitos de óxido sobre la ampolla, señal de que el sustrato se está oxidando.

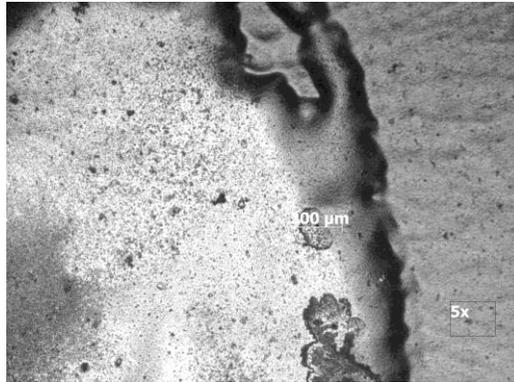


Figura 5.23B Micrografía a 5x. Se pueden observar depósitos de óxido sobre la ampolla.

Con respecto a la formación de picaduras sobre el sustrato metálico se presentan las *figuras 5.25* y *5.26*, en las que se observan picaduras de varios tamaños y morfología al no haber protección por parte del recubrimiento desprendido, es de esperarse una corrosión localizada debido a la alta concentración de cloruros del electrolito y a la poca resistencia a la corrosión del material. También se observa le forma del corrimiento del levantamiento de la pintura al desprenderse del sustrato, muy bien apreciado en las figuras mencionadas.

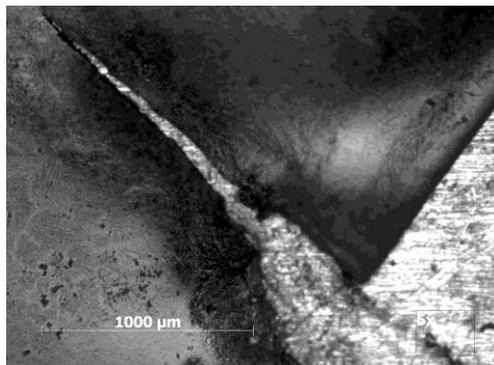


Figura 5.24 Micrografía a 5x. Se observa la ruptura de la pintura, y su corrimiento.

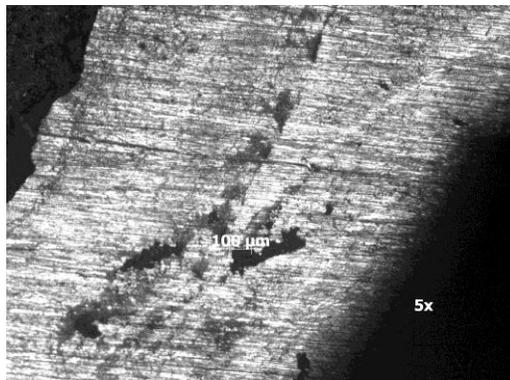


Figura 5.25 Micrografía a 5x. Se observa el sustrato metálico expuesto, debido al desprendimiento de la pintura.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

CONCLUSIONES:

La metodología que se ha desarrollado para la evaluación de recubrimientos orgánicos a través de la técnica AC-DC-AC, ha cumplido con el objetivo que se planteó, el cual es el de degradar un recubrimiento orgánico hasta su delaminación o desprendimiento del sustrato, en una prueba que dura menos de 24hrs, además proporciona la evaluación de la degradación progresiva de la pintura ciclo a ciclo.

Una de las grandes ventajas de esta técnica comparada con otras, es que los ensayos se pueden reproducir de manera efectiva, gracias a la obtención de los valores adecuados de los parámetros empleados.

Uno de los grandes beneficios de esta técnica, es que los tiempos de evaluación son muy cortos comparados con otros tipos de ensayos acelerados, además que en pruebas como la cámara de niebla salina y otros ensayos electroquímicos convencionales, no es posible realizar simultáneamente un análisis discreto, cuantitativo y acelerado, bondad principal de la técnica estudiada. Dentro de las desventajas se tiene el no poder examinar probetas que sobrepasen el tamaño limitado por el dispositivo celda empleado, por lo que se tiene que realizar cortes adecuados a las piezas a evaluar.

La principal complicación que se presentó al desarrollar esta metodología fue determinar los valores adecuados de los parámetros empleados, ya que no hay referencia de esto en la literatura, razón por la cual se recurrió al método de *ensayo y error* para poder establecerlos, como resultado se realizaron un gran número de pruebas, 41 en total, aunque gracias a esto los siguientes trabajos que se realicen se facilitarán al partir de una técnica ya probada.

La medición del pH en el electrólito al inicio y al final de cada prueba corrobora la tendencia de aumentar su alcalinidad conforme se realizan los ciclos de AC-DC-AC, lo cual provoca una disminución de protones hidrógeno en el electrolito que hace más difícil la formación de H₂ y así la delaminación conforme aumenta los ciclos aplicados. Sin embargo se esperaba que los niveles de alcalinidad en la solución fueran mayores a los obtenidos.

TRABAJOS POSTERIORES.

1. Utilizar aplicadores neumáticos para garantizar la homogeneidad de las capas de pintura sobre el sustrato metálico, estos pueden ser aerógrafos o pistolas comerciales.
2. Utilizar otro tipo de electrolito de origen más ácido o alcalino al estudiado y así comparar cual ofrece un mejor resultado de acuerdo a los requerimientos planteados.
3. Evaluar y comparar pinturas del mismo tipo de diferentes proveedores.
4. Correlacionar los resultados de AC-DC-AC con otros tipos de prueba como la cámara de niebla salina o pruebas atmosféricas *in situ*.

RECOMENDACIONES:

1. Medición del pH entre cada ciclo aplicado, para tener información más detallada de la evolución de este.
2. Cambiar la solución electrolítica entre cada ciclo para garantizar que el pH sea constante durante toda la prueba.

BIBLIOGRAFÍA:

-Akbarinezhad E., Rezaei F. and Neshati J., *Evaluation of a high resistance paint coating with EIS measurements: Effect of high AC perturbations*, *Progress in Organic Coatings* In Press, Corrected Proof, , Available online 22 October 2007.

-Albani O.A., Ternouski C.E., Ruiz., E.R. Stampella R.S.
Jornadas SAM – CONAMET – AAS 2001, Septiembre de 2001 649-658
649 *Estudio de la degradación de envases de hojalata recubierta empleando espectroscopía de impedancia electroquímica*
Laboratorio de Corrosión, FCEQyN. UNaM. Félix de Azara 1552. Posadas. Misiones. Argentina.

-Ávila Javier
Genescá Juan
Más Allá de la Herrumbre
Fondo de Cultura Económica
La ciencia para todos No 9
Tercera Edición 2002

-Brunatti Carlos
Napoli Hernán
Artículo Métodos Potenciométricos

-Cerrud Sánchez Sara M.
Víctor Jacobo Armendáriz
Armando Ortiz Prado
Rafael Schouwenaars Franssens
Corrosión y Protección
UDIATEM Julio 2003

-Evans U.R.
Corrosiones Metálicas
Ed. Reverté, Barcelona, 1987

-Fontana and Greene M.G.
Corrosion Engineering
McGraw-Hill
Nueva York, 1978

-Genescá Llongeres Juan

Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión

Comité editorial: José M. Malo Tamayo, Yunny Meas Vong, Jorge Uruchurtu Chavarín,

Editor: Juan Genescá Llongeres

XVI Congreso Sociedad Mexicana Electroquímica

Querétaro 23 de Mayo de 2001

-González Fernández José Antonio Coordinador

Teoría y Práctica en la Lucha Contra la Corrosión

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas

Madrid 1984

-Gonzalez Garcia Y., Gonzalez S. and Souto R.M., *Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection*,

Corrosion Science Volume 49, Issue 9, , September 2007, Pages 3514-3526.

-Medina Custodio Oscar.

Análisis del deterioro por corrosión microbológica en un acero de bajo carbono

Tesis de maestría, UNAM, 2006, México D.F.

-Molera Sola Pere

Recubrimientos de los Metales

Marcobo S.A. 1989

BOIXAREU EDITORES

Colección "Productiva"

-Moutarlier V., Neveu B. and Gigandet M.P., *Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors*, *Surface and Coatings Technology* *In Press*,

Corrected Proof, , 30 August 2007.

-Muñiz Lozano M^a Luisa Reyna

Apuntes de electroquímica

Academia de Química

-Nostrand Reihold Van

Meta A.R., Handbook of adhesives.

New York (1990)

-Sebastián Feliu M^a Carmen Andrade.

Corrosión y Protección Metálicas Vol. II

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid 1991

-Shechter, L., Wynstra, J., Kurkijy, R.P.
Ind. Eng. Chem., 48 (1956) 81.

-Veleva L., Chin J. and B. del Amo, *Corrosion electrochemical behavior of epoxy anticorrosive paints based on zinc molybdenum phosphate and zinc oxide*, *Progress in Organic Coatings* Volume 36, Issue 4, , September 1999, Pages 211-216.

-West J.M.
Corrosión y Oxidación
Ed. Limusa 1986

-Preparación de la Superficie.
International Protective Coatings
Artículo 1 de Junio de 1997

NORMAS:

- International Standard ISO 8504:1992(E). Preparación de los sustratos de acero antes de la aplicación de pinturas y productos afines - Métodos de preparación de las superficies.

- Norma UNE-EN 971-1 Definición de pintura: producto pigmentado, en forma líquida, pasta o polvo, que al ser aplicada sobre un sustrato forma una película opaca con propiedades protectoras, decorativas y/u otras propiedades específicas

-Steel Structures Painting Council (SSPC), Pittsburg, PA, EE UU. Gama completa de normas de preparación de superficies.

-International Standards ISO 8501-1:1988(E) e ISO 8501-2:1994. Preparación del sustrato de acero antes de la aplicación de pinturas y productos afines

PÁGINAS WEB.

[1] Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States
www.coatingcost.com
Estados Unidos Septiembre de 2001

[2] <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/sit.htm> (laboratorio de Química)