

93  
29



**Universidad Nacional Autónoma  
de México**

---

---

**Facultad de Química**

**CONVERTIDORES DE OXIDOS**

**TRABAJO ESCRITO**

**Que para obtener el Título de  
INGENIERO QUIMICO**

**presenta**

**Carlos Israel Sánchez Vázquez**



**1989**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

## I N D I C E

1.	INTRODUCCION	1
2.	METODOS DE CONTROL DE LA CORROSION.	3
	2.1 GENERALIDADES	3
	2.2 DISEÑO	5
	2.3 SELECCION DE MATERIALES	6
	2.4 INHIBIDORES DE CORROSION	7
	2.5 PROTECCION ELECTROQUIMICA	8
	2.6 RECUBRIMIENTOS	9
	2.7 CONVERTIDORES DE OXIDOS	10
3.	BASES DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS CONVERTIDORES DE OXIDOS	13
4.	EVALUACION DE CONVERTIDORES DE OXIDOS	16
	4.1 PRODUCTOS COMERCIALES	16
	4.2 SUSTRATOS	17
	4.3 PRUEBAS	18
	4.4 DISCUSION	30
5.	CONCLUSIONES	34
6.	BIBLIOGRAFIA	36

## 1. INTRODUCCION

La mayoría de las personas están familiarizadas con la corrosión en alguna de sus formas, particularmente con la "herrumbre", propia de los materiales ferrosos, aunque no solamente el hierro es susceptible de corroerse.

La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales fabricados por el hombre. Podemos decir que es en cierto sentido inevitable. Recordemos que los metales, salvo excepciones como los metales nobles (oro, platino), no existen como tales en la naturaleza, sino combinados con otros elementos formando minerales como óxidos, sulfuros, carbonatos, etc.

Para la obtención de los metales en estado puro debemos recurrir a la separación a partir de sus minerales, para lo cual se emplea una gran cantidad de energía. Una vez producidos, los metales tienden a regresar a su estado natural.

Aunque como se mencionó anteriormente, la corrosión es inevitable, es posible controlarla por medio de diversos métodos.

Dentro de los métodos de control, los recubrimientos anticorrosivos representan el método más ampliamente utilizado en la práctica ingenieril. El problema principal en la aplicación de -

un determinado sistema de recubrimiento, estriba en la necesaria preparación de la superficie a recubrir.

Actualmente, y como una alternativa a lo anterior, han empezado a salir al mercado una serie de productos conocidos genéricamente como CONVERTIDORES DE OXIDOS, que sin necesidad de una -- limpieza o preparación adecuada de la superficie, y aprovechando las características propias de los óxidos metálicos, responsables de la pasivación, confieren propiedades protectoras que pueden -- ser una alternativa al pintado del acero estructural.

En este trabajo se presenta el mecanismo de funcionamiento de los convertidores de óxidos, así como también una evaluación -- del desempeño de algunas formulaciones tanto comerciales como experimentales como posibles recubrimientos protectores contra la -- corrosión.

## 2. METODOS DE CONTROL DE LA CORROSION.

### 2.1 GENERALIDADES

La corrosión puede definirse como el paso de un metal a un estado químico combinado. De manera que no únicamente la herrumbre del acero, formada en una atmósfera húmeda, es un ejemplo de corrosión, sino también la generación en el laboratorio de hidrógeno a partir de cinc metálico y ácido clorhídrico.

Frecuentemente se llega a la conclusión de que la corrosión es simplemente una reacción entre un metal y su ambiente. La Figura 1 intenta ampliar esto, indicando que hay un tercer parámetro: las circunstancias. La mayoría de los especialistas en corrosión aceptan que no es suficiente considerar únicamente el material cuando se trata de controlar la corrosión. El medio ambiente es importante. Se acepta también qué: el medio no específica, ni la magnitud del problema de corrosión está definido, considerando simplemente los principales componentes del medio (pH, sólidos disueltos totales, presencia de oxígeno, etc.); los componentes secundarios (especialmente cantidades pequeñas de especies sensibles tales como cloruros, sulfuros o cationes de metales pesados) también son importantes. De manera que para llegar a un control de la corrosión, se deben incluir también estas últimas especies en cualquier análisis de un problema. Sin embargo, generalmente se ignora la importancia de las circunstancias bajo

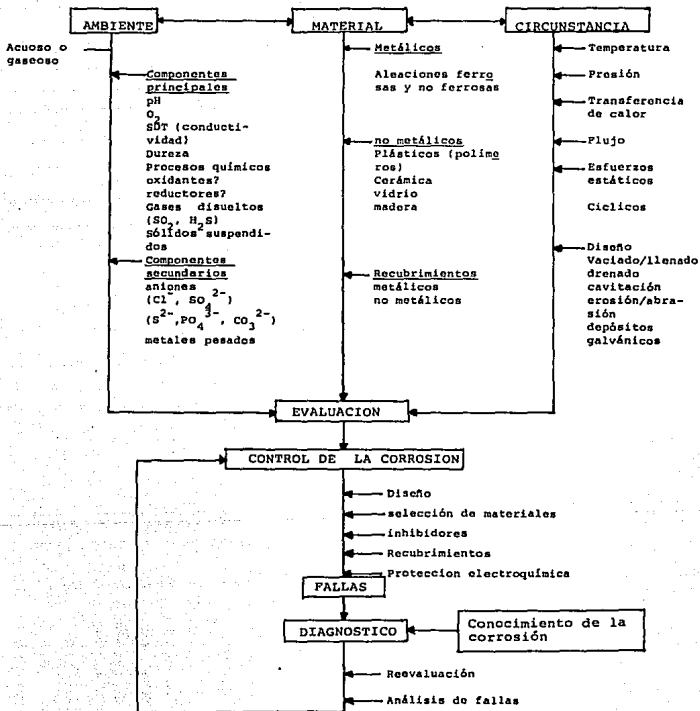


Figura 1 Análisis y controlde la corrosión como un sistema.

las cuales se lleva a cabo la corrosión y que tanto afecta en la magnitud y forma de ataque así como los métodos de control. En la Figura 1 se enlistan algunas de las circunstancias comunes más importantes en el uso de los metales que contribuyen al desarrollo de la corrosión.

De dicha Figura queda claro que la corrosión es una interacción compleja entre el metal y su medio ambiente bajo circunstancias particulares de exposición. Es necesario estimar el problema global antes de determinar el método o métodos de control de la corrosión. La Figura 1 lleva también a establecer dos puntos principales. Primero, hay cinco métodos esenciales de control: diseño adecuado, selección de materiales, uso de inhibidores, protección anódica o catódica y aplicación de recubrimientos protectores. Segundo, que habiendo hecho un análisis sistemático del problema, el régimen seleccionado para controlar la corrosión puede fallar en la práctica. En este caso se requerirá una revisión del problema, la cual frecuentemente revela algún aspecto -- que no se había previsto.

## 2.2 DISEÑO

Es muy cierto que un buen diseño puede permitir el uso, -- con buen éxito, de materiales relativamente baratos en situaciones en que exista el peligro de corrosión. De manera inversa, un mal diseño puede exponer, aún a los materiales más caros, al ries



go de sufrir corrosión.

Algunas formas de corrosión son más fáciles de controlar con un buen diseño que otras. Así, la corrosión por cavidades, corrosión galvánica, corrosión bajo tensión, corrosión fatiga y corrosión por cavitación pueden ser controladas de una manera efectiva poniendo mucha atención en la etapa de diseño.

La responsabilidad del diseñador en el control de la corrosión va más allá de la mesa de dibujo, incluye consideraciones sobre las técnicas de fabricación, montaje y mantenimiento que serán empleadas. En las primeras dos operaciones se pueden crear circunstancias bajo las cuales los materiales pueden fallar. Tanto los fabricantes como los responsables del montaje deben ser informados de los procedimientos que se adoptaran para asegurar la integridad de la estructura. El diseño de cualquier equipo debe hacerse teniendo en mente las necesidades de mantenimiento posterior. Esto también es cierto en el caso de mantenimiento para el control de la corrosión; los accesos para pintado, o simplemente para limpieza son responsabilidad del diseñador.

### 2.3 SELECCION DE MATERIALES.

Una parte esencial del proceso de diseño es la adecuada selección de materiales como un medio de control de la corrosión. Sin embargo, el objetivo no es seleccionar el material más resis-

tente a la corrosión. La ingeniería de materiales debe satisfacer un número de requisitos (como resistencia mecánica, apariencia, facilidad de fabricación, disponibilidad de datos de diseño, etc.) incluyendo resistencia a la corrosión. La selección final es el resultado de un gran número de comparaciones entre una variedad de consideraciones técnicas y factores económicos.

Los materiales usados en ingeniería no están restringidos a los materiales metálicos; los plásticos, vidrios, hules, cerámicas, cementos, representan otras posibilidades.

Cuando se tiene a la vista un problema de selección de materiales, una política sana es investigar que se ha hecho antes. Si lo hecho anteriormente ha probado ser efectivo, decidir si es una solución aceptable para el caso presente. No hay mejor guía que las experiencias anteriores.

#### 2.4 INHIBIDORES DE CORROSION.

Otro método de controlar la corrosión es modificar el ambiente. En principio, es posible remover el agente agresivo, aunque comúnmente resulta inconveniente o imposible. En lugar de esto, pueden añadirse algunas sustancias químicas (necesariamente en pequeñas cantidades), las cuales producen una disminución en la velocidad de corrosión del metal. Dichos productos se conocen como inhibidores de corrosión.

Los inhibidores pueden emplearse en diversos ambientes. En ambientes acuosos se emplean compuestos orgánicos o inorgánicos, los segundos pueden subdividirse en compuestos oxidantes y no oxidantes.

En otros medios, por ejemplo en espacios cerrados, es posible proteger contra la corrosión atmosférica usando inhibidores en fase vapor.

Hay algunos inconvenientes en el uso de inhibidores. Los más obvios son: pueden contaminar el fluido al que se expone el metal (lo cual es muy importante en fluidos de proceso), pueden llegar a otras partes de la planta, lo que representa un daño potencial (las aminas se usan frecuentemente como inhibidores de corrosión para el acero y son aceleradores en la corrosión del cobre), etc.

## 2.5 PROTECCION ELECTROQUIMICA.

Los métodos de protección electroquímica se dividen en:

a) Protección catódica. El potencial de corrosión de un metal puede llevarse a una región de inmunidad, por medio del uso de un material que sea anódico al metal, conectado electricamente y expuesto al mismo medio. La protección se gana a expensas de la disolución del material, al cual se le conoce como ánodo de sacrificio. Ejemplos de esto es el uso de placas de cinc en calde-

ras y en cascos de buques.

Otra manera de proteger catódicamente un metal es aplicando una diferencia de potencial por medio de una fuente de corriente directa, conectada entre el metal a proteger y otro electrodo. Este método se le conoce como protección por corriente impresa.

b) Protección anódica. En este tipo de protección se aplica al metal una diferencia de potencial de signo opuesto al aplicado en la protección catódica, llevándolo hacia una región de pasivación (haciéndolo más anódico). Pueden presentarse dos posibles problemas en este método: 1) El metal se lleva a través de una región fuertemente corrosiva, de manera que si por alguna razón la protección falla, la corrosión puede ser severa, 2) La capa protectora que se forma se determina únicamente por experimentación, el diagrama de Pourbaix solamente indica que las condiciones son tales que el producto sólido puede formarse.

## 2.6 RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos son productos especiales que representan el método de control de la corrosión más ampliamente usado. Se utilizan para proporcionar protección a largo plazo en un amplio intervalo de condiciones de corrosión, desde exposición a la atmósfera hasta inmersión total en soluciones fuertemente corrosivas.

La función de un recubrimiento protector es separar dos materiales altamente reactivos, esto es, prevenir que los vapores, líquidos, sólidos o gases altamente corrosivos, entren en contacto con el sustrato fundamental de la estructura; el recubrimiento actúa como una barrera que impide el contacto. Esta separación física de los dos materiales, medio y sustrato es sumamente importante.

Una razón por la que los recubrimientos no funcionan adecuadamente es que no se consideran como un sistema integral. Para que un proyecto de aplicación de un recubrimiento sea exitoso, debe enfocarse como cualquier problema de ingeniería, empezando con el diseño de la superficie a proteger, y terminando con una cédula de supervisión del trabajo terminado.

Los puntos que normalmente se consideran cuando el recubrimiento se enfoca como un sistema integral de protección incluye:

- Diseño de la superficie
- Preparación de la superficie
- Selección de materiales de recubrimiento
- Aplicación
- Economía del sistema

## 2.7 CONVERTIDORES DE OXIDOS

La preparación adecuada de una superficie es quizá el factor más importante para obtener el mejor rendimiento de un recubrimiento. El problema principal al preparar una superficie, es la eliminación de todas las costras, herrumbre y contaminantes -- asociados al sustrato. Aunque el uso de algún método particular está indicado por el tipo y cantidad de los productos de corrosión presentes, los métodos de preparación de superficies pueden ser químicos o físicos (mecánicos). Los métodos químicos incluyen limpieza con solventes, detergentes, etc., los métodos físicos o mecánicos incluyen la remoción mediante cepillado manual, - por chorro de agua, por chorro de arena u otro material, y herramientas.

Sin embargo, los costos excesivos y los inconvenientes -- asociados con dichos métodos, han alentado los esfuerzos para desarrollar métodos alternativos de preparación de superficies metálicas tanto para uso industrial como doméstico. Estos esfuerzos se han centrado en desarrollar sistemas de recubrimientos que puedan ser aplicados a superficies que no tengan una preparación adecuada. Aunque los mecanismos de acción de estos sistemas son variados, pueden clasificarse como productos que una vez aplicados cumplen las siguientes funciones:

- a) Convierten los óxidos en magnetita
- b) Inactivan sales solubles
- c) Convierten los óxidos en otros productos

La última categoría es la más atractiva y a la fecha la --  
más polémica de los recubrimientos superficiales, y constituyen -  
un grupo de recubrimientos llamados genéricamente "CONVERTIDORES  
DE OXIDOS".

### 3. BASES DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS CONVERTIDORES DE OXIDOS

Los recubrimientos convertidores de óxidos son productos a base de agua que reaccionan directamente con una superficie oxidada para formar un complejo organometálico inerte, insoluble en agua, que puede ser recubierto con alguna otra capa de recubrimiento. La gran mayoría de los convertidores de óxido comerciales incorporan algún tipo de compuesto polihidroxilado, como por ejemplo algún tanino (Figura 2).

La transformación de una superficie oxidada, después de la aplicación de un convertidor de óxido, en una superficie de color azul oscuro típico, se ha atribuido a la formación de un complejo, entre la parte polifenólica de la resina tánica y los óxidos e hidróxidos del hierro. Aunque indudablemente se forman otros productos complejos, el complejo hierro-tanato ha sido mencionado como el principal producto (Figura 3).

También es posible que se forme el complejo hiero-tanato como resultado de la naturaleza reductora del tanino. En algunos casos se ha sugerido que la estabilización de la superficie oxidada con una solución de tanino puede llevar a la formación de magnetita después de un cierto tiempo, vía reducción del complejo hierro-tanato. Sin embargo la naturaleza y extensión exacta de la reacción y de las especies reactivas involucradas es incierta.



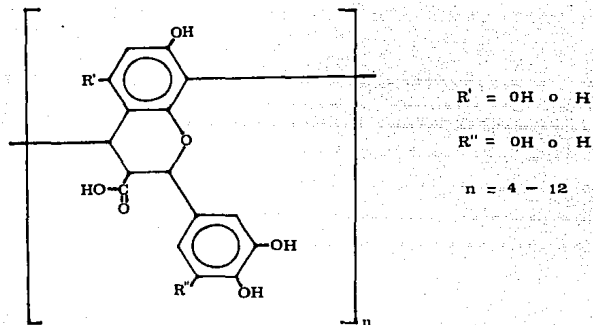


Figura 2. Estructura típica de compuestos polihidroxilados usados en convertidores de óxido.

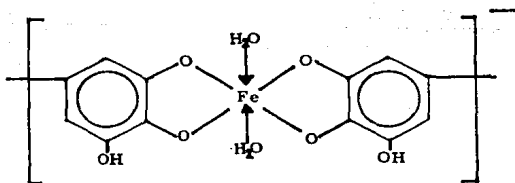


Figura 3. Complejo hierro-tartrato.

Los complejos hierro-tanato formados a partir de la herrumbre, han sido caracterizados por análisis de rayos X como estructuras amorfas. La película hierro-tanato resultante se ha propuesto que existe como una red muy cerrada de eslabones con muchos cruces de iones férricos y moléculas de tanino. La información comercial cita la insolubilidad en agua de estas películas y por lo tanto su resistencia a la corrosión esta indicada por el tipo de tanino usado.

#### 4. EVALUACION DE CONVERTIDORES DE OXIDO

##### 4.1 PRODUCTOS COMERCIALES

Los dos tipos generales de convertidores de óxido a base de tanino que existen comercialmente son: los que contienen un polímero base agua, y aquellos que no lo contienen. Una característica similar en los dos tipos de productos es el uso de soluciones acuosas o emulsiones ácidas (pH 1.2 a 3.0). Las diferencias incluyen viscosidad, aplicación, y aplicación posterior de otro recubrimiento.

Típicamente, los productos que no contienen polímeros tienen menores viscosidades que las formulaciones a base de polímeros. La baja viscosidad de los productos libres de resinas permite una buena penetración de la superficie oxidada, aunque la película resultante es más delgada que con recubrimientos a base de polímeros. Estos productos normalmente incorporan cantidades de ácido fosfórico además del tanino, por lo que, las superficies tratadas con estos productos libres de resinas, requieren un enjuague con agua antes de la aplicación de un recubrimiento primario. El resultado normal después de la etapa de enjuague es una superficie con apariencia de enyesado, lo cual es un problema común que se presenta cuando se usan recubrimientos sin polímero.

Los productos de base polímero no contienen ácido fosfórico.

co y son recubrimientos semejantes a un primario. Por lo tanto - las formulaciones de base polímero pueden ser aplicadas a las superficie oxidada y posteriormente aplicar directamente un acabado sin enjuague o preparación previa.

#### 4.2 SUSTRATOS

Con el objeto de evaluar el funcionamiento de algunos productos comerciales, se han realizado experimentos en sustratos -- oxidados. En este estudio se utilizaron dos tipos de aceros, -- acero AISI 1010 y acero estructural AISI 1020. Las placas de acero AISI 1010 nuevas, previamente desengrasadas con metanol, se expusieron a niebla salina al 5% (ASTM B 117) por dos semanas. Las placas tratadas de esta manera presentaron superficies que tenían picaduras y estaban completamente oxidadas. La capa de herrumbre formada, después de un cepillado con cepillo de alambre, tenía un espesor mayor a 10 milésimas de pulgada ( $250 \mu\text{m}$ ), medida por mi--croscopía electrónica. Las muestras de acero estructural AISI -- 1020 consistieron en placas hechas con cortes de lámina la cual - se había colocado por dos años a la intemperie. En estas mues--tras, la capa de óxido se estimó en menos de 10 milésimas - --- ( $250 \mu\text{m}$ ).

El análisis de la estructura de los productos de corrosión se llevó a cabo utilizando técnicas de difracción por rayos X, -- comparando con patrones estadares. También se realizaron análi-

sis de la superficie utilizando técnicas de espectroscopía infrarroja.

El análisis de los sustratos oxidados revela que las principales especies presentes son isómeros estructurales del  $\text{FeOOH}$  en la superficie y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) debajo de las capas superficiales, en ambos tipos de aceros. La mayor parte de  $\text{FeOOH}$  y demás especies no identificadas pueden removerse por medio de un cepillado.

#### 4.3 PRUEBAS

Las placas previamente oxidadas fueron cepilladas y lavadas con agua deionizada para eliminar todo el óxido desprendido, así como diversos contaminantes como grasas, aceites y polvos, antes de la aplicación de los recubrimientos. La aplicación sobre las superficies oxidadas se hizo siguiendo las instrucciones del fabricante. Todos los recubrimientos se aplicaron con brocha y se dejaron secar durante 48 horas antes de recubrirse con un primario y/o un acabado.

Las superficies tratadas con los convertidores de óxido -- experimentales y comerciales se sujetaron a métodos de prueba de exposición acelerada y se evaluaron utilizando las normas ASTM. Las pruebas realizadas fueron:

- Exposición a niebla salina al 5%. (ASTM B 117).

Uno de los principales requisitos de un producto convertidor de óxido es la propiedad de resistencia a la corrosión. Cuando se aplica adecuadamente una capa de acabado, la superficie convertida debe parar o retardar la oxidación de la superficie tratada y colocada a la intemperie. Se probaron varios productos comerciales y experimentales en sus propiedades de resistencia a la corrosión exponiendo las placas tratadas, a niebla salina al 5% (ASTM - 117). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

En general, las placas tratadas mostraron poca resistencia a la corrosión después de 300 horas de exposición. La resistencia a la corrosión de los productos probados fue aparentemente más dependiente de las propiedades aislantes del primario aplicado o de la resina incorporada que de la capacidad del producto a formar complejos con la superficie corroída. Esta apreciación se apoya en el hecho de que una placa oxidada sin tratar, recubierta con una laca vinil acrílica, mostró mejor resistencia a la corrosión que las placas tratadas con convertidores de óxido que fueron cubiertas con barreras protectoras de resinas menos efectivas.

Una razón de que las placas tratadas mostraron poca resistencia a la corrosión puede ser la incapacidad de estos productos o penetrar de una manera efectiva el espesor de óxido presente en dichas placas [ mayor de 10 milésimas ( $250 \mu m$ )]. En todas las placas se encontraron grandes cantidades de óxido sin convertir -

Tabla 1 Propiedades de resistencia a la corrosión de productos seleccionados:  
exposición de placas tratadas a rocío salino al 5% por 300 Horas.

Producto No.	Tipo de producto	Primario usado (1)	Espesor del recubrimiento seco [ Mils ( $\mu$ m ) ]	Ruptura del óxido (ASTM D - 610)
1	Solución oligomérica	A	1.0 (25)	4
2	Solución de tanino	A	1.0 (25)	4
3	Solución de tanino	A	1.0 (25)	5
4	Emulsión de tanino	—	1.0 (25)	3 +
5(2)	Resina vinil-fenólica	—	1.5 (38)	4
6	Látex acrílico	—	1.5 (38)	4
1	—	B	1.5 (38)	9 +
1	—	B	2.5 (64)	10
Placa oxidada sin tratar.	—	B	2.5 (64)	7 +

(1) Sistema primario: A = laca acrílica, B = laca vinil acrílica

(2) Los productos fueron aplicados a placas de acero AISI 1010 oxidadas en niebla salina al 5%, que tenían de 10 a 20 mils ( 250 a 500  $\mu$ m) de óxido y fueron recubiertos con acrílico automotriz.

debajo de la superficie convertida de color azul oscuro. Aunque no se obtuvo la conversión completa de las superficie oxidada, -- las pruebas de exposición subsecuente revelaron que los productos convertidores de óxido operaban mejor en placas con menos de 10 - milésimas (  $250 \mu m$  ) de herrumbre presente. esta última observación está de acuerdo con los reportes que establecen que la efectividad de los convertidores se reduce significativamente cuando se aplica a superficies con más de 4 milésimas (  $100 \mu m$  ) de óxido.

-Exposición a 100% de humedad a 120 F (49 C)

La resistencia a la corrosion de superficies oxidadas tratadas con convertidores de óxido libre de resinas se examinó exponiendo las placas tratadas a alta humedad (ASTM D 1748). Las - placas oxidadas incluían muestras de acero estructural AISI 1020, oxidadas por exposición a la intemperie, y muestras de placas oxidadas de la misma manera, a las cuales se les sometió a corrosión posterior por exposición a niebla salina al 5% por un mes. Los - dos tipos de placas oxidadas fueron tratadas con tres tipos de -- convertidores libres de resinas y expuestas a condiciones de 100% de humedad a 120 F (49 C) por 72 horas. La integridad de la superficie de dichas placas después del tiempo señalado se reporta en la tabla 2. De estos resultados se hace evidente que la resistencia a la corrosión proporcionada por los tres productos es limitada en ausencia de un recubrimiento primario. El tipo de placa usada no tiene una influencia significativa en el rendimiento



Tabla 2 Resistencia a la corrosión: exposición de placas a 100% de humedad a 120 F (49 °C) por 72 horas.

Producto No.	Tipo de Placa oxidada (1)	Reoxidación (ASTM D - 610)	
		Después de 24 hrs.	Después de 72 hrs.
1	Exposición natural	5	+ 2
2	Exposición natural	5	+ 2
3	Exposición natural	5	+ 2
1	Rocío salino	4	+ 1
2	Rocío salino	4	+ 1
3	Rocío salino	4	+ 1

(1) Todas las placas oxidadas contenían menos de 10 mils. (250  $\mu$ m) de óxido.

de dichos productos.

- Inmersión en agua deionizada a temperatura ambiente.

El desempeño de los recubrimientos, con y sin ácido tánico, se examinó sumergiendo las placas tratadas en agua deionizada. Muestras de acero AISI 1020 oxidadas naturalmente se recubrieron (con dos capas) con látex vinyl-acrílico, formulado con y sin ácido tánico (2.0% peso). Las placas se dejaron secar por 24 horas, posteriormente se sumergieron hasta la mitad en agua deionizada a 25 C por 2 horas. Posteriormente se analizó el contenido de hierro en agua por espectroscopía de absorción atómica (AA).

El análisis de la solución por AA reveló un alto contenido de hierro en la solución que contenía la placa que había sido recubierta con la formulación a base de tanino (solución A en la Tabla 3). Una inspección visual de las soluciones reveló que la solución A había cambiado de una solución clara a un azul oscuro, mientras que el color de la solución B fué ligeramente amarillo. Estos resultados sugieren que se disolvió un quelato de hierro a través del recubrimiento polimérico de la placa tratada con la -- formulación a base de tanino.

- Estudios de exposición en un intemperómetro (ASTM G 26 B).

El funcionamiento de un cierto número de productos conver-

Tabla 3 Resultados después de la inmersión de las placas recubiertas en agua deionizada a 25 C por 2 horas.

Solución de Inmersión	Recubrimiento de la placa sumergida (1)	Color de la solución de inmersión después de 24 hrs.	Hierro soluble detectado por AA (ppm)
A	Acido tánico/resina	Azul oscuro	5.0
B	Resina	Amarillo claro	3.0

(1) Copolímero vinil acrílico.

tidores de óxido comerciales o sustratos con menos de 10 milésimos (  $250 \mu\text{m}$  ) de herrumbre se evaluó, exponiendo las placas tratadas durante 1000 horas de prueba en un intemperómetro. El intemperómetro utilizado consiste de un arco de Xenón encerrado en el centro de un tambor rotatorio. Las muestras de prueba ( de 75 X 150 mm) se colocan en dos hileras en el interior del tambor. - Las muestras se mojan con un rocío fino de agua en un pnnto de la rotación. Las exposiciones a la radiación y rocío de agua se programaron de acuerdo a las condiciones citadas en la norma ASTM G 23, Método B. Estas condiciones cíclicas son las siguientes: 102 minutos de luz 18 minutos de luz y rocío y 6 horas de obscuridad y rocío.

Los resultados de este estudio indican que bajo las condiciones de prueba establecidas, no se observó una diferencia significativa en la resistencia a la corrosión entre las placas oxidadas que habían sido tratadas con productos convertidores de óxido y las placas que únicamente habían sido recubiertas con un primario (Tabla 4). Sin embargo, sí se notaron diferencias en el funcionamiento de varios productos aplicados directamente al óxido.

En conjunto, el uso de convertidores que contenían resina dió como resultado un ampollamiento excesivo y una pobre adhesión del recubrimiento alquidálico (acabado); una excepción es el producto no. 10, sin embargo, como se muestra en la Tabla 4, la aplicación de productos con o sin resina, afectan desfavorablemente -

Tabla 1 Propiedades de resistencia a la corrosión de productos seleccionados:  
exposición de placas tratadas a rocío salino al 5% por 300 Horas.

Producto No.	Tipo de producto	Primario usado (1)	Espesor del recubrimiento seco [ Mils ( $\mu$ m ) ]	Ruptura del óxido (ASTM D - 610)
1	Solución oligomérica	A	1.0 (25)	4
2	Solución de tanino	A	1.0 (25)	4
3	Solución de tanino	A	1.0 (25)	5
4	Emulsión de tanino	—	1.0 (25)	3 +
5(2)	Resina vinil-fenólica	—	1.5 (38)	4
6	Látex acrílico	—	1.5 (38)	4
1	—	B	1.5 (38)	9 +
1	—	B	2.5 (64)	10
Placa oxidada sin tratar.	—	B	2.5 (64)	7 +

(1) Sistema primario: A = laca acrílica, B = laca vinil acrílica

(2) Los productos fueron aplicados a placas de acero AISI 1010 oxidadas en niebla salina al 5%, que tenían de 10 a 20 mils ( 250 a 500  $\mu$ m) de óxido y fueron recubiertos con acrílico automotriz.

Tabla 2 Resistencia a la corrosión: exposición de placas a 100% de humedad a 120 F (49 °C) por 72 horas.

Producto No.	Tipo de Placa oxidada (1)	Reoxidación (ASTM D - 610)	
		Después de 24 hrs.	Después de 72 hrs.
1	Exposición natural	5	+ 2
2	Exposición natural	5	+ 2
3	Exposición natural	5	+ 2
1	Rocío salino	4	+ 1
2	Rocío salino	4	+ 1
3	Rocío salino	4	+ 1

(1) Todas las placas oxidadas contenían menos de 10 mils. (250 μm) de óxido.

Tabla 3 Resultados después de la inmersión de las placas recubiertas en agua deionizada a 25 C por 2 horas.

Solución de Inmersión	Recubrimiento de la placa sumergida (1)	Color de la solución de inmersión después de 24 hrs.	Hierro soluble detectado por AA (ppm)
A	Acido tánico/resina	Azul oscuro	5.0
B	Resina	Amarillo claro	3.0

(1) Copolímero vinil acrílico.

Tabla 4 Resultados después de la exposición de placas en el intemperómetro por 1000 horas. (ASTM G - 26 B).

Producto No.	Tipo de producto (1)	Ruptura del óxido (ASTM D - 610)	Ampollamiento (ASTM D - 714)	Adhesión (ASTM D-3359 B)
1	Solución oligomérica	10	8 M	2 B
2	Solución de tanino	8 +	9 F	2 B
3	Solución de tanino	9	9 F	2 B
5 <sup>(2)</sup>	Resina vinil-fenólica	10	1 D	0 B
6	Látex acrílico	10	5 M D	0 B
7	Látex acrílico	10	1 D	0 B
8	Látex acrílico	10	0 D	0 B
9	Látex vinil acrílico	10	4 M	0 B
10	Látex vinil acrílico	10	9 F	2 B
11	Resina epóxica	10	0 D	0 B
12	Solución inorgánica	10	10	4 B
13	Solución inorgánica	10	10	4 B
14 <sup>(3)</sup>	Control	10	10	3 B

(1) Todos los productos fueron aplicados sobre placas estructurales AISI 1020 oxidados en forma natural que tenían de 1 a 2 mils (25 a 50  $\mu\text{m}$ ) de óxido y algunas costras presentes. Todas las placas fueron recubiertas posteriormente con pintura alquídica [ espesor del recubrimiento 2 mils (50  $\mu\text{m}$ ) ]

(2) Base solvente

(3) Placa oxidada sin tratar.



Tabla 4 Resultados después de la exposición de placas en el intemperómetro por 1000 horas. (ASTM G - 26 B).

Producto No.	Tipo de producto (1)	Ruptura del óxido (ASTM D - 610)	Ampollamiento (ASTM D - 714)	Adhesión (ASTM D-3359 B)
1	Solución oligomérica	10	8 M	2 B
2	Solución de tanino	8 +	9 F	2 B
3	Solución de tanino	9	9 F	2 B
5 <sup>(2)</sup>	Resina vinil-fenólica	10	1 D	0 B
6	Látex acrílico	10	5 M D	0 B
7	Látex acrílico	10	1 D	0 B
8	Látex acrílico	10	0 D	0 B
9	Látex vinil acrílico	10	4 M	0 B
10	Látex vinil acrílico	10	9 F	2 B
11	Resina epóxica	10	0 D	0 B
12	Solución inorgánica	10	10	4 B
13	Solución inorgánica	10	10	4 B
14 <sup>(3)</sup>	Control	10	10	3 B

(1) Todos los productos fueron aplicados sobre placas estructurales AISI 1020 oxidados en forma natural que tenían de 1 a 2 mils (25 a 50  $\mu\text{m}$ ) de óxido y algunas costras presentes. Todas las placas fueron recubiertas posteriormente con pintura alquídica [ espesor del recubrimiento 2 mils (50  $\mu\text{m}$ ) ]

(2) Base solvente

(3) Placa oxidada sin tratar.

el funcionamiento de un recubrimiento de acabado, comparado con una placa sin tratar y recubierta con un acabado (placa de control). Contrariamente, la aplicación de productos de base inorgánica (como los productos 12 y 13 señalados en la Tabla 4), los cuales no contenían componentes tipo ácido tánico, dieron como resultado una mejor adhesión del acabado alquidático. El orden decreciente de adhesión del acabado proporcionado por los diferentes productos es: soluciones inorgánicas > control > soluciones de taninos > productos tanino/resinas.

- Análisis superficial de muestras oxidadas tratadas con ácido tánico.

Los espectros generados con técnicas de análisis químicos por barrido de electrones ( ESCA ) de alta resolución mostraron que el sustrato tratado con ácido tánico tenía una energía menor que la muestra sin tratar, lo cual es resultado de un incremento en la relación  $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ . Estos resultados sugieren que al menos una porción de la superficie oxidada es reducida por el ácido tánico.

Para muestras oxidadas tratadas con una solución resinosa de ácido tánico, el espectro reveló la presencia de hierro en la superficie del recubrimiento. El hecho de que se detecte en la superficie ( espesor del recubrimiento mucho mayor a  $60 \text{ \AA}$  ) sugiere que alguna forma de hierro emigra hacia la superficie recubierta.

ta. El espectro de alta resolución sugiere que el hierro emigrado tiene la misma relación  $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ , sin embargo dicho espectro tenía un considerable ruido de fondo, de manera que no se pudo realizar la cuantificación de  $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ .

- Análisis electroquímico de superficies oxidadas tratadas con soluciones y películas de taninos.

Estudios previos muestran que el acero suave sin óxidos se disuelve anódicamente, en lugar de pasivarse, en soluciones o cubierto con película de taninos. Con el objeto de entender mejor el mecanismo por el cual los componentes activos de los productos convertidores de óxido imparten resistencia a la corrosión a las superficies oxidadas tratadas, se examinó electroquímicamente la reacción de acero AISI 1018 previamente oxidado, tanto en solución conteniendo ácido tánico como aplicado como recubrimiento. Se obtuvieron curvas de polarización potenciodinámicas de muestras oxidadas sumergidas en solución acuosa de ácido tánico al 2% conteniendo 5% de NaCl. Se obtuvieron curvas similares para muestras que fueron recubiertas con solución del ácido tánico al 15% las cuales se dejaron secar por 24 horas.

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda de corrosión utilizando un electrodo auxiliar de grafito con un electrodo de referencia de Ag-AgCl. Los electrodos de trabajo consistieron en varillas de acero AISI 1018 de 1.3 cm de diámetro

montadas en moldes metalúrgicos de acrílico que tenían una área - de exposición de metal de  $1.33 \text{ cm}^2$ . Las muestras oxidadas se hicieron colocando los electrodos pulidos (terminados a  $7 \text{ m}$ ) en - un gabinete húmedo por una semana. Los electrodos fueron removi- dos después de este tiempo y se dejaron secar al aire por 24 ho- ras. Posteriormente las muestras se lijaron con lija grado 400 - para remover el óxido suelto. En todos los experimentos se utili- zó un barrido de potencial de  $1.0 \text{ mV/s}$ .

Los resultados preliminares muestran que el acero oxidado no se pasiva anódicamente en un alto grado tanto en la solución - de ácido tánico como con el recubrimiento. las gráficas de poten- cial vs. logaritmo de la densidad de corriente indican que el pro- ceso de corrosión de acero AISI 1018 oxidado en solución al 2% de ácido tánico y 5% de NaCl es similar al de una muestra oxidada co- locada en solución de NaCl al 5%. Se obtuvieron resultados simi- lares para muestras oxidadas tratadas con solución de ácido tánico al 15% secadas por 24 horas, y analizadas en NaCl al 5%. Unicamente se observó una ligera reducción en la densidad de corrien- te anódica en todos los casos.

#### 4.4 DISCUSION.

A partir de los experimentos, es evidente que el funcionamiento de los convertidores de óxido es más dependiente de la cantidad de óxido presente y de las propiedades aislantes del sistema completo de recubrimiento que de la capacidad del producto para formar complejos hierro-tanato. La razón de que el funcionamiento de un convertidor de óxido dependa de estos factores, resulta en parte de la naturaleza del complejo hierro-tanato y del mecanismo por el cual se forma.

La Figura 4 muestra un mecanismo sugerido para la reacción del tanino con el óxido. Este mecanismo se caracteriza por tres etapas generales: 1) absorción del tanino en la superficie oxidada, (2) formación de complejos de iones férricos o de hidróxidos/óxidos de hierro superficiales seguido de una disolución, y (3) readsorción parcial o total de los complejos hierro-tanato al sustrato. Este mecanismo parece ser consistente con los estudios -- que describen la disolución general del óxido por quelatos orgánicos y la solubilidad de varios tanatos férricos.

La resistencia a la corrosión de un complejo readsorbido - hierro-tanato, como tal, puede ser dependiente únicamente de las propiedades aislantes que imparte al sustrato. Contrariamente a afirmaciones previas, los complejos hierro-tanato examinados no parecen ser completamente insolubles o inertes, como lo demuestra

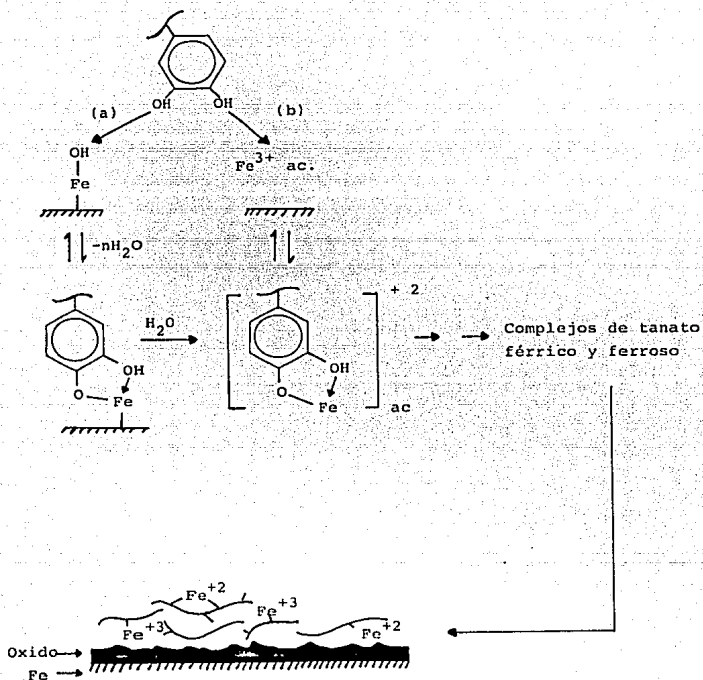


Figura 4. Mecanismo sugerido para la reacción de compuestos poli-hidroxilados con una superficie oxidada.

la detección de complejos de hierro en las soluciones en que se sumergió la muestra tratada, además de la detección de especies de hierro, por medio del análisis químico por barrido de electrones, en la superficie tratada con convertidores. La identidad del complejo soluble de hierro todavía no es completamente conocida, sin embargo es probablemente un complejo ferroso en vista del incremento en la relación  $Fe^{2+} : Fe^{3+}$  encontrada en la superficie tratada con tanatos.

La formación de complejos solubles, además de los complejos insolubles, puede dar como resultado la formación de una película discontinua cuando la muestra tratada se expone al agua. La degradación de la película puede disminuir la capacidad de que la superficie oxidada se pasive anódicamente. Por otra parte, mientras más heterogenea e irregular es la superficie oxidada (como es comunmente el caso de superficies corroídas en ambientes agresivos) se lleva a cabo una degradación más rápida en los puntos con poco recubrimiento (por ejemplo los puntos altos del perfil de la superficie). Además, la formación de complejos solubles puede llevar a posteriores disminuciones de la resistencia a la corrosión ocasionada por la pérdida del recubrimiento.

Los efectos destructivos de los complejos solubles en la integridad del recubrimiento se hacen evidentes en los estudios hechos con el intemperómetro. La pobre adhesión del acabado mostrada en las placas tratadas con productos a base de tanino/resi-

na, comparados con aquellas tratadas con soluciones de tanino, resulta en parte de los complejos solubles que quedan atrapados por la matriz polimérica. La presencia de estos complejos puede fomentar la socavación, ampollamiento y, posteriormente, la descamación del acabado. En la aplicación de soluciones de tanino, cualquier complejo soluble formado se remueve de la superficie por un enjuague con agua antes de aplicar el acabado. La excelente adhesión del acabado mostrada por las muestras tratadas con productos a base de inorgánicos, indudablemente es el resultado del recubrimiento continuo e insoluble que se forma.



## 5. CONCLUSIONES

Los productos que tienen compuestos similares al ácido tánico como componente activo, tienen algunas desventajas técnicas como recubrimientos aplicados directamente al óxido. Las principales conclusiones que se tienen respecto a estos productos son:

a) Las limitaciones inherentes a los productos convertidores de óxidos incluyen su dependencia en las propiedades aislantes del primario aplicado o de la resina incorporada y de su aplicación limitada a superficies con poca cantidad de óxido. El uso de estos productos en superficies que han sido expuestas a medios muy agresivos parece ser inapropiado.

b) La reacción del tanino con las superficies oxidadas no produce un recubrimiento completamente inerte, impermeable al agua o insoluble.

c) Debido a la formación de complejos solubles, las superficies oxidadas tratadas con soluciones a base de tanino y libre de resinas, enjuagadas y posteriormente recubiertas con un primario, pueden proporcionar una mejor integridad al acabado que las superficies tratadas con recubrimientos convertidores a base de resina.

d) Aunque el uso de productos convertidores de óxido pue-

de ser adecuado para problemas de corrosión en el hogar (por ejemplo manchas de óxido en automóviles), el uso de otro tipo de productos aplicados directamente al óxido, tales como soluciones - - inorgánicas, selladores, etc. puede proporcionar un método técnico más seguro.

6. BIBLIOGRAFIA.

1. ASHWORTH, V. Corosion. Industrial problems treatmens and control techniques. Pergamon press.
2. AVILA, J Y GENESCA, J. Más allá de la Herrumbre. La ciencia desde México/9. FCE 1986.
3. DESLAURIERS, P.J. Rust conversion coatings. Materials Performance. Vol 62, No. 11 Págs 35-40 Nov. 1987.
4. NACE. Basic Corrosion Course. National Association of Corrosion Engineers. 1970.
5. PASCOE, K.J. An introduction to the properties of Engineering materials. Third Edition. Van Nostrand Reinhold. 1978.
6. UNAM Notas, Diplomado de Actualización a profundidad en Ingeniería de Corrosión. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, 1988.