



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

191

" ESTUDIO COMPARATIVO DE ALGUNOS PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSION UTILIZADOS EN PRIMARIOS PARA LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ "

*Estudio comparativo de la corrosión
utilizados en primarios para la
industria automotriz.*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N:

GERARDO VILLEGAS PACHECO
SERGIO ENRIQUE ZEPEDA VALDERRAMA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

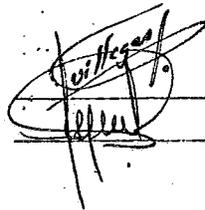
Jurado asignado
originalmente
según el tema

PRESIDENTE	Prof. Enrique Villarreal D.
VOCAL	Prof. Manuel F. Guerrero F.
SECRETARIO	Prof. Hector Sobol Z.
1er. SUPLENTE	Prof. Enrique Bravo M.
2o. SUPLENTE	Prof. Sergio Trejo M.

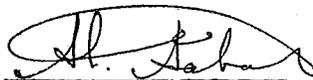
Sitio donde se desarrollo el tema:

BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA
FORD MOTOR COMPANY, S.A.
PINTURAS PITTSBURGH DE MEXICO, S.A.

Sustentantes: GERARDO VILLEGAS PACHECO
SERGIO ENRIQUE ZEPEDA VALDERRAMA



Asesor del tema: Dr. Hector Sobol Zaslav



A nuestros padres:

José del Carmén Villegas

Eloisa Pacheco.

Enrique Zepeda

María de la Luz Valderrama.

A quienes debemos todo lo que somos.

"ESTUDIO COMPARATIVO DE ALGUNOS PIGMENTOS INHIBIDORES
DE LA CORROSION UTILIZADOS EN PRIMARIOS PARA LA INDUS-
TRIA AUTOMOTRIZ".

I.- Índice.

II.- Introducción.

III.- Generalidades.

IV.- Parte experimental.

V.- Conclusiones.

VI.- Bibliografía.

I.- INDICE

Página

II.- Introducción	1
III.- Generalidades	
3.1 Recubrimientos Protectores	5
3.2 Química del Medio Ambiente	6
3.3 Teoría Básica de Corrosión	
3.3.1 Teoría Moderna de la Corrosión Acuosa	12
3.3.2 Corrosión Galvánica	21
3.3.3 Corrosión por Hendiduras	23
3.3.4 Corrosión por Picaduras	24
3.3.5 Corrosión Atmosférica del Acero	24
3.4 Típico Acabado Automotriz y la Protección de la Corrosión	29
3.4.1 Limpieza del Metal y Pretratamiento	30
3.4.2 Operaciones de Primario	32
3.4.3 Operaciones del Recubrimiento Superior	40
3.5 Protección de la Corrosión por Recubrimientos Orgánicos	
3.5.1 Papel de las Pinturas en la Iniciación de la Corrosión	42
3.5.2 Papel de las Pinturas en la Propagación de la Corrosión	44
3.6 Pigmentos Inhibidores de la Corrosión	48
3.6.1 Silico Cromato Básico de Plomo	49
3.6.2 Amarillo de Zinc	50
3.6.3 Metaborato de Bario Modificado	50
3.6.4 Oxido de Zinc	51

	Página
3.6.5 Rojo de Plomo	52
3.6.6 Azul de Plomo	52
3.6.7 Polvo de Zinc	53
3.6.8 Cromato de Estroncio	53
3.6.9 Plumbato de Calcio	53
3.6.10 Cromato Básico de Zinc	54
IV.- Parte Experimental	55
4.1 Fabricación de Muestras	56
4.2 Procedimiento de Cálculo	69
4.3 Preparación de Paneles	71
4.4 Pruebas	74
4.5 Resultados	77
V.- Conclusiones	82
VI.- Bibliografía	86

II.- INTRODUCCION.

La interacción de nuestros elementos naturales - tales como la lluvia, la nieve y la humedad, en conjunto - con sustancias químicas introducidas en el medio ambiente, dan una química compleja, la cual es corrosiva. El entendimiento de esta química es necesario con el fin de conducir pruebas significativas y reducir la degradación de la carrocería de los automoviles.

La corrosión es un fenómeno muy conocido y una - de sus definiciones es "el cambio que sufre la superficie - de los metales debido a las reacciones químicas o electroquímicas entre el metal y el medio ambiente".

La causa básica de la corrosión es debida a que - los metales existen en el medio ambiente en una condición - termodinámicamente inestable y tienen la tendencia a cam-- biar a una condición más estable por la formación de óxi-- dos, hidróxidos, etc.

De lo anterior se deduce que la corrosión es un - proceso natural indeseable, frecuentemente incontrolable, - que está en función del tipo de metal y la agresividad del medio; sin embargo, existen algunos metales como el alumi-- nio y el magnesio que tienen una gran tendencia a la pro-- tección natural por la formación de una película superfi-- cial protectora, invisible, uniforme y muy adherente, que - evita que la corrosión avance y en algunas ocasiones, la - elimina totalmente. A este fenómeno se le conoce con el -- nombre de pasivación.

Con el objeto de evitar que las piezas, partes y en general que todos los objetos de metal sean atacados -- por la corrosión, se utilizan recubrimientos tales como aceites anticorrosivos, pinturas anticorrosivas, depositos-

electrolíticos tales como el zincado, cadmizado, niquela--do, cromado, plateado, etc., dependiendo del uso que se --les dará a los diversos objetos.

En la industria automotriz, por lo que respecta a la carrocería de los automoviles, que es lámina de acero que facilmente se oxida y se corroe, se utiliza un sistema que consiste en fosfatizar la lámina, aplicación de uno o dos primarios y finalmente pintar.

Este sistema tiene dos objetivos principales:

1.- Proteger la carrocería contra la corrosión de la intemperie y

2.- Proporcionar una presentación atractiva al consumidor.

El presente trabajo se ocupará de la comparación y evaluación de algunos pigmentos inhibidores de la corrosión usados en los primarios destinados a la protección de la carrocería de los automóviles y camiones.

Hoy en día, hay varios pigmentos inhibidores disponibles que son ampliamente usados con una variedad de ligantes, los cuales serán descritos brevemente.

El método tradicional de formulación de un primario se revisa y se da énfasis al método de integración por pastas, el cual es utilizado para la evaluación de los pigmentos comparados.

Se describe brevemente la química del medio ambiente y su relación con la corrosión automotiva.

Existe un continuo esfuerzo dentro de la industria automotriz y sus proveedores para combatir el agresivo medio ambiente a través de materiales más resistentes a la corrosión. Regularmente nuevos recubrimientos y materia

les protectores están siendo probados para un amplio rango de aplicaciones. Un programa efectivo para reducir la corrosión depende de un buen conocimiento del mecanismo básico por el cual pueden ocurrir las diferentes formas de corrosión. Una breve descripción de la teoría básica de la corrosión química de los metales es presentada. Se revisan los mecanismos de corrosión actualmente aceptados de las formas más conocidas de corrosión. Se consideran los tipos de corrosión galvánica, por hendiduras y picaduras. Las teorías actualmente sostenidas en la corrosión atmosférica del acero son discutidas también.

Las prácticas típicas de acabado automotriz se describen enfatizando los sistemas de pintura, capacidad y limitaciones que afectan la resistencia a la corrosión de la parte pintada. El control de corrosión demanda la selección y aplicación de acabados apropiados. El propósito de esta descripción es el de familiarizar a los formuladores con las prácticas de pinturas automotivas actuales y las limitaciones en el sistema de pintura. Esta información se presenta con la creencia que los problemas de corrosión en el vehículo pueden ser minimizados con el entendimiento adecuado de las capacidades y limitaciones de los materiales del acabado y de los procesos.

Una vista general de los principales factores involucrados en la iniciación y propagación de la corrosión en el acero pintado se presenta. Revisaremos los fundamentos de la protección de la corrosión por recubrimientos orgánicos. Se pone mayor énfasis en el mecanismo de iniciación y propagación de la pérdida de adhesión en la pintura comúnmente encontrada en ambientes corrosivos.

Los acabados para los automóviles son altamente especializados debido a que todos los esfuerzos están encaminados para obtener un máximo de durabilidad con un mínimo número de recubrimientos, horneados al ciclo más rápido posible y comprados al menor costo. Un alto brillo y un amplio rango de buenos colores son muy importantes, debido a que la apariencia es uno de los principales factores en las ventas. Cada compañía automotriz tiene un laboratorio bien equipado para probar y desarrollar recubrimientos orgánicos, así como especificaciones que deben cumplir. Sin embargo, estas especificaciones están sujetas a cambios, - si puede ser probado que un nuevo sistema de pintura tiene un mejor funcionamiento que el estándar sin un significativo aumento en el costo o igual funcionamiento pero a un precio más bajo.

El gran volumen de pintura usada para los carros nuevos hace el negocio bastante atractivo y también altamente competido. Considerando que todas las unidades llevan primario, no así el mismo acabado de color, el desarrollo de un primario que cumpla con las especificaciones lo hace indudablemente más atractivo.

III.- GENERALIDADES.

3.1 RECUBRIMIENTOS PROTECTORES.

Las pinturas resistentes a la corrosión y a las sustancias químicas se usan para proteger productos y estructuras industriales del ataque de la intemperie y de los materiales corrosivos. Generalmente, el término pinturas resistentes a la corrosión se aplica a los recubrimientos los cuales protegen objetos metálicos tales como puentes de acero, carrocerías de automóviles, recipientes, tanques de almacenamiento, tuberías y todo tipo de material férreo que este expuesto a elementos naturales en su medio ambiente. Las pinturas resistentes a sustancias químicas se usan para proteger estructuras y equipos en las industrias de procesos químicos.

Una amplia variedad de recubrimientos protectores se han desarrollado para satisfacer las diferentes condiciones de servicio, métodos de aplicación, especificaciones de secado y otros requerimientos de funcionalidad y económicos.

Algunos de estos recubrimientos se usan sin pigmento y están basados en resinas sintéticas y hules; otros contienen pigmentos inhibidores de corrosión y ligantes, tales como aceites secantes, barnices, resinas alquídicas y epóxicas, etc.; otro importante grupo de estos recubrimientos están basados en materiales bituminosos (de base asfáltica). Aunque todos ellos están diseñados para proveer una barrera protectora entre la superficie y los elementos corrosivos, utilizan dos métodos diferentes de protección. Aquellos basados en materiales bituminosos protegen esencialmente al proveer una barrera, la cual es del

suficiente espesor y resistencia a las condiciones de servicio para prevenir que el medio corrosivo alcance la superficie. Sin embargo, los recubrimientos resistentes a la corrosión basados en resinas alquídicas, epóxicas, etc., son lo bastante permeables al agua y al oxígeno que estos recubrimientos dependen casi por completo de sus pigmentos inhibidores para controlar la corrosión.

3.2 QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE.

La severidad de la corrosión automotriz varía -- considerablemente. Esta variación es debida a las diferencias en la química del medio ambiente. Existen los más severos ambientes a lo largo de las áreas costeras, donde la atmósfera es caliente, húmeda y salina. Las variaciones químicas debidas a fuentes naturales y antropogénicas son extremas. La interacción compleja de las fuentes de humedad con varias sustancias químicas, conducen a un rango de corrosividad, el cual es difícil de predecir, a menos que estas interacciones sean entendidas. Una vez que los ambientes naturales y los ambientes generados por la gente -- sean entendidos completamente, pueden ser generados ambientes artificiales para simular la corrosión observada en la vida real y así puede ser conducida una verificación significativa.

Ambientes naturales.- Las contribuciones de humedad para el ambiente del automóvil por la lluvia y la nieve son bien conocidas. La diferencia entre el total de precipitación entre dos ciudades contribuye a la diferencia en el comportamiento a la corrosión entre las dos ciudades.

Se pueden obtener datos de la humedad relativa promedio para varias ciudades, las cuales varían de ciudad a ciudad y mes a mes.

La composición de los suelos varía considerablemente con la localización y con el tipo. Estos varían desde suelos muy suaves con alta resistividad, a aquellos con alto contenido de sales de cloro y sulfuros. Los fertilizantes en los suelos también son extremadamente corrosivos debido a la presencia de fosfatos, nitratos, etc.

Ambientes marinos.- El análisis químico del agua de mar varía con la localidad. El constituyente más importante con respecto a la corrosión es el contenido de cloro. Este contenido varía de un valor muy bajo a valores altos y es cerca de 3.5 % para la mayoría de las áreas costeras.

Contaminantes atmosféricos.- El tiempo de humedad debido a la humedad y las lluvias ha sido considerado extremadamente importante para la aceleración de la corrosión (1,2,3). Los contaminantes pueden afectar el tiempo de humedad al introducir productos de corrosión higroscópicos. Además los contaminantes introducen iones reactivos, aumentando la conductividad y afectan el pH. Además de los cloruros, los contaminantes que tienen un efecto en la corrosión del metal han sido identificados como SO_2 , NO_x , H_2S , NH_4 y materia en partículas (4). La presencia de SO_2 en la atmósfera y su efecto en la corrosión ha sido ampliamente estudiada. El aumento en la corrosión del acero por atmósferas que contienen SO_2 es debido a una compleja interacción en la superficie del metal, en la cual el sulfato es encontrado en el producto de corrosión, así la molécula de SO_2 que golpea la superficie del acero es convertida a ácido sulfúrico como resultado de hidrólisis y reac-

ciones de oxidación. El resultado son los factores mencionados anteriormente; introducción de iones reactivos, aumento en la conductividad y un pH más bajo. Un comportamiento similar puede ser descrito para NO_x y la formación de ácido nítrico en la superficie del acero. La presencia de materia en la atmósfera puede producir reacciones de SO_2 y NO_x para formar ácido sulfúrico y nítrico.

El azufre y el nitrógeno atmosférico son emitidos por fuentes naturales y antropogénicas (5,6). Las fuentes naturales pueden ocurrir debido a la descomposición de materiales orgánicos y emisiones de sales pantanosas. Las fuentes antropogénicas están concentradas en zonas altamente industrializadas. Estas emisiones pueden ser transportadas sobre grandes distancias porque son generalmente descargadas de chimeneas más altas. Así el movimiento de los contaminantes puede afectar áreas situadas a grandes distancias de la industria. Estudios han demostrado que las reacciones de hidrólisis y oxidación de SO_2 y NO_x , ocurren en la atmósfera dando H_2SO_4 y HNO_3 (el tiempo de residencia del SO_2 en la atmósfera está estimado de 2 - 4 días). El resultado es una lluvia ácida en grandes áreas. La conversión del nitrógeno de los fertilizantes por microorganismos del suelo también puede contribuir a los óxidos de nitrógeno en la atmósfera.

Es difícil evaluar los efectos de la precipitación ácida en la corrosión del automóvil, sin embargo, es interesante notar que existen regiones de alta acidez.

Cuando la mugre, la vegetación y otras partículas se acumulan en ciertas áreas, se forma un ambiente altamente corrosivo. Ejemplos de estas áreas en los automóviles son el bastidor, asientos de las ruedas, parte interior de las salpicaderas, etc.; estas áreas permanecen hú-

medas casi continuamente con un líquido altamente corrosivo debido al entrapamiento de humedad en la mugre. El --- electrolito estacionario aumenta la acidez y es similar al fenómeno observado en la hendiduras. Al contacto con el acero el proceso de corrosión se transforma en autocatalítico, conduciendo a una rápida detereoración. El contenido total de sales en los depósitos de mugre o lodo varia con la localidad.

Además de la naturaleza física de los depósitos de lodo, los cuales crean un electrolito estacionario en las hendiduras, y una alta acidez, generan un ambiente el cual es uno de los más corrosivos en los automóviles.

Es evidente de la discusión anterior, la complejidad de la química del ambiente automotriz. Con el fin de simular las condiciones bajo la cuales se manejan los vehículos, todos estos factores deben ser tomados en cuenta.

Ambientes artificiales.- Numerosas pruebas de laboratorio se aconsejan y son utilizadas para simular los ambientes automotivos. La tabla I lista algunas de estas -- pruebas junto con la composición de los ambientes corrosivos. Las características físicas de estas pruebas son distintas: inmersión, rocío con salmuera, humedad, pasta electrolítica, etc.; la química incluye al agresivo ion cloruro (es comunmente usada una solución de 3 - 5 % de NaCl).- Sin embargo, en pruebas de inmersión alternada incluyen al ion sulfato y calcio para duplicar el líquido de la sal -- del camino. La composición química del método de inmersión alternado fue desarrollado en base al análisis químico del líquido de la sal del camino donde el cloruro de calcio y el cloruro de sodio son utilizados para dehielar en seco.

TABLA I.- PRUEBAS DE LABORATORIO PARA SIMULAR AMBIENTES
AUTOMOTIVOS.

PRUEBA	COMPOSICION DE LA SOLUCION	CONDICIONES DE PRUEBA
Inmersión	3 % NaCl	Variables, pero generalmente en un recipiente abierto, temperatura ambiente y saturada con oxígeno.
Inmersión y Secado	3 % NaCl	Consiste en ciclos de humedecer y secar.
Inmersión Alternada	90.8 % H ₂ O, 4.5 % NaCl, 4.5 % CaCl ₂ .2H ₂ O, 0.043 % Na ₂ SO ₄ , 0.022 % Na ₂ SO ₃ y 0.008 % Na ₂ S ₂ O ₃ .	Se requiere aparato de inmersión automática y lámparas de infrarrojo.
Cámara Salina	5 % NaCl	De acuerdo a ASTM B 117.
Prueba Cass	3.8 lt 5 % NaCl, 1 g CuCl ₂ .2H ₂ O, acidificada con ácido acético a un pH de 3.2.	De acuerdo a ASTM B 368.
Sal - SO ₂	5 % NaCl con inyecciones cíclicas de SO ₂ .	De acuerdo a ASTM B 127, más inyecciones de SO ₂ .
Kesternich	100 % H.R., 2 lt de SO ₂ .	De acuerdo a DIN 50018.
Corrodokote	Pasta de 0.99 g FeCl ₃ .6H ₂ O 0.21 g Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O, 6 g NH ₄ Cl, 180 g de caolín, 300 ml H ₂ O.	Pasta aplicada a la superficie y el espécimen recubierto es colocado en 100 % H.R.

Chess y colaboradores (79) evaluaron una serie de paneles con primario y galvanizados en tres pruebas aceleradas para determinar su resistencia a la corrosión en comparación con su resistencia a la intemperie. Las pruebas aceleradas incluían Kesternich, Cámara Salina y Cámara de Humedad (100 % H.R.). Se determinó que existe una corre-

NO

lación pobre con la Cámara Kesternich y la Cámara de Hume-
dad.

3.3 TEORIA BASICA DE CORROSION.

3.3.1 TEORIA MODERNA DE LA CORROSION ACUOSA.

Esta bien establecido que la corrosión de los metales es un proceso electroquímico. Los procesos ocurren entre la superficie del metal y el material con el cual está en contacto. El proceso es posible debido a que los metales tienden a disolverse en soluciones electrolíticas y ser oxidados por el oxígeno, por lo tanto, el proceso de corrosión requiere un metal en contacto con agua y oxígeno. Ha sido mostrado (7) que el hierro no se herrumbra en ausencia de agua y oxígeno, por lo tanto, la corrosión no ocurrirá si el agua y el oxígeno no alcanzan el metal. Sin embargo, sólo una pequeña cantidad de agua y oxígeno es necesaria para iniciar la corrosión en el acero. Mayne y Evans (8,9) han demostrado que la velocidad promedio de corrosión en el acero es de $70 \text{ mg/cm}^2/\text{año}$, lo cual requiere sólo 11 mg de agua y 30 mg de oxígeno/ $\text{cm}^2/\text{año}$.

Si un recubrimiento protector es lo suficientemente espeso o resistente a la humedad y al oxígeno, este debe prevenir la corrosión por un simple mecanismo de barrera. Sin embargo, se ha estimado (8,9) que los recubrimientos de pintura normal permiten la permeabilización de $190 - 1122 \text{ mg/cm}^2/\text{año}$ de agua y $4 - 53 \text{ mg/cm}^2/\text{año}$ de oxígeno a través de ellos. En vista de esta situación muchas pinturas resistentes a la corrosión dependen en gran parte de los pigmentos inhibidores de corrosión para controlar el proceso de corrosión.

En el proceso de corrosión, el metal es oxidado en los sitios del ánodo y sus aniones en la solución.

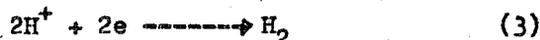


Los electrones en exceso resultantes son consumidos en los sitios del cátodo por una o más reacciones de reducción. Las reacciones más comunes son:

La reducción del oxígeno en soluciones neutras o alcalinas:



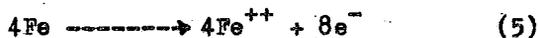
Evolución de hidrógeno en soluciones ácidas:



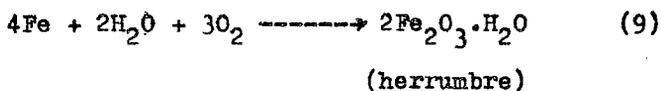
La reducción de oxígeno en soluciones ácidas:



Las reacciones que ocurren entre el hierro, agua y oxígeno para producir herrumbre están dadas por las siguientes reacciones:



La reacción total:



La ecuación (5) ilustra la tendencia del hierro a irse a la solución en el ánodo con la formación de los iones ferrosos y la liberación de electrones. Los electrones pasan a través del metal al cátodo y reaccionan con el agua y el oxígeno para formar iones hidróxilos como lo muestra la ecuación (6). La ecuación (7) muestra la reacción entre los iones hidróxilos y los iones ferrosos para producir hidróxido ferroso. Esta sustancia es oxidada para producir oxidada para producir óxido férrico hidratado, comunmente conocido como herrumbre como lo ilustra la ecuación (8). La ecuación (9) muestra la reacción total entre el hierro, agua y oxígeno para producir herrumbre.

El hidróxido ferroso es ligeramente soluble y -- tiende a difundirse a través del metal, por lo tanto, el producto de oxidación o herrumbre es un producto esponjoso que pierde adhesión. Si pudiera ser oxidado inmediatamente de la formación produciría un recubrimiento de óxido adherido firmemente el cual podría inhibir o detener el proceso de corrosión. Este tipo de reacción ocurre en la oxidación del aluminio y la película fuertemente adherida de óxido previene una oxidación posterior del metal.

Las ecuaciones (5) - (8) ilustran el proceso básico de corrosión en el cual el metal va a la solución o es corroído en el ánodo y el metal en el cátodo es protegido. En la usual celda galvánica, dos diferentes metales -- son usados para ánodo y cátodo, pero en las ecuaciones anteriores el hierro es usado para ambos. Esta aparente anomalía se explica por las ligeras diferencias en composición y estructuras de los aceros comerciales (fig. 1). Es-

tas diferencias son suficientes para producir el potencial

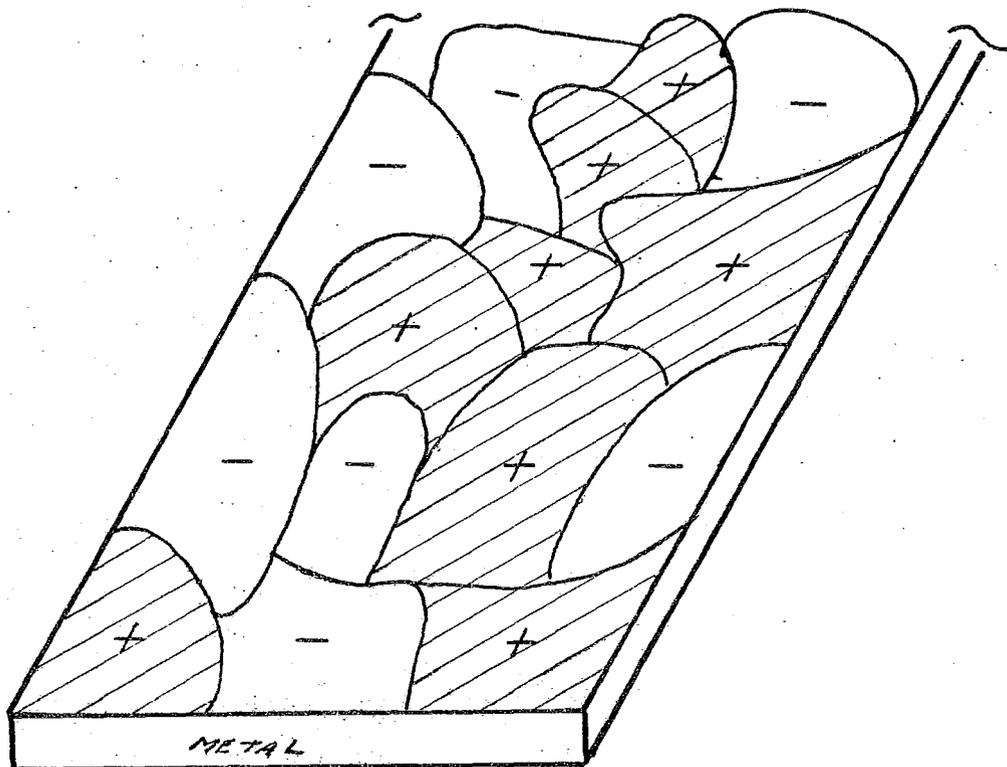
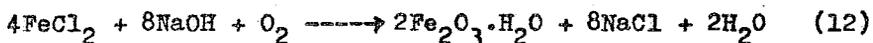
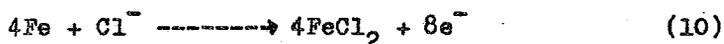


Fig. 1.- Vista amplificada de una superficie metálica, que muestra en forma esquemática, la disposición de las pilas de acción local.

electromotriz requerido para el proceso de corrosión. La corriente generada por la reacción se conoce como corriente de corrosión y es un circuito cerrado, pero consiste de dos partes; la electrónica y la electrolítica. En la parte electrolítica, los cationes se difunden del cátodo a través del electrolito al ánodo.

Las ecuaciones (5) - (9) consideran sólo el efecto del agua y el oxígeno en la corrosión del acero. En todos los casos reales, hay un electrólito presente que acelera la corrosión. Por ejemplo, puesto que los metales son corroidos más rápidamente por aire cargado con sal en localidades cercanas al mar, la cámara salina es una prueba estandard de corrosión acelerada. Las reacciones entre el hierro y la solución de cloruro de sodio para producir herrumbre son las siguientes:

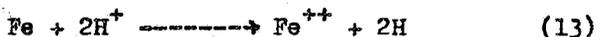


La ecuación (10) es similar a la ecuación (5) y muestra la reacción anódica con el hierro pasando a la solución como iones ferrosos, pero en la ecuación (10) se combinan con los iones cloruros para formar cloruro ferroso y 8 electrones. Los electrones pasan a través del metal a las áreas donde reaccionan con el agua y con el oxígeno para formar iones hidróxilos como en la ecuación (6), pero en la ecuación (11) ellos se combinan con los iones sodio para formar hidróxido de sodio. Puesto que el cloruro ferroso y el hidróxido de sodio son bastantes solubles, se difunden del metal antes que el cloruro ferroso sea oxidado a óxido férrico hidratado o herrumbre.

Los iones ferrosos en la ecuación (10) reaccionan con los iones hidróxilos y oxígeno para producir herrumbre como se mostró previamente en las ecuaciones (8) y (9). Puesto que la herrumbre no es producida en íntimo con

tacto con el metal, es un producto esponjoso que se pier--
de. Debe notarse que el área catódica será alcalina debido
a la formación de hidróxido de sodio y que el cloruro de -
sodio se regenera en la ecuación (12) para continuar la co--
rrosión.

Cuando los metales se disuelven en ácidos minera--
les se genera un gas que se nota por burbujas que dejan la
solución. El gas es hidrógeno y la reacción también ocurre
cuando el metal es sumergido en agua pero en un grado suma--
mente reducido. Los átomos de metal reaccionan con los io--
nes hidrógeno en el agua para producir iones metálicos y á--
tomos de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno se pueden com--
binar para formar moléculas de hidrógeno, las cuales pue--
den formar una capa en el metal e inhibir la reacción de -
corrosión o las moléculas de hidrógeno pueden ser genera--
das como un gas. Los átomos de hidrógeno también pueden --
reaccionar con el oxígeno disuelto para formar moléculas -
de agua. Las ecuaciones que cubren estas reacciones son --
las siguientes:



Este breve bosquejo del mecanismo de corrosión -
ha procurado mostrar que la corrosión atmosférica es elec--
troquímica. El metal que está siendo corroido debe estar -
en contacto con humedad y oxígeno y generalmente hay sales
disueltas en el agua.

Hay diferencias en el carácter de la superficie_

del metal, las cuales son suficientes para causar una diferencia de potencial cuando el metal está en contacto con soluciones salinas, así formándose celdas de concentración. Las diferencias en el metal producen áreas anódicas y catódicas, pero puesto que generalmente están lo suficientemente juntas y son lo suficientemente pequeñas, parece ser -- distribuido uniformemente sobre la superficie completa del metal. Bajo ciertas condiciones, el área anódica puede ser lo bastante pequeña en comparación con el área catódica; esta situación produce una severa corrosión en el ánodo lo cual está referido como picadura.

Basado en la teoría electroquímica de corriente, las reacciones anódicas y catódicas pueden ocurrir en sitios de átomos adyacentes (10,11). Sin embargo, los sitios de reacción pueden separarse ampliamente cuando se establecen gradientes de oxígeno y concentración del electrolito. Los mecanismos electroquímicos anteriores están de acuerdo con la teoría del potencial mixto, formalmente presentada por Wagner (12). Esta establece que cualquier reacción electroquímica consiste de dos o más reacciones parciales -- de oxidación y reducción y que no puede haber una acumulación neta de carga durante una reacción electroquímica, -- por consiguiente, durante la corrosión de un metal en un electrolito, la velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad total de reducción. El comportamiento cinético del electrodo de un metal que se corroe puede ser esquemáticamente representado por el uso de diagramas de polarización, densidad de corriente vs potencial. Por ejemplo, la figura (2) ilustra la corrosión del fierro en una solución ácida. La media celda o potenciales de equilibrio para los sitios anódicos y catódicos o electrodos, cuando

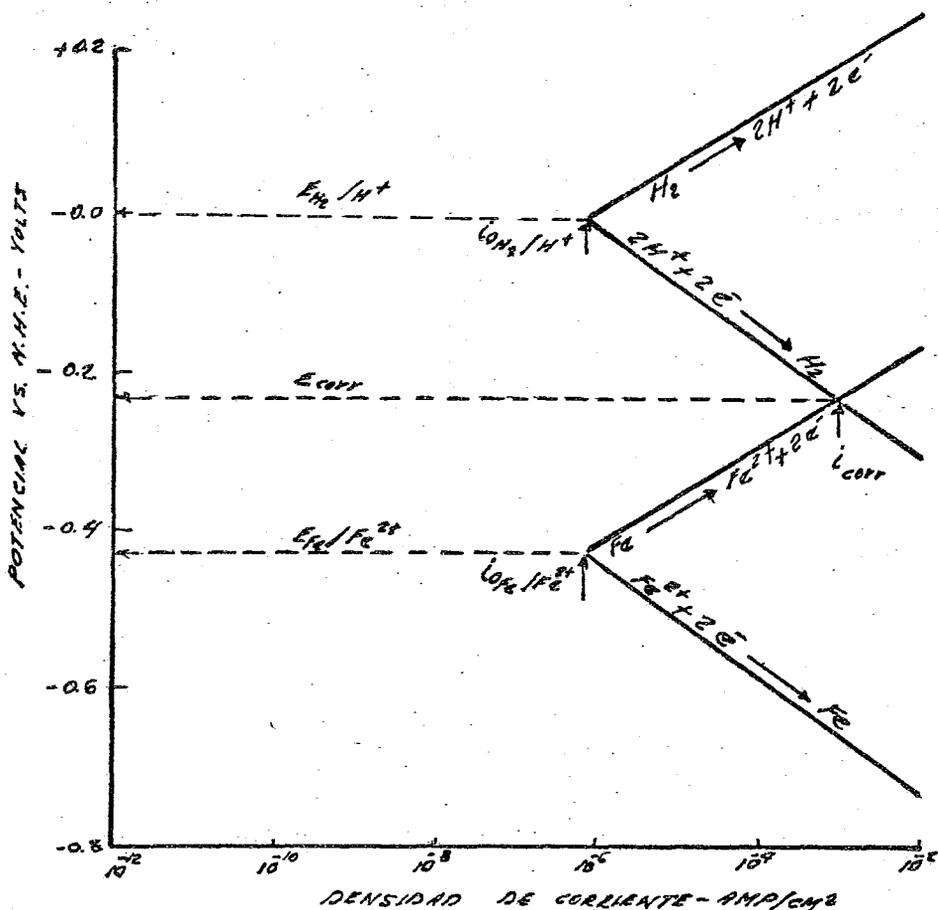


Fig. 2.- Comportamiento cinético del electrodo de hierro en una solución ácida.

no están en contacto son E_{H_2/H^+} y $E_{Fe/Fe^{++}}$ respectivamente. Las densidades de corriente de intercambio para las medias celdas i_{OH_2/H^+} y $i_{OFe/Fe^{++}}$, son las velocidades de oxidación y reducción para los electrodos en equilibrio, en términos de densidad de corriente. Cuando la corriente fluye entre los sitios del ánodo y cátodo, como en un metal en corrosión la diferencia en los potenciales de media celda

disminuye debido a la polarización y acercamiento a cero - cuando los sitios están ligeramente espaciados y la conductividad de la solución es alta. Una de las condiciones de la teoría del potencial mixto es el llenado en la intersección en las curvas de polarización representado por un potencial de corrosión o "mixto". En este punto la velocidad de disolución o corrosión del hierro es igual a la velocidad de reducción del ión hidrógeno expresado en términos de densidad de corriente y es equivalente a i_{corr} . La polarización electroquímica desde el potencial de equilibrio de las reacciones del cátodo y ánodo en una celda de corrosión pueden ser debidas a la activación o concentración de polarización. La activación o concentración de polarización, es el resultado de un paso lento en la reacción del electrodo mientras que la concentración de la polarización es la limitante de una reacción debido a una insuficiencia de los reactivos o un exceso de los productos de la reacción en la superficie del electrodo. La concentración de la polarización depende de las velocidades de difusión de las especies. Es evidente de los diagramas de polarización que las pendientes de las curvas de polarización de las reacciones del cátodo y ánodo y la magnitud del intercambio de las densidades de corriente pueden tener una influencia mayor en la velocidad de corrosión de un metal que la diferencia entre los potenciales de equilibrio o redox para las reacciones de media celda. Las referencias (10, 11 y 13) pueden ser consultadas para una discusión detallada de la cinética del electrodo en un medio corrosivo.

La teoría moderna de la corrosión acuosa, brevemente introducida aquí, ha probado ser un útil concepto para un mejor entendimiento y control de la corrosión.

3.3.2 CORROSION GALVANICA.

Es bien conocido que el contacto eléctrico entre metales desiguales conducen con frecuencia a una corrosión acelerada. El acoplamiento galvánico o bimetálico puede -- ser tratado por la aplicación de la teoría del potencial -- mixto. Las características electroquímicas de un acopla--- miento se muestran en la fig. 3.

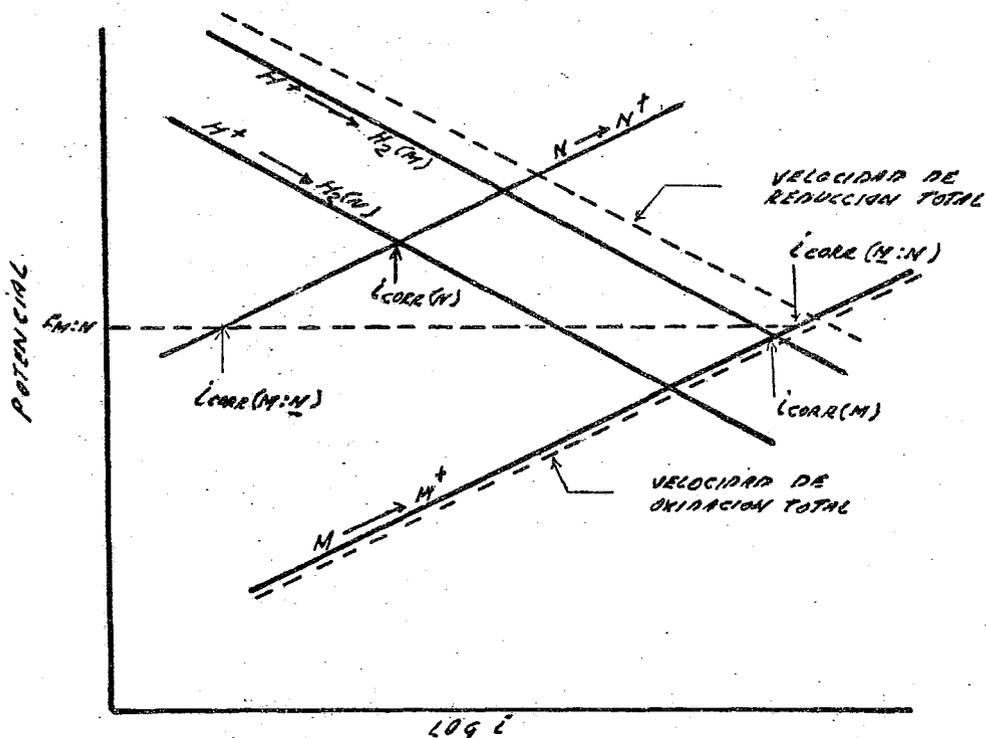


Fig. 3.- Acoplamiento galvánico entre dos metales.

El diagrama de polarización muestra las velocidades de co-

rosión de los metales M y N antes y después del acopla---
miento. El metal M tiene relativamente un potencial de co-
rrosión activo y una velocidad de corrosión alta $i_{\text{corr}(M)}$,
mientras que el metal N corroe en un potencial más noble y
a una velocidad más baja de corrosión $i_{\text{corr}(N)}$. Cuando á-
reas iguales de ~~des~~ metales son acopladas los potenciales
de corrosión o mixtos $E_{M:N}$ para que el acoplamiento ocurra
en un punto donde la velocidad de reducción total es igual
a la velocidad de oxidación total, las velocidades de las
reacciones parciales individuales, en el acoplamiento, son
determinadas por el potencial mixto.

El acoplamiento de áreas iguales reduce la velo-
cidad de corrosión del metal N a $i_{\text{corr}(M:N)}$ e incrementa --
el del metal M a $i_{\text{corr}(M:N)}$. Generalmente el metal con po-
tencial de corrosión más activo (negativo) se convierte en
el ánodo, con una aceleración en su velocidad de corrosión.
El metal con un potencial de corrosión más noble se con---
vierte en el cátodo con una reducción en su velocidad de --
corrosión. Cuando se determina los efectos de la relación
cátodo-ánodo sobre la corrosión galvánica, la corriente --
más que la densidad de corriente, debe ser usada en los --
diagramas de polarización. Como se incrementa la relación
de área, la velocidad de corrosión de un ánodo corroído ac-
tivamente se incrementa.

El comportamiento de corrosión de un acoplamien-
to galvánico es determinado por los potenciales de electro-
do reversible, los intercambios de corriente y las pendien-
tes de las gráficas E vs log i para todas las reacciones -
parciales asociadas con cada metal. Este mecanismo no sola-
mente explica la naturaleza destructiva de algunos acopla-
mientos galvánicos sino también ayuda en el entendimiento-

de la acción de sacrificio de recubrimientos metálicos tales como zinc sobre acero o capa de níquel brillante en recubrimientos dobles de níquel decorativo. En el primer ejemplo, el potencial de corrosión del acoplamiento es situado a un valor donde esencialmente no hay reacciones de disolución anódica parcial o de hierro sobre el electrodo de acero. Solamente la reducción catódica de iones hidrógeno o oxígeno disueltos depende sobre el pH de la solución que está ocurriendo sobre el acero. En el último caso, el níquel brillante más reactivo sustancialmente reduce la velocidad de reacción anódica parcial sobre el níquel semibrillante en un acoplamiento de níquel brillante/níquel semibrillante.

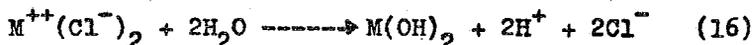
3.3.3 CORROSION POR HENDIDURAS.

Esta forma intensa y localizada de corrosión está asociada con volúmenes pequeños de solución estancada en superficies de empaque/metal, juntas a traslape, depósitos superficiales, etc., donde el ancho de las hendiduras son cerca de 0.1 mm o menores; los depósitos de superficie, los cuales pueden producir corrosión por hendiduras son la lija, el polvo, los productos de corrosión u otros sólidos. La corrosión por hendidura puede ocurrir con una amplia variedad de metales y aleaciones.

Recientemente se ha supuesto que el mecanismo de muchos casos de corrosión por hendidura puede ser explicado por la formación gradual de una celda de aireación diferencial; el metal expuesto fuera de la hendidura es predominantemente catódico mientras que el metal interior de la hendidura es esencialmente anódico debido a la disminución de oxígeno en la solución estancada. Sin embargo, se mostró recientemente que el mecanismo es más complejo, con la forma-

ción del ácido dentro de la hendidura (14, 15).

Las etapas iniciales de corrosión por hendidura - del metal M sumergido en una solución neutral de cloruro de sodio son la disolución del metal y la reducción de oxígeno a iones hidróxilos (ec. 1 y 2). Estas reacciones ocurren uniformemente sobre la superficie interior y exterior de la hendidura. Después de un cierto período, el oxígeno disuelto dentro de la hendidura está disminuyendo y nuevamente aquí no ocurre la reducción del oxígeno. Sin embargo, el metal continúa su disolución en la hendidura debido al carácter catódico de la superficie exterior expuesta de la hendidura. Esta tendencia hacia la producción de un exceso de -- carga positiva (por M^{++}) está balanceada por una migración de iones cloro de la solución en masa. La hidrólisis del -- cloruro del metal ocurre después con la formación de un hidróxido precipitado, no protector y iones hidrógeno:



El pH cae cerca de 3 dentro de la hendidura y principia una rápida aceleración de un proceso anódico autocatalítico. Co la corrosión en la hendidura se incrementa, la velocidad de reducción de oxígeno sobre la superficie adyacente también aumenta. Estas superficies externas son catódicamente protegidas con la reacción anódica confinada dentro de la hendidura o área protegida.

Los metales o aleaciones en los cuales la resistencia a la corrosión dependen sobre películas pasivas de -- óxido, por ejemplo, acero inoxidable y aleaciones de aluminio, son altamente susceptibles al ataque por hendiduras en un medio de cloruros. Esto es debido a que las películas pa

sivas son destruidas por concentraciones altas de iones cloruro e hidrógeno.

3.3.4 CORROSION POR PICADURAS.

Esta forma de corrosión más frecuente involucra el rompimiento de películas pasivas sobre metales expuestos a soluciones de iones cloruro. El ataque por picaduras es extremadamente localizado, pequeñas áreas son picadas, poco después el resto de la superficie no es afectado esencialmente.

Después de la iniciación de una picadura el proceso de corrosión dentro de la picadura es similar a aquel de una hendidura. La rápida disolución anódica del metal sumergido en una solución de cloruro de sodio saturada con aire ocurre dentro de la picadura; poco después la reducción catódica se sitúa sobre la superficie adyacente. De la hidrólisis del cloruro del metal formado en la picadura resulta una condición altamente ácida. Puesto que la solubilidad del oxígeno es extremadamente baja en soluciones concentradas, no ocurre reducción de oxígeno dentro de la picadura. La producción catódica de iones hidróxido en las superficies adyacentes a las picaduras tiende a suprimir rompimientos posteriores de la película de los alrededores.

Una revisión extensa de corrosión por picaduras ha sido recopilada por Szlarska-Smialowsky (16).

3.3.5 CORROSION ATMOSFERICA DEL ACERO.

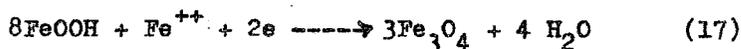
Que la película de los productos de corrosión sobre un metal sea protectora depende sobre factores tales como la naturaleza de los contaminantes en la atmósfera, el

grado de humedad de la superficie, la duración de la exposición a atmósferas húmedas y secas y la composición del metal corroído, por ejemplo, en ambientes que contienen dióxido de azufre o cloruro producen sulfatos básicos protectores insolubles o herrumbre de cloruro sobre cobre. Por otra parte, algunas películas de productos de corrosión pueden contener cloruros o sulfatos solubles en cantidades, que dependiendo del nivel de contaminación, pueden acelerar significativamente la velocidad de corrosión del metal. La cantidad de humedad en la superficie puede influir la adhesión y lo compacto de la película de los productos de corrosión. - La excesiva humedad y la exposición a prolongados períodos húmedos puede producir depósitos porosos. El aumento de la resistencia a la corrosión de los aceros para intemperie en ciertos ambientes atmosféricos son atribuidos a la formación de muchas capas cohesivas y capas de herrumbre compacto debido a la presencia de algunos elementos de aleación - sobre la superficie del metal (17).

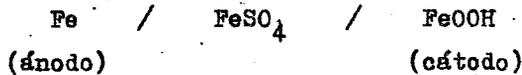
Los factores anteriores afectan grandemente el mecanismo de corrosión atmosférica del acero y las propiedades electroquímicas de la capa de herrumbre resultante.

Evans y Taylor (18) propusieron un mecanismo electroquímico de herrumbre atmosférica en un ambiente de SO_2 .

La reacción anódica (5) está balanceada por la reducción catódica del óxido férrico hidratado (herrumbre) para formar magnetita bajo condiciones húmedas cuando el exceso de oxígeno está limitado:



Las reacciones son posibles debido a la formación de la célula:



La estructura de las capas de herrumbre completamente desarrolladas sobre el acero está esquemáticamente representada en la figura 4.

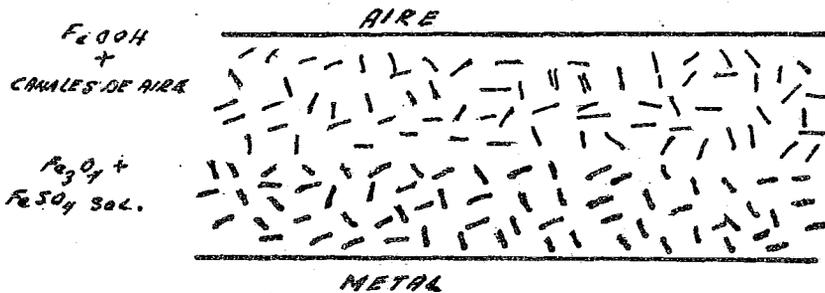
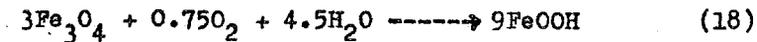


Fig. 4.- La estructura del herrumbre formada en el aire húmedo, contiene SO₂.

En vista que la disolución de ocurre en un punto y deja la solución en otro, la nueva formación del herrumbre no está protegida y la reacción de corrosión total puede continuar. Durante el período seco, de cada ciclo húmedo-seco, algo de magnetita es reconvertida por oxígeno atmosférico a herrumbre:

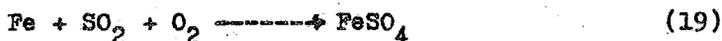


Para mantener la corrosión, la celda de corrosión requiere:

Un camino conductor electronicamente, la magnetita y un camino conductor electroliticamente, la solución de sulfato ferroso.

La corrosión disminuirá si la resistencia en cualquiera de los caminos se aumenta. En una atmósfera que contiene cloruro, el camino electrolítico está dado por la solución de cloruro ferroso. Si la humedad relativa de los alrededores cae abajo de un valor crítico, así que la solución se seca y la corrosión puede esencialmente pararse.

Se sugiere otro mecanismo para el herrumbre en ambientes de SO₂ (19), donde el sulfato ferroso se somete a una hidrólisis oxidativa para formar óxido férrico hidratado y ácido sulfúrico. El ácido regenerado puede ser usado otra vez para reaccionar con el acero para formar más sulfato ferroso. Estas reacciones se resumen como sigue:



Algunos de los iones sulfatos son eliminados por la formación de sulfato ferroso básico insoluble. Un mecanismo similar puede ser considerado por ambientes que contienen cloruros. Puede ocurrir herrumbre irregular o disolución del acero base con humectación no uniforme y/o ingreso de iones sulfato o cloruro a la capa de herrumbre. También la no uniformidad en la distribución de iones sulfato o cloruro puede producir variaciones en la superficie local en la humedad relativa crítica (la H.R. donde la corrosión empieza a situarse). Pueden resultar perforaciones prematuras de las hojas de acero bajo tales condiciones.

El ataque localizado o picaduras de acero bajo las capas puede ocurrir a discontinuidades en recubrimientos de magnetita cuando es expuesto a soluciones de cloruro (20). El mecanismo de corrosión es similar a aquel previamente descrito para hendiduras o corrosión por picaduras, -

sin embargo, el proceso es más complejo e involucra la formación de una membrana de corrosión en la boca de la picadura para la formación de una celda ocluida la cual previene el intermezclado del ácido anolítico y el catolítico alcalino. Las reacciones anteriores de picadura son:



Los electrones liberados por la reacción anódica son consumidos por la reducción catódica de los iones Hidrógeno para la formación del gas hidrógeno dentro de la picadura y por la reducción catódica de oxígeno y herrumbre exterior de la picadura. En la boca de la picadura $\text{Fe}(\text{OH})^+$ y Fe^{++} son transformados por hidrólisis oxidativa a $\text{Fe}(\text{OH})_2^{++}$ y $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$ respectivamente. Estos iones complejos en turno son precipitados para formar magnetita (Fe_3O_4) y herrumbre (FeOOH). La membrana de magnetita y herrumbre es reventada ocasionalmente por el gas hidrógeno.

Wrangle (21) considera que las inclusiones de sulfuro son responsables para la iniciación del ataque por picaduras; la disminución inicial en el pH resulta de la disminución de MnS en un sitio de picaduras para producir S^{2-} y iones HS^- . Estos iones estimulan la disolución anódica del hierro por disminución del sobrepotencial de activación.

3.4 TÍPICO ACABADO AUTOMOTRIZ Y LA PROTECCION DE LA CORROSION.

Las operaciones de acabado típico automotriz para

paneles de carrocerías consisten de un paso de limpieza y - pretratamiento del metal, la aplicación de uno o más primarios, seguido de la aplicación de una película de color. La operación completa lleva varias horas para terminarse. Las facilidades requeridas para lograr este acabado representan una fuerte inversión de capital y una gran área de una planta moderna de ensamble (fig. 5). El espesor total de la película de 2 - 5 mils (1 mil=0.001 in) se destina para dar - una película decorativa de color apropiada que protegerá al metal que está debajo contra la corrosión prematura.

3.4.1 LIMPIEZA DEL METAL Y PRETRATAMIENTO.

La limpieza del metal y el pretratamiento generalmente se completan en varios pasos y normalmente se le conoce como fosfatizado. Como este nombre lo indica, el paso de pretratamiento del metal consiste de la aplicación de una solución fosfatizante a la pieza dando como resultado la -- formación de un material cristalino que está fuertemente unido al metal base.

Los pasos específicos involucrados en la operación de fosfatizado son como siguen (fig. 6): limpieza, enjuague, aplicación de la solución fosfatizante, sellado y secado. Los materiales usados en esta operación consisten de limpiadores alcalinos, agua (para enjuague), sustancias químicas para formar el recubrimiento de fosfato y ácido -- crómico para sellado. La mayoría de los procesos de tratamiento operan vía por aspersión de varias soluciones aunque hay algunos tanques de inmersión en la operación. Las piezas son colocadas en un transportador de horquillas en la parte superior y enviadas a las operaciones de fosfatizado y primario sin más manejo adicional de las partes.

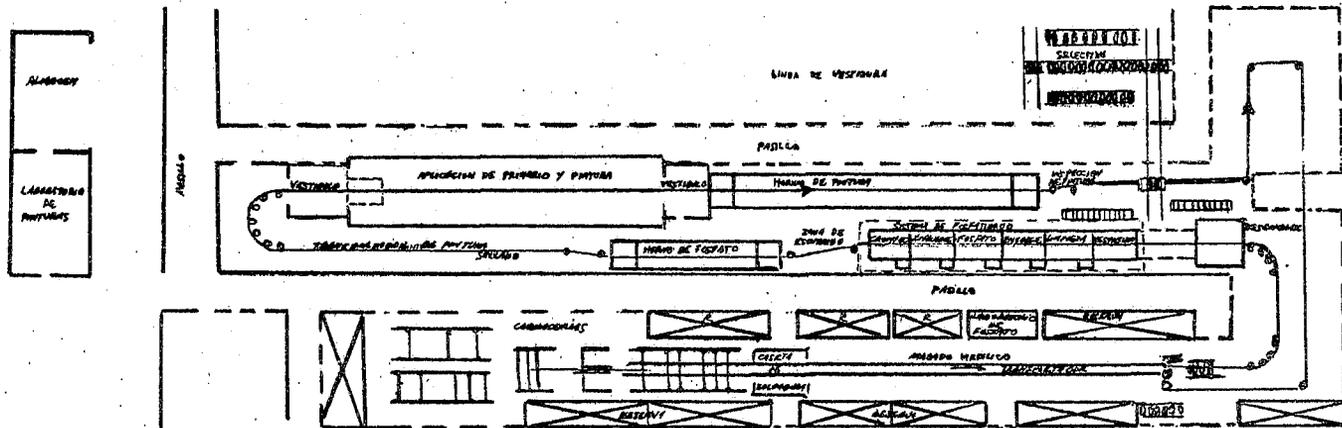


Fig. 5.- Localización del area de scobado típico automotriz.

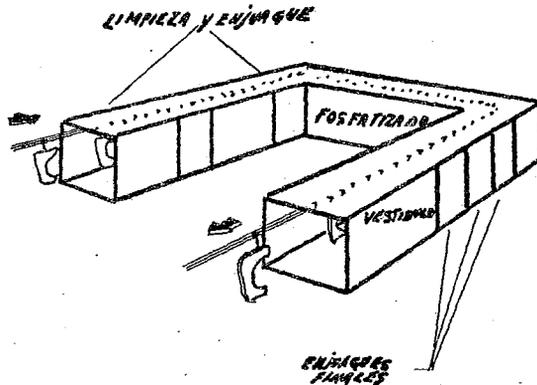


Fig. 6.- Operación de fosfatizado.

La formación de una película de fosfato es esencial para obtener una resistencia óptima a la corrosión. La función de la operación de fosfatizado es limpiar al metal, dar una superficie a la cual la película pueda adherirse y ayudar a la resistencia a la corrosión del metal. Si cualquiera de estas funciones no se logra, la resistencia a la corrosión de la parte disminuirá; por ejemplo, si los compuestos formados no son eliminados en la operación de limpieza, ninguno de los subsecuentes recubrimientos exhibirá buena adhesión y no funcionará adecuadamente la parte.

3.4.2 OPERACIONES DE PRIMARIO.

Las operaciones de primario en las carrocerías se realizan para los siguientes propósitos:

- 1.- Dar una resistencia a la corrosión.
- 2.- Hacer la superficie cosmeticamente aceptable.
- 3.- Dar una superficie a la cual el recubrimiento superior (esmalte o laca pueda adherirse).

Las partes procedentes inmediatamente del fosfatizado son facilitadas a la operación de primario cuando aún están montadas en el gancho de pintura. El primario se aplica, entra al tunel de oreo (área mantenida a la temperatura ambiente para permitir la evaporación de los solventes) y - entonces entra a los hornos. Desde este punto en adelante, - un cuidado extremo debe tomarse para prevenir que cualquier polvo se deposite en las partes.

Las estufas de horneo se mantienen para prescri-- bir la temperatura y son ajustadas de tal forma que las partes son expuestas a un aumento gradual de calentamiento para evitar el entrampamiento de solvente (evaporación de solvente de tal manera que causa defectos de apariencia en la pintura). El ciclo de horneo requiere de media hora o más - para completarse. Después del enfriamiento final, las par-- tes proceden a una segunda operación de primario o a la línea de aplicación del recubrimiento superior o esmalte.

Los materiales usados para primario son casi ex-- clusivamente resinas termofijas. Las resinas escogidas para su uso deben dar películas que satisfagan los objetivos anteriores y que además satisfagan los requerimientos de proceso.

Las pinturas de primario son aplicadas por una de las siguientes técnicas: áspersión, inmersión y electro-proceso.

La aplicación por aspersion del primario puede -- ser completada ya sea por técnicas manual o automaticas dependiendo de las partes a ser terminadas. La aspersion tiene la ventaja de un espesor de película generalmente uniforme, el conocimiento del operador de cualquier problema de - proceso y la flexibilidad (es fácil de aumentar o disminuir

el espesor de la película y el área a ser cubierta).

La aplicación por inmersión es una técnica de aplicación donde las partes son montadas en un transportador de cadenas y son sumergidas en un tanque grande que contiene el material primario. Las partes son sacadas para pasarlas a un área de escurrido y entonces enviarlas a horneado (fig. 7). --

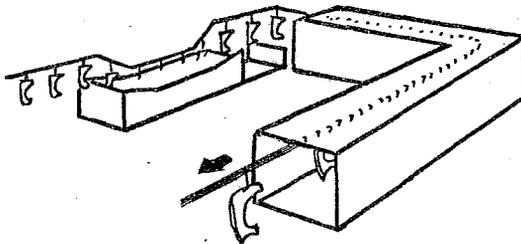


Fig. 7.- Primario por inmersión.

Aunque esta técnica parecería asegurar la completa cobertura por la pintura, este no puede ser el caso, dependiendo del diseño de la parte a ser pintada; partes con paneles internos, secciones de pestaña o bordes, etc.; en la superficie superior de la parte puede fácilmente entrampar burbujas de aire cuando la parte entra al tanque, previniendo así la cobertura por la pintura del área de la burbuja.

Otros problemas potenciales de corrosión asociados con la aplicación del primario por inmersión, son el control del espesor de la película y el escurrido o goteo. En todas las operaciones por inmersión, la pintura tenderá a ser más delgada en el borde superior y más gruesa en la superficie -

inferior de la parte, debido a que la pintura forma una cufia como drena de la pieza. Estas variaciones en el espesor de la película son minimizadas por un control apropiado de la o peración de pintado.

El electro-proceso (25) o primarios ELPO son aplicados por inmersión de las partes en un tanque que ha sido - equipado con un equipo eléctrico con el fin de aplicar una - carga a la pieza trabajada o a la pintura en el tanque. Si - la pieza trabajada es positivamente cargada entonces el aca- bado usado es un primario anódico; si la pieza trabajada es - negativamente cargada entonces el primario usado es un prima- rio catódico. Después de la inmersión de la pieza, las par- tes pasan por el área de escurrido y entonces proceden direc- tamente al horneo.

Los recientes datos de prueba han demostrado que - los primarios depositados catódicamente presentan sustancial- mente más resistencia a la corrosión que los primarios con- - vencionales.

La aplicación del primario de recubrimiento-elec- - tro es análogo a la electrodeposición de los metales, tal - como níquel, cromo, etc., la diferencia básica es que una - sustancia orgánica se usa en vez del metal. El baño de elec- trodeposición es una dispersión compuesta de partículas de resina y partículas de pigmento recubiertas por partículas - de resina; la resina por si misma, no es soluble en agua. - Las resinas para electro-recubrimientos anódicos son ácidas - y están solubilizadas en bases tal como amoniaco. Las resi- - nas de electro-recubrimientos catódicas son básicas y están - solubilizadas por ácidos tal como ácido acético.

ANODICA/CATODICA

R E S I N A
CADENA DE POLIMERO

ANODICA

FUNCIONALIDAD ACIDA

ION CARBOXILATO

(-COO⁻)

CARGA NEGATIVA

CATODICA

FUNCIONALIDAD BASICA

CATION AMINO

(⁺-NH)

CARGA POSITIVA

SOLUBLE EN AGUA

O

DISPERSABLE

BASE ← POR → ACIDO

(AMINA, HIDROXIDO METALICO)

R-COO⁻ NH₄⁺

↓

ANODO (+)

R₃NH⁺ COO⁻-R

↓

CATODO (-)

ELECTRODO
ATRAIDO A

La aplicación de voltaje causa que el solubilizador se disocie de la resina, la cual es atraída a la pieza de metal trabajada. El espesor de la película de primario es uniformemente controlado y está así mismo limitado en que la película depositada es relativamente no conductora por lo --

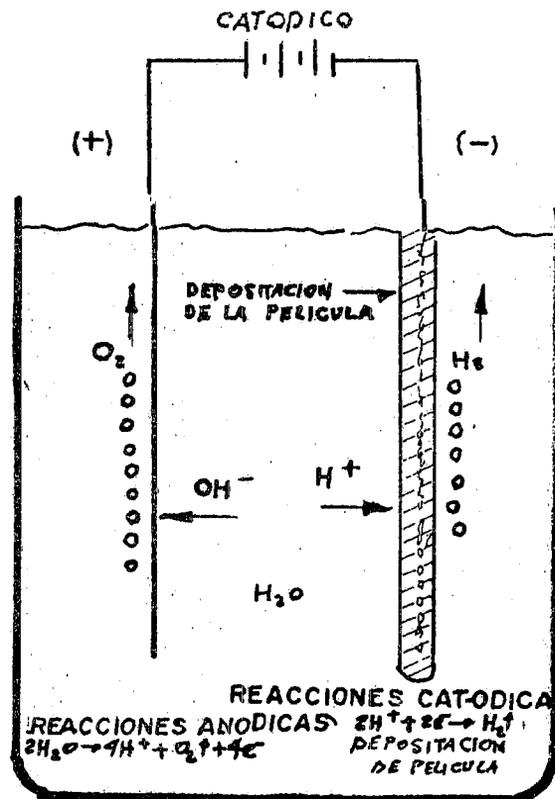
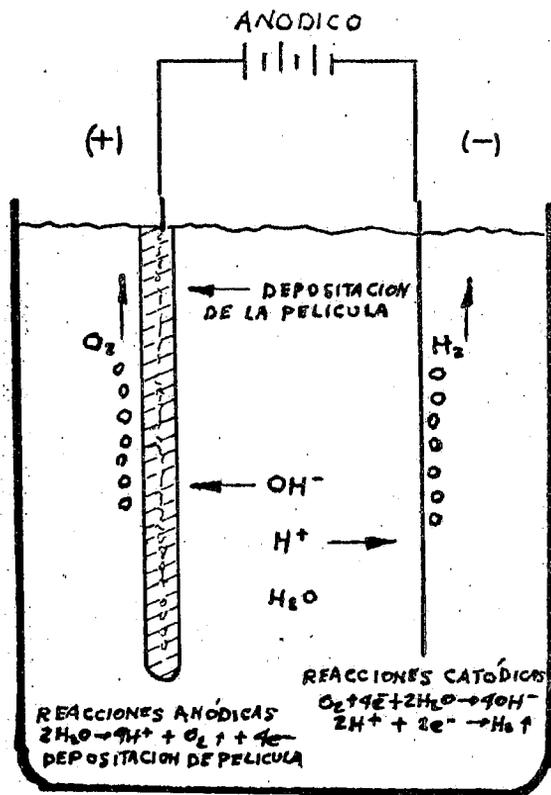


Fig. 8.- Electrodeposición.

tanto las manchas del metal pelón en la pieza trabajada son uniformemente recubiertas después de que el tiempo de velocidad de depositación de la película cae repentinamente. Debido a este mecanismo las partes recubiertas por el primario por el electro-proceso son menos sensitivas a las variaciones de espesor en la película y en el escurrimiento que la inmersión normal. (fig. 8)

Un importante beneficio de la electro-depositación es su capacidad en secciones de diseño tipo caja, referida como "fuerza directriz" (throwing power), permite la aplicación de la película en las superficies de las partes que podrían no ser recubiertas con otras facilidades de aplicación de primario. La fuerza directriz está definida por una prueba en la cual una caja de metal es bajada en el tanque de pintura y la altura del depósito de película es medido desde la parte inferior de la caja (fig. 9). La fuerza directriz de un sistema depende de los materiales de pintura y de las condiciones de operación y puede ser de 8 - 24 in.

Los bordes de cualquier ensamble pintado con primario son generalmente la porción menos protegida de la parte pintada. Esta circunstancia ocurre debido a que el espesor de la película de pintura disminuye conforme los solventes se van evaporando antes y después del horneado de pintura. Conforme estos solventes se evaporan y la película disminuye en volumen, tensiones internas se desarrollan en la película que tiende a retirar la película de las orillas, por consiguiente, estas áreas tienden un espesor menor y son las primeras áreas que se corroen.

La saponificación se refiere a la degradación de -

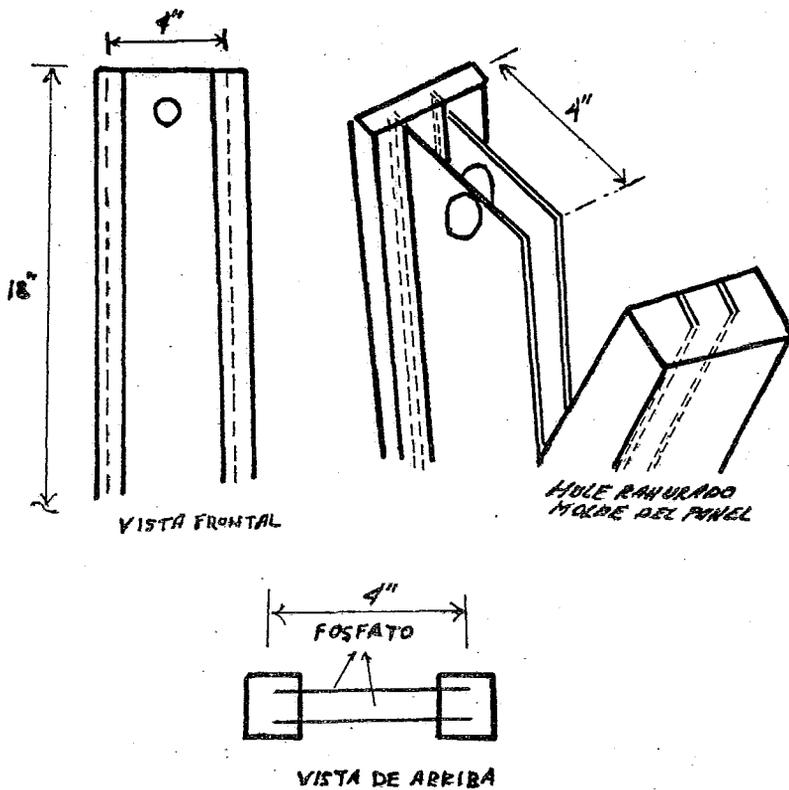


Fig. 9.- Caja de metal para prueba de "fuerza directriz".

la película de primario debida principalmente al ataque de álcalis fuertes. En aplicaciones automotivas, materiales alcalinos pueden presentarse como subproductos de corrosión de materiales de zinc o aluminio. Por consiguiente, el potencial para la saponificación del primario ocurre si la parte de acero con primario está adherida directamente al acero galvanizado o parte de aluminio que no tiene recubrimiento protector. El potencial de saponificación depende de la corrosividad del medio ambiente, la resistencia a la saponificación de primario y la proximidad y/o adherencia entre la -

parte de acero y la superficie de zinc o aluminio. (fig. 10).

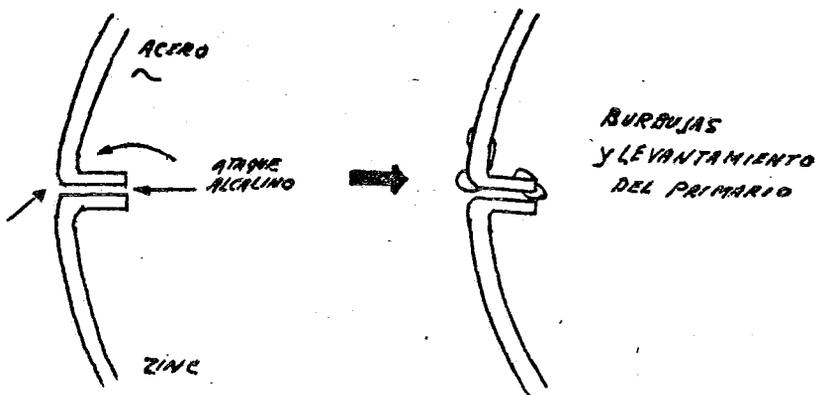


Fig. 10.- Saponificación.

3.4.3. OPERACIONES DE RECUBRIMIENTO SUPERIOR (ESMALTE O LACA).

Aunque las pinturas de recubrimiento superior son menos importantes a la resistencia a la corrosión de las partes que el fosfatizado y primario, dan alguna medida adicional de la protección de la corrosión.

La línea de pintura de esmalte exhibe un severo control en las operaciones para maximizar la apariencia de la parte por la eliminación de polvo o basuras, por ejemplo, el uso de aire filtrado en las cabinas de aplicación, transportadores por piso, son algunas de las técnicas de control de polvo comúnmente usadas.

Las líneas de pintura emplean el uso de áreas de inspección y reparación. Los recubrimientos son generalmente reparados en la misma línea para daños de pintura menores.

El reparar hasta el metal base los daños de pintura mayores, puede ser la causa de la corrosión prematura del panel, si se usan técnicas de reparación poco satisfactorias, puesto que los procedimientos de reparación de pintura son completados sin el beneficio del sistema de fosfato de línea, y la reparación es una técnica sensitiva del operador. La óptima protección a la carrocería se logra si son evitadas las reparaciones.

3.5 PROTECCION DE LA CORROSION POR RECUBRIMIENTOS ORGANICOS.

3.5.1. PAPEL DE LAS PINTURAS EN LA INICIACION DE LA CORROSION.

Pintar el acero es uno de los métodos más viejos - de retardar la iniciación y propagación del proceso de la corrusión. Aunque comunmente se supone que la principal fun---ción protectora del recubrimiento es la de aislar la superficie del acero del medio ambiente, está bien establecido que las películas de pintura típicas son suficientemente permea-bles al agua y al oxígeno, que la disponibilidad de estos corrosivos no es una limitante en la velocidad.

Mayne (26) ha calculado el peso de agua y oxígeno el cual podría difundirse a través de una variedad de películas de 0.1 mm (4 mils) suponiendo que la difusión de éstas - especies es una limitante en la velocidad. Para el agua la - velocidad de difusión que podría soportar la corrosión es al menos 10 veces la velocidad de corrosión para el acero no -- pintado. Para el oxígeno, la velocidad de permeabilidad es - comparable o menos que la velocidad del consumo del oxígeno por acero al corroerlo libremente y podría ser una limitante de la velocidad de corrosión. Sin embargo, puesto que el acero pintado se corroe mucho más lento que el acero no pintado, Mayne (26) concluye que la disponibilidad del oxígeno no es una limitante en la velocidad de corrosión.

Aunque la penetración de agua no es una limitante en la velocidad de corrosión, puede jugar un papel importan-te en la velocidad de corrosión, así por ejemplo, si los contaminantes iónicos están presentes en la interfase metal/pintura, la permeabilización del agua puede conducir a la formación de electrólito en la interfase completando la celda de corrosión (27,28,29). La aparición de burbujas, pérdida de -

↑ IMPORTANTE
consecu?

adhesión y la exposición del metal bajo la capa al ambiente externo puede ocurrir. La aparición de especies solubles en agua o hidrofílicas en la película de pintura, especialmente en el primario, pueden conducir a afectos similares (30).--- A pesar de la ausencia de contaminantes solubles en agua, la difusión en la interfase puede conducir a la pérdida de adhesión y posteriormente a la formación de defectos en el recubrimiento (31, 32).

Una buena adhesión inicial no es suficiente para asegurar la protección a la corrosión, la protección bajo humedad o condiciones corrosivas es más importante, pero aún - necesita sólo ser suficiente para soportar fuerzas externas aplicadas a las cuales el recubrimiento está sujeto (32). La absorberencia de agua puede conducir a cambios significativos en las propiedades de la película, la presencia de agua puede aumentar el transporte iónico a través de la película de pintura y conducir a la iniciación de la corrosión bajo la - película (33, 34, 35, 36).

La permeabilización iónica a través de la película ha sido estudiada ampliamente, mucho de este trabajo ha sido revisado por Mayne (26); Jullien (37) ha revisado el comportamiento electroquímico y de transporte de las películas de pintura. La velocidad de penetración del electrólito iónico se encuentra generalmente mucho menor que la del agua y oxígeno. La velocidad es dependiente de la naturaleza del polímero y está influenciada por la presencia de grupos ionogénicos (38, 39). Ha sido reportado que la capacidad de intercambio de iones de las películas de pintura tiene una correlación negativa fuerte con la eficiencia de protección a la corrosión (40). Las propiedades de barrera y de intercambio de iones han sido estudiadas extensamente por Kumins y colabora

dores (41, 42, 43). Los métodos de trazadores radioactivos - han sido utilizados por Glass y Smith (44, 45) para observar la penetración del electrólito y por Glass (46) para estudiar el ambiente corrosivo bajo películas de pinturas. Mayne y colaboradores (26, 47) y Boxall y Von Fraunhofer (48) entre otros, han hecho uso extensivo de mediciones eléctricas. Kendig y Leidheiser (49), han relacionado cambios en propiedades eléctricas para el inicio de corrosión que es para la formación de defectos. Ellos concluyeron que el electrólito inicialmente penetra a profundidades al azar a numerosos sitios; con el tiempo, caminos de completa penetración desarrollan, permitiendo al electrólito encontrar la interfase del óxido de metal y la activación de la celda de corrosión. La formación de los productos iniciales de corrosión pueden conducir a la degradación local de la película de pintura, resultando la formación de defectos macroscópicos y la aceleración de la corrosión.

3.5.2 PAPEL DE LAS PINTURAS EN LA PROPAGACION DE LA CORROSION.

Una vez que se establece una celda de corrosión, - la principal función del sistema de pintura es la de prevenir o retardar la propagación lateral de la corrosión.

Consideraremos primero el mecanismo de falla de -- adhesión en sustractos de acero para los cuales ninguna conversión inorgánica ha sido aplicada. En trabajos anteriores de Anderson (50), Evans (51) y Gay (52) muestran que los iones hidróxilos producidos por las reacciones de corrosión catódica, juegan un papel importante en la falla de adhesión - de la pintura. Evans y Taylor (53) señalan que el alcalí formado durante la corrosión podría dañar los recubrimientos de

pintura por saponificación, por desplazamiento de la pintura, por la habilidad del alcalí para deslizarse a la interface o por ataque alcálico en el pigmento. Hadmond (54, 55) recientemente ha estudiado la localización de la falla de adhesión usando espectroscopía electrónica y atribuyendo la falla a la saponificación de la resina. Gay (52) mostró que el alcalí que indució la falla de adhesión, procede a la corrosión general. Wiggle (56) uso medios electroquímicos para evaluar separadamente los efectos de las reacciones catódicas y anódicas en la falla de adhesión de un sistema de pintura automotiva para exterior en sustractos de acero con y sin recubrimientos de conversión inorgánicos. Kendig y Leidheiser -- (49), Gonzalez (57) y Smith y Dickie (58) han estudiado la delaminación de los recubrimientos en acero bajo varias condiciones de prueba para determinar el mecanismo de falla y para elucidar la influencia en el funcionamiento de la composición de resinas en el primario y la pigmentación. Las conclusiones generales que pueden obtenerse de este trabajo son primero, que en un ambiente salino neutral, la perdida de adhesión bajo condiciones anódicas es menor y esencialmente independiente de la composición de resina y pigmentación, y segundo, que la perdida de adhesión en cámara salina y en inmersión en agua salada, como tambien bajo condiciones catódicas, está inducida por una generación electroquímica de los iones hidróxilo en la interfase pintura-metal. El mecanismo de falla puede ser sustancialmente alterado por cambios en el ambiente corrosivo. Así, Gonzalez (57) atribuye la perdida de adhesión bajo condiciones ácidas a la presencia de aniones complejos metálicos, tales como citratos, para la aumento reducción del óxido férrico.

Para recubrimientos que contienen pigmentos no inhibidores, Smith y Dickie (58), encontraron que el rango relativo de materiales basados en fallas de adhesión en cámara salina bajo condiciones catódicas fue el mismo. De los materiales estudiados; primarios basados en poliéster/melamina y aceite melamizado se encontraron más susceptibles a álcalis, induciendo falla de adhesión que primarios basados en polibutadieno/fenólicas o ester-epoxy; el mejor funcionamiento fue observado con un primario catódicamente depositado basado en una resina epoxi.

El modo de depositar de las formulaciones electrodepositables estudiadas (aplicación por aspersión vs electrodepositación) se encontró tener un ligero efecto en el funcionamiento de la corrosión.

Los efectos de los iones hidróxilos en la química de superficie de un modelo de película poliéster y un primario de aspersión ester-epoxi fue estudiado por Hammond y otros (54). El mecanismo de ataque de hidróxido bajo condiciones catódicas se encontró ser la saponificación de la resina adyacente a la interfase metal/primario con subsecuente falla cohesiva en la película de primario, más que un desplazamiento de primario a partir de la superficie de metal.

La pigmentación puede jugar un papel importante en la disminución de la extensión de la corrosión. Mayne (26), revisó el papel de los pigmentos básicos (formación de jabón). Estos materiales han encontrado una aplicación muy amplia en formulaciones del tipo de aceite de linaza para aplicaciones de mantenimiento.

Una amplia variedad de pigmentos inhibidores de la corrosión han sido reportados. La utilidad y efectividad de estos pigmentos depende de la formulación de la pintura y del medio corrosivo al cual son expuestos. Los cromatos metá

licos de solubilidad limitada, tienen una amplia aplicación en primarios automotivos. Con el fin de ser efectivos los pigmentos de cromatos deben ionizarse y debe ocurrir algún transporte de iones cromato a la superficie del metal, así, la efectividad de los pigmentos cromato depende sobre las propiedades de transporte de la resina del primario como también de la solubilidad del pigmento (26). Los pigmentos inhibidores anódicos tales como cromatos no disminuyen la velocidad de formación del hidróxido bajo condiciones de prueba de polarización catódica, así la efectividad de un pigmento dado en una serie de resinas o de una resina dada y con una serie de pigmentos puede ser deducido por comparación de un rango de pérdida de adhesión bajo cámara salina y condiciones de prueba de polarización catódica (58).

Las pinturas que contienen altos niveles de polvo de zinc, funcionan protegiendo catódicamente al acero durante las primeras etapas de exposición a la corrosión. Mayne (26) ha revisado la función de los pigmentos metálicos y concluye que mucho de la protección lograda por estas pinturas llega de los productos de corrosión precipitados (hidróxidos, carbonatos y óxidos). La formación de estos productos de corrosión tienden a tapar los poros en la película formando una barrera para ataques posteriores.

Los recubrimientos de conversión inorgánica son bien conocidos para retardar la dispersión de la corrosión en ambientes neutrales o salinos básicos. Wiggle (56) y colaboradores, encontraron que el mecanismo de falla fue dependiente sobre el tipo de recubrimiento de conversión presente.

Los recubrimientos de conversión de fosfato de zinc retardaron la falla de adhesión debida a cortes por debajo anódicos pero fueron susceptibles a disolución química por iones hidróxido producidos catódicamente. Los recubrimientos de fosfato de hierro fueron resistentes a iones hidróxidos -

pero previnieron el bajo corte anódico. La resistencia a la falla de adhesión en pintura a partir del bajo corte anódico fue atribuido a la diferencia en la porosidad del recubrimiento de conversión. Al medir el desplazamiento de las curvas de polarización anódica, se estimó que en relación a la limpieza del acero con un no recubrimiento de conversión, el recubrimiento de fosfato de zinc tuvo cerca de 0.2% de porosidad, mientras que el recubrimiento de fosfato de hierro tuvo 23% de porosidad.

Hospadaruk y otros (59), y Zurrilla y Hospadaruk (60) estudiaron la influencia de la contaminación de la superficie del acero sobre la calidad de los recubrimientos de conversión de fosfato de zinc al ser medidos por funcionamiento de paneles pintados expuestos a la cámara salina y por la porosidad de los recubrimientos de conversión. Los resultados indican que residuos carbonosos formados en los aceros durante el proceso de manufactura interfieren con la depositación de un recubrimiento de conversión de fosfato de zinc efectivo, y así, adversamente afectan el funcionamiento en la cámara salina.

3.5 PIGMENTOS INHIBIDORES DE LA CORROSION.

Los pigmentos son usados en primarios inhibidores de corrosión, para impartir propiedades usuales de color, poder cubriente y cuerpo de la película, pero también es esperado que produzcan condiciones que prevengan o retarden la corrosión.

Mucho de las condiciones necesarias para el control de las reacciones de corrosión pueden ser visualizadas a partir de la discusión de mecanismos de corrosión. Por ejemplo, puede ser visto que los pigmentos los cuales produ-

cen una condición alcalina pueden retardar las reacciones en las ecuaciones 2,5 y 11. Además tales pigmentos también pueden neutralizarse por ácidos libres en el ligante y ácidos que inician la corrosión. Algunos de los jabones formados -- por reacción con los ácidos libres tienen propiedades repelentes al agua y pueden disminuir la absorción de agua por el recubrimiento cuando se usa en relaciones abajo de la concentración volumétrica de pigmento crítica, los pigmentos impiden el paso de agua a través del recubrimiento y por lo tanto, contribuyen a disminuir la absorción de agua y mejorar la integridad del recubrimiento. Los pigmentos los cuales tienen una acción oxidante tienden a bloquear la reacción en las ecuaciones 8 y 12 al formar los productos de oxidación en un contorno al metal. Ciertos pigmentos tienen una acción de pasivación al proporcionar iones los cuales reaccionan con el metal y reducen su tendencia a corroer. Otros pigmentos pueden funcionar como ánodos de sacrificio al acero y proveer de protección catódica en los recubrimientos.

Los pigmentos los cuales son usados en recubrimientos inhibidores de corrosión son:

Silico cromato básico de plomo	Azul de plomo
Amarillo de zinc	Polvo de zinc
Metaborato de bario modificado	Cromato de estroncio
Oxido de zinc	Plumbato de calcio
Rojo de plomo (grado 97%)	Cromato básico de zinc

3.6.1 SILICO CROMATO BASICO DE PLOMO..

Es un pigmento compuesto en el cual las partículas consisten de un corazón de silica rodeado por una capa de cromato básico de plomo. La acción anticorrosiva se deriva -

del cromato básico de plomo; el corazón de sílice aumenta su volumen específico y disminuye su costo. Este pigmento tiene la siguiente composición: 47% óxido de plomo, PbO ; 46.7% de sílice, SiO_2 ; 5.4% de óxido crómico, CrO_3 y tiene un color a naranjado. Puesto que tiene una buena retención de color y durabilidad puede ser también usado en recubrimientos de acabado. Tiene una baja solubilidad en agua y produce iones cromato en la solución. Los iones cromato son activos en su acción inhibitoria de la corrosión porque tienen acciones de oxidación y pasivación.

3.6.2 AMARILLO DE ZINC.

Es ampliamente usado en los primarios inhibidores de la corrosión. Es similar en algunos aspectos al cromato básico de zinc, pero puede ser confundido con este. El amarillo de zinc tiene la siguiente fórmula empírica: $K_2O \cdot 4ZnO \cdot 4CrO \cdot 3H_2O$. El amarillo de zinc es ligero pero con su solubilidad significativa en agua, proporciona iones cromato para el control de la corrosión. Como se indicó previamente los iones cromato ejercen una acción al producir una película protectora a los ánodos, los cuales inhiben las reacciones anódicas.

3.6.3 METABORATO DE BARIO MODIFICADO.

La forma comercial Bussan 11-M1 es un pigmento modificado que contiene un mínimo de 90% de metaborato calculado como $BaB_2O_4 \cdot H_2O$. Algunas propiedades típicas de este pigmento son: apariencia polvo blanco; densidad 3.25-3.35 g/cc; volumen específico: 0.036 gal/lb; absorción de aceite: 30 lb/100lb; solubilidad en % de agua: 0.3. El metaborato de bario comercial es producido por recubrimiento de partículas -

de metaborato de bario con silica durante su producción (por enlaces de hidrógeno entre la silica hidratada, amorfa y polimérica, conteniendo ambos enlaces Si-O-Si y Si-O-H) para metaborato de bario hidratado; este proceso está cubierto -- por dos patentes en 1962 (70,71).

Comparado con el metaborato de bario no modificado, la modificación de silica produce un pigmento que es menos higroscópico, tiene menos tendencia a apelmazarse, tiende a producir su solubilidad en agua y muestra una ligera tendencia para el crecimiento de los cristales en agua. A partir de un amplio arreglo de posibles combinaciones solamente uno es usado como poseedor de las propiedades optimas para la fabricación industrial, Bussan 11-M1.

El metaborato de bario modificado es el menos peli-groso de los inhibidores de corrosión usados en pinturas y está clasificado como un tóxico moderado (la baja toxicidad permite un lijado seguro).

El metaborato de bario modificado sirve como pigmento polifuncional en pinturas; este preserva las pinturas base-agua y puede traer los siguientes beneficios a las películas secas de pintura base-solvente y base agua (72,73,74, 75,76,77): control de moho y bacterias, resistencia al caleo, incremento de retención de color, y resistencia al manchado.

La efectividad del metaborato de bario modificado como un inhibidor a la corrosión puede ser atribuida a la alcalinidad, la cual neutraliza la acidez de la película de pintura a la intemperie; el ion metaborato el cual pasiva al ánodo esencialmente de la misma manera que el ion cromato.

3.5.4 OXIDO DE ZINC.

No puede ser considerado un pigmento inhibidor de la corrosión pero frecuentemente es usado en primarios para metal, -

porque es altamente reactivo con materiales ácidos y así reduce condiciones corrosivas. Este forma jabones, los cuales ayudan a prevenir asentamiento fuerte del pigmento en el recipiente debido al envejecimiento. El óxido de zinc tiene una acción de endurecimiento sobre el recubrimiento y tiende a hacerlo quebradizo con el tiempo. Es generalmente usado en cantidades de 5 - 15 % por peso de contenido de pigmento.

3.6.5 ROJO DE PLOMO.

Es Pb_3O_4 y el grado 97 % es comunmente usado; contiene 3 % de óxido de plomo (litargirio). Funciona de tres maneras para retardar la corrosión, reduce una condición alcalina, reacciona con los ácidos grasos para producir jabones los cuales son repelentes al agua y tiene una acción oxidante. El rojo de plomo es un buen formador de película pero tiene un bajo volumen específico, lo cual lo hace muy caro como pigmento solo. El rojo de plomo tambien es usado en combinación con otros pigmentos para primarios, pero no puede ser usado en recubrimientos de acabado a causa de su pobre durabilidad cuando es expuesto.

3.6.6 AZUL DE PLOMO.

Azul de sulfato básico de plomo, tiene la siguiente composición aproximada: 78 % de sulfato básico de plomo, 10% de sulfuro de plomo, 4% de sulfito de plomo, 4% de óxido de zinc y 4% de carbón y otros materiales. El azul de plomo es un activo inhibidor de la corrosión pero forma jabones con ácidos libres e imparte a los recubrimientos buena formación y propiedades repelentes al agua.

3.6.7 POLVO DE ZINC

Teóricamente cualquier metal el cual es menos noble que el hierro puede funcionar como inhibidor de la corrosión. Cuando se usa en forma de polvo como un pigmento en pinturas, esos metales deben incluir magnesio, aluminio y zinc. Realmente el polvo de zinc funciona efectivamente para este propósito. El magnesio y el aluminio rápidamente desarrolla una película de óxido sobre su superficie la cual previene su habilidad para inhibir la corrosión del hierro por el método de protección catódica. Sin embargo, tales pinturas pueden contener una cantidad de pigmento, el cual es lo suficientemente alto, para hacer un contacto eléctrico entre las partículas y el hierro. Mayne (64) mostró que esto fue posible con el polvo de zinc pero no podrían ser obtenidos polvos de magnesio o aluminio. Una extensa investigación de polvos de zinc como pigmento protector fue hecha por Blowes y otros (65).

3.6.8 CROMATO DE ESTRONCIO

Es ligeramente menos soluble que el amarillo de zinc pero mucho más soluble que el cromato básico de zinc. Este funciona como un inhibidor de la corrosión al liberar iones cromato. Es considerablemente más costoso que el amarillo de zinc lo cual restringe su uso.

3.6.9 PLUMBATO DE CALCIO.

El uso de plumbato de calcio en pinturas es descrito por Read (66,67,68) y Chilver (69). Read establece que siete años de uso comercial de plumbato de calcio confirma -

los experimentos iniciales de laboratorio que este pigmento es de valor en la protección de fierro y acero.

3.6.10 CROMATO BASICO DE ZINC

Tambien referido como un tetraóxido de cromato de zinc (64) tiene la siguiente composición empírica $4.5ZnO.CrO_2.xH_2O$ y su formulación química está dada por Sherman (61) como $ZnCrO_4.4Zn(OH)_2$. Es menos soluble que el amarillo de zinc como se indico previamente, tiene bajo contenido de CrO_3 . La acción inhibitoria del cromato básico de zinc proviene de liberar los iones cromato los cuales forman una película pasivadora y tambien los iones ferrosos oxidantes son liberados del metal para producir un recubrimiento denso de óxido férrico hidratado.

TABLA II.- SOLUBILIDADES EN AGUA DE PIGMENTOS DE CROMATOS.

Pigmento	g/l
Cromato de calcio	17.0
Amarillo de zinc	1.1
Cromato de estroncio	0.6
Cromato básico de zinc	0.02
Cromato de bario	0.001
Cromato de plomo	0.00005

4. PARTE EXPERIMENTAL.

Se empleo una formulación básica de un primario de superficie (lijado) epóxico, el cual posee buen brillo y esta formulado para curar a una temperatura del metal mínima - de 8 minutos a 135 °C (15 minutos a 135 °C en una estufa de laboratorio), también contiene pigmentos inhibidores de corrosión para dar un máximo de protección en áreas críticas.

Este material es usado en sustractos para los esmaltes automotivos. Las condiciones típicas de aplicación son: superficies exteriores visibles (apariciencia), es normalmente usado como un primario inicial sobre acero fosfatizado o galvanizado, seguido por un primario guía para el lijado; partes pequeñas exteriores y superficies exteriores visibles, es usado sobre acero fosfatizado, seguido por esmalte de color; partes interiores no visibles en los cuales se usa sin el esmalte de color.

Los pigmentos empleados en el estudio son: silicocromato básico de plomo, amarillo de zinc, óxido de zinc y metaborato de bario modificado.

El óxido de zinc no ha sido considerado como pigmento de carga y el metaborato de bario modificado (Bussan - ll-M1) es un nuevo pigmento en los primarios. El objeto de este estudio es el de compararlos con los pigmentos tradicionales como son los cromatos y los compuestos de plomo que son tóxicos para lograr un lijado menos tóxico en el proceso de acabado automotriz. Esto es debido a que un estudio epidemiológico llevado a cabo por la compañía Dupont ha determinado que la inhalación excesiva de pigmento a base de cromo, a saber cromato de zinc, cromato de plomo y naranja molibdato,

utilizados en la formulación de algunos productos pueden provocar algún tipo de cáncer pulmonar (0.1 mg de cromatos por m^3 de aire es considerado como una exposición susceptible de problemas). Debido al contacto que pueden tener los operadores por el "overspray" de la aplicación de pintura o polvo de lijado se ha insistido en el uso de respiradores aprobados por el "National Institute for Occupational Safety and Health".

La formulación básica se detalla en la tabla III. El sistema de resinas que constituyen el vehículo es un ester-epoxi (epoxi-melamina-formaldehido). La pigmentación se estableció a un nivel de 19.6% de PVC (concentración volumétrica de pigmento). La pigmentación fue hecha de un pigmento inhibidor o mezclas binarias de ellos, pigmentos que dan poder cubriente y el color deseado (rojo óxido y negro color # 900) y un extendedor para las características de lijado (barita). Se establecieron tres niveles en por ciento de combinaciones, para lo cual la tabla IV nos sirve de guía. Se formularon pastas las cuales tienen integrados los pigmentos a comparar y en combinaciones binarias de pigmentos se procede a formular el primario anticorrosivo mediante una formulación en pastas (tabla V). Posteriormente se procede a la evaluación de acuerdo a una serie de métodos de prueba standard (ASTM D-870, D-714); se dan resultados y se analizan para concluir el objetivo de este estudio.

4.1 FABRICACION DE LAS MUESTRAS.

Para hacer la formulación básica se prepararon pastas de los pigmentos a evaluar (para lo cual se verá el diseño de ellas) en donde se conoce la cantidad de resina, solvente y pigmento en cada pasta. Se obtiene una formulación -

TABLA III.- FORMULACION BASICA DE PRUEBA.

MATERIAL	kg	lt	SOLIDOS (lt)		COSTO (\$/kg)	COSTO (\$/lt)
			Pigmento	ligante		
Pigmento inhibidor	x	0.74	0.74	--	x	x.y
Negro color # 900	0.07	0.04	0.04	--	9.72	0.68
Rojo óxido	2.34	0.52	0.52	--	11.44	26.77
Barita	28.50	6.39	6.39	--	1.96	55.86
Resina ester-epoxi 60%N.V. en xilol	36.18	36.73	--	19.74	47.93	1734.11
Resina melamina-- formaldehido buti- lada 63%N.V. en xi- lol:etanol 4:1	4.69	4.57	--	2.36	32.50	152.42
Melamina-folmar-- dehido 56%N.V. en xilol:etanol 1:1	8.85	8.68	--	3.47	26.62	235.59
Resina epoxi	2.30	1.98	--	1.98	93.47	214.98
Resina barniz	2.10	2.07	--	2.07	19.40	40.74
Aromina 100	15.49	17.24	--	--	6.60	102.23
Alcohol isobutílico	5.78	7.21	--	--	21.13	122.13
Toluol	5.14	5.93	--	--	4.07	20.92
Solvesso 150	3.40	3.77	--	--	7.15	24.31
Intermedio de po- lietileno 20%N.V. en xilol	0.43	0.50	--	0.10	12.21	5.21
Troskid antifloat	0.10	0.04	0.04	--	31.65	3.17
Naftenato de fie- rro 62%N.V. en gas nafta	0.87	0.90	--	0.47	26.71	23.24
Posfato ácido de fenilo 68%N.V. en etanol	2.36	2.09	--	1.32	67.33	158.90
Total	x + 118.60	100.00	7.73	31.71	y + 419.89	x.y + 2921.26

@ precio de 1977.

TABLA IV.- COMPOSICION DE LOS PRIMARIOS.

FORMULACION #	COMPOSICION DEL PIGMENTO INHIBIDOR % EN VOLUMEN	COSTO DEL PRIMARIO/lt (\$)
1	100 amarillo de zinc	30.99
2.	100 silico cromato básico de plomo	30.57
3	100 metaborato de bario modificado	29.93
4	100 óxido de zinc	30.20
5	25 amarillo de zinc 75 óxido de zinc	30.40
6	50 amarillo de zinc 50 óxido de zinc	30.60
7	75 amarillo de zinc 25 óxido de zinc	30.79
8	25 bussan 11-M1 75 óxido de zinc	30.13
9	50 bussan 11-M1 50 óxido de zinc	30.06
10	75 bussan 11-M1 25 óxido de zinc	29.99
11	25 amarillo de zinc 75 bussan 11-M1	30.19
12	50 amarillo de zinc 50 bussan 11-M1	30.46

TABLA IV.- CLAVE PARA LA COMPOSICION DE LOS PRIMARIOS (CONT.).

FORMULACION #	COMPOSICION DEL PRIGMENTO INHIBIDOR % EN VOLUMEN	COSTO DEL PRIMARIO/lt (\$)
13	75 amarillo de zinc 25 bussan 11-M1	30.72
14	25 silico cromato básico de plomo 75 bussan 11-M1	30.09
15	50 silico cromato básico de plomo 50 bussan 11-M1	30.25
16	75 silico cromato básico de plomo 25 bussan 11-M1	30.41
17	25 silico cromato básico de plomo 75 amarillo de zinc	30.89
18	50 silico cromato básico de plomo 50 amarillo de zinc	30.44
19	75 silico cromato básico de plomo 25 amarillo de zinc	30.68
20	25 silico cromato básico de plomo 75 óxido de zinc	30.29
21	50 silico cromato básico de plomo 50 óxido de zinc	30.39
22	75 silico cromato básico de plomo 25 óxido de zinc	30.48

TABLA V.- FORMULACION BASICA POR MEDIO DE PASTAS

MATERIAL	FORMULA # _____		
	Kg	Lt	DENSIDAD
Pasta carga	48.74	26.20	1.86
Pasta óxido de zinc	_____	_____	1.64
Pasta de silico cromato básico de plomo	_____	_____	1.52
Pasta amarillo de zinc	_____	_____	1.45
Pasta bussan 11-M1	_____	_____	1.43
Resina ester-epoxi (36.18-III)	_____	_____	0.985
Aromina 100 (15.49 - IV)	_____	_____	0.868
Resina melamina-formaldehido	8.85	8.68	
Resina melamina-formaldehido butilada	<u>4.69</u>	4.57	
Naftenato de fierro al 6%	0.87	0.90	
Alcohol isobutilico	5.78	7.21	
Resina epoxi	2.30	1.98	
Fosfato ácido de difenilo	2.36	2.09	
Resina barniz	2.10	2.07	
Toluol	5.14	5.93	
AGITAR UNA HORA Y AJUSTAR A 22-32" CF #4 a 26°C CON:			
Solvesso 150	3.40	3.77	
	84.23	63.38	
	+ _____	+ _____	
TOTAL	_____	100.00 @	

@ Ajustar a 100 lt si es necesario.

optima para la mejor molienda de la pasta. Se elaboró una -- pasta carga con los demás pigmentos. Se calcula las formula-- ciones que se van a evaluar, se pone las cantidades de pasta adecuada para la formulación para luego ajustar con los de-- más materiales.

Los principales materiales de que está compuesta - una pasta son: pigmento a dispersar, resina, solvente y algu-- nas veces un aditivo, el cual ayuda a la dispersión o humecta-- ción más rápida del pigmento. Las pastas desarrolladas se -- dispersaron y optimizaron en molino de arena o en el molino_ de bolas. Las pastas formuladas son las siguientes: pasta de amarillo de zinc, silico cromato básico de plomo, óxido de - zinc, metaborato de bario modificado y pasta carga. Todas -- las pastas se dispersaron en molino de arena excepto la del_ silico cromato básico de plomo debido a que es un pigmento - demasiado duro de moler.

Para la formulación de pastas para molienda se uti-- lizó el procedimiento de punto de flujo, estableciendo una - composición optima de la pasta para molienda, tanto en molino de arena como en molino de bolas. El procedimiento de pun-- to de flujo es el siguiente: se pesan 20 gramos de pigmento_ y se vacian en un bote de 1/8 lt, después se inicia la humec-- tación del pigmento con resina, y si es necesario se adicio-- na solvente, moviendo con una espatula continuamente hasta - llegar a una consistencia tal que al momento de introducir - una espatula al recipiente y sacarla fluya la pasta en forma continua, es decir en este momento se ha llegado al punto de flujo. Se anotan la cantidad de resina y solvente usados. En el caso en que el pigmento sea muy pesado y no deje fluir a_ la pasta (no haya una humectación rápida) se adiciona una pe-- queña cantidad de solvente. Una vez formulada la pasta se de

termina su viscosidad para verificar que este dentro de la gamma aceptable de condiciones de viscosidad, o sea entre 60 - 90 unidades Krebs determinadas a 25^oC, (si es necesario se ajusta con solvente). Debe usarse la mayor cantidad posible de solvente en la pasta para molienda ya que permite mantener la estabilidad de la dispersión. Con el solvente no sólo se humecta rápidamente el pigmento sino la viscosidad baja más rápido permitiendo una mayor carga de este. La figura 11 nos da una representación gráfica de las regiones de formulación resultantes en la práctica comercial. El contenido de no volátiles del vehículo de la pasta de molienda se observa que varía entre el 25 - 45 % con el límite inferior de 25 refiriéndose a pigmentos de fácil dispersión y a los vehículos más humectantes; en el límite superior 45 los pigmentos de difícil dispersión y los vehículos menos humectantes como es el caso del silico cromato básico de plomo. Se graficaron los puntos obtenidos de los puntos de flujo de las pastas para verificar si están dentro del rango recomendado (fig. 11).

Todas las pastas se dispersaron durante una hora aproximadamente en molino de arena y el silicocromato básico de plomo 48 horas en molino de bolas hasta llegar a su desarrollo y finura adecuada (7 N.S.). Posteriormente cada una de las pastas fueron filtradas con el fin de eliminar residuos de arena y vaciadas a recipientes adecuados. Las formulaciones de las pastas están dadas por las tablas VI, VII, VIII, IX y X.

El desarrollo de la formulación básica por medio de pastas se hizo con el fin de ahorrar tiempo en cuanto y sencillez y cálculos involucrados ya que si se hubieran molido las pastas de cada formulación por evaluar el tiempo hubiera sido considerablemente mayor.

La formulación básica por medio de pastas esta da-

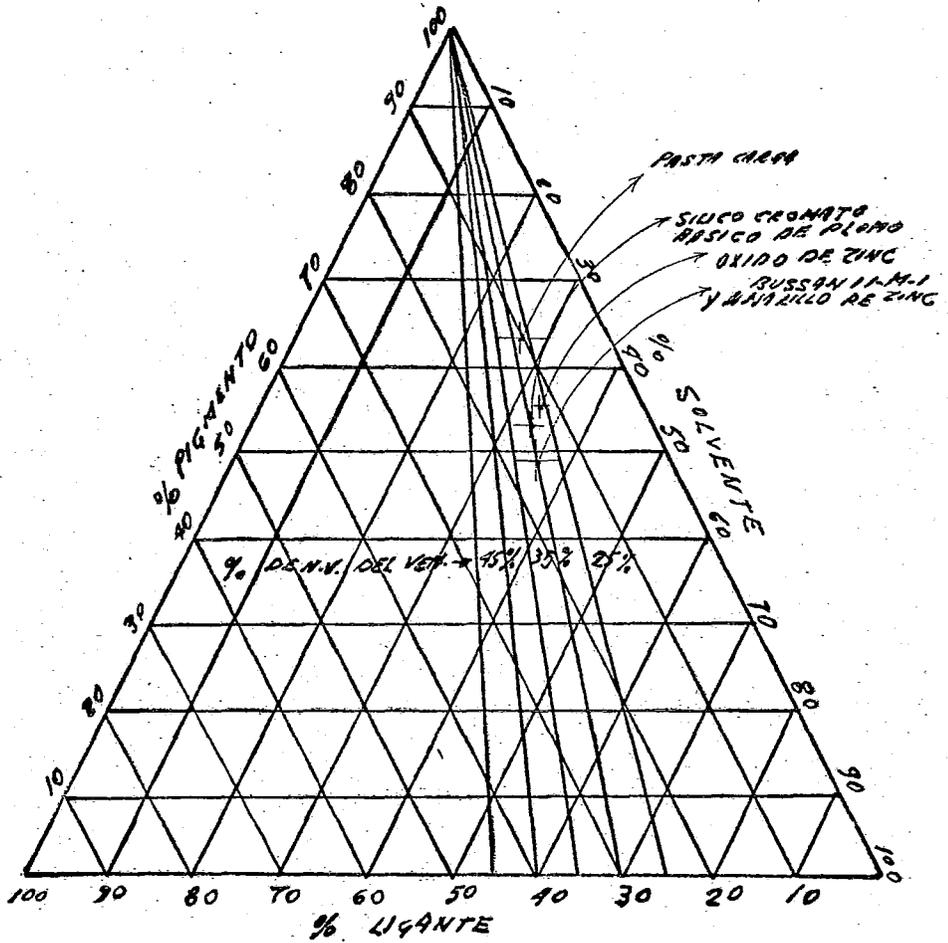


Fig. 11.- Regiones de formulación de pastas.

TABLA VI.- PASTA AMARILLO DE ZINC

NOMBRE	kg	lt
Ester-epoxi	24.70	24.88
Amarillo de zinc	49.40	14.11
Aromina 100	17.30	19.87
Pasta molida	91.40	58.86
Dispersión en molino de arena a una finura de 7.0 N.S.		
Lavar con:		
Aromina 100	8.60	9.88
Total	100.00	68.74
COMPOSICION	% PESO	% N.V. DEL VEHICULO
Pigmento	49.40	
Resina	24.70	Ligante 14.82
Solvente	25.90	Solvente 35.78
Total	100.00	Vehículo 50.60

TABLA VII.- PASTA DE SILICO CROMATO BASICO DE PLOMO

NOMBRE	kg	lt
Resina Ester-epoxi	20.62	20.75
Silico cromato básico de plomo	51.54	12.88
Intermedio de polietileno	2.81	3.25
Aromina 100	16.87	19.40
Pasta molida	91.84	56.28
Dispersión en molino de bolas de acero a finura de 7 N.S.		
Lavar con:		
Aromina 100	8.16	9.37
Total	100.00	65.65
COMPOSICION	% PESO	
Pigmento	51.54	% N.V. VEHICULO
Resina	20.72	Ligante 14.62 30.17
Solvente	25.03	Solvente 33.84
Aditivo	2.81	Vehículo 48.46
Total	100.00	

TABLA VIII.- PASTA OXIDO DE ZINC LIBRE DE PLOMO

NOMBRE	kg	lt
Resina ester-epoxi	21.40	21.68
Oxido de zinc	52.37	9.35
Aromina 100	19.05	21.89
Aditivo	1.05	0.95
Pasta molida	98.90	53.77
Dispersión en molino de arena a finura de 7 N.S.		
Lavar con:		
Aromina 100	6.10	7.04
Total	100.00	60.81
COMPOSICION	% PESO	% N.V. VEHICULO
Pigmento	52.38	
Resina	21.43	Ligante 12.86 27.18
Solvente	25.14	Solvente 34.44
Aditivo	1.05	Vehículo 47.29
Total	100.00	

TABLA IX.- PASTA BUSSAN 11-MI

NOMBRE	kg	lt
Resina ester-epoxi	24.70	24.88
Bussan 11-MI	49.40	14.87
Aromina 100	17.30	19.87
Pasta molida	91.40	59.62
Dispersión en molino de arena a finura de 7 N.S.		
Lavar con:		
Aromina 100	8.60	9.88
Total	100.00	69.50
COMPOSICION	% PESO	% N.V. VEHICULO
Pigmento	49.40	
Resina	24.70	Ligante 14.82 29.28
Solvente	25.90	Solvente 35.78
Total	100.00	Vehículo 50.60

TABLA X.- PASTA CARGA

NOMBRE	kg	lt ..
Resina ester-epoxi	16.13	16.24
Negro color 900	0.14	0.09
Rojo óxido	4.80	1.07
Barita	58.48	13.11
Intermedio de polietileno	0.88	1.00
Aditivo antiflotante	0.20	0.07
Aromina 100	12.92	14.84
Pasta molida	93.55	46.42
Dispersión en molino de arena hasta finura de 7 N.S.		
Lavar con:		
Aromina 100	6.45	7.41
Total	100.00	53.83
COMPOSICION % PESO		
Pigmento	63.62	% N.V. VEHICULO
Resina	16.13	Ligante 10.38 28.53
Solvente	19.37	Solvente 26.00
Aditivo	0.88	Vehículo 36.38
Total	100.00	

das por la tabla V. Las densidades de los pigmentos, pastas y demás materiales están dadas en la tabla XI. Los cálculos están basados en la combinación de las cantidades respectivas de pastas y demás materias primas de la pintura para obtener las formulaciones de acuerdo a la composición del pigmento inhibidor dadas por las tablas III y IV.

4.2 PROCEDIMIENTO DE CALCULO.

Los kg de pasta carga están basados sobre la formulación básica de prueba (%):

MATERIAL	FORM. BASICA	PASTA CARGA
Pigmento negro # 900	0.07	0.14
Rojo óxido	2.34	4.80
Barita	28.50	58.48
Intermedio de polietileno	0.43	0.88
Aditivo antiflotante	<u>0.10</u>	<u>0.20</u>
	31.44 kg	64.50 kg

I.- PASTA CARGA: $31.44/64.50 \times 100 = 48.74$ kg (cte.).

$$\begin{aligned}
 1.- \text{Resina ester-epoxi} &= \text{pasta carga} \times \% \text{resina} \\
 &= 48.74 \times 16.13 \\
 &= 7.86 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2.- \text{Aromina 100} &= \text{pasta carga} \times \% \text{aromina} \\
 &= 48.74 \times 29.37 \\
 &= 9.44 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

II.- PASTA X_i , $i = 1, 4$

$$1.- \text{Resina ester-epoxi} = \text{pasta } x_i \times \% \text{resina}$$

$$2.- \text{Aromina 100} = \text{pasta } x_i \times \% \text{aromina}$$

$$\begin{aligned}
 3.- \text{Litros de pig} &= \% \text{ volumen} && \text{volumen pig.} \\
 & && \times \\
 & \text{en la relación} && \text{form.básica}
 \end{aligned}$$

TABLA XI.- DENSIDADES DE PIGMENTOS, PASTAS Y DEMAS MATERIALES.

MATERIAL	DENSIDAD
	kg/lt
Amarillo de zinc	3.5
Silico cromato básico de plomo	4.0 - 4.1
Oxido de zinc	5.4 - 5.6
Bussan 11-M1	3.25 - 3.5
Pasta carga	2.86
Pasta óxido de zinc	1.64
Pasta amarillo de zinc	1.45
Pasta silico cromato básico de plomo	1.52
Pasta bussan 11-M1	1.43
Resina ester-epoxi	0.985
Aromina 100	0.868
Resina melamina formaldehido	1.02
Resina melamina formaldehido butilada	1.027
Naftenato de fierro al 6 %	0.971
Alcohol isobutílico	0.804
Resina epoxi	1.163
Fosfato ácido de difenilo	1.132
Resina barniz	1.14
Toluol	0.866
Solveso 150	0.890

4.- Kg de pigmento = lt pigmento x densidad (kg/lt)

5.- Cantidad de pasta = kg pigmento/% pigmento en pasta

III.- TOTAL DE RESINA ESTER-EPOXI = (1)

IV.- TOTAL DE AROMINA 100 = (2)

Para facilitar la obtención de la formulación de acuerdo a la formulación básica por pastas se hizo un machote de cálculo donde se escribieron los factores constantes y los datos a calcular (tabla XII).

4.3 PREPARACION DE LOS PANELES.

Se utilizaron paneles de lámina negra y paneles -- fosfatizados con fosfato standard bonderite 40, marca Parker (fosfato de zinc que utiliza ácido fosfórico y soluciones de fosfato que contienen nitratos y cobre como aceleradores).

Se prepararon 5 paneles para cada una de las formulaciones; 3 paneles de 7 x 3 in., 2 en lámina fosfatizada para pruebas de cámara salina e inmersión en agua y una en lámina negra para pruebas de cámara salina; 1 panel de 4 x 12 in para pruebas físicas de la película de primario. Todos los paneles fueron limpiados alcohol diacetona o con acetona justo antes de su aplicación. Los de lámina negra recibieron un lavado y lijado adicional.

La aplicación del primario se lleva a cabo con una pistola semejante a las usadas en las líneas de producción -- hasta lograr un espesor 0.7 - 1.2 milésimas (espesor especificado para primarios automotivos), posteriormente se le permitió un oreo de 3 - 5 minutos. Se hornearon por 15 minutos a 135°C. El curado se basa en las principales reacciones que sufren los formadores de película (resina epoxi-amina). Los grupos funcionales de tales resinas empiezan a reaccionar --

TABLA XII.- MACHOTE DE CALCULO.

FORMULA CON PASTA $\frac{\quad}{\% \text{ Pig.}} / \frac{\quad}{\% \text{ Pig.}}$

FORM. # $\underline{\quad}$

I.- PASTA CARGA (cte.) (1) = 7.86 kg
(2) = 9.44 kg

II.- PASTA OXIDO DE ZINC

$$\frac{\quad}{(3)} = \frac{\quad}{\% \text{ pig}} \times 0.74 \qquad \frac{\quad}{(1)} = (5) \times 0.2143$$

$$\frac{\quad}{(4)} = (3) \times 5.6 \qquad \frac{\quad}{(2)} = (5) \times 0.2514$$

$$\frac{\quad}{(5)} = (4) / 0.5238$$

PASTA DE AMARILLO DE ZINC

$$\frac{\quad}{(3)} = \frac{\quad}{\% \text{ pig}} \times 0.74 \qquad \frac{\quad}{(1)} = (5) \times 0.2470$$

$$\frac{\quad}{(4)} = (3) \times 3.5 \qquad \frac{\quad}{(2)} = (5) \times 0.2590$$

$$\frac{\quad}{(5)} = (4) / 0.4941$$

PASTA SILICO GROMATO BASICO DE PLOMO

$$\frac{\quad}{(3)} = \frac{\quad}{\% \text{ pig}} \times 0.74 \qquad \frac{\quad}{(1)} = (5) \times 0.2062$$

$$\frac{\quad}{(4)} = (3) \times 4.0 \qquad \frac{\quad}{(2)} = (5) \times 0.2503$$

$$\frac{\quad}{(5)} = (4) / 0.5154$$

TABLA XII.- MACHOTE DE CALCULO. (CONT.)

PASTA DE METABORATO DE BARIO MODIFICADO

$$\frac{\quad}{(3)} = \frac{\quad}{\% \text{ pig}} \times 0.74$$

$$\frac{\quad}{(1)} = (5) \times 0.2470$$

$$\frac{\quad}{(4)} = (3) \times 3.5$$

$$\frac{\quad}{(2)} = (5) \times 0.2590$$

$$\frac{\quad}{(5)} = (4)/0.4940$$

III.- TOTAL DE RESINA = $\frac{\quad}{(1)}$

IV.- TOTAL DE AROMINA 100 = $\frac{\quad}{(2)}$

hasta formar un enrejado semipermeable posterior a permeabilidades de oxígeno y agua. Se dejan enfriar y envejecer las láminas por 72 horas mínimo a temperatura ambiente antes de efectuar las pruebas. Se tuvo cuidado de proteger los respaldos y filos de los paneles con un primario de secado al aire; de esta manera los efectos de los filos se minimizaron.

4.4 PRUEBAS

Las propiedades físicas determinadas en los paneles fueron:

Adhesión.- Que consiste en romper la película de primario o fosfato con una punta de acero o navaja formando líneas paralelas horizontales y verticales, a una distancia de aproximadamente 3 mm entre raya y raya en un área de 2.5 cm² mínimo. Pegar firmemente una cinta adhesiva (masking tape) y desprenderla observando si ocurre desprendimiento.

Espesor.- El espesor fue medido en ocho puntos usando un medidor de espesores magnético (elcómetro). El espesor promedio de cada panel fue determinado.

Dureza.- La dureza de la película se determinó por medio de un aparato llamado durometro Sward obteniéndose valores de 26 - 30 (fig. 12).

Dos pruebas de resistencia fueron seleccionadas para cada primario: cámara salina e inmersión en agua fresca. Los paneles fueron evaluados por resistencia a la corrosión y resistencia a las ampolladuras.

La prueba de cámara salina fue de acuerdo al método ASTM B-117. La cámara de niebla salina consiste en un recipiente cerrado con chaqueta de agua de material no corrosivo como vidrio, acrílico o similares, teniendo en el centro

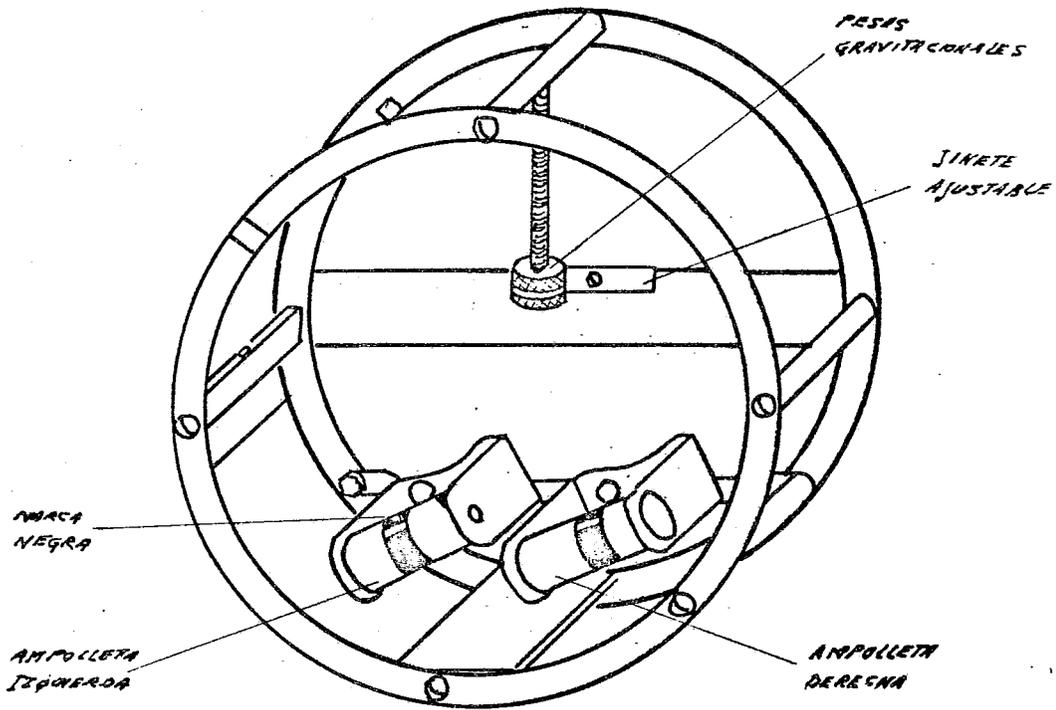


Fig. 12.- Medidor de dureza "Sward".

una torre de rocío de agua salada cuya concentración es de 5% en peso de cloruro de sodio. Cuenta con un control de temperatura para mantener el interior de la cámara a $32^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. La niebla salina es controlada por medio de una probeta con un embudo de 10 cm de diámetro en la parte superior donde se recibe el condensado de la niebla y aumentando o disminuyendo la presión se logra la condensación de 1 - 2 ml/hr que son los requeridos.

La prueba de inmersión en agua fresca se hizo sosteniendo los paneles en posición vertical mediante un soporte de fibra de vidrio o nylon en una cámara de agua con termóstato para controlar la temperatura a $32^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Para evitar su contaminación el agua fluye por la cámara mediante un goteo controlado. El nivel de operación se llena con agua desmineralizada o desionizada, manteniendo una circulación uniforme alrededor de las láminas mediante un agitador. (ref. ASTM D870).

Los paneles en la niebla salina se mantuvieron por 100, 175, 300, 400, 500 y 750 horas, después de las cuales se sacan las láminas, se enjuagan con agua fresca y se secan cuidadosamente con papel adsorbente; 30 minutos después se coloca una cinta adhesiva a lo largo de una de las rayas diagonales y se pega con una presión suficiente para tener un contacto íntimo entre la película de pintura y la cinta. Se jala la cinta rápidamente a un ángulo de 180° con respecto a la lámina y se observa aburujamiento, quebramiento, corrosión o pérdida de adhesión. La evaluación se basa en la amplitud, que es la distancia máxima en mm de corrosión de las líneas inscritas en los paneles (especificado 3 mm max.); y el grado del primario, dado por la frecuencia y tamaño de burbujas al compararlas con las fotografías del método ASTM

D-714 (tabla XIII).

Los paneles en la prueba de inmersión se evalúan - después de 1000 horas. En estos paneles se evalúa el ampolla miento.

TABLA XIII.- TIPO DE EVALUACION

AMPLITUD (A).- Distancia máxima en mm de corrosión o burbujeo a partir de las líneas inscritas en el panel.

FRECUENCIA (F).- ASTM D-714

N = Nada. No presenta burbujeo distinguible a la vista.

F = Pocas

M = Medio

MD = Medio denso

D = Denso

TAMAÑO (S).- ASTM D-714

Rating # 10		sin burbujeo
# 8		(de acuerdo a
# 6		fotografías)
# 4		
# 2		más grande

4.5 RESULTADOS

La ausencia del rating de evaluación en los paneles sujetos a la prueba de inmersión en agua refleja el hecho que en este tiempo no presentaron burbujeo, arrugamiento, o pérdida de adhesión, como motivo de que se probaron en un fosfato standard. Se concluye que la prueba de inmersión está más bien dirigida a la evaluación del fosfato; si se quiere

re usar esta prueba para la evaluación de la corrosión es necesario ampliar el rango en el tiempo de exposición así como rayar los paneles.

En pruebas de cámara salina; sobre el sustrato de lámina negra, el pigmento inhibidor que presenta mayor resistencia a la corrosión evaluada en horas de exposición hasta que se obtuvieron los máximos parámetros (amplitud, frecuencia y tamaño), fue el amarillo de zinc con óxido de zinc --- 25/75 respectivamente. En lámina fosfatizada la combinación que mayor resistencia presentó, evaluada en horas de resistencia hasta que comienza la falla del primario, fueron el amarillo de zinc con óxido de zinc en cualquiera de sus combinaciones, el silico cromato básico de plomo con el amarillo de zinc 25/75 y el silico cromato básico de plomo con bussan 11-M1 25/75. Esto es debido según Clide (78) a los efectos benéficos del óxido de zinc sobre los primarios que contienen cromatos debido quizá, a los efectos de composición del pigmento en el pH y a la posibilidad de una reacción química que ocurra entre los cromatos y el óxido de zinc.

Las tablas XIV y XV dan los resultados de las pruebas a través de como progresa el burbujeo y la falla por corrosión del panel durante la duración de la prueba.

Comparando los resultados de lámina negra y lámina fosfatizada se observa que el 50% de las evaluaciones mejoraron, el 23% presentaron resultados similares y el 27% desmejoraron su evaluación, por lo que se concluye que la evaluación deberá ser en lámina con fosfato. También se puede observar de la tabla XV que la mayoría de las formulaciones -- (18/22) satisfacen la especificación de resistencia en cámara salina de 240 horas con excepción del bussan 11-M1 - óxido de zinc (25/75, 50/50), silico cromato básico de plomo --

TABLA XIV. RESULTADOS DE EVALUACION
LAMINA NEGRA

FORMULACION #	ESPESOR mils	TIEMPO DE EVALUACION																	
		100Hr			175Hr			300Hr			400Hr			500Hr			750Hr		
		A	F	S	A	F	S	A	F	S	A	F	S	A	F	S	A	F	S
1	0.8	5	F	8	6	F	8	MX	F	6	MX	F	6	MX	MD	4	MX	MD	4
2	0.8	12	M	6	17	MD	6	MD	MD	4	α	D	2						
3	1.2	α	MD	4	α	MD	2	α	D	2									
4	1.1	12	D	8	MD	D	4	α	D	2									
5	1.0	4	F	8	8	F	8	11	F	6	MD	MD	6	MD	MD	2	α	D	2
6	0.8	6	MD	8	12	MD	4	α	D	4	α	D	2						
7	0.9	5	F	8	9	MD	6	α	MD	6	α	D	4	α	D	2			
8	0.8	12	D	8	20	D	4												
9	0.9	9	MD	6	14	M	6	α	MD	4									
10	1.1	10	MD	4	15	MD	2	α	D	2									
11	1.2	9	F	6	9	F	4	α	D	4	α	D	4	α	D	2			
12	1.1	7	F	8	MD	MD	6	α	D	2									
13	0.7	8	S	6	11	F	2	MD	F	2	MD	M	6	α	D	2			
14	0.7	3	F	8	4	F	2	MD	MD	4	MD	MD	4	α	D	2			
15	0.8	α	M	4	α	D	2												
16	0.8	MD	MD	4	MD	MD	4	α	D	2									
17	0.7	MD	MD	6	MD	MD	8	α	D	2									
18	0.7	4	F	8	α	MD	8	α	D	4	α	D	6	α	D	2			
19	0.7	MD	F	6	α	MD	8	α	D	4	α	D	2						
20	0.7	α	M	8	α	D	2												
21	0.7	MD	MD	8	α	D	8	α	D	2									
22	0.7	MD	MD	4	MD	M	2												



TABLA XV-RESULTADOS DE EVALUACION
LAMINA FOSFATIZADA

FORMULACION #	ESPESOR mils.	TIEMPO DE EVALUACION																	
		100Hr			175Hr			300Hr			400Hr			500Hr			750Hr		
		A	F	S	A	F	S	A	F	S	A	F	S	A	F	S	A	F	S
1	0.8	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10
2	0.8	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	F	8
3	1.2	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	F	8	MA	F	8			
4	1.1	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	F	8	MA	F	6
5	1.0	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10
6	0.8	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	H	10
7	0.9	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10
8	0.8	0	N	10	0	N	10	MA	F	8									
9	0.9	0	N	10	0	N	10	MA	F	8									
10	1.1	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	F	6
11	1.2	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	F	8
12	1.1	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	F	8
13	0.7	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10
14	0.7	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10
15	0.8	0	N	10	0	N	10	MA	F	8									
16	0.8	0	N	10	0	N	10	MA	F	8									
17	0.7	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10	0	N	10
18	0.7	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	F	8	MA	F	8			
19	0.7	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	F	8	MA	F	8	MA	F	8
20	0.7	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	F	8	MA	F	8	MA	F	8
21	0.7	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	MA	8	MA	F	8	MA	F	8
22	0.7	0	N	10	0	N	10	0	N	10	MA	F	8	MA	F	8			

bussan 11-M1 (50/50, 75/25).

Es posible obtener primarios de superficie (lija--do) sin los pigmento tóxicos clásicos (cromato, plomo), i.e., las formulaciones de metaborato de bario 100%, óxido de zinc 100% y bussan 11-M1 75/25, satisfacen la especificación auto motriz de resistencia a la corrosión. Es necesario para la implantación de estos primarios poco tóxicos un buen control del sistema de fosfato en la línea de ensamble.

Todas las formulaciones en cámara de inmersión resistieron 1000 horas sin presentar burbujas, por lo que esta prueba no es recomendable para probar resistencia a la corrosión en un tiempo menor a 1000 horas.

5. CONCLUSIONES

La interacción de los elementos naturales tales como la lluvia, la nieve y la humedad en conjunto con sustancias químicas introducidas en el medio ambiente generan una química compleja, la cual es altamente corrosiva y extremadamente difícil de duplicar para propósitos de prueba. Además, el agresivo ion cloro en las áreas costeras y los contaminantes atmosféricos dan sustancias químicas ácidas cuya naturaleza es también corrosiva. El entrapamiento de la humedad donde se forman los lodos generan un electrolito estacionario y un ambiente de hendidura, así como un aumento en el tiempo de humedad. Las pruebas que están designadas para duplicar los ambientes automotivos no pueden dar todos los factores presentes, especialmente por la química compleja, sin embargo, ciertos aspectos pueden ser simulados en una prueba particular.

La aplicación de la teoría moderna de corrosión brevemente revisada aquí es muy útil para conducir un programa efectivo para combatir un ambiente altamente corrosivo. El desarrollo de los mecanismos de corrosión actualmente aceptados han sido un instrumento para una más clara definición de los requerimientos básicos para el control de la corrosión. La corrosión de un metal puede ser controlada por la reducción de las velocidades de reacción de reducción parcial anódica o catódica de los procesos de corrosión, o por aislamiento del metal de ambientes corrosivos (electrolito). La reducción en una o ambas reacciones parciales puede ser acompañada, por ejemplo, con el uso de inhibidores o recubrimientos metálicos de sacrificio. El funcionamiento de una pintura de recubrimiento sobre acero expuesto a ambientes co

rosivos ha sido estudiado recientemente (22, 23, 59). Un entendimiento del mecanismo de corrosión para el herrumbre del acero ha sido esencialmente, el establecer los factores que producen la pérdida de adhesión obtenida por muchas pinturas. El reciente desarrollo de mejores sistemas de pintura es una nota sobresaliente de tales investigaciones (25).

Los principales factores involucrados en la protección de la corrosión por recubrimientos orgánicos son películas de pintura impenetrables, una imposibilidad práctica para prevenir la iniciación de la corrosión al prevenir que el electrólito llegue a la superficie. Sin embargo, si el electrólito llega al acero por penetración en la película, --vía defectos microscópicos o como comunmente ocurre por daños mecánicos de la película, la corrosión comienza. La pérdida de adhesión del primario está directamente involucrada en las primeras etapas de corrosión; la causa dominante de corrosión induce pérdida de adhesión por la formación de álcali a partir de la reducción catódica de oxígeno.

Las diferencias mayores se observan en la habilidad de varios sistemas de pintura para retardar la dispersión de la corrosión en ambientes salinos. El álcali catódicamente formado puede degradar la resina, por ejemplo, a través de la saponificación del ester. La ruptura extensiva del primario puede ocurrir. Se prefieren los primarios resistentes a álcalis. Los pigmentos inhibidores de la corrosión pueden mejorar el funcionamiento pero su efectividad depende en parte del tipo de resina empleada. Los recubrimientos orgánicos pueden ser seleccionados por resistencia al álcali y eficiencia en la inhibición de la corrosión al ser probados sobre paneles de acero. La presencia, tipo y calidad de los recubrimientos de conversión tienen una fuerte influencia sobre la protección a la corrosión lograda por los sistemas de

pinturas.

De los resultados obtenidos en lámina negra, observamos que las mejores formulaciones sólo resistieron 100 horas de exposición en cámara salina. La óptima protección de la carrocería se logra si las reparaciones son evitadas; las reparaciones de los daños de pintura mayores (reparar hasta el metal base) son completados sin el beneficio del sistema de fosfato. Dado que el acabado de la carrocería de los automóviles es una operación compleja que está expuesta a numerosos problemas que pueden disminuir la resistencia a la corrosión de las partes, hay que lograr evitar esos problemas de corrosión con la completa utilización de los sistemas de acabado y desarrollar un fosfato para su aplicación en este tipo de reparaciones.

La prueba de inmersión en agua fresca para el sistema fosfato-primario está más dirigida a la evaluación del fosfato; si se quiere utilizar esta prueba para la evaluación de la corrosión es necesario ampliar el tiempo de exposición y rayar con un punzón las láminas.

Se puede desarrollar evaluaciones en la industria de pinturas por medio de pastas lo cual ahorra una cantidad formidable de tiempo debido a la eliminación de la molienda por formulación a probar.

Es posible desarrollar primarios automotivos más seguros en su lijado con pigmentos tales como bauxita y óxido de zinc.

El entendimiento de las teorías modernas de corro-

sión, la química del medio ambiente y los procesos automotivos de aplicación de primarios permitirán un mejor desarrollo de materiales anticorrosivos.

VI. BIBLIOGRAFIA

- 1.- P. J. Sereda, Industrial and Ingenieering Chemistry, Vol. 52, No 2, p 157, 1960.
- 2.- H. Gutman and P.J. Sereda, ASTM Stp 435, p 326, ASTM 1968.
- 3.- W. H. Vernon, Transactions Faraday Society, Vol. 27, p - 265, 1931, and Vol. 31 p 1668, 1935.
- 4.- N. D. Tomashov, "The Science of Corrosion", McMillan, N.Y., 1966.
- 5.- G. E. Likens and F. H. Bormann, Sci. Vol. 184, p 1176, 1974.
- 6.- G. E. Likens, Chemical and Engineer News, Vol. 54, November 22 p 29, 1976.
- 7.- J. N. Friend, J. Oil and Colour Chemist's Asso. 7, 5 (1924).
- 8.- J. E. O. Mayne and U. R. Evans, J. Soc. Chem. Ind. Rev., 22, 109 (1944).
- 9.- J. E. O. Mayne, Official Digest No. 325, 127 (1952).
- 10.- J. V. Petrocelli, "Electrochemistry of Dissolution Processes", The Surface Science of Metals and Semiconductors, H. C. Gatos, Ed. John Wiley and Sons, N. Y., 326, 1960.
- 11.- J. P. Hoar, "The anodic Behavior of Metals", Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 2, J. O'M Bockris, Ed. Butterworths Scientific Publications, 262, 1959.
- 12.- C. Wagner and W. Traud, "On the Interpretation of corrosion Phenomena by Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed Electrodes", Z. Elektrochem., Vol. 44, 391, 1938.
- 13.- M. G. Fontana and N. D. Greene, Corrosion Engineering, Mc Graw-Hill Book Co., N. Y. 297, 1967.
- 14.- L. Rosenfeld and J. K. Marshakov, "Mechanism of Crevice Corrosion", Corrosion, Vol. 20, 115t, 1964.
- 15.- W. D. France, Jr., "Crevice Corrosion in Metals", Localized Corrosion-Cause of Metal Failure, ASTM Stp 516, ASTM 164, 1972.

- 16.- Z. Szklarska-Smialowski, "Pitting Corrosion", Corrosion, Vol. 27, 223, 1971.
- 17.- J. Misawa, J. Kyuno, W. Suetaka and S. Shimodaira, "The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Effect of Cu and P on the Rust Formation of Low Alloy Steels", Corrosion Science . 11, 35, 1971.
- 18.- U. R. Evans and C. A. J. Taylor, "Mechanism of Atmospheric Rusting", Corrosion Science Vol. 12, 227, 1972.
- 19.- G. Schikkor, "Mechanism of Atmospheric Rusting of Steels", Werkstoffe Korr. Vol. 14, 19, 1963.
- 20.- L.L. Shreir, "Localized Corrosion", Corrosion Vol. 1 2nd Ed. , L. L. Shreir, Ed., Newnes-Butterworths, London, 1:130-191, 1976.
- 21.- G. Wranglen, "Pitting and Sulfide Inclusions in Steel, Corrosion", Corrosion Science, Vol. 14, 331 (1974).
- 22.- A. G. Smith and R. A. Dickie, "Fundamentals of Corrosion Protection by Organic Coating", to be Presented at Conference for Automotive Corrosion Prevention, S. A. E. Nov. 8-10, 1978.
- 23.- R. R. Wiggle, A. G. Smith and J. V. Petrocelli, "Paint Adhesion Failure Mechanisms on Steel in Corrosive Environments", J. Paint Technology, Vol. 40, 174, 1968.
- 24.- H. H. Uhlig, "Corrosión y Control de Corrosión", Ed. Urmo, 1970.
- 25.- F. M. Loop, "Cathodic Automotive Electrodeposition", Paper 7801189, National S.A.E. Meeting, Detroit, March 1978.
- 26.- J.E.O. Mayne, "The Mechanism of Protective Action of Paints Corrosion Vol. 2, 2nd Ed., L. L. Shreir Ed., Newnes-Butterworths, London, 1976, 15:24-37.
- 27.- L.A. van der Meer-Lerk and P.M. Heertjes, "Blistering of Varnish Films on Substrates induced by Salts", J. Oil

- and Col. Chem. Assoc., Vol. 58,79,1975.
- 28.- W. W. Kittleberger and A. C. Elm, "Water Immersion Testing of Metal Protective Paints-Role of Osmosis in Water Absorption and Blistering", Ind. Eng. Chem., Vol. 38,695, 1946.
- 29.- W. W. Kittleberger and A. C. Elm, "Water Immersion Testing of Metal Protective Paints-Role of Electrodialysis in Water Absorption and Blistering", Ind. Eng. Chem., Vol. 39,876,1947.
- 30.- T. K. Hay and G. G. Schurr, "Moisture Diffusion Phenomena in Practical paint Systems", J. Paint Tech., Vol. 43,63,1971.
- 31.- H. Haagen and W. Funke, "Prediction of Corrosion Protective Properties of Paint Films by Permeability Data," J. Oil Col. Chem. Assoc., Vol. 58,359,1975.
- 32.- P Walker, "The Effect of Water Upon the Adhesion of surface Coatings", Paint Tech., Vol. 31, No. 9, 15, 1967.
- 33.- W. Funke, "On the Relation Between the Pigment-Vehicle Interaction and Liquid Water Absorption Paint Films", J. Oil Col. Chem. Assoc., Vol. 50,942,1967.
- 34.- W. Funke, U. Zorll and B. K. Murthy, "Interfacial Effects in Solid Paint Films Related to Some Film Properties", J. Paint Tech., Vol. 40,210, 1969.
- 35.- D. Y. Perera and P. Selier, "Water Transport in Organic Coating", Vol. 1,57, 1973.
- 36.- W. Funke and H. Haagen, "Empirical or Scientific Approach to Evaluate the Corrosion Protection Performance of Organic Coating", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 17, No. 1, 50, 1978.
- 37.- H. Jullien, "Le Compartement Electrochimique Des Films Des Peintures Consideres Comme Des Membranes Poreuses", Prog. Org. Coat., Vol. 2, 99, 1973/4.

- 38.- B. W. Cherry and J. E. O. Mayne, "Ionic Conduction Through Varnish Films", 1st. Internatinal Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, p. 39, 1961.
- 39.- B. W. Cherry and J. E. O. Mayne, "The Interaction of Divalent Ions with Varnish Membranes", Official Digest, Vol. 37, 13, 1965.
- 40.- U. Ulfvarson and M. Khullar, "The Relationship between Ion Exchange Capacity and the Corrosion Protection Efficiency of Alkyd Based Anti-corrosion Paints", J. Oil Col. Chem. Assoc. Vol. 54, 604, 1971.
- 41.- C. A. Kumins, "Electrochemical Properties of Protective Coatings", Official Digest, Vol. 34, 843, 1962.
- 42.- C. A. Kumins, "Transport through Polymer Films", Polymer Reprints, Vol. 6(1), 396, 1965.
- 43.- H. L. Gerhart "Interfacial Phenomena in Corrosion Protection : Introductory Remarks-Tuesday session", Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., Vol. 17 No. 1 1978.
- 44.- A. L. Glass and J. Smith, "A Radiochemical Investigation Into the Diffusion of Ions Through Protective Films", J. Paint Tech., Vol. 38, 203, 1966.
- 45.- A. L. Glass and J. Smith "A Radiochemical Investigation of Ions Through Protective Films", J. Paint Tech., Vol. 39, 490, 1967.
- 46.- A. L. Glass, "Radiochemical Procedure for Investigation Corrosive Environment Existing Under Organic Protective Coatings", J. Paint Tech., Vol. 42, 449, 1970.
- 47.- J. E. O. Mayne and D. J. Mills, "The Effect of the Substrate on the Electrical Resistance of Polymer Films", J. Oil Col. Chem. Assoc., Vol. 58, 155, 1975.
- 48.- J. Boxall and J. A. von Fraunhofer, "Studies on Polymeric Coating for Metals", Trans. Inst. Met. Fin. Vol. 54, 112, 1976.

- 49.- M. W. Kendig and H. Leidheiser, Jr., "The Electrical Properties of Protective Polymer Coatings as related to Corrosion of the substrate," J. Electrochem. Assoc. Vol. 123, 982, 1976.
- 50.- W. A. Anderton, "Problems of Adhesion with Cathodic Protection", Official Digest, Vol. 36, 1210, 1964.
- 51.- U. R. Evans, "Electrochemical Corrosion of Painted or Lacquered Steel with Special Reference to the Alkaline Peeling of the Coat ", Trans. Electrochem. Soc., Vol. 55, 243, 1929.
- 52.- P. J. Gay, "Blistering of Paint Films on Metal Under Submarine Conditions," J. Oil Col. Chem. Assoc., Vol. 32, 488, 1949.
- 53.- U. R. Evans and C. A. Taylor, "Metal-Pigmented Paints for the Protection of Steel", Trans. Inst. Met. Finishig, Vol. 39, 188, 1962.
- 54.- J. S. Hammond, J. W. Holubka and R. A. Dickie, "On the Locus of Paint Adhesion Failure in Corrosion," General Papers and New Concepts in Coatings and Plastics Chemistry, Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry, 176th National Meeting American Chemical Society, -- Miami, September 10-15, 1978.
- 55.- J. S. Hammond, J. W. Holubka, A. M. Durisin and R. A. Dickie, "ESCA Studies of Chemical Derivatization for surface Analysis of Polymers ", Symposium on Surface Modification of Polymer Division of Surface and Colloid Chemistry, 176th National Meeting, American Chemical Society, -- Miami, September 10-15, 1978.
- 56.- R. R. Wiggle A. G. Smith and J. V. Petrocelli, "Paint Adhesion Failure Mechanisms on Steel in Corrosive Environments", J. Paint Tech., Vol. 40, 174, 1968.
- 57.- O. D. Gonzales, P. H. Josephic and R. A. Oriani, "The under Cutting of Organic Lacquers on Steel", J. Electrochem

- em. Soc. Vol. 121,29, 1974.
- 58.- A. G. Smith. and R. A. Dickie, "Adhesion Failure Mechanisms of Primers", Ind. Eng. Chem., Prod, Rev. Dev., Vol. 17, No. 1, 42, 1978.
- 59.- Hospadaruk, J. Huff, R. W. Zurrilla and H. T. Greenwood, "Paint Failure, Steel Surface Quality and Accelerated Corrosion Testing", Paper 780186, National SAE Meeting, Detroit, March, 1978.
- 60.- R. W. Zurrilla and V. Hospadaruk, "Quantitative Test for Zinc Phosphate Coating Quality", Paper 780187 National SAE Meeting, Detroit, March 1978.
- 61.- L. R. Sherman, Official Digest No. 28, 645, (1956).
- 62.- U. R. Evans, J. Oil & Colour Chemists' Asso., 21,219, - 284 (1938).
- 63.- W. W. Kittelberger and A. C. Elm, Corrosion, 5,101,155, (1949).
- 64.- J. E. O. Mayne, J. Soc. Chem. Ind. 66,93, (1947).
- 65.- J. Blowes, M. J. F. Meason, and A. Pass, J. Oil & Colour Chemists Asso., 37,411,483(1954).
- 66.- N. J. Read, J. Oil & Colour Chemists' Asso., 33,295, (1950) .
- 67.- J. W. Chilver, J. Oil & Colour Chemists' Asso., 41,5, 352,(1958).
- 68.- N. J. Read, Official Digest,29,391,751 (1957).
- 69.- J. W. Chilver, J. Oil & Colour Chemists' Asso., 39,12, 912 (1956).
- 70.- Buckman S. J. and Pera J. D. ,U. S. Patent 3,033,700, "Silica-Coated Barium Metaborate Pigments and Processes of Producing the Same ", (May 8, 1962).
- 71.- Buckman, S. J. , and Pera , J. D. , U. S. Patent 3,060, 049, "Barium Metaborate-Silica Particles and Methods of Preparing Same ", (October 23, 1962).

- 72.-Buckman, S. J. and Stitt, W. D. , "Microbiology of Paint Films I. A. Review of General Principles", Amer. Paint J. , 41(3), 9-10 (1957).
- 73.- Hoffmann, E. "Inhibition of Mold Growth by Fungus-Resistant Coating Under Different Environmental Conditions", J. Paint Tech. , 43,(558), 54-59 (1971).
- 74.- Ross, R. T. , "Microbiology of Paint Films VII. The Problem and a Solucion", Spotlights, (January 1959).
- 75.- Ross, R. T. and Wienert, L. A. , "Modified Barium Metaborate-Aversatile Pigment II. Benefits Provided to Alkyd Paints", Amer. Paint J. , 50,(50), 58,60,62,63,66-67,70-71,74-75 (1967).
- 76.-Wienert, L. A. and Ross , "Modified Barium Metaborate Aversatile Pigment I Limitationd of Test Fences in the Evaluation of Exterior House Paints", Amer. Paint J. ,-- 51, (7), 46-56 (1966).
- 77.- Wienert, L. A. and Pigment III . Usefulness in Epoxy-Ester Coatings", Amer. Paint J., 52(29), 60-70 (1968).
- 78.- Clive H. Hare, "Improved Anti-Corrosive Primers," - - Moderns Paints and Coatings, July 1975, p 31 .
- 79.- J. A. Chess, M. R. Hastings, and A. Paolini, Jr. "Accelerated Corrosion Testing", Journal of Coatings Technology, p. 55, Vol. 49, No. 633, October 1977.
- 80.- SAE- Techical Book p. 78, "Designing for Automotive Corrosion Prevention", 1978.
- 81.- Payne , "Coating Technology", Vol. 1 & 2 , Ed. John Wiley, 1965.
- 82.- A. Blanco Matas y Y. Villegas, "Tecnología de Recubrimientos Orgánicos", Vol. 1 y 2 , Ed. Química, 1974.
- 83.- NACE.- "Basic Corrosion Course", National Association of Corrosion Engineers, 9th. Ed., 1979.