



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCOTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

EVALUACIÓN DE DIVERSAS FORMULACIONES DE
CONVERTIDORES DE ÓXIDOS APLICADOS EN
PROBETAS DE ACERO 1010 EXPUESTAS
EN AMBIENTE SALINO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

MECANICA – METALMECANICA

P R E S E N T A :

ING. JUAN CARLOS AXOTLA GARCIA

TUTOR:

DR. ARMANDO AGUILAR MARQUEZ



2006



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:

Presidente: Dr. TCHIJOV VLADIMIR
Secretario: Dra. LEÓN RODRÍGUEZ FRIDA MARÍA
Vocal: Dr. AGUILAR MÁRQUEZ ARMANDO
1^{er.} Suplente: Dra. CRUZ LEON GLORIA
2^{do.} Suplente: Dr. CURIEL REYNA HECTOR ENRIQUE

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUATITLAN

TUTOR DE TESIS:
DR. ARMANDO AGUILAR MARQUEZ

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo lo dedico a mi gran tesoro, mi familia:

A mis padres por haberme regalado la vida, por su amor, su comprensión y apoyo, y por enseñarme a soñar y a hacer realidad mis sueños.

A mis hermanos: Mauricio, Daniel, y Patricia

A Elena por su amor, tu cariño, su amistad y apoyo, gracias por las aventuras que hemos vivido, y sobretodo por que siempre estas cuando te necesito.

A Dios, por darme la vida y todo lo que tengo.

A mis amigos y compañeros de la maestría en ingeniería mecánica por todo lo que hemos compartido.

Al Dr. Armando Aguilar Márquez por su paciencia, apoyo, dedicación y valiosas aportaciones en la elaboración de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la obtención del grado de Maestro en Ingeniería Mecánica.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Alma que no lucha es alma pérdida, sin esperanza. Alma que no ora, es alma vencida antes de combatir.

P. Tomás Morales, S.J.

ÍNDICE

RESUMEN	1
I. INTRODUCCIÓN.....	2
II. ANTECEDENTES	
II.1. Consideraciones Generales.....	5
II.1.1. Pasivación.....	16
II.1.2. Repasivación.....	19
II.2 Convertidores de Óxidos.....	21
II.2.1. Composición de los convertidores de oxidación.....	22
II.2.2. Concentración de los convertidores de óxidos.....	23
II.2.3. Mecanismos de cinética y reacción.....	23
II.2.4. Morfología de la capa de óxido.....	25
III. OBJETIVOS GENERALES E HIPOTESIS.....	28
IV. MATERIAL Y MÉTODOS	
IV.1. Preparación de las probetas.....	29
IV.2. Preparación de los convertidores de óxidos.....	30
IV.3. Aplicación de los convertidores y recubrimientos.....	31
IV.4. Prueba en la cámara salina.....	32
IV.4.1. Método de acuerdo a la norma ASTM B117-94.....	32
IV.4.2. Equipo utilizado.....	32
IV.4.3. Preparación de la Niebla salina.....	34
IV.4.4. Suministro de aire.....	36
IV.4.5. Temperatura	37
IV.4.6. Calibración de la Torre atomizadora.....	37
IV.4.7. Colocación.....	38

IV.5. Selección de la prueba.....	39
IV.6. Control, funcionamiento y monitoreo de la prueba (Presiones).....	39
IV.7. Lavado de equipo después de la prueba.....	40
V. MÉTODOS DE EVALUACIÓN	
V.1. Pruebas de resistencia a la corrosión.....	41
V.1.1. Pruebas de ampollamiento.....	41
V.1.2. Medición del porcentaje de oxidación.....	47
V.1.2.1. Procedimiento.....	48
V.1.3. Evaluación de probetas pintadas sometidas a ambientes corrosivos.....	50
V.1.3.1. Equipo.....	50
V.1.3.2. Tratamiento preliminar de las probetas.....	51
V.1.3.3. Evaluación de las probetas trazadas.....	52
V.1.3.4. Procedimiento B, Evaluación de Áreas no Trazadas	53
V.2. Determinación de propiedades físicas de recubrimientos envejecidos durante las pruebas de resistencia a la corrosión.....	53
V.2.1. Prueba de la adhesión por el método de la cinta.....	54
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
VI.1. Evaluación de ampollamiento.....	57
VI.2. Evaluación de la oxidación.....	61
VI.3. Evaluación del avance de la corrosión.....	65
VI.4. Evaluación por el método del rayado.....	67
VII. CONCLUSIONES	72
VIII. ÍNDICE DE TABLAS	73

IX. ÍNDICE DE FIGURAS.....	75
X. ANEXOS.....	77
XI. BIBLIOGRAFIA.....	80

RESUMEN

En el presente trabajo se evalúa el desempeño que tiene el alcohol isopropílico y una combinación al 50% de alcohol isopropílico con alcohol terbutílico, como vehículo para la formación de convertidores de óxidos mediante el uso de los ácidos tánico y fosfórico a diferentes concentraciones, los cuales fueron aplicados a probetas de prueba de un acero normalizado SAE 1010 de 70 por 120 mm limpiadas mediante un proceso de arenado (sandblast), hasta metal blanco (grado A Sa 2 ½ de la norma SIS 05 59 00). Se utilizó una cámara de niebla salina donde las probetas permanecieron durante 1000 horas. Los resultados obtenidos en las probetas de prueba demuestran la acción que tienen los tratamientos sobre la superficie de los materiales evaluando el grado y densidad de ampollamiento, el porcentaje de oxidación, el avance o crecimiento de la corrosión y la adherencia como una medida de las propiedades físicas de los recubrimientos. Se concluyó que la mezcla del alcohol isopropílico y terbutílico como disolvente para una concentración alta de ácido tánico y fosforito funcionan mejor como convertidores de óxidos.

I. INTRODUCCIÓN

La historia de los metales, es la historia misma del desarrollo de la humanidad. En los inicios de la civilización, los metales utilizados eran principalmente productos nativos: oro, plata, cobre, etc. y en estas condiciones la corrosión tenía pocas oportunidades de aparecer.

Los metales se encuentran en la naturaleza, en forma de compuestos, es decir en forma de óxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, etc. Para obtenerlos en forma elemental, los compuestos que constituyen los metales requieren ser tratados químicamente. El procesamiento a gran escala de los minerales metálicos para obtener los metales libres recibe el nombre de metalurgia.

Sin embargo el metal en su forma elemental, tiende a regresar a su estado natural y mediante procesos químicos naturales el metal tratará de alcanzar su estado termodinámicamente más estable. El proceso mediante el cual, el metal vuelve a su forma natural y que corresponde a una oxidación se le conoce como corrosión.

Un material metálico se corroe simplemente por su exposición en la atmósfera debido a que en ésta se encuentra presente humedad, además si su uso es a nivel industrial y está expuesto por ejemplo a condiciones de salinidad o a diferentes corrientes gaseosas, el proceso de corrosión será mucho más rápido.

La mayoría de los metales expuestos al medio ambiente forman un sistema termodinámico inestable, a excepción de los metales nobles, todos los demás reaccionan y se transforman en óxidos.

A pesar de lo anterior los metales se usan en numerosas aplicaciones en la intemperie, pero no debe perderse de vista, la velocidad del deterioro que presentan, así como los tratamientos de protección adecuados para las condiciones de su uso.

La corrosión atmosférica de los materiales metálicos se acelera en lugares contaminados, ya que estas atmósferas pueden contener gases que al contacto con la humedad formen depósitos ácidos sobre sus superficies.

Se han desarrollado diversas formulaciones de pinturas con propiedades anticorrosivas para evitar la degradación de los materiales metálicos.

Las formulaciones anticorrosivas fundamentalmente contenían compuestos de plomo o de cromo hexavalente que contaminan el medio ambiente y son un riesgo para la salud humana.

Las normativas en diferentes países exigen el uso de recubrimientos anticorrosivos de baja toxicidad y que se cumpla con los límites permitidos de emisión de los compuestos orgánicos volátiles.

Debido a lo anterior en el campo de la protección de los metales, la investigación se ha desarrollado en dos vertientes: sustituir los pigmentos inhibidores de la corrosión que son tóxicos y sustituir los solventes.

La protección anticorrosiva de los aceros pintados se puede lograr si se forma una barrera impermeable, lo que es factible alcanzar con una capa gruesa de recubrimiento, la cual puede representar altos costos.

Esta protección, también se puede alcanzar con el uso de pigmentos inhibidores de la corrosión y también mediante un tratamiento químico de la superficie previo a la aplicación de la pintura.

Numerosos esfuerzos y trabajo de investigación se han realizado desde 1970, zinc, pirofosfato y tripolifosfato de zinc para reemplazar los cromatos y se han desarrollado diversos tratamientos para aplicar a la superficie antes del pintado, conocidos como primarios.

Dentro de estos tratamientos primarios podemos citar a los convertidores de óxidos. Los convertidores de óxidos son formulaciones químicas que se aplican en el metal para transformar los óxidos presentes en la superficie, a fin de lograr la pasivación del material, eliminando la posibilidad de un ataque futuro después de la aplicación de un recubrimiento.

El presente trabajo de investigación se centrará en la evaluación de diferentes formulaciones realizadas a partir de los ácidos fosfóricos y tánicos, con diferentes solventes como tratamientos primarios aplicados a probetas de acero 1010.

A probetas tratadas con estas formulaciones químicas y sin tratar se les aplicará un esquema de pintado y se colocarán en una cámara de niebla salina.

Se evaluará el porcentaje de oxidación, ampollamiento y adherencia en cada una de las probetas a fin de determinar si el tratamiento químico es eficiente, es decir si se consigue mediante la transformación de los óxidos presentes en la superficie del metal formar una película pasivante que proteja al material del medio corrosivo.

A continuación revisaremos brevemente los aspectos teóricos más importantes y los estudios de investigación en los últimos años acerca de los convertidores de óxidos

II. ANTECEDENTES

II.1. CONSIDERACIONES GENERALES.

La corrosión es la degradación de un material a causa de la acción del ambiente en que esta inmerso y es el resultado de las interacciones entre el material y el ambiente bajo determinadas condiciones de exposición.

El proceso de corrosión se lleva a cabo:

- A través de una oxidación directa ó
- Con la intervención de una solución acuosa

El primer proceso conocido como corrosión seca supone ausencia total de agua en estado líquido, por lo que es un proceso de oxidación en el sentido más estricto, es decir pérdida de electrones de toda la superficie del metal por igual. Este proceso se lleva a cabo cuando se trabaja a altas temperaturas, condición indispensable para la ausencia de líquido.

Los productos de corrosión formados permanecen en la superficie y algunas veces forman una protección física que se opone a un ataque posterior.

El segundo de los procesos se conoce como corrosión húmeda y es el que ocurre en la mayoría de los casos, ya que el agua siempre esta presente, a excepción del caso en que los metales trabajan a altas temperaturas como se mencionó anteriormente.

La corrosión se debe entonces a las reacciones de transferencia de carga entre un metal y el ambiente electrolítico que lo rodea.

La corrosión es una reacción heterogénea sólido-liquido que se lleva a cabo mediante un mecanismo electroquímico.

La corrosión acuosa es el resultado de la reacción de oxidación y reducción con intercambio de electrones con la superficie del metal, de modo que en el ánodo, donde se produce la oxidación, el metal se disuelve (se corroe), liberando electrones que viajan a través del metal hasta la otra región, cátodo, en la que reaccionan con alguna sustancia del medio para reducirla.

Una reacción química se origina espontáneamente cuando hay una disminución de su energía libre de Gibbs, es decir cuando hay una disminución en el máximo de energía disponible en la reacción.

Termodinámicamente el cambio de energía libre se puede expresar:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

En el caso de las reacciones de corrosión metálica que son reacciones de reducción-oxidación, el cambio de energía libre se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta G = -nE_0F$$

Donde n , es el número de electrones intercambiados, E_0 es el potencial electroquímico de equilibrio y F es la constante de Faraday.

Igualando estas expresiones es fácil observar que la fuerza electromotriz generadora de la reacción debe ser menor que cero para que se lleve a cabo en forma espontánea.

El potencial electroquímico representa a esta fuerza electromotriz y es negativo cuando el metal tiene tendencia a oxidarse y positivo al contrario.

En la corrosión electroquímica los iones del medio intervienen en el proceso de corrosión, por lo que la reacción es función del pH del medio, y se puede establecer una relación entre potencial y pH.

Pourbaix, publicó unos diagramas ampliamente utilizados que establecen las distintas fases termodinámicamente estables para cada sistema metal-electrolito en función del pH y del potencial.

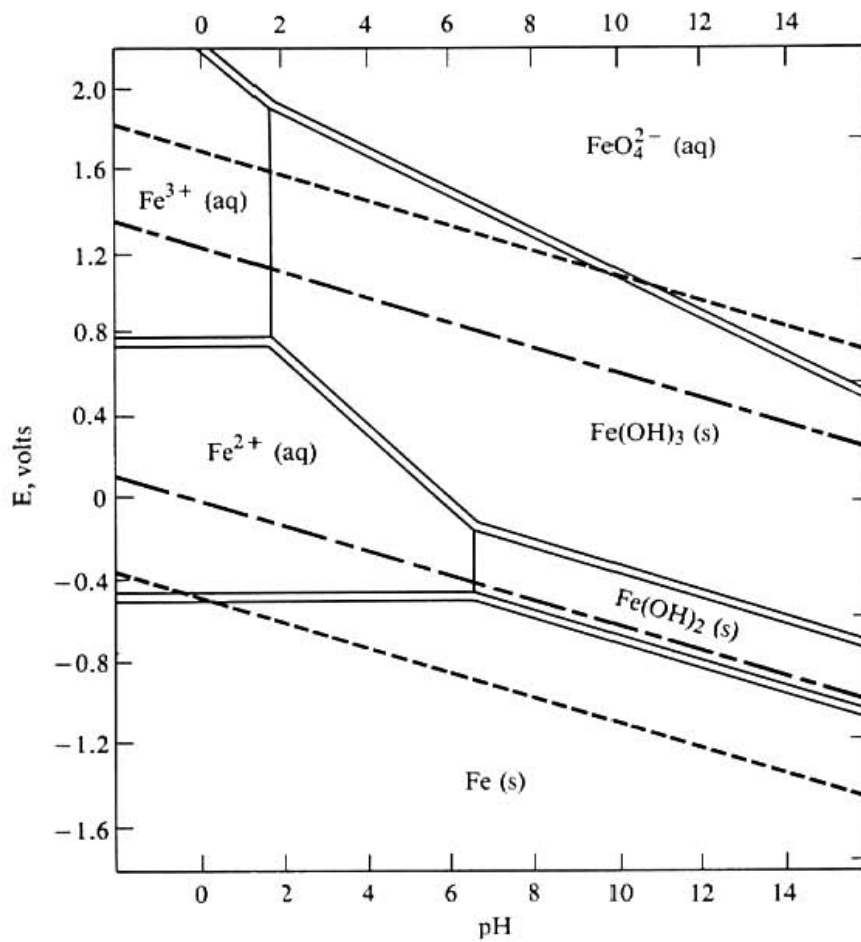


Figura 1 Diagrama de Pourbaix del Fe

En la figura 1, aparecen una serie de líneas que representan los límites entre las distintas especies correspondientes a reacciones químicas cuyos equilibrios están influidos por el pH y/o el potencial en que se llevan a cabo.

De acuerdo a lo anterior una línea horizontal representa una reacción química que solamente esta influida por el potencial y es independiente del pH.

Es decir, el cambio del metal de la forma elemental a la forma iónica o viceversa se produce a un determinado valor de potencial sea cual sea el valor del pH del medio en el que se lleva a cabo la reacción.

Una línea vertical representa el cambio de la forma iónica del hierro a su forma de hidróxido, que tiene lugar a un determinado valor de pH, independientemente del valor del potencial al que se lleve a cabo.

Es decir, representa reacciones químicas en las que si bien no se produce intercambio de carga, si son sensibles a los cambios del pH.

Las rectas con distintas pendientes representan reacciones que están influenciadas tanto por el pH como por el potencial.

En la literatura sobre corrosión se encuentran los diagramas de Pourbaix^{[2] [19] [21]}, señalando zonas de inmunidad, corrosión, pasivación y corrosión alcalina, sin especificar las especies químicas.

La zona de inmunidad es la región donde aparece el metal en su forma elemental, la zona de corrosión es donde aparece el catión sin importar su estado de oxidación, la zona de pasivación corresponde a la formación de sólidos estables (óxidos, hidróxidos, etc.), y por último la zona de corrosión alcalina es donde se forman aniones complejos solubles del catión en medio alcalino, para el caso de los metales anfóteros.

Es importante mencionar que los diagramas de Pourbaix^{[2] [19]} si bien establecen las condiciones de pH-potencial para las distintas condiciones, no proporcionan ninguna información acerca de la cinética, por lo que si bien a partir del estado elemental del metal para una combinación pH-potencial, es factible alcanzar otra región, no determina en cuanto tiempo se llegaría a ese estado.

Desde un punto de vista práctico es necesario conocer la cinética de la reacción de corrosión, ya que si ésta es muy lenta no representará problema alguno.

La velocidad de corrosión depende, de la diferencia de potencial, de la resistencia ohmica y del cambio que sufre el proceso electroquímico al transcurrir el tiempo.

La velocidad de corrosión viene dada por la siguiente expresión en función de la intensidad de corriente que circula por el circuito:

$$V_c = \frac{Eq}{96500} I$$

donde la corriente que circula por la pila viene dada por:

$$I_{corr} = \frac{E_c - E_a}{R_{oh}}$$

En la práctica se utiliza la densidad de corriente, es decir la velocidad de corrosión por unidad de superficie:

$$\frac{V_c}{S} = \frac{Eq}{96500} \frac{I}{S} = Ki$$

donde i es la densidad de corriente.

Cuando se emplea una celda electroquímica para convertir la energía química en eléctrica, esta última se obtiene como consecuencia de la disminución de la energía libre asociada a la reacción espontánea dentro de la celda.

Si la celda opera reversiblemente, la energía eléctrica disponible es igual a la disminución en la energía libre, pero si la celda opera irreversiblemente, la energía eléctrica disponible es menor que la disminución de energía libre y la diferencia se disipa en forma de calor.

Las reacciones que van acompañadas por aumento de energía libre no pueden utilizarse para realizar trabajo.

Para que estas reacciones se lleven a cabo se debe proporcionar energía y así aumentar la energía libre de los productos sobre la de los reactivos.

Si se quiere invertir la reacción química que se lleva a cabo en la celda, es necesario adicionarle energía eléctrica, para efectuar la electrólisis en los electrodos y se realicen las reacciones correspondientes.

La energía eléctrica mínima requerida para realizar una reacción no espontánea deberá ser igual al incremento de energía libre que acompaña al cambio; y es igual, pero de signo contrario a la variación de energía libre que acompaña el proceso espontáneo inverso.

Esto es válido cuando la electrólisis se efectúa reversiblemente, es decir, cuando los electrodos son totalmente reversibles y cuando sólo pasa a través de la celda una corriente muy pequeña.

Cuando no se satisfacen estas condiciones, la energía requerida será la mínima teórica más la necesaria para sobrepasar la irreversibilidad.

Esto significa que en presencia de cualquier irreversibilidad el potencial aplicado para la electrólisis tiene que ser mayor que la fuerza electromotriz reversible de la celda.

Una celda tal, que exija un sobrevoltaje respecto al teórico se encuentra polarizada. El exceso de potencial se llama voltaje de polarización y el fenómeno se conoce como polarización.

Esto se puede apreciar de la siguiente manera, supongamos un instante de tiempo antes de que la pila empiece a funcionar, los potenciales anódico y catódico son los correspondientes potenciales de Nerst, para sus reacciones, pero cuando se cierra el circuito y empieza a circular la corriente, los potenciales del ánodo y del cátodo cambian.

Entonces podemos decir que la polarización es la diferencia de potencial entre el potencial en circuito abierto de cada semicelda y el potencial después de la conexión.

Al transcurrir el tiempo los potenciales se estabilizan y entonces es posible establecer el valor de la corriente y a partir de éste la velocidad de corrosión.

La polarización puede producirse en forma espontánea o bien inducirse mediante la aplicación de una corriente externa.

Se conoce como curva de polarización a la gráfica que relaciona la intensidad con el potencial del electrodo y experimentalmente se obtiene en laboratorio utilizando potenciostatos.

En la figura 2, se muestra la grafica de potencial-corriente para los electrodos, es decir la grafica que muestra la curva de polarización anódica (disolución metálica), y catódica (de reducción).

La curva catódica tiene una pendiente negativa y la anódica positiva y se simplifica suponiendo una relación lineal entre potencial y corriente.

Esta forma esquemática de representar las curvas de polarización se conoce como diagramas de Evans ^{[2][19]}.

El punto de intersección de las dos curvas de polarización es la máxima intensidad que puede pasar por la pila de corrosión cuando se igualan los potenciales anódico y catódico.

A esta intensidad se le conoce como intensidad de corriente de corrosión y al potencial correspondiente como potencial de corrosión.

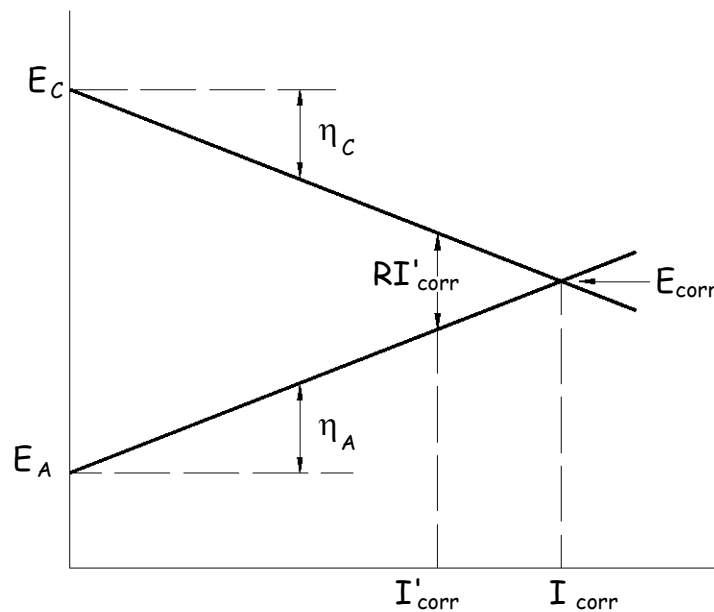


Figura 2 Curva de polarización anódica

Los diagramas de Evans^{[2] [19]}, son un método simple que permite obtener una visión clara del funcionamiento de la pila de corrosión para evaluar la magnitud de los daños que puedan producirse.

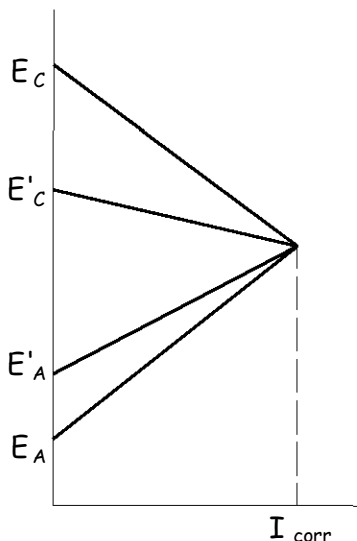


Figura 3 Diagrama de Evans de dos pilas de corrosión con diferentes potenciales.

En la figura 3, se muestra que dos pilas de corrosión con distintos potenciales iniciales en sus electrodos puedan tener la misma velocidad de corrosión.

En la figura 4, se muestra que el potencial de corrosión es más cercano al potencial del ánodo en circuito abierto cuando el fenómeno de polarización es más pronunciado en la reacción catódica y se dice que el proceso de corrosión esta bajo control catódico.

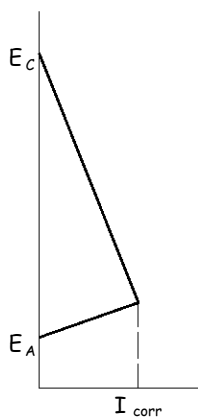


Figura 4 Diagrama de Evans, del control de la corrosión catódica.

En la figura 5, se muestra el caso contrario, es decir cuando el proceso de corrosión está bajo control anódico, el potencial de corrosión está más cercano al potencial del cátodo en circuito abierto, ya que el fenómeno de polarización es más pronunciado en la reacción anódica.

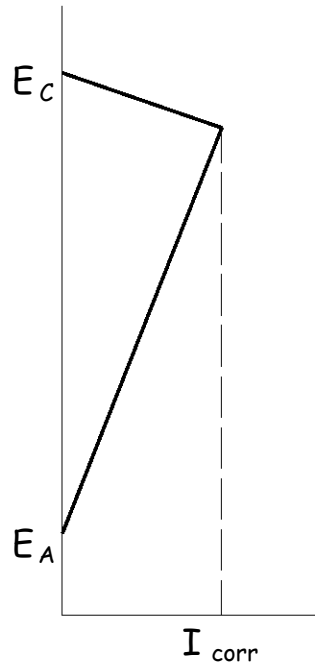


Figura 5 Diagrama de Evans, del control de la corrosión anódica.

Cuando el potencial es aproximadamente un punto intermedio entre los potenciales de los electrodos a circuito abierto se dice que existe un control mixto. Figura 6.

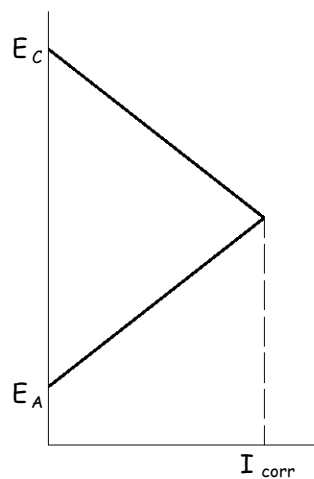


Figura 6 Diagrama de Evans, control mixto de la corrosión anódica.

Cuando ánodo y cátodo de la pila de corrosión aparecen a cierta distancia, los potenciales de ánodo y cátodo no alcanzan un valor aproximadamente igual y por tanto el potencial de corrosión queda indefinido.

Se dice entonces que el sistema esta bajo control de resistencia, como se muestra en la figura 7.

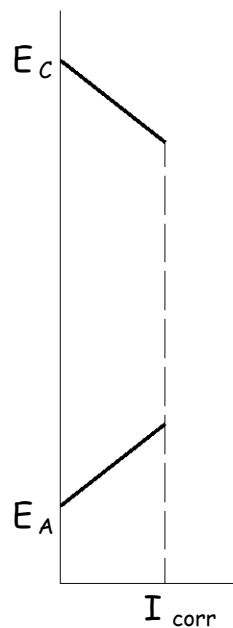


Figura 7 Diagrama de Evans, Sistema bajo control.

Debemos mencionar que la relación entre potencial e intensidad de corriente no tiene porque ser lineal, solo es una simplificación en los diagramas.

El objetivo de los tratamientos primarios a las superficies es lograr la pasivación del metal protegiéndolo de corrosiones futuras y como estos son el tema principal del presente trabajo, revisemos el proceso de pasivación.

II.1.1. PASIVACIÓN

Es la propiedad que presentan algunos metales y algunas aleaciones de permanecer inertes en determinadas condiciones ambientales, en las cuales termodinámicamente se esperarían reacciones muy rápidas, esto es que debieran comportarse como metales activos y así disolverse a altas velocidades por medio de reacciones electroquímicas.

Un metal o aleación se considera pasivable, si al incrementar el potencial de corrosión hacia condiciones más oxidantes, la velocidad de disolución en un medio agresivo es menor que la registrada a potenciales inferiores. También se considera pasivable cuando al aumentar la concentración de un agente oxidante la velocidad de corrosión es inferior a la registrada a concentraciones más bajas del oxidante.

Un caso típico es el del hierro que se disuelve fácilmente en soluciones diluidas de ácido nítrico, mientras que en soluciones concentradas deja de disolverse, cuando se esperaría una velocidad de corrosión más alta.

Esto se debe a que la acción del ácido concentrado forma rápidamente un óxido en la superficie y este actúa como una capa protectora dejando al material prácticamente inerte, esto es, consigue la pasivación del mismo.

El fenómeno de pasivación se puede deber a la formación de una película de productos de oxidación muy compacta, de muy poco espesor, de muy baja porosidad y muy bien adherida que prácticamente forma una barrera de aislamiento del metal con el medio, o bien se puede deber a la presencia de capas monoatómicas, por lo general de oxígeno, que se forman sobre la superficie del metal.

Para que la película pueda formarse se requieren condiciones de pH y potencial adecuadas y una vez formada la capa inicial y si esta no fuera conductora, el crecimiento de la misma se debe a fenómenos de migración iónica provocados por el fuerte campo eléctrico generado en sus extremos, proceso que se conoce como anodizado.

El espesor de la película se mide por métodos elipsométricos, que relacionan el espesor con el grado de alteración que sufre la luz polarizada al reflejarse en la superficie o eléctricos como la coulombimetría, que relaciona el espesor con el número de coulombios necesarios para reducir electrolíticamente la película pasiva.

Experimentalmente la pasividad se determina mediante la curva de polarización [24].

Para obtener esta gráfica el metal se expone en el medio corrosivo y mediante un potencioestato, un electrodo de referencia, y un electrodo inerte, se regula el potencial del metal [26] [28] [29]. Cambiando el potencial se mide la corriente eléctrica que circula entre el metal y el electrodo inerte.

Mediante las leyes de Faraday se calcula la cantidad de metal que se pierde por unidad de tiempo y de superficie.

Así podemos calcular la velocidad de corrosión del metal en un determinado medio a un potencial dado.

En la figura 8, se muestra una la curva de polarización anódica del hierro en una solución diluida y ácida de fosfatos [26].

En el eje de las abscisas, se representa el potencial medido en voltios, en la escala del electrodo normal de hidrógeno $V_{(ENH)}$.

La variable dependiente es la densidad de corriente en A/cm^2

El potencial del hierro en la solución, cuando no está circulando corriente es alrededor de $-0.5 V_{(ENH)}$. A este potencial se le conoce como potencial de corrosión.

Cuando el potencial del hierro esta por arriba del potencial de corrosión, se polariza anódicamente, en este momento comienza a circular una corriente anódica que va creciendo en cuanto mayor es la polarización aplicada.

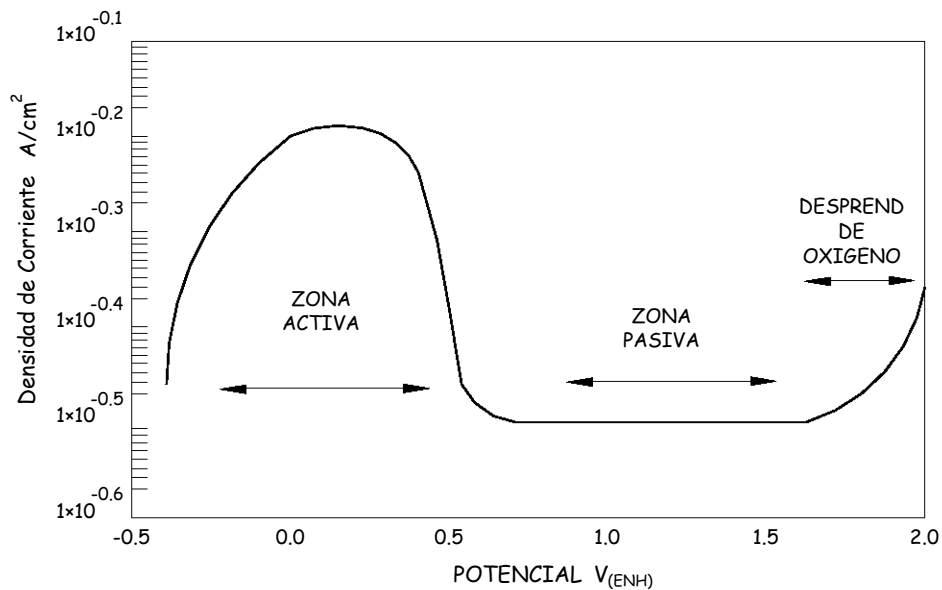


Figura 8 Curva de polarización anódica de Fe.

Según la figura 8, en un potencial cerca de $0.3 V_{(ENH)}$, la corriente anódica alcanza su valor máximo.

En la zona de que va desde -0.5 hasta aproximadamente 0.7, el metal se corroerá más rápidamente y recibe el nombre de zona activa.

Podemos observar que al aumentar el potencial, la corriente en lugar de aumentar, disminuye hasta alcanzar densidades de corriente de 1×10^{-5} A/cm². Al alcanzar dicha densidad de corriente, comienza lo que es la zona pasiva.

La pasividad se consigue mediante la formación de una película delgada de óxido sobre la superficie del metal. En el caso del hierro la película formada conduce electrones. Al incrementar el potencial, el agua se descompone y se observa un aumento de corriente debido al desprendimiento de oxígeno.

En algunos casos al aumentar el potencial la película pasivante se oxida disolviéndose, pasando a la zona de transpasividad, donde el ataque es uniforme y en otros casos la película se rompe localmente y en estos sitios se llevará a cabo el ataque por picadura.

II.1.2. REPASIVACIÓN.

Un material pasivable que se encuentra operando a un potencial comprendido entre el potencial de pasivación y el de transpasivación mantendrá la capa pasiva estable sobre su superficie ^{[2][18][19]}.

Si en estas condiciones, la película pasiva se daña mecánicamente, entonces el metal quedará expuesto al medio corrosivo. Cuando se destruye la película se registra una densidad de corriente que a partir de este momento crece hasta un máximo, en el cual empieza a disminuir a medida que se regenera la película (repasivación).

El fenómeno de repasivación se ajusta por lo general a un modelo hiperbólico del tipo:

$$i = A t^b$$

siendo i , la densidad de corriente en A/cm^2 , t el tiempo en segundos, A y b constantes.

Es importante tener en cuenta este fenómeno ya que si la velocidad de repasivación es alta y la película se regenera en tiempos cortos, se reduce en gran forma el ataque localizado en la picadura creada.

Sin embargo si la velocidad es baja, los ataques locales en el punto dañado pueden ser progresivos y muy dañinos.

La constante b (velocidad de repasivación), se determina en escalas logarítmicas

$$\log i = \log A + b \log t$$

En la figura 9, se representa el $\log i$ frente a $\log t$, la pendiente de la recta representa un valor b , en la que se observan pendientes con valores $b = -1$ (repasivación rápida), y $b = -0.5$ (repasivación lenta).

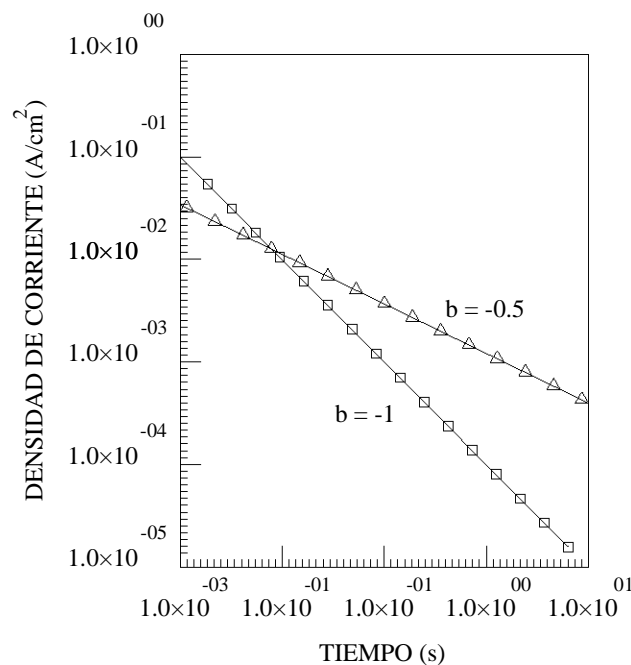


Figura 9 Curva de velocidad de pasivación y repasivación.

Es decir para que aparezcan picaduras se requiere valores aproximados de b de -0.5 y para que se vean agrietamientos por corrosión bajo tensión, es necesario seguir trabajando con valores cercanos de $b = -0.5$

Un método químico utilizado para formar una película pasiva en la superficie del material metálico antes de la aplicación de una pintura es el que se conoce como primario.

El presente trabajo se centra en los convertidores de óxidos que son un tipo de primario, por lo que es necesario revisarlos ahora.

II.2. CONVERTIDORES DE ÓXIDOS

Los convertidores de óxidos, son formulaciones químicas que se aplican en el metal para convertir la superficie en óxidos de, a fin de lograr la pasivación del material, eliminando la posibilidad de un ataque futuro después de la aplicación del recubrimiento.

La dificultad de encontrar una formulación adecuada de estos convertidores estriba en definir sus componentes apropiados, sus concentraciones óptimas, el tiempo de reacción adecuado, las mejores condiciones para su aplicación efectiva (espesor, composición, etc.), el esquema de pintura más satisfactorio y las mejores condiciones atmosféricas para su aplicación.

Probar un convertidor de óxidos con un esquema de pintura bajo determinadas condiciones es el tema del presente trabajo de investigación, por lo que a continuación se describen los estudios desarrollados en este sentido en los últimos años.

II.2.1. COMPOSICIÓN DE LOS CONVERTIDORES DE OXIDACIÓN

En cuanto a la composición se conoce bien que la mayoría de los convertidores de óxidos contienen ácido tánico y fosfórico ^{[3] [10] [15] [28]}.

Sin embargo, los resultados reportados por diversos autores con respecto a las propiedades anticorrosivas y a los mecanismos de reacción son controvertidos.

Morcillo et al^[14], estudiaron la aplicación del ácido tánico como convertidor de óxidos en el acero, encontrando bajas eficiencias de protección anticorrosivas.

Del mismo modo Galván et al^[10], reportaron bajas eficiencias para el ácido tánico, gálico y fosfórico.

Recientemente se ha sugerido que el tipo de tanino tiene una influencia importante sobre las propiedades anticorrosivas en el acero.

En este sentido, Matamala et al^[13], evaluaron taninos extraídos de acacia y de pino, como convertidores de óxidos, aplicando posteriormente pinturas vinílicas, alquidálicas y epóxicas, encontrando en todos los casos una mayor protección comparada con los tratamientos en donde se aplicó solamente la pintura.

Barrero, Ocampo y Arroyave^[3], estudiaron la formulación de 18 convertidores de óxidos, con diferentes concentraciones de ácido tánico y fosfórico y con diferente tipo de alcohol como solvente, realizando pruebas de humedad y de niebla salina y encontrando que la mayor concentración de ácido fosfórico provoca que la mayoría de las fases de hierro se transformen en fosfatos férricos y la presencia de este ácido facilita la penetración del convertidor.

II.2.2. CONCENTRACION DE LOS CONVERTIDORES DE ÓXIDOS

Nigam, Triphati y Dhott^[1], realizaron estudios de espectroscopia para determinar el efecto de la concentración del ácido fosfórico utilizado como convertidor, encontrando que se forma fosfato ácido férrico a concentraciones 8M.

Almeida et al^[5], mediante diversos estudios fisicoquímicos determinaron que la naturaleza de la capa de conversión depende fuertemente de la concentración del ácido fosfórico en las soluciones utilizadas.

Posteriormente, este grupo de trabajo^[6], pretrataron superficies de acero con diferentes concentraciones de ácido fosfórico, y en diferentes períodos de tiempo en atmósferas naturales, reportando que la eficiencia del convertidor depende fuertemente de la concentración, así como del tiempo de exposición .

A partir de estos estudios se puede afirmar que la conversión de oxidación usando soluciones de ácido fosfórico depende fundamentalmente de la concentración del mismo y que soluciones conteniendo entre 15 y 33 % en peso del ácido ofrecen los mejores resultados ^[6].

Asimismo, es importante recalcar que el tiempo de reacción de los convertidores con los óxidos es un factor importante.

Cuando se han utilizado mezclas de ácido fosfórico y ácido tánico, no existe homogeneidad en las concentraciones sugeridas por diversos autores ^{[3][10][26]}.

II.2.3. MECANISMOS Y CINÉTICA DE REACCIÓN

En el trabajo de Nasrazadani^[29], se muestra la interacción y la cinética de reacción entre los ácidos fosfórico y tánico con diferentes óxidos y oxihidróxidos de hierro, llegando a concluir que la lepidocrocita (γ -FeOOH) es más reactiva a los ácidos

que la magnetita (Fe_3O_4) y la geotita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y que no hay evidencia de transformación de la lepidocrocita ^[18], en magnetita inducida por el ácido tánico.

Parece que los convertidores reaccionan mejor con los óxidos de formación reciente, que con los que tienen ya un considerable tiempo de formación, por ser más alta su reactividad.

Las fases presentes de óxido en el acero reaccionan en forma diferente con el convertidor.

En los trabajos de Ravsan y Raman ^[27] Nasrazadani ^{[25][28]}, se concluye que la magnetita reacciona más rápidamente con los ácidos que la geotita, pero más lentamente que la lepidocrocita.

Gust ^[9], encontró que el tiempo de conversión de la lepidocrocita, magnetita y geotita dentro del tanato férrico (en una solución de tanino al 15%), fue de 3, 6 y 12 meses respectivamente.

Los mecanismos de reacción para cada ácido con las fases más comunes del acero se han reportado en diferentes trabajos, como los de Gust ^{[7][8]}, Nasrazadani ^{[26][28]} y Favre ^[14], los cuales proporcionan una base firme para la correcta interpretación de la mayoría de los resultados.

Gust ^{[9][8]} utilizó la espectroscopia de Mossbauer para estudiar los parámetros de los productos de la reacción de los compuestos del hierro (Fe^{III}) y de los polifenoles con los grupos de oxhidrilo (OH^-) en posiciones orto. Cuando la reacción se llevó a cabo en la superficie oxidada del acero recubierto con una solución de tanino de roble, se formaron complejos que son los que aportan las propiedades anticorrosivas.

Los resultados del trabajo de Favre^[14], muestran que en presencia de oxígeno, el ácido gálico intensifica la disolución inicial del hierro debido al complejo que se forma con el ión ferroso. El complejo ferroso se oxida posteriormente en un complejo férrico insoluble. Bajo estas condiciones no se forma magnetita. En ausencia de oxígeno, la magnetita se forma debido a la reducción de la lepidocrocita sobre el acero preoxidado recubierto con películas que no contienen ácido gálico, ya que éste inhibe la transformación de lepidocrocita en magnetita.

Barrero, Ocampo y Arroyave^[3] señalan la existencia de dos capas de oxidación. La exterior predominantemente lepidocrocita se transforma fácilmente y la interior es más impermeable e inerte. La transformación inicial por medio de los ácidos incrementa la impermeabilidad de la capa exterior formando una nueva barrera en la penetración del convertidor.

Parece ser que los tanatos proporcionan esta situación de impermeabilidad pero el ácido fosfórico y el alcohol favorecen la penetración.

El ácido contribuye a dar una configuración menos impermeable a la capa exterior y el alcohol disuelve los tanatos.

Por lo anteriormente mencionado el tipo y concentración del alcohol utilizado como solvente es otro factor importante pero hay muy pocos trabajos que reporten resultados en este sentido. La función del alcohol es incrementar la velocidad de penetración de los convertidores dentro de la capa del óxido.

II.2.4. MORFOLOGÍA DE LA CAPA DE ÓXIDO

La composición de la capa de óxido y el tiempo de su formación en la superficie del acero son factores importantes que afectan la eficiencia del convertidor

Razvan, Ahmad y Raman ^[25], investigaron la morfología y la textura de la capa de óxido, el tamaño de grano, su forma y sus características de crecimiento, encontrando que en la fase gamma, los granos de óxido se encuentran arenosos y se aprecia mayor densidad y mayor grado de compactación en la magnetita.

En la fase alfa, el óxido adquiere la forma barbas, barras, placas finas con bordes agudos, mientras que en la fase delta la morfología de las capas de óxido muestran patrones floridos con placas gruesas, dobladas que se asemejan a los pétalos de flores.

Estos mismos investigadores^{[26][27][28]}, estudiaron las características morfológicas de las capas de óxido provocadas por la acción atmosférica indicando que el óxido amorfo que se forma inicialmente es una capa sedimentaria mas estable en atmósferas abiertas que en atmósferas cerradas.

También debe de considerarse que los óxidos cristalinos y las fases amorfas son más compactos en comparación a los oxihidróxidos cristalinos los cuales afectan más la penetración en profundidad del convertidor ^{[26][27][28]}.

Por otro lado DesLauriers^[20], reportó que las propiedades anticorrosivas dependen en mayor parte del espesor de la capa de oxidación en el acero y en las propiedades del recubrimiento, más que en las formulaciones de los convertidores de óxidos.

Barrero, Ocampo y Arroyave^[3], sugieren que los productos de corrosión se acomodan en dos capas, una capa interior relativamente compacta cercana a la superficie del acero en la cual predomina la magnetita y una segunda capa exterior menos compacta en la cual predomina la lepidocrocita y tal vez se distribuye en ambas capas una cantidad muy pequeña de geotita cristalina. Al aplicar los convertidores, ambos ácidos penetran en las capas de óxido y

reaccionan con las fases del hierro produciendo películas de tanatos y fosfatos férricos

Por otro lado las condiciones atmosféricas como la humedad relativa y el tiempo de exposición afectan considerablemente el grado de estabilidad del óxido y consecuentemente la posibilidad de conversión ^{[11] [22] [24]}.

Una vez revisados los aspectos teóricos de interés y los estudios de investigación pasemos a definir los objetivos generales y la hipótesis del presente trabajo.

III. OBJETIVOS GENERALES.

1. Evaluar la corrosión que sufren las probetas de acero 1010 expuestas en ambiente salino, después de haber sido tratadas con diversas formulaciones de ácido tánico y fosfórico con alcohol terbutílico.
2. Evaluar la corrosión que sufren las probetas de acero 1010 expuestas en ambiente salino después de haber sido tratadas con diversas formulaciones de ácido tánico y fosfórico con alcohol isopropílico.
3. Evaluar la corrosión que sufren las probetas de acero 1010 tratadas con las diversas formulaciones de convertidores de óxidos, con la que sufren las probetas tratadas con galvanizado en frío “Galvanox”ⁱ
4. Evaluar la corrosión que sufren las probetas de acero 1010 tratadas con las diversas formulaciones de convertidores de óxidos, con la que sufren las probetas sin tratamiento primario.

HIPÓTESIS.

Aplicar un tratamiento químico primario a la superficie del acero antes de un esquema de recubrimiento, formará una capa de protección anticorrosiva. Los convertidores de óxidos a base de ácidos tánicos, fosfórico y alcohol, se supone transforman la estructura superficial del acero en fosfatos ácidos férricos consiguiendo la pasivación del material.

ⁱ Galvanox, es marca registrada de Pyrolac

IV. MATERIAL Y MÉTODOS

Para probar la hipótesis planteada y alcanzar los objetivos del siguiente trabajo, se planteó realizar el trabajo experimental correspondiente el cual se describe en éste capítulo.

IV. 1. PREPARACIÓN.

De una lámina de acero 1010, se prepararon probetas de 70 mm × 120 mm × 3 mm, como se observa en la figura 10. Estas dimensiones están de acuerdo a la norma ASTM B117-94, referente a las pruebas y operación en cámara de niebla salina.

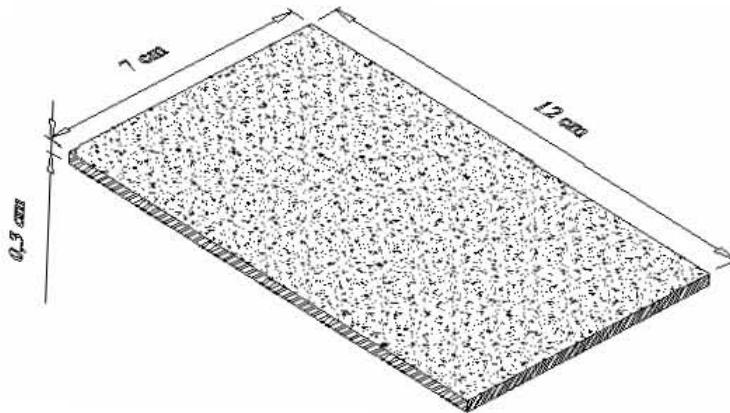


Figura 10 Probeta de lámina de acero 1010

Las probetas se rectificaron y se limpiaron mediante un proceso de arenado a metal blanco grado A Sa 2 ½, de acuerdo a la norma SSPC-SP-5-63, para eliminar totalmente las cascarillas de laminación, óxidos, pintura y materias extrañas, utilizando chorro de arena sílica a presión.

Posteriormente las probetas fueron lavadas y desengrasadas con agua caliente, acetona y alcohol etílico.

A continuación, se sometieron a un proceso de corrosión hasta alcanzar un grado C, de acuerdo a la norma SIS 05 59 00, según la cual la capa de laminación se elimina y puede desprenderse por cepillado pero aún no se han formado cavidades o picaduras visibles a gran escala.

Para alcanzar este grado de corrosión, las probetas se colocaron dentro de una solución aireada de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5% en peso.

Las probetas corroídas, se limpiaron con un cepillo de cerdas de alambre, se marcaron y se les aplicó las formulaciones primarias en dos ocasiones, con 12 horas de diferencia, dejando secar 72 horas.

IV.2. PREPARACIÓN DE LOS CONVERTIDORES DE ÓXIDOS

Se prepararon seis diferentes convertidores de óxidos, de acuerdo a las formulaciones siguientes mostradas en la tabla 1.

Convertidor	Ácido Táxico [g]	Ácido Fosfórico [ml]	Aforar a 50 ml
1	1.53	9.3	
2	2.27	9.3	Alcohol Isopropílico
3	4.55	9.3	
Convertidor	Ácido Táxico [g]	Ácido Fosfórico [ml]	Aforar a 50 ml
4	1.53	9.3	Mezcla
5	2.27	9.3	50% de Alcohol Isopropílico
6	4.55	9.3	50% de Alcohol Terbutílico

Tabla 1 Formulaciones de convertidores de óxidos

Las cantidades de ácido táxico se pesaron en balanza analítica de precisión de 0.001 grs y las cantidades de ácido fosfórico se añadieron utilizando bureta

graduada, incorporando el alcohol y los ácidos y agitando magnéticamente la solución.

En el caso de las formulaciones que contienen alcohol terbutílico, éste se añadió sobre la solución agitada magnéticamente poco a poco para evitar su solidificación.

IV.3. APLICACIÓN DE LOS CONVERTIDORES Y RECUBRIMIENTOS

Se aplicaron las formulaciones de convertidores a las probetas en forma completamente al azar y de la misma manera se aplicó el esquema de pintado.

Cada formulación se aplicó en tres probetas y se prepararon tres probetas testigo, es decir con pintura sin convertidor.

En la tabla 2 se resume el orden de secuencia de aplicación del tratamiento:

Probeta	Convertidor	Secuencia de Pintado	Probeta	Convertidor	Secuencia de pintado
38	1	9	39	1	24
37	1	18	30	1	20
29	1	13	21	1	36
26	4	8	34	4	19
44	4	7	2	4	21
43	4	5	10	4	30
41	2	6	45	2	22
14	2	17	40	2	33
15	2	14	6	2	35
11	5	15	36	5	26
19	5	10	22	5	28
24	5	2	16	5	23
13	3	3	35	3	27
12	3	16	42	3	25
1	3	1	3	3	34
32	6	4	20	6	32
18	6	12	23	6	29
4	6	11	8	6	31

Tabla 2 Secuencia de aplicación del tratamiento.

IV.4. PRUEBA EN LA CAMARA DE SALINA

IV.4.1. METODO DE ACUERDO A LA NORMA ASTM B117-94

Esta Norma describe el procedimiento, el equipo y las condiciones requeridas para crear y mantener un ambiente de niebla salina, y tiene como objetivo fundamental proporcionar un ambiente corrosivo controlado que se utiliza para proporcionar información acerca de la resistencia a la corrosión relativa de muestras de metales recubiertos, así como también la resistencia a la corrosión que presentan algunos recubrimientos.

IV.4.2 EQUIPO UTILIZADO

El equipo requerido para la prueba de niebla salina consiste en una cámara de niebla, un depósito para la solución salina, un compresor que suministre aire en forma adecuada para asegurar su alimentación continua y la presión requerida, una o más boquillas atomizadoras, soportes para las probetas de prueba, un dispositivo para aumentar la temperatura de la cámara y medios necesarios para el control y manejo de todas las variables a considerar.

El equipo con el que se realizaron las pruebas es una cámara de niebla Marca ATLAS modelo BCX Basic Cyclic Corrosion Cabinet, con equipo de cómputo integrado que controla las condiciones requeridas por la norma ASTM B117-94, que se refiere a la Operación de Equipo de Prueba para Niebla Salina (Standard Practice for Operating Salt Spray Fog Testing Apparatus).

En la figura 11, se muestra una fotografía de la cámara de prueba, la cual tiene las siguientes características:

- Compartimiento reforzado de fibra de vidrio con capacidad de 35 galones (132 litros), además de un depósito para la solución incorporado.
- Accesos delanteros a los compartimientos, a los controles y a los componentes de servicio.
- Cubierta transparente para la observación de las condiciones de prueba.
- La cubierta cuenta con un sistema de prevención del goteo del condensado sobre las muestras.
- Sello magnético Dual de la cubierta, protección de los sensores y cierre de seguridad.
- Al completar el ciclo, automáticamente, comienza la purga o también tiene la opción de detectar combinaciones opcionales de ciclos.
- Temperatura en la zona de trabajo de hasta 131°F (55°C)
- Cuenta con una torre de dispersión de niebla salina completamente ajustable, soportes al frente y en la parte posterior.
- Control automático de ciclos. Puerto de interfase Serial RS232.



Figura 11 Máquina de niebla salina.

Durante la prueba se debe tener cuidado que las gotas de solución que se acumulan en el techo o tapa de la cámara no se depositen en las probeta. La solución salina que resbala de las probetas nunca debe de reutilizarse.

IV.4.3. PREPARACIÓN DE LA NIEBLA SALINA

La solución salina se preparó disolviendo 5 ± 1 partes por Kg. de cloruro de sodio en 95 partes de agua según la Norma ASTM B117-94, que se refiere a la Operación de Equipo de Prueba para Niebla Salina (Standard Practice for Operating SALT Spray Fog Testing Apparatus).

Se utilizó de acuerdo esta Norma agua tipo III, que de acuerdo a la Norma D1193 – 91, referente a la especificación de agua para reactivos (Standard Specification for Reagent Water), debe de tener las propiedades que se indican en la tabla 3.

		Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Conductividad Eléctrica	máx. $\mu\text{S/cm}$. a 25°C	0.056	1	0.25	5
Resistividad Eléctrica	$\text{M}\Omega\text{cm}$ a 25°C	18	1	4	0.2
pH	a 25°C	**	**	**	5.0 a 8.0
Carbón Orgánico total	(TOC) máx. $\mu\text{g/L}$	100	50	200	Sin limite
Sodio Máximo	máx. $\mu\text{g/L}$	1	5	10	50
Cloruros Máximo	máx. $\mu\text{g/L}$	1	5	10	50
Silicio total	máx. $\mu\text{g/L}$	3	3	500	Sin limite

** La medida del pH para los tipos I, II y III de agua para reactivo fue eliminada de esta especificación por que el grado del agua no contiene los suficientes elementos cuantitativos para modificar significativamente el pH del agua

Tabla 3 Especificaciones de agua para pruebas de niebla salina.

La sal usada fue cloruro de sodio (NaCl), libre de níquel (Ni) y cobre (Cu), que no contenía más de 0.1% de yoduro de sodio y no mas de 0.3% de impurezas totales conforme a la Norma ASTM B117-94.

Estas especificaciones del reactivo son importantes de cumplir ya que algunas veces el cloruro de sodio contiene aditivos que pueden actuar como inhibidores de la corrosión.

De acuerdo a la Norma ASTM B117-94, la solución salina deberá estar libre de partículas suspendidas, en caso contrario se deberá filtrar antes de que sea colocada en el depósito.

Conforme a la Norma ASTM B117-94, el pH de la solución salina será tal que cuando se atomice a 35°C, la solución recolectada estará en el rango de pH de 6.5 a 7.2.

El pH se medirá de acuerdo con la norma ASTM E-70. En la solución recolectada a 25°C usando un equipo Caber ScanpH 510, que cuenta con electrodo de vidrio sensor de pH y un electrodo de referencia como se indica en la figura 12. El cual cuenta con las especificaciones mostradas en la tabla 4.

ESPECIFICACIONES	
Especificaciones	Descripción
pH Rango	0.00 to 14.00 pH
Resolucion y exactitud	0.01 & ±0.01 pH
rango de concentración de Ión	No disponible
Resolucion y exactitud	-
Rango mV	±199.9 mV; ±1999 mV
Resolucion y exactitud	0.1 mV & ±0.2 mV (tolerancia ±199.9 mV); 1 mV & ±2 mV (más de ±200 mV)
Rango de temeperatura	0.0 a 100.0 °C
Resolucion y exactitud	0.1 °C & ±0.3 °C
Puntos de Calibración	Arriba de 3 puntos
Opciones pH Buffer	USA (pH 4.01, 7.00, 10.01); NIST (pH 4.01, 6.86, 9.18)
Memoria	50 datos
Temperatura de compensación	Automático / Manual (0 a 100 °C)
Registro de salida	si
Funciones especiales	Indicador de estabilidad; Autodiagnostico; Bloqueo
Alimentación	9VDC, usando adaptadores AC de 110VAC o 220VAC, 50/60 Hz

Tabla 4 Especificaciones de equipo Caber ScanpH 510, para medir pH.

Se debe tomar en cuenta en el ajuste del pH de la solución que cuando se atomiza a 35°C, el pH de la solución recolectada será más alto que el de la solución original debido a la pérdida de dióxido de carbono a temperatura más alta.



Figura 12 Medidor de pH.

Cuando el pH de la solución se ajusta a temperatura ambiente, es necesario ajustarlo por debajo de 6.5, así la solución recolectada después de atomizar a 35°C, se encontrara en los límites de 6.5 a 7.2.

El ajuste se hace de la siguiente manera: Se toma una muestra de 50 ml de la solución, posteriormente se deja hervir por 30 segundos, se enfría y se determina el pH. Cuando el pH se ajusta de 6.5 a 7.2, por este procedimiento, el pH de la solución recolectada y atomizada a 35°C estará dentro de este rango.

IV.4.4. SUMINISTRO DE AIRE

El suministro de aire comprimido a las boquillas para atomizar la solución de sal deberán estar libres de aceite o suciedad, esto se puede lograr a través de un

limpiador de agua o con filtros comerciales que incluyen un indicador de vencimiento, y se debe mantener la presión entre 69 y 172 kN/cm² (10 y 20 psi).

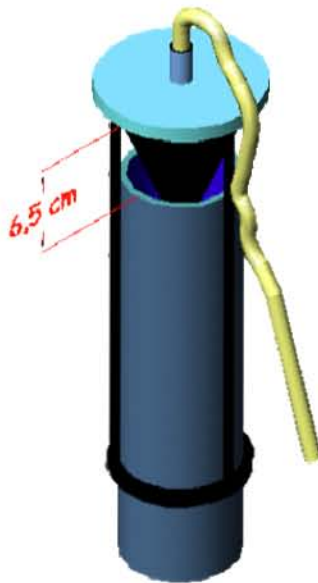
IV.4.5. TEMPERATURA

La zona de exposición de la cámara de niebla salina se mantendrá a 35°C +1.1 – 1.7°C, y debe registrarse por lo menos dos veces al día.

En el presente trabajo de investigación no fue necesario realizar este registro ya que la computadora acoplada a la cámara registra en forma continua la temperatura de trabajo, en este caso se tiene un equipo de cómputo que llevara el registro de temperaturas continuamente (ver anexo X.1).

IV.4.6 CALIBRACIÓN DE LA TORRE ATOMIZADORA

Se colocaron dos colectores de niebla limpios dentro de la zona de exposición, uno más cercano y otro mas alejado de las boquillas atomizadoras.



De acuerdo con la norma ASTM B117-94, la niebla de sal debe ser tal que para cada 80 cm² de área, se deposite en cada colector de 1.0 a 2.0 ml de solución por hora.

Los dispositivos colectores son probetas de plástico graduadas provistas de embudos de plástico de diámetro de 15 cm. insertados en su parte superior.

Figura 13 Distancia de calibración de la torre atmizadora.

La posición final del cono dispersor de la torre quedó a 6.5 cm del cilindro sujetador como se aprecia en la figura 13.

Se hicieron pruebas de dos horas durante todo un día, hasta homogeneizar y garantizar que por cada 80 cm², se obtuvieran en cada colector de 1.0 a 2.0 ml de solución.

IV.4.7. COLOCACIÓN

Se colocaron los paneles dentro de la cámara, para después colocar las probetas con una inclinación de 60° respecto de la horizontal, como se ve en la figura 15, conforme a la Norma ASTM B117-94.

Se limpiaron y se lavaron los paneles perfectamente de tal forma que se asegure que se encontraran libres de grasa, suciedad u otra materia extraña que pudiera influir en los resultados de la prueba.

Se dispusieron las probetas en forma completamente al azar dentro de la cámara de corrosión, como se ve en la figura 14, con el fin de aleatorizar la variación experimental en todos los tratamientos.



Figura 14 Distribución aleatoria de las probetas de prueba.

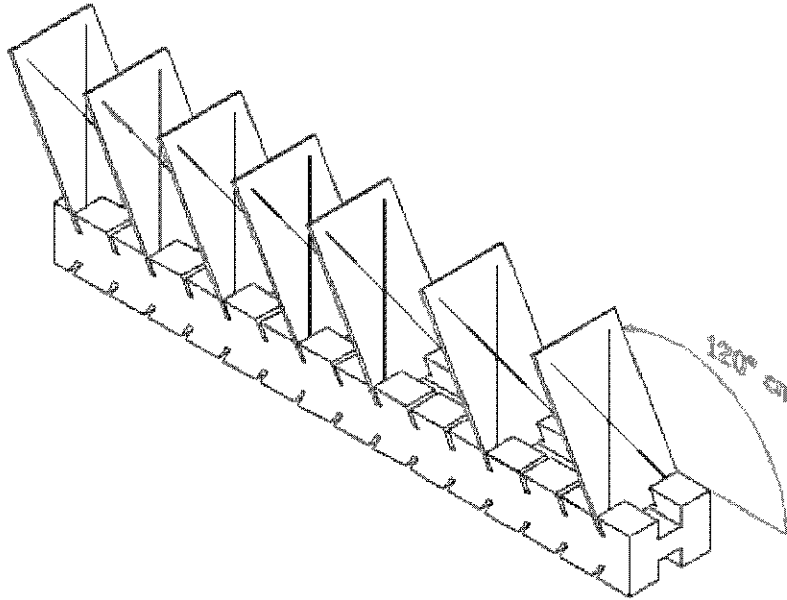


Figura 15 Inclinación de las probetas de prueba.

IV.5. SELECCIÓN DE LA PRUEBA

Se programó en la computadora de control del equipo, la prueba B117-85, donde se establecieron los parámetros que se indican en la Tabla 5. Se programó tiempo de paro cada 24 horas a fin de monitorear el estado de las probetas.

Parametros	Unidades
Temperatura de camara	35 °C
Presion de aire	15 PSI
Temperatura de torre de burbujeo	48 °C

Tabla 5 Parámetros programados para la operación de la cámara de niebla salina.

IV.6. CONTROL, FUNCIONAMIENTO Y MONITOREO DE LA PRUEBA (PRESIONES)

La computadora de control generó archivos de registro de presión, temperatura de trabajo y temperatura de torre de burbujeo (ver anexo X.2).

IV.7. LAVADO DE EQUIPO DESPUÉS DE LA PRUEBA

Después de terminada la prueba las probetas se lavaron al chorro de agua corriente limpia a temperatura ambiente con la finalidad de quitar todos los depósitos de sal de la superficie y evitar que sequen.

Se lavaron los paneles al chorro de agua corriente, posteriormente se dejaron inmersos en una solución de 1000 ml de ácido clorhídrico grado reactivo con 1000 ml de agua destilada y 10 grs. de hexametilenaⁱⁱ, durante 10 minutos, para posteriormente enjuagarlos con agua destilada.

ⁱⁱ Producto químico altamente tóxico, inflamable e irritante para los ojos, los vapores pueden causar somnolencia y vértigo.

V. MÉTODOS DE EVALUACIÓN

V.1. PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Estas pruebas miden el tiempo y la forma en que los recubrimientos protegen al sustrato de la corrosión al someterlos a condiciones de ambientes agresivos. Para estas pruebas se hicieron las siguientes evaluaciones:

- Evaluación del ampollamiento. NORMA ASTM D714-87
- Evaluación de la oxidación. NORMA ASTM D610-95
- Evaluación de la corrosión. NORMA ASTM D1654-92

V.1.1. PRUEBAS DE AMPOLLAMIENTO

Conforme a la norma D714-87 que refiere a la Evaluación del grado de ampollamiento de las pinturas (Standard Test Method for Evaluation Degree of Blistering of Paints), se emplean fotografías estandarizadas como referencia para evaluar el grado de ampollamiento que pueda surgir cuando los sistemas de pintura se encuentren sujetos a condiciones que puedan causar ampollamiento.

Las fotografías estándar de referencia son reproducciones de diferentes grados de corrosión e incluyen dos características de ampollamiento que son tamaño y frecuencia.

El tamaño se ha clasificado en cuatro niveles mediante una escala numérica de 10 a 0. El número 10 representa la ausencia de ampollamiento, el 8 representa el de ampollamiento de tamaño más pequeño, que es fácilmente apreciado por el ojo humano. Los números 6, 4 y 2 representan progresivamente un aumento de tamaño, como se puede apreciar en la tabla 7. La frecuencia del ampollamiento se ha diferenciado en 4 niveles como se muestra en la tabla 6.

Evaluación por Frecuencia	
Denso	D
Medio Denso	MD
Medio	M
Poco	F

Tabla 1 Frecuencia de ampollamiento.

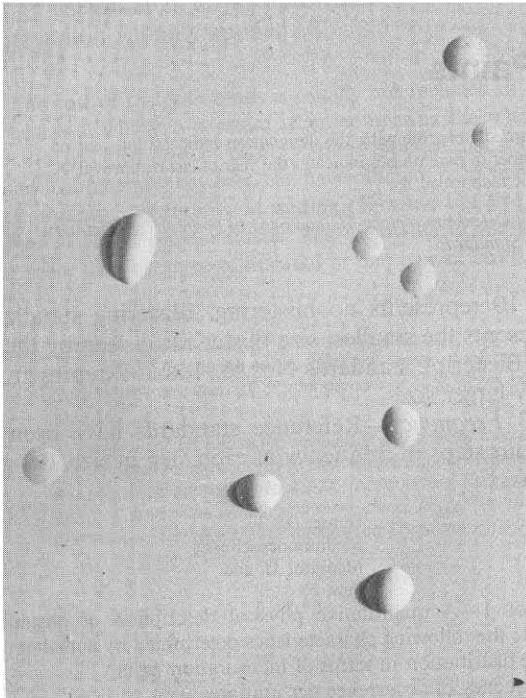
Evaluación por Tamaño	
10	Sin Ampollamiento
8	Ampollamiento muy Pequeño
6	Ampollamiento Pequeño
4	Ampollamiento mediano
2	Ampollamiento Grande
0	Descascarillado

Tabla 2 Tamaño de ampollamiento.

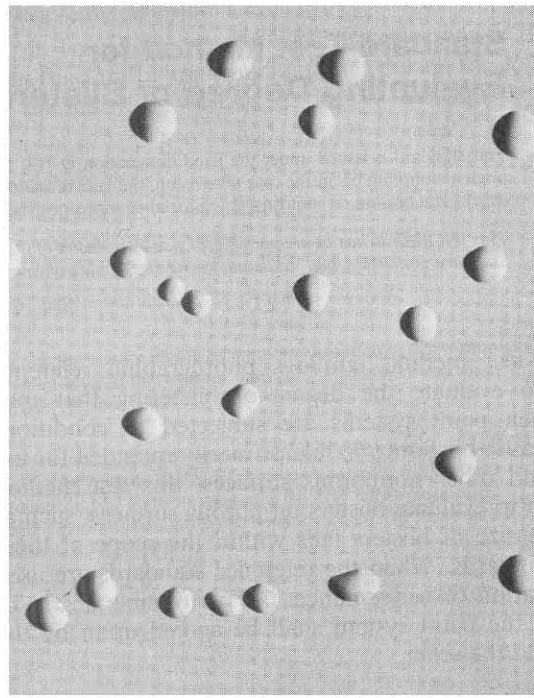
Para realizar la evaluación, cada una de las probetas fue comparada con las fotografías estándar de referencia a fin de determinar el grado de ampollamiento.

A continuación se presentan las plantillas utilizadas en esta evaluación.

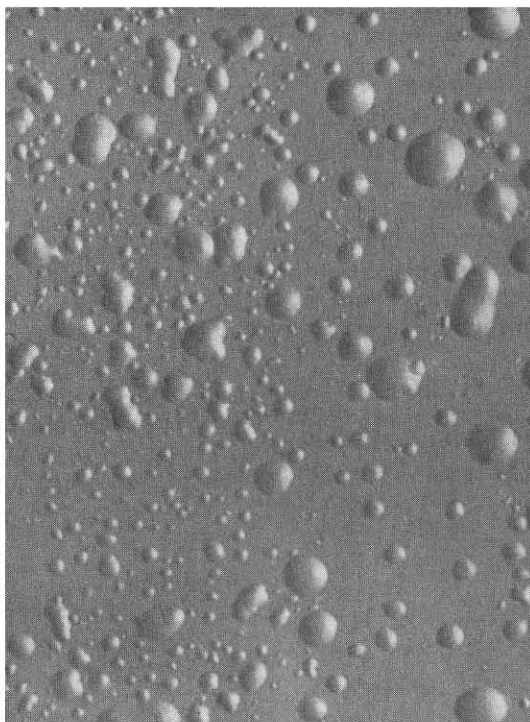
Tamaño de Ampollamiento 2



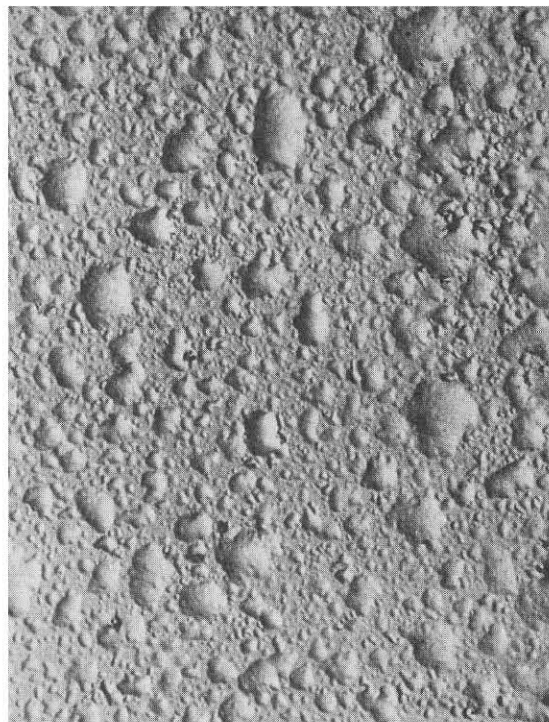
POCO



MEDIO



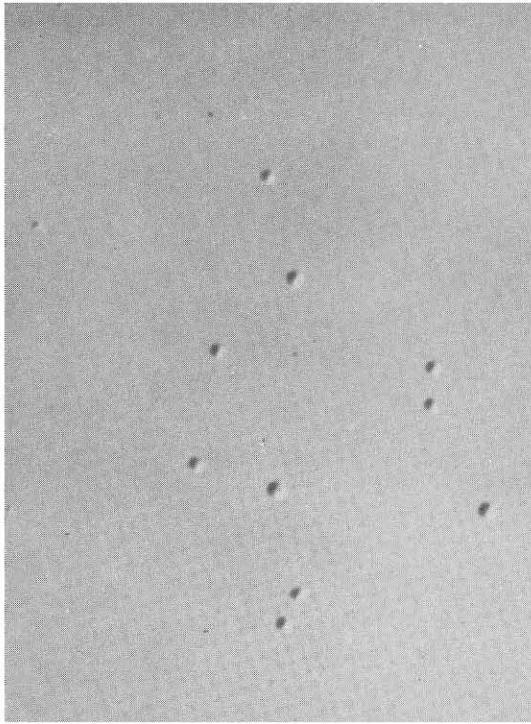
MEDIO DENSO



DENSO

Tabla 3 Plantilla de ampollamiento para un tamaño 2.

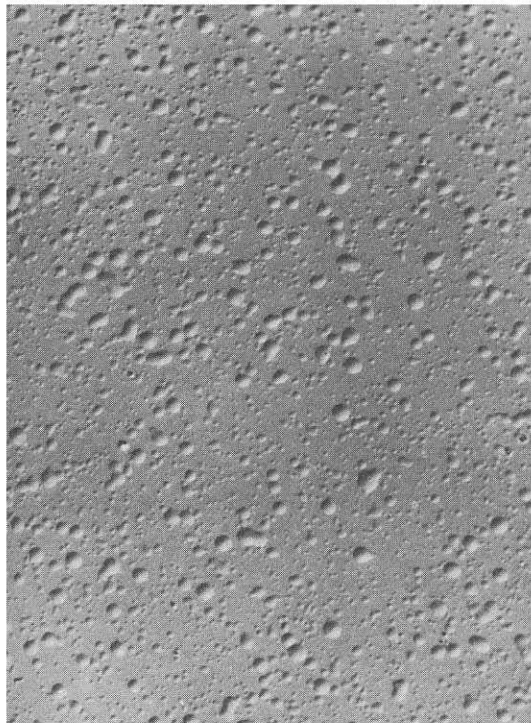
Tamaño de Ampollamiento 4



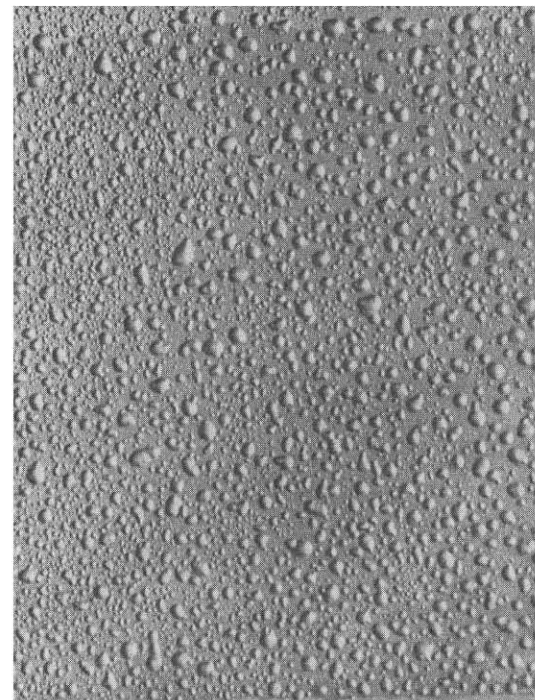
POCO



MEDIO



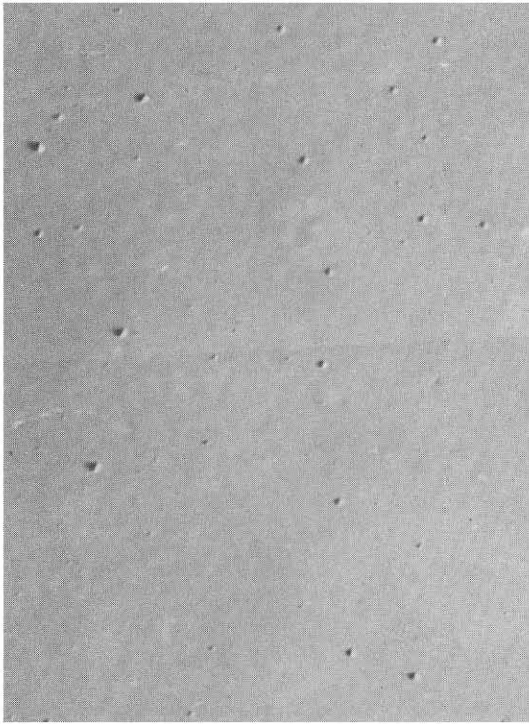
MEDIO DENSO



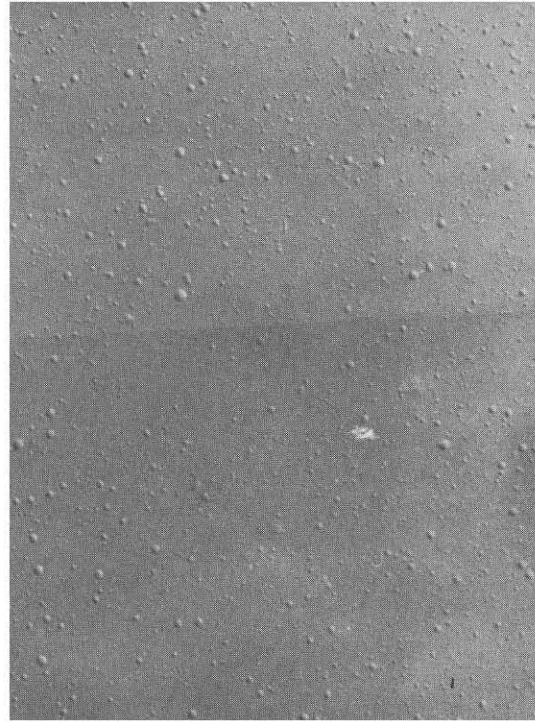
DENSO

Tabla 4 Plantilla de ampollamiento para un tamaño 4.

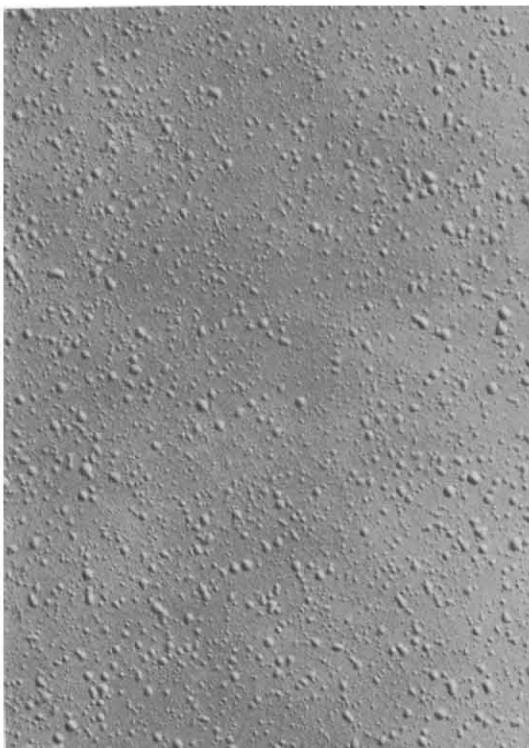
Tamaño de Ampollamiento 6



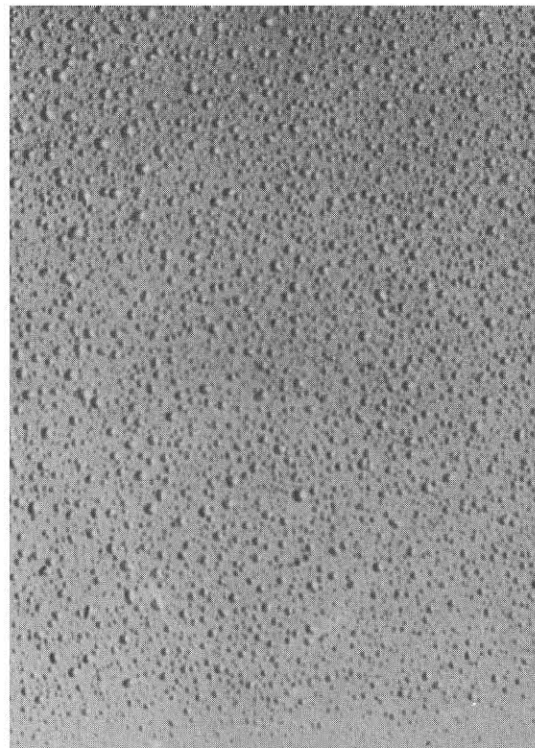
POCO



MEDIO



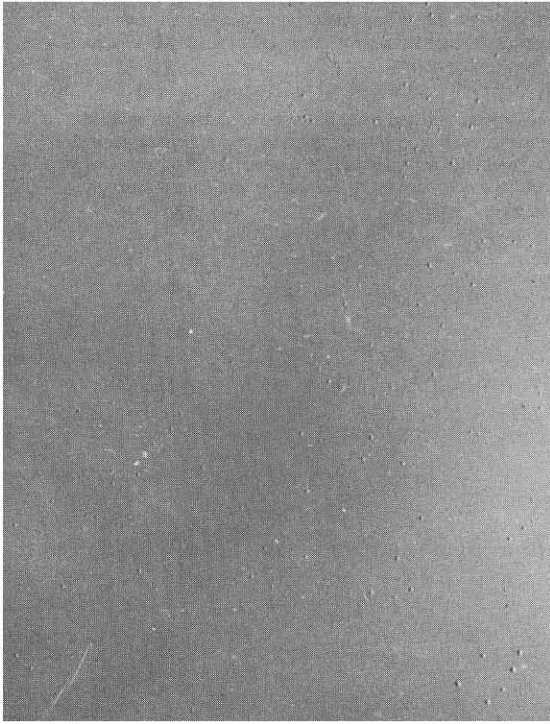
MEDIO DENSO



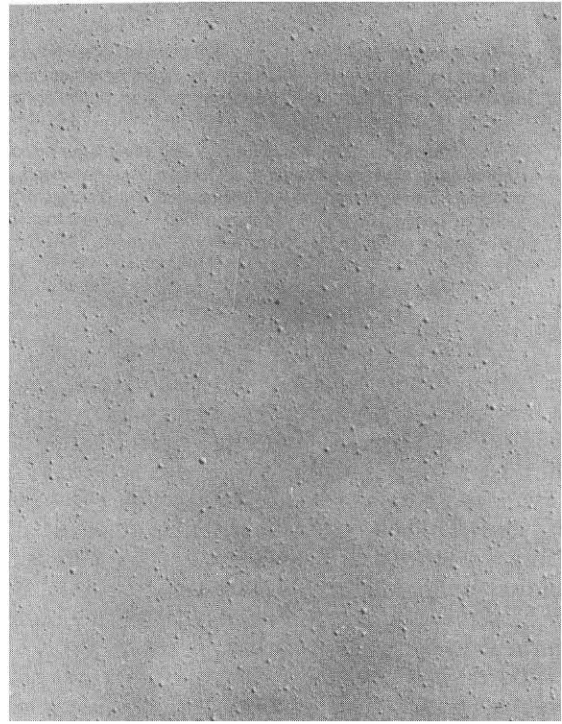
DENSO

Tabla 5 Plantilla de ampollamiento para un tamaño 6.

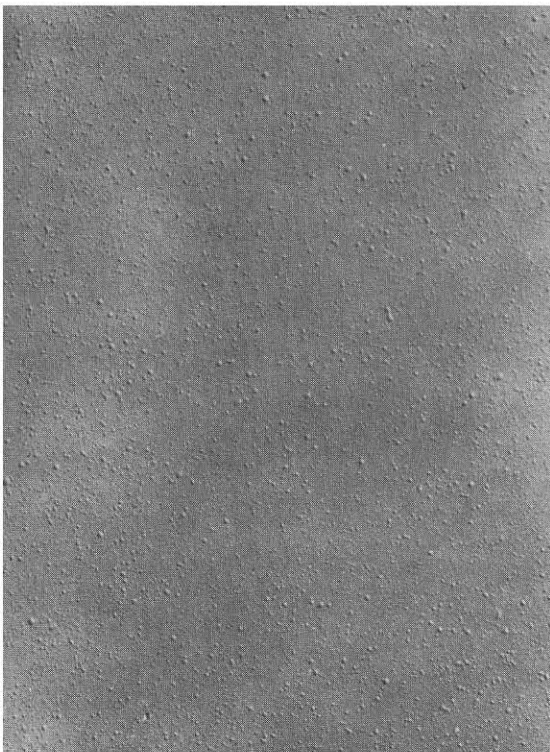
Tamaño de Ampollamiento 8



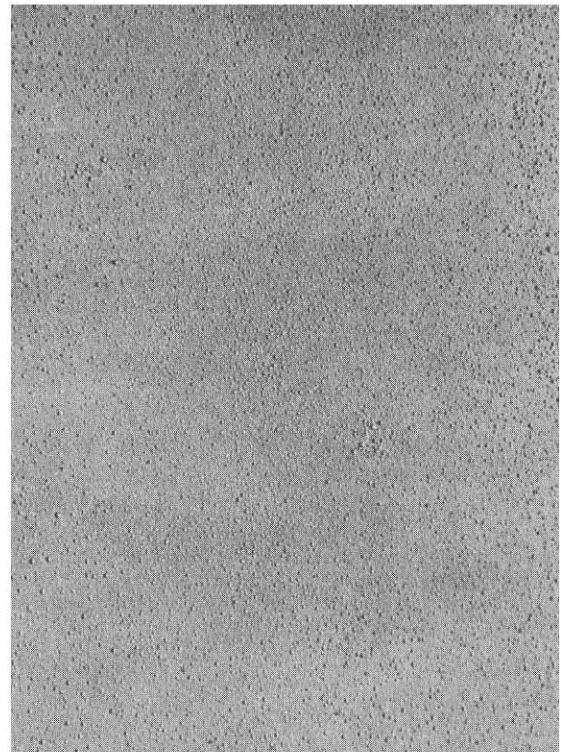
POCO



DENSO



MEDIO DENSO



DENSO

Tabla 6 Plantilla de ampollamiento para un tamaño 8.

V.1.2. MEDICIÓN DEL PORCENTAJE DE OXIDACIÓN

Este método, evalúa mediante inspección visual, el grado de oxidación de las superficies de acero pintadas usando plantillas estandarizadas de acuerdo a la norma D610-85 (Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces), método estándar para la evaluación del grado de oxidación en superficies de acero pintadas.

La cantidad de oxidación debajo o a través de la película de pintura es un factor importante a tomar en cuenta para determinar si la pintura o recubrimiento habrá que repararse o sustituirse totalmente. Es por eso que esta prueba proporciona un método estándar con el cual se cuantificara la cantidad de óxido que se presenta en la superficie.

La escala numérica en que se da el grado de oxidación es una función exponencial del área corroída, de modo que las cantidades mas pequeñas de óxido o de porcentaje de oxidación, corresponden al numero más grande.

El grado de oxidación contra el área corroída viene dada por una línea recta en una escala semilogarítmica que va de un grado 10 de oxidación a un grado 4 de oxidación.

La pendiente de la curva fue cambiada del 10% del área oxidada, hasta el 100%, para incluir la escala de oxidación de 0 a 10, de acuerdo a la norma D610-85

Para el uso de las plantillas estandarizadas conforme a la norma D610-85, se deben tomar en cuenta las siguientes indicaciones.

- Algunas de las orillas pueden estar manchadas de óxido. Estas manchas no se deben confundir con la oxidación real.

- La acumulación de suciedad u otro material puede dificultar la lectura exacta del grado de oxidación.
- Seguramente tipos de suciedad depositadas contienen acero o componentes de acero, estos pueden causar en la superficie cierta decoloración, esto no debe ser confundido con la posible corrosión del material.
- Se debe observar que la falla puede variar dentro de un área dada, por lo tanto se debe seleccionar una plantilla que sea representativa del área a medir o de la estructura de la oxidación.
- En la evaluación de las superficies se debe considerar el color en el recubrimiento final, puesto que las fallas serán más evidentes en acabados del color del oxido.

V.1.2.1. PROCEDIMIENTO:

Comparar visualmente la superficie final con la plantilla estándar de referencia mostrada en la tabla 13, para determinar el porcentaje de oxidación. En la tabla 12 también se muestra la escala y descripción de la oxidación.

Grado de Oxidacion	Descripcion	ASTM Plantilla estandar
10	Nada de oxidación o menos del 0.01% de la superficie oxidada	Innecesaria
9	Oxidación minuciosa, menos del 0.03% de la superficie oxidada	No. 9
8	Pocos puntos aislados de oxidación, menos del 0.1% de la superficie oxidada	No. 8
7	Menos del 0.3% de la superficie oxidada	Ninguna
6	Mancha de oxidación extensa, pero menos del 1% de superficie oxidada	No. 6
5	Oxidación extensa. 3% de la superficie oxidada	Ninguna
4	Oxidación extensa. 10% de la superficie oxidada	No. 4
3	Aproximadamente un sexto de la superficie oxidada	Ninguna
2	Aproximadamente un tercia de la superficie oxidada	Ninguna
1	Aproximadamente la mitad de la superficie oxidada	Ninguna
0	Aproximadamente el 100% de la superficie oxidada	Innecesaria

Tabla 7 Escala y descripción de la oxidación.

Ejemplos de Porcentajes de Área

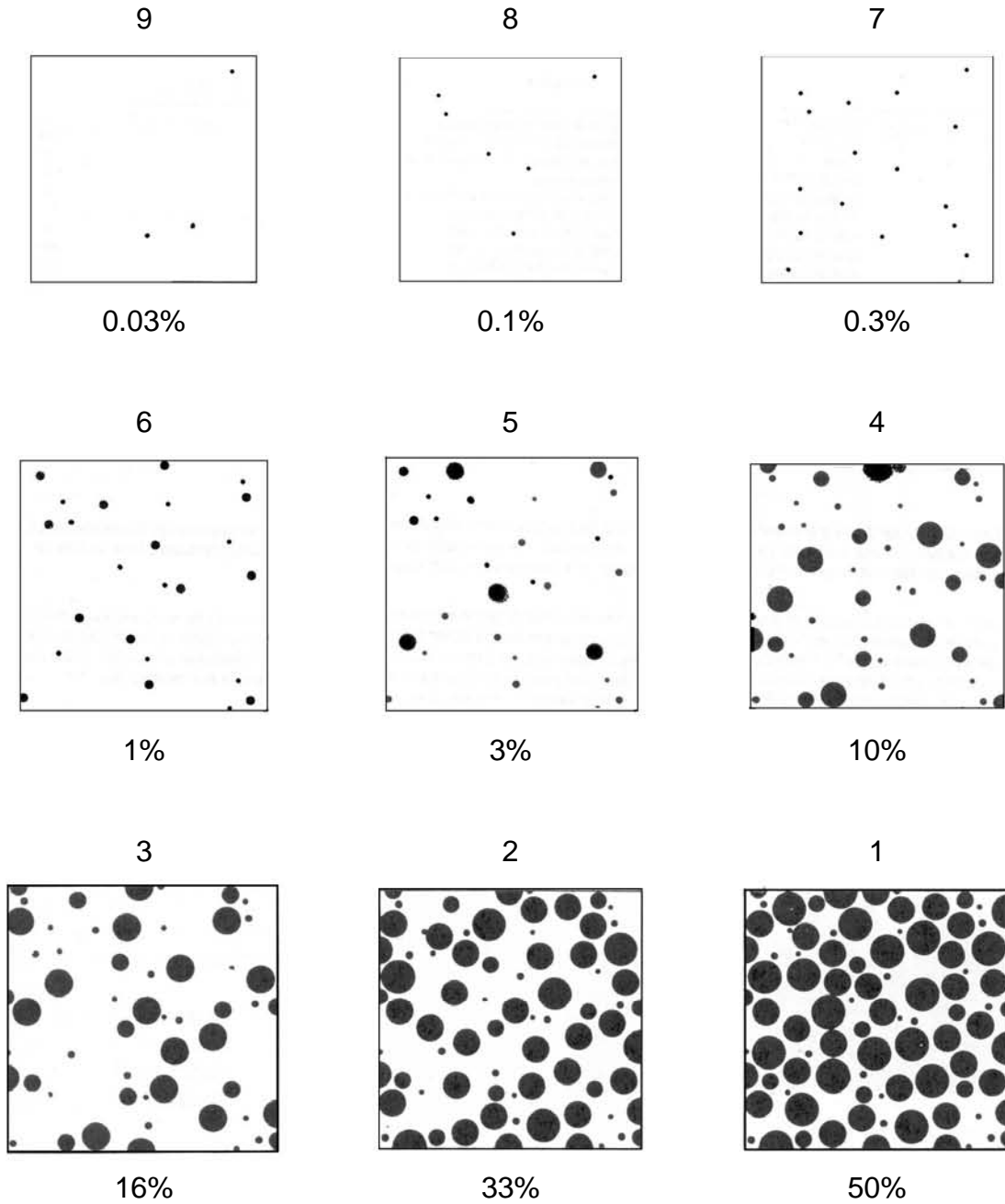


Tabla 8 Platilla de referencia de porcentajes de área oxidada.

V.1.3. EVALUACIÓN DE PROBETAS PINTADOS SOMETIDAS A AMBIENTES CORROSIVOS

Este método tiene como finalidad evaluar el tratamiento de probetas previamente pintadas o recubiertas, sometidas a ambientes corrosivos acelerados, además de la evaluación con respecto a la corrosión, ampollamiento asociado a la corrosión, a la pérdida de adherencia o el daño de las películas.

Esta prueba proporciona un método de evaluación y comparación básica del comportamiento de la corrosión del sustrato, la penetración, el sistema de recubrimiento o una combinación de ellos, después de haber sido expuestos a ambientes corrosivos.

V.1.3.1. EQUIPO:

Herramienta de trazado: Es recomendable realizar un trazo recto con una punta de carburo de tungsteno o con un tipo lápiz con punta de carburo.

Regla: Cualquier regla de longitud y rigidez suficientes para guiar la herramienta de trazado en línea recta.

Suministro de aire: El suministro de aire debe ser capaz de producir 10 [ft³/min] (4.72 [lts/s]), por lo menos a 80 psi (522 kPa).

Pistola de aire: Una pistola de aire con boquilla que se encuentren bajo las especificaciones que indican en la tabla 14

Consumo de Aire		Presion		Diametro de la Boquilla	
[ft ³ /min]	[m ³ /min]	[psi]	[kPa]	[in]	[mm]
8.4	0.24	80	50	0.12	3.0

Tabla 9 Especificaciones para el suministro de aire.

Protección: Consiste en barreras, deflectores o pantallas que son requeridas para la protección del operador y de los demás individuos que estén trabajando cerca del aire. La protección se deberá colocar entre la boquilla de aire y el operador.

Herramienta de descarapelado: Esta pueda ser una espátula rígida, un puñal o un instrumento similar sin bordes afilados o esquinas afiladas.

Escalímetro: Cualquier tipo de regla con divisiones de 1 mm

V.1.3.2. TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LAS PROBETAS.

Trazado de probetas: Acomodar cada probeta de tal forma que el trazado realizado quede expuesto a lo largo dentro de la cámara de prueba, esto con la finalidad de permitir que las gotas de la solución salina puedan correr a lo largo del trazado.

El trazo de las probetas se hará a 45° respecto a la superficie, esto es, se colocara la punta de carburo sobre la superficie y se jalara para obtener un corte en “V” uniforme a través de la capa de pintura que se este probando. Habrá que inspeccionar frecuentemente la herramienta de corte para verificar el perfecto estado de la punta. El trazo debe ser de longitud suficiente para cubrir el área de prueba, pero no debe llegar a los bordes de las probetas. El trazo debe penetrar las capas orgánicas del recubrimiento. La profundidad de la penetración del trazo será de acuerdo entre el productor y el usuario.

Los bordes de las probetas pueden exponerse durante la prueba o también pueden protegerse con cinta adhesiva u otros medios.

V.1.3.3. EVALUACIÓN DE LAS PROBETAS TRAZADAS.

Para llevar a cabo esta evaluación existen 2 procedimientos distintos, en esta investigación se utilizará el procedimiento B, que especifica la evaluación de áreas formadas, de acuerdo con la norma D1654-79 Standard Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments. (Metodo Estandar para la Evaluación de Probetas Pintadas o Recubiertas, Sujetas a Ambientes Corrosivos).

V.1.3.4. PROCEDIMIENTO B, EVALUACIÓN DE ÁREAS NO TRAZADAS.

Enjuagar cada probeta después de terminado el periodo de exposición en cámara salina usando un chorro de agua una temperatura de 110°F (45°C), secar la superficie con toallas de papel o aire comprimido.

Evaluar las probetas mediante las manchas de corrosión, ampollas o cualquier otro tipo de fallas que puedan ocurrir. Si el método lo permite para esta evaluación se deberá seguir las normas D714 o la D610.

Dependiendo del contorno de las probetas se usara una rejilla como se muestra en la figura 16, que es recomendada para evaluar el tipo de falla. El porcentaje de falla de la superficie excluye manchas de oxido o alguna falla que este debajo del trazado.

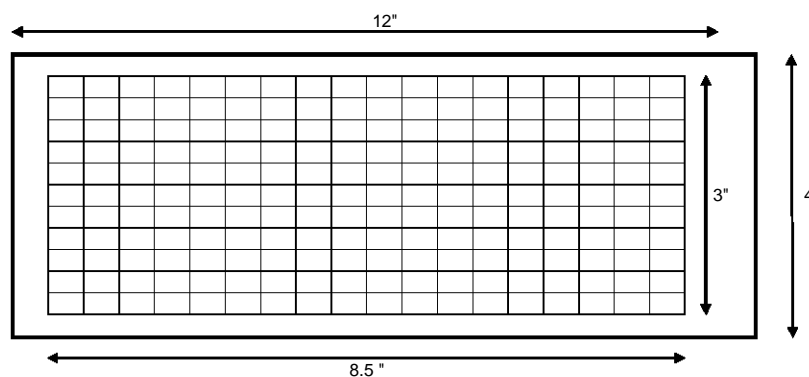


Figura 16 Rejilla para la evaluación del tipo de falla.

Se puede estimar mediante el conteo de cuadros que tienen puntos de falla y dependiendo el numero total de cuadros con falla se sabrá el porcentaje de área fallida.

Para hacer el cálculo se debe convertir a porcentaje de área fallida de acuerdo con el número de cuadros con falla y así obtener el porcentaje total para asignarle un grado de falla como describe la tabla 15 conforme a la norma D1654-79 Standard Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments. (Metodo Estandar para la Evaluación de Probetas Pintadas o Recubiertas, Sujetas a Ambientes Corrosivos)

% de Area fallida	Numero de Grado
Ninguna falla	10
0 a 1	9
2 a 3	8
4 a 6	7
7 a 10	6
11 a 20	5
21 a 30	4
31 a 40	3
41 a 35	2
56 a 75	1
Arriba de 75	0

Tabla 10 Número de grado de oxidación de acuerdo con el porcentaje de área fallida.

V.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FISICAS DE RECUBRIMIENTOS ENVEJECIDOS DURANTE LAS PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Estas se realizan a recubrimientos nuevos o envejecidos de forma natural o artificial y se pueden evaluar durante las pruebas de resistencia a la corrosión. Para recubrimientos envejecidos se uso la siguiente evaluación.

- Método del rayado.

NORMA ASTM D3359-95

V.2.1. PRUEBA DE LA ADHESION POR EL METODO DE LA CINTA.

Esta prueba tiene como objetivo determinar la adherencia de las películas de pintura sobre los sustratos metálicos, aplicando y quitando una cinta sobre la película. Esta evaluación mide si la adherencia de las capas del sustrato metálico está en un nivel adecuado.

De acuerdo con la Norma D3359-95 referente a la Prueba de medición por adhesión de cinta, (Standard Test Methods for Measuring Adhesión by Tape Test), existen dos métodos:

El método A que es aplicable para trabajo de campo, y el método B para pruebas de laboratorio, aunque cabe señalar que este método no es recomendado para películas de espesores de alrededor 5 milésimas de pulgada (125 μm).

Se realizó una serie de cortes de tipo reja con seis líneas con dos milímetros de separación, posteriormente se aplicó la cinta sobre el enrejado y se retiró. La adhesión, se evaluó por medio de comparaciones con la plantilla mostrada en la tabla 16.

Herramienta para cortar: Puede ser una hoja de afeitar aguda, un cuchillo o algún otro sistema de corte que tenga un ángulo de filo entre 15 y 30° y que los filos estén en buen estado.

Guía para el cortado: Si el corte es manual, la regla o plantilla que se utilizará, deberá ser dura o de metal para garantizar que los cortes hechos sean rectos.

Regla: Será de acero templado y además deberá estar graduada en una escala de 0.5 mm para realizar cortes individuales.

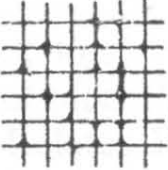

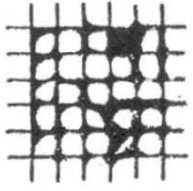
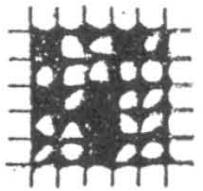
Clasificación	Superficie de área transversal en la cual ocurre el descarapelado. (ejemplo para seis cortes paralelos)
5B	Ninguno
4B	
3B	
2B	
1B	
0B	Mayor al 65%

Tabla 11 Plantilla de descarapelado para la prueba de la adhesión.

Cinta: Será de de una pulgada de ancho (25 mm), semi transparente, que se adhiera con una presión sensible. La cinta deberá tener una fuerza de adherencia de 38 ± 5 [oz/in] (43 ± 5.6 [gr/mm] o [N/100mm]).

La cinta puede ser de fibra de acetato de celulosa reforzada, un poli plástico hecho de cloruro de vinilo o una película de poliéster. Cabe señalar se deberá conocer especificaciones técnicas de la cinta.

En caso de que los resultados obtenidos no fueran los apropiados, se deberá repetir la prueba utilizando la misma probeta.

Borrador de gorma: Este puede ser el que traen los lápices comunes.

Iluminación: La iluminación debe ser la suficiente para determinar que los cortes hayan hecho un canal sobre la película de substrato.

Lupa: Esta será para usarse mientras se realizan los cortes individuales y para examinar las áreas de prueba.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1. EVALUACIÓN DEL AMPOLLAMIENTO

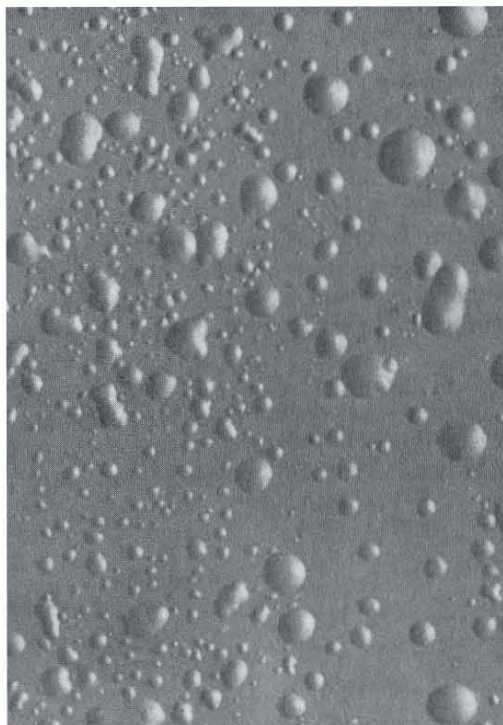
La prueba tiene como objetivo evaluar el grado de ampollamiento que han sufrido las pinturas o recubrimientos de probetas de prueba expuestas en un ambiente de niebla salina.

La evaluación se realizó conforme la norma ASTM D714-87, comparando cada una de las probetas de prueba, con las fotografías estándar de referencia como se ejemplifica en las figuras 17, 18 y 19.

Probeta 29, comparada con la plantilla 2D (NORMA ASTM D714-94)



Probeta 29



Plantilla 2 Denso (2D)

Figura 17 Comparación de la probeta de prueba 29 con la plantilla 2 de la prueba de ampollamiento.

En la figura 17, se muestra la comparación de la probeta de prueba número 29 con las fotografías estándar de referencia.

De acuerdo al tamaño de ampollamiento que presenta, se le asignó una categoría de tamaño 2, y una densidad D (denso).

La figura 18, muestra un acercamiento de la probeta 29 para una mejor apreciación del tamaño y densidad del ampollamiento.

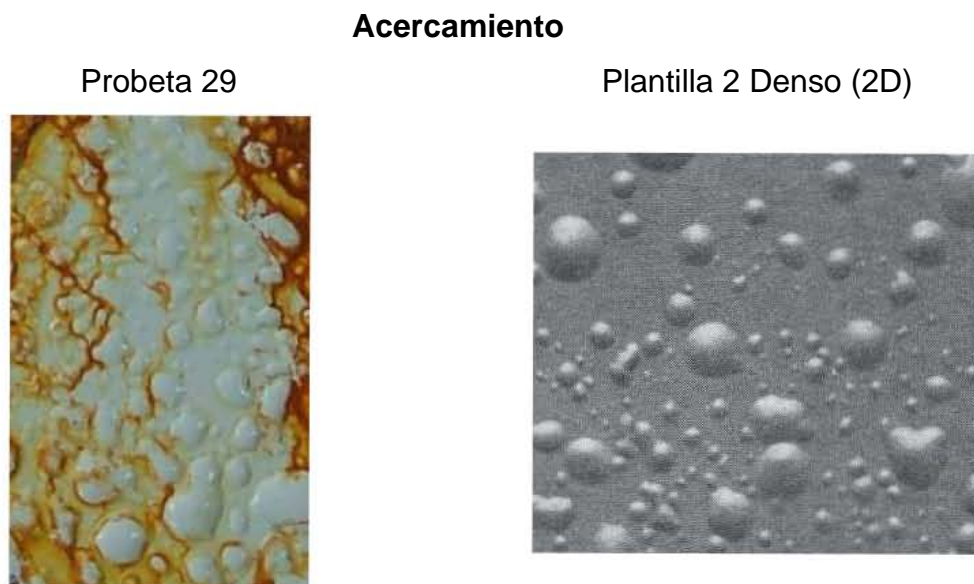


Figura 18 Acercamiento de la probeta 29, mostrando en ampollamiento de forma mas detallada.

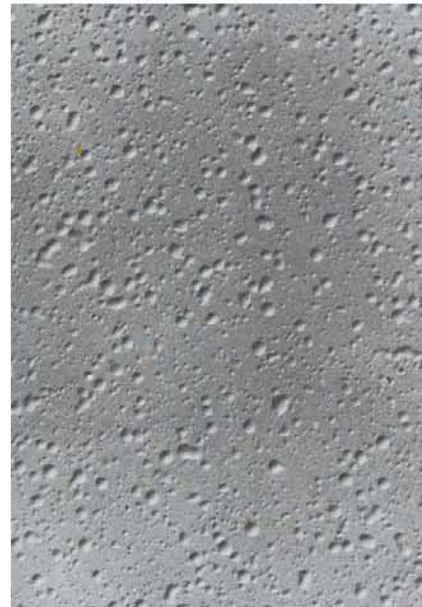
En la figura 19, se presenta la probeta de prueba 23, la cual presenta una densidad media de ampollamiento y el tamaño es 4.

Los resultados obtenidos de las comparaciones se muestran en la tabla 17, en la cual se resume todas las inspecciones visuales realizadas y para cada probeta se indica el tipo de convertidor de óxido que le fue aplicado.

Probeta 23, comparada con la plantilla 4MD (NORMA ASTM D714-94)



Probeta 23



Plantilla 4 Medio Denso (4MD)

Figura 19 Comparación de la probeta 23 con la plantilla 4, mostrando una densidad media.

TABLA COMPARATIVA SISTEMA 1					
Probeta	Tatamiento	Evaluacion NORMA D714-94		Tatamiento	Probeta
38	Convertidor 1	0	0	Convertidor 4	26
37	Convertidor 1	2D	6D	Convertidor 4	44
29	Convertidor 1	2MD	4MD	Convertidor 4	43
41	Convertidor 2	0	0	Convertidor 5	11
14	Convertidor 2	4MD	6MD	Convertidor 5	19
15	Convertidor 2	4MD	6D	Convertidor 5	24
13	Convertidor 3	0	0	Convertidor 6	32
12	Convertidor 3	4MD	4D	Convertidor 6	18
1	Convertidor 3	4MD	2MD	Convertidor 6	4

TABLA COMPARATIVA SISTEMA 2					
Probeta	Tatamiento	Evaluacion NORMA D714-94		Tatamiento	Probeta
39	Convertidor 1	0	0	Convertidor 4	34
30	Convertidor 1	4MD	6M	Convertidor 4	2
21	Convertidor 1	2MD	4M	Convertidor 4	10
45	Convertidor 2	0	0	Convertidor 5	36
40	Convertidor 2	8M	4M	Convertidor 5	22
6	Convertidor 2	6MD	4M	Convertidor 5	16
35	Convertidor 3	0	0	Convertidor 6	20
42	Convertidor 3	6MD	4MD	Convertidor 6	23
3	Convertidor 3	6MD	6MD	Convertidor 6	8

Tabla 17 Resultados obtenidos de las comparaciones de las probetas con las plantillas de ampollamiento

Referente al sistema 1 podemos observar lo siguiente:

- Al comparar las probetas de prueba a las que se les aplicó el convertidor 1 con las que se les aplicó el convertidor 4, se observó que el grado de ampollamiento, así como la densidad, fue menor en las probetas que contenían el convertidor 4.
- En lo respecta a las probetas de prueba con el convertidor 2 y con el convertidor 5, se sigue observando menor grado y densidad de ampollamiento para las tratadas con el convertidor 5.
- La comparación entre las probetas de prueba con el convertidor 3 y con el convertidor 6, dio como resultado similares densidades y grados de ampollamiento, aún cuando se observa ligeramente menor ampollamiento en las probetas tratadas con el convertidor 6.

Y en el caso del sistema 2

- Comparando las probetas tratadas con el convertidor 1 y el convertidor 4, se observa un mayor grado de ampollamiento en las probetas tratadas con el convertidor 1, aunque es muy poca la diferencia.
- En este caso se puede observar que las probetas tratadas en el convertidor 2 presentaron menor grado de ampollamiento que las tratadas con el convertidor 5, pero debe señalarse que el grado de ampollamiento fue muy pequeño para los dos tratamientos.
- En esta tercera comparación, se observa que las probetas de prueba a las que les aplicó el convertidor 3, siguen presentando menor grado que a las que se les aplicó el convertidor 6. El grado de ampollamiento aumentó de

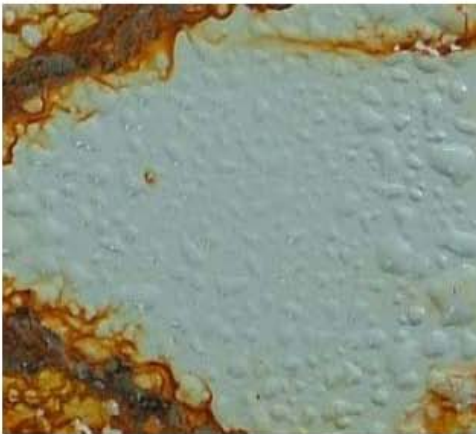
un grado medio que se tenía con las formulaciones 2 y 5, a un grado medio denso.

VI.2 EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN.

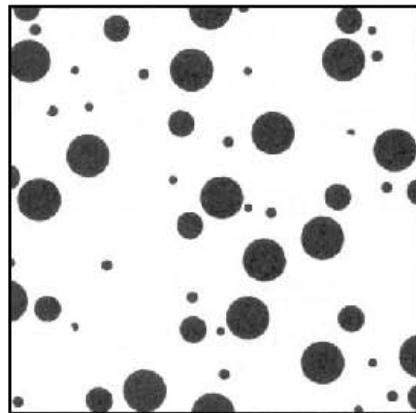
Esta prueba tiene como objetivo evaluar la oxidación.

Se realizaron comparaciones visuales de todas las probetas con la plantilla mostrada en la sección V.2.1.1, en la tabla 13.

Probeta 14, comparada con la plantilla 2 -33% (NORMA ASTM D610-95)



Probeta 14



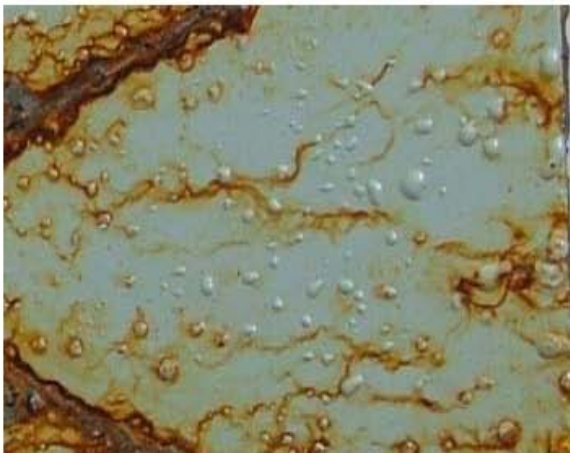
Plantilla 3 -16% de oxidación



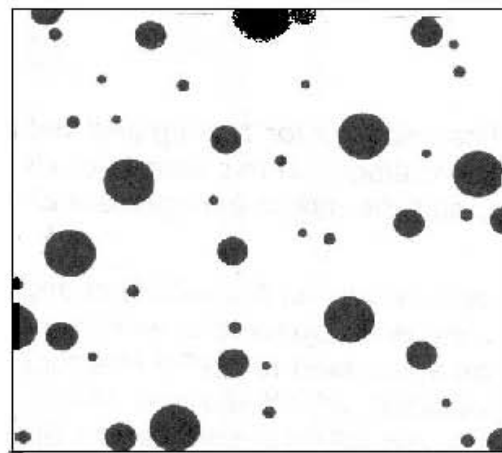
Figura 20 Evaluación de la oxidación de la probeta 14.

En la figura 20, se ejemplifica la forma en que se realizó la comparación visual de la probeta 14, con la plantilla 2, que representa el 33% del área oxidada. Se muestra una ampliación de la probeta 14, donde se observa el porcentaje de oxidación, y que solo la plantilla 2 se aproxima al porcentaje de falla que presenta la probeta. Posteriormente para finalizar con la comparación se presenta la probeta de prueba 14 en su tamaño total.

Probeta 2, comparada con la plantilla 2 -33% (NORMA ASTM D610-95)



Probeta 2



Plantilla 4 – 10% de oxidación



Figura 21 Comparación visual de la probeta 2, con la plantilla 4 del porcentaje de oxidación.

En la figura 21, se muestra otro ejemplo de la comparación visual de una probeta con las plantillas estandarizadas. En este caso la probeta de prueba 2, muestra un porcentaje de área oxidada del 10%, que le corresponde un grado de oxidación de 4.

De la misma que con las probetas de prueba 2 y 14, se realizaron las inspecciones visuales a todas las probetas de prueba, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 7.

Para poder asignar un valor después de la inspección visual se ayudo de la tabla 12, presentada en la sección IV.2.1.1, donde se indica el grado de oxidación, el porcentaje que corresponde y la plantilla utilizada. Del mismo modo, se evaluaron todas las probetas y los resultados se presentan en forma resumida en las tablas 18 y 19.

TABLA COMPARATIVA SISTEMA 1								
Probeta	Tratamiento	Evaluacion Norma D610-95				Tratamiento	Probeta	
38	Convertidor 1	0	100%	100%	0	Convertidor 4	26	
37	Convertidor 1	1	50%	33%	2	Convertidor 4	44	
29	Convertidor 1	1	50%	33%	2	Convertidor 4	43	
41	Convertidor 2	0	100%	100%	0	Convertidor 5	11	
14	Convertidor 2	2	33%	50%	1	Convertidor 5	19	
15	Convertidor 2	2	33%	50%	1	Convertidor 5	24	
13	Convertidor 3	0	100%	100%	0	Convertidor 6	32	
12	Convertidor 3	1	50%	50%	1	Convertidor 6	18	
1	Convertidor 3	2	33%	33%	2	Convertidor 6	4	

Tabla 18 Resultados de la comparación de las probetas de prueba con las plantillas del porcentaje de oxidación para el sistema 1.

TABLA COMPARATIVA SISTEMA 2								
Probeta	Tratamiento	Evaluacion Norma D610-95				Tratamiento	Probeta	
39	Convertidor 1	0	100%	100%	0	Convertidor 4	34	
30	Convertidor 1	2	33%	10%	4	Convertidor 4	2	
21	Convertidor 1	2	33%	16%	3	Convertidor 4	10	
45	Convertidor 2	0	100%	100%	0	Convertidor 5	36	
40	Convertidor 2	3	16%	16%	3	Convertidor 5	22	
6	Convertidor 2	2	33%	10%	4	Convertidor 5	16	
35	Convertidor 3	0	100%	100%	0	Convertidor 6	20	
42	Convertidor 3	3	16%	16%	3	Convertidor 6	23	
3	Convertidor 3	3	16%	16%	3	Convertidor 6	8	

Tabla 19 Resultados de la comparación de las probetas de prueba con las plantillas del porcentaje de oxidación para el sistema 2.

Sistema 1

- Para una concentración 1.53 grs/9.3grs de ácido tánico y fosfórico disueltos en alcohol isopropílico se observó un mayor porcentaje de corrosión las probetas de prueba en comparación con las tratadas con la misma concentración de ácidos pero con una mezcla de alcohol isopropílico y terbutílico.
- De la misma forma se observa que para una concentración mayor de ácido tánico a 2.27 grs, el porcentaje de oxidación disminuye cuando se disuelve en alcohol isopropílico, y pero aumenta de un 33% a un 50% en la mezcla de alcoholes.
- Al aumentar la concentración de ácido tánico a 4.55 grs, tanto para el alcohol isopropílico como para la mezcla de alcoholes, el porcentaje de oxidación aumentó de un 33% a un 50% en las probetas de prueba.

Sistema 2

- Al comparar el convertidor 1 con el 4, se observa que las probetas de prueba con el convertidor 1, mostraron un mayor porcentaje de oxidación que a las que se les aplicó el convertidor 4.
- Comparando las probetas de prueba con el convertidor 2, y con el convertidor 5, se observa que el porcentaje de oxidación es menor con estos convertidores que el mostrado con los convertidores 1 y 4. El porcentaje de oxidación para las probetas de prueba a las que se les aplicó el convertidor 2 es mayor que a las que se les aplicó el convertidor 5.

- Se observa para las probetas de prueba a las que se les aplicó el convertidor 3 y el 6, que el porcentaje de oxidación disminuyó hasta un 16% y se comportó de la misma forma en ambos casos.

VI.3 EVALUACIÓN DEL AVANCE DE LA CORROSIÓN.

En esta prueba evaluaremos el avance de la corrosión en probetas de prueba previamente pintadas o recubiertas expuestas en condiciones de corrosión acelerada.

En la figura 21, se puede ver el número de cuadros que representan un porcentaje del área de la probeta de prueba 22, en la cual se contaron 30 cuadros que contenían algún tipo de falla. Como se muestra en la tabla 10, 30 cuadros con falla corresponden a un 94% del área con falla total y con ayuda de la tabla 20 se le asignó un grado de oxidación. De la misma manera se evaluaron las probetas y los resultados se muestran en las tablas 21 y 22.

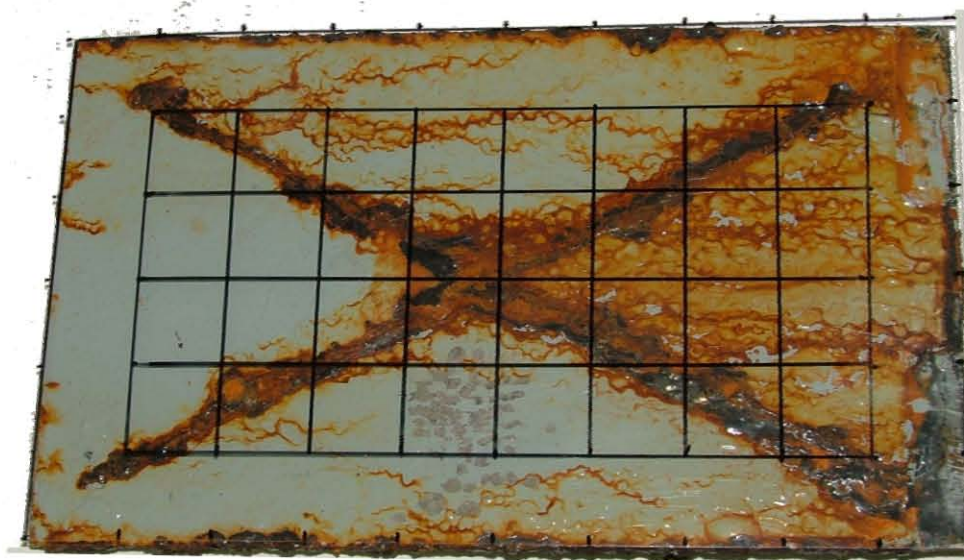


Figura 21 Conteo de 30 cuadros de falla para la probeta de prueba 22.

Conteo	Area de falla	Conteo	Area de falla
32	100%	16	50%
31	97%	15	47%
30	94%	14	44%
29	91%	13	41%
28	88%	12	38%
27	84%	11	34%
26	81%	10	31%
25	78%	9	28%
24	75%	8	25%
23	72%	7	22%
22	69%	6	19%
21	66%	5	16%
20	63%	4	13%
19	59%	3	9%
18	56%	2	6%
17	53%	1	3%

Tabla 20 Grado de oxidación asignado de acuerdo al numero de cuadros con falla.

TABLA COMPARATIVA SISTEMA 1							
Probeta	Tratamiento	Evaluacion Norma D1654-92				Tratamiento	Probeta
		Conteo	Grado	Grado	Conteo		
38	Convertidor 1	32	0	0	32	Convertidor 4	26
37	Convertidor 1	32	0	0	32	Convertidor 4	44
29	Convertidor 1	32	0	0	32	Convertidor 4	43
41	Convertidor 2	32	0	0	32	Convertidor 5	11
14	Convertidor 2	32	0	0	32	Convertidor 5	19
15	Convertidor 2	32	0	0	32	Convertidor 5	24
13	Convertidor 3	32	0	0	32	Convertidor 6	32
12	Convertidor 3	32	0	0	32	Convertidor 6	18
1	Convertidor 3	29	0	0	32	Convertidor 6	4

Tabla 21 Resultados del avance de corrosión de las probetas de prueba para el sistema 1.

TABLA COMPARATIVA SISTEMA 2							
Probeta	Tratamiento	Evaluacion Norma D1654-92				Tratamiento	Probeta
		Conteo	Grado	Grado	Conteo		
39	Convertidor 1	32	0	0	32	Convertidor 4	34
30	Convertidor 1	32	0	0	32	Convertidor 4	2
21	Convertidor 1	32	0	0	32	Convertidor 4	10
45	Convertidor 2	32	0	0	32	Convertidor 5	36
40	Convertidor 2	32	0	0	30	Convertidor 5	22
6	Convertidor 2	32	0	0	27	Convertidor 5	16
35	Convertidor 3	32	0	0	32	Convertidor 6	20
42	Convertidor 3	32	0	0	32	Convertidor 6	23
3	Convertidor 3	32	0	0	32	Convertidor 6	8

Tabla 22 Resultados del avance de corrosión de las probetas de prueba para el sistema 2.

Después de mil horas de prueba, solo para la concentración de ácidos tánico-fosfórico 2.27grs/9.3grs correspondiente al convertidor 3, y para el segundo sistema, el avance de la corrosión fue ligeramente menor en comparación al mostrado con todas las otras concentraciones, pero aún así en todas las probetas observadas podemos decir que para mil horas de prueba en cámara salina, el avance de la corrosión fue por arriba del 75% de acuerdo con la norma ASTM D1654-92, como lo marca en sus métodos de evaluación.

VI.4 EVALUACIÓN POR EL METODO DEL RAYADO.

Para cada una de las probetas se buscó la parte con menor número de defectos y una menor área de imperfecciones y se les marcaron seis líneas con separación de 2 mm cada una y se realizaron cortes con ayuda de una regla rígida de metal y una navaja tipo cutter de acuerdo con la norma ASTM D3359-95, sobre las líneas marcadas. Posteriormente se realizaron otros seis cortes con la misma separación entre ellos de 2 milímetros, pero ahora de forma perpendicular a los primeros cortes realizados como lo indica la figura 22.

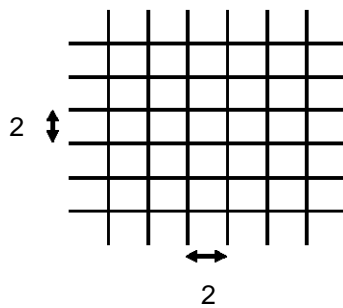


Figura 22 Forma de realizar los cortes para la prueba de la adhesión.

Inmediatamente después, con una cinta adhesiva de 25 milímetros de ancho semitransparente marca 3M No. 710 conforme a la norma ASTM D3359-95, se centro para cubrir el área de trazado, presionando de una forma sensible y despegando de tal forma que al retirar la cinta se hayan adherido los substratos metálicos y poder hacer la evaluación de todas las probetas de prueba.

La figura 23, muestra un ejemplo de cómo se realizó la prueba para cada una de las probetas. Se muestra el pegado de la cinta sobre el trazado antes de ser retirada de la superficie de la probeta de prueba.



Figura 23 Cinta adhesiva sobre el rayado de una probeta de prueba.



Figura 24 Separación de la cinta adhesiva de la probeta de prueba.

La figura 24, muestra la situación en que ya ha sido separada la cinta adhesiva del trazado que se le hizo a la probeta de prueba, quedando lista para la evaluación con las fotografías de prueba estandarizadas.

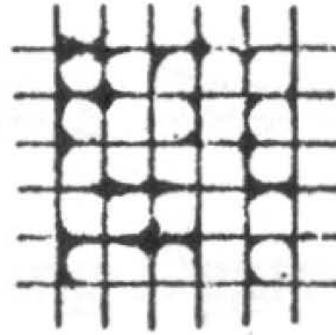
Probeta 2 comparada con la fotografía estandarizada ASTM D3359-95

Cinta de probeta 2



Área removida

Fotografía estandarizada ASTM
D3359-95



Clasificación 3B Área removida 5-15%

Figura 25 Comparación de la cinta de la probeta 2 con la platilla de la norma ASTM D3359-95.

En la figura 25, se puede observar la comparación de la cinta de la probeta de prueba 2, contra la fotografía estandarizada, observando que el área adherida a la cinta esta entre el 5 y el 15%.

En la tabla 23, se muestra las clasificaciones según la norma ASTM D3359-95, y el porcentaje de área removida, que se utilizó para evaluar todas las probetas de prueba estudiadas.

Clasificación	PORCENTAJE DE AREA REMOVIDA
5B	Ninguna 0 %
4B	Menor que 5 %
3B	5 - 15 %
2B	15 - 35 %
1B	35 - 65 %
0B	Mayor que 65 %

Tabla 23 Clasificaciones del porcentaje de área removida de substratos.

En la tablas 24 y 25, se resumen las evaluaciones del método de la cinta realizadas a todas las probetas de prueba.

TABLA COMPARATIVA SISTEMA 1							
Probeta	Tratamiento	Evaluacion Norma D3359				Tratamiento	Probeta
		Clasificación	Porcentaje de area removida		Clasificación		
38	Convertidor 1	0B	Mayor que 65 %	Mayor que 65 %	0B	Convertidor 4	26
37	Convertidor 1	1B	35 - 65 %	15 - 35 %	2B	Convertidor 4	44
29	Convertidor 1	1B	35 - 65 %	35 - 65 %	1B	Convertidor 4	43
41	Convertidor 2	0B	Mayor que 65 %	Mayor que 65 %	0B	Convertidor 5	11
14	Convertidor 2	1B	35 - 65 %	Menor que 5 %	4B	Convertidor 5	19
15	Convertidor 2	1B	35 - 65 %	5 - 15 %	3B	Convertidor 5	24
13	Convertidor 3	0B	Mayor que 65 %	Mayor que 65 %	0B	Convertidor 6	32
12	Convertidor 3	2B	15 - 35 %	15 - 35 %	2B	Convertidor 6	18
1	Convertidor 3	1B	35 - 65 %	15 - 35 %	2B	Convertidor 6	4

Tabla 24 Resultados del método de la cinta de las probetas de prueba para el sistema 1.

TABLA COMPARATIVA SISTEMA 2							
Probeta	Tratamiento	Evaluacion Norma D3359				Tratamiento	Probeta
		Clasificación	Porcentaje de area removida		Clasificación		
39	Isopropílico	0B	Mayor que 65 %	Mayor que 65 %	0B	ílico - Terbutílico	34
30	Isopropílico	3B	5 - 15 %	5 - 15 %	3B	ílico - Terbutílico	2
21	Isopropílico	3B	5 - 15 %	5 - 15 %	3B	ílico - Terbutílico	10
45	Isopropílico	0B	Mayor que 65 %	Mayor que 65 %	0B	ílico - Terbutílico	36
40	Isopropílico	3B	5 - 15 %	Menor que 5 %	4B	ílico - Terbutílico	22
6	Isopropílico	3B	5 - 15 %	5 - 15 %	3B	ílico - Terbutílico	16
35	Isopropílico	0B	Mayor que 65 %	Mayor que 65 %	0B	ílico - Terbutílico	20
42	Isopropílico	2B	15 - 35 %	15 - 35 %	2B	ílico - Terbutílico	23
3	Isopropílico	2B	15 - 35 %	5 - 15 %	3B	ílico - Terbutílico	8

Tabla 25 Resultados del método de la cinta de las probetas de prueba para el sistema 2.

Sistema 1

- Para las probetas con una concentración de tánico-fosfórico de 1.53grs/9.3grs, disueltas en alcohol isopropílico, el porcentaje de desprendimiento se encuentra entre 35 y 65%. Este porcentaje es ligeramente mayor al observado en las probetas que contenían la misma cantidad de tánico-fosfórico, pero disueltos en una mezcla de alcohol isopropílico y terbutílico.

- En cuanto a las probetas con una concentración de 2.27grs/9.3grs, disueltas en alcohol isopropílico, mostraron mayor desprendimiento que las preparadas con la misma concentración de ácidos, pero mezcla de alcohol isopropílico y terbutílico.
- El desprendimiento disminuye al ir aumentando la cantidad de ácido tánico (4.55grs/9.3grs), pero sigue siendo ligeramente mayor en alcohol isopropílico en comparación a la mezcla de alcoholes.

Sistema 2.

- Después del análisis de resultados, observamos que a una concentración de 4.55grs/9.3grs de ácidos tánico y fosfórico, el desprendimiento aumenta, tanto para los ácidos en alcohol Isopropílico como para la mezcla de alcoholes.

VII. CONCLUSIONES

Tomando en cuenta las evaluaciones que se hicieron en base a las normas ASTM D714-87, ASTM D610-95, ASTM D1654-92 y ASTM3359-95 se puede concluir que las diversas formulaciones de los convertidores de óxidos pueden modificar la resistencia a la oxidación, la velocidad de corrosión, el ampollamiento que sufren los recubrimientos metálicos y el comportamiento de las propiedades de adhesión de éstos sobre los substratos metálicos.

Los ácidos tánico y fosfórico al ser disueltos en una mezcla de alcoholes isopropílico con terbutílico, mostraron mejores resultados como inhibidores de la corrosión.

Las formulaciones de convertidores que contenían solo alcohol Isopropílico, mostraron menor eficiencia como pasivadores, y solo cuando la concentración de ácido tánico fue aumentando, mostraron mejor posibilidad de protección.

Con base en los resultados, podemos concluir que las propiedades que tienen los ácidos tánico y fosfórico como pasivadores en el acero 1010, dependerá fuertemente de las concentraciones que se utilicen, así como también de la mezcla de alcohol isopropílico y terbutílico que se formule.

De la misma forma cabe hacer mención que el tiempo de reacción de los convertidores de óxidos es un factor importante para lograr la pasivación del material.

En el presente estudio se determinó que los convertidores que contienen la composición de 4.55 grs. de ácido tánico con 9.2 ml de ácido fosfórico disueltos en la mezcla 50-50 de alcohol isopropílico con alcohol terbutílico son los que funcionan mejor en la protección de las probetas de acero 1010.

VIII. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Formulaciones de convertidores de óxidos.....	30
Tabla 2 Secuencia de aplicación del tratamiento.....	31
Tabla 3 Especificaciones de agua para pruebas de niebla salina.....	34
Tabla 4 Especificaciones de equipo Caber ScanpH 510, para medir pH...	35
Tabla 5 Parámetros programados para la operación de la cámara de niebla salina.....	39
Tabla 6 Frecuencia de ampollamiento.....	41
Tabla 7 Tamaño de ampollamiento.....	41
Tabla 8 Plantilla de ampollamiento para un tamaño 2.....	42
Tabla 9 Plantilla de ampollamiento para un tamaño 4.....	43
Tabla 10 Plantilla de ampollamiento para un tamaño 6.....	44
Tabla 11 Plantilla de ampollamiento para un tamaño 8.....	45
Tabla 12 Escala y descripción de la oxidación.....	47
Tabla 13 Platilla de referencia de porcentajes de área oxidada.....	48
Tabla 14 Especificaciones para el suministro de aire.....	49

Tabla 15 Número de grado de oxidación de acuerdo con el porcentaje de área fallida.....	52
Tabla 16 Plantilla de descarapelado para la prueba de la adhesión.....	54
Tabla 17 Resultados obtenidos de las comparaciones de las probetas con las plantillas de ampollamiento.....	60
Tabla 18 Resultados de la comparación de las probetas de prueba con las plantillas del porcentaje de oxidación para el sistema 1.....	63
Tabla 19 Resultados de la comparación de las probetas de prueba con las plantillas del porcentaje de oxidación para el sistema 2.....	63
Tabla 20 Grado de oxidación asignado de acuerdo al numero de cuadros con falla.....	66
Tabla 21 Resultados del avance de corrosión de las probetas de prueba para el sistema 1.....	66
Tabla 22 Resultados del avance de corrosión de las probetas de prueba para el sistema 2.....	66
Tabla 23 Clasificaciones del porcentaje de área removida de substratos..	69
Tabla 24 Resultados del método de la cinta de las probetas de prueba para el sistema 1.....	70
Tabla 25 Resultados del método de la cinta de las probetas de prueba para el sistema 2.....	71

IX. ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1 Diagrama de Pourbaix del Fe.....	7
Figura 2 Curva de polarización anódica.....	12
Figura 3 Diagrama de Evans de dos pilas de corrosión con diferentes potenciales.....	13
Figura 4 Diagrama de Evans, del control de la corrosión catódica.....	13
Figura 5 Diagrama de Evans, del control de la corrosión anódica.....	14
Figura 6 Diagrama de Evans, control mixto de la corrosión anódica.....	14
Figura 7 Diagrama de Evans, Sistema bajo control.....	15
Figura 8 Curva de polarización anódica de Fe.....	18
Figura 9 Curva de velocidad de pasivación y repasivación.....	20
Figura 100 Probeta de lámina de acero 1010.....	29
Figura 11 Máquina de niebla salina.....	33
Figura 12 Medidor de pH.....	36
Figura 13 Distancia de calibración de la torre atmizadora.....	37
Figura 14 Distribución aleatoria de las probetas de prueba.....	38

Figura 15 Inclinación de las probetas de prueba.....	39
Figura 16 Rejilla para la evaluación del tipo de falla.....	51
Figura 17 Comparación de la probeta de prueba 29 con la plantilla 2 de la prueba de ampollamiento.....	57
Figura 118 Acercamiento de la probeta 29, mostrando en ampollamiento de forma mas detallada.....	58
Figura 19 Comparación de la probeta 23 con la plantilla 4, mostrando una densidad media.....	59
Figura 20 Evaluación de la oxidación de la probeta 14.....	61
Figura 21 Comparación visula de la probeta 2, con la plantilla 4 del porcentaje de oxidación.....	62
Figura 21 Conteo de 30 cuadros de falla para la probeta de prueba 22.....	65
Figura 22 Forma de realizar los cortes para la prueba de la adhesión.....	67
Figura 23 Cinta adhesiva sobre el rayado de una probeta de prueba.....	68
Figura 24 Separación de la cinta adhesiva de la probeta de prueba.....	68
Figura 25 Comparación de la cinta de la probeta 2 con la platilla de la norma ASTM D3359-95.....	69

X.2. Monitoreo de parámetros de cámara salina

Días de Prueba	Horas de Prueba	Temperatura de cámara [°C]	Temperatura programada de cámara [°C]	Temperatura de torre de Burbujeo [°C]	Temperatura Programada de torre de Burbujeo [°C]	Temperatura de Laboratorio [°C]
02/12/2005	24	34.65	35	47.93	48	20.42
03/12/2005	24	34.99	35	47.96	48	16.78
04/12/2005	24	34.72	35	47.86	48	23.46
05/12/2005	24	34.68	35	47.54	48	25.04
06/12/2005	24	35.00	35	48	48	21.05
07/12/2005	24	34.38	35	47.32	48	24.45
08/12/2005	24	35.11	35	47.93	48	23.24
09/12/2005	24	34.99	35	47.97	48	18.29
10/12/2005	24	35.11	35	47.98	48	22.55
11/12/2005	24	34.85	35	47.86	48	18.72
12/12/2005	24	35.095	35	47.92	48	22.37
13/12/2005	24	34.99	35	47.94	48	20.59
14/12/2005	24	35.16	35	47.96	48	21.19
15/12/2005	24	35.03	35	47.95	48	19.95
16/12/2005	24	34.68	35	47.35	48	20.59
17/12/2005	24	35.00	35	47.98	48	21.19
18/12/2005	24	34.38	35	47.86	48	19.95
19/12/2005	24	35.11	35	47.92	48	21.05
20/12/2005	24	34.99	35	47.94	48	22.37
21/12/2005	24	35.11	35	47.96	48	20.59

X.2. Monitoreo de parámetros de cámara salina..... Cont.

Dias de Prueba	Horas de Prueba	Temperatura de cámara [°C]	Temperatura programada de cámara [°C]	Temperatura de torre de Burbujeo [°C]	Temperatura Programada de torre de Burbujeo [°C]	Temperatura de Laboratorio [°C]
22/12/2005	24	34.85	35	47.95	48	21.19
23/12/2005	24	34.85	35	47.54	48	19.95
24/12/2005	24	35.095	35	47.93	48	20.59
25/12/2005	24	34.99	35	47.96	48	21.19
26/12/2005	24	35.16	35	47.86	48	22.55
27/12/2005	24	34.65	35	47.54	48	18.72
28/12/2005	24	34.99	35	48	48	22.37
29/12/2005	24	34.72	35	47.32	48	20.59
30/12/2005	24	34.68	35	47.98	48	21.19
31/12/2005	24	34.99	35	47.86	48	19.95
01/01/2006	24	35.11	35	47.94	48	21.05
02/01/2006	24	34.85	35	47.96	48	24.45
03/01/2006	24	34.85	35	47.95	48	23.24
04/01/2006	24	35.11	35	47.89	48	18.29
05/01/2006	24	34.99	35	47.93	48	22.55
06/01/2006	24	35.11	35	47.96	48	18.72
07/01/2006	24	34.85	35	47.26	48	22.37
08/01/2006	24	35.095	35	47.98	48	20.59
09/01/2006	24	34.99	35	47.86	48	21.19
10/01/2006	24	35.16	35	47.94	48	19.95
11/01/2006	24	35.03	35	47.96	48	22.37
12/01/2006	16	34.68	35	47.58	48	20.59

XI. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] A.N. Nigam, R.P. Tripathi and K. Dhoot. (1990). The effect of phosphoric acid on rust studied by mössbauer spectroscopy. *Corrosion Science* . **30** 8/9 p. 799.
- [2] Bilurbina Alter L. Liesa Mestres F. Iribarren Laco J.I. Corrosión y Protección, Ediciones UPC. España, 2000.
- [3] C. A. Barrero, L. M. Ocampo, y C. E. Arroyave. (2001). Possible improvements in the action of some rust converters. *Corrosion Science*. **43**. p1003.
- [4] C.A. Barrero, Ph.D. Thesis, University of Gent, Belgium, 1997
- [5] E. Almeida, D. Pereira, J. Waerenborgh, J.M.P. Cabral, M.O. Figueiredo, V.M.M. Lobo and M. Morcillo. (1993). Surface treatment of rusted steel with phosphoric acid solutions: a study using physico-chemical methods. *Progress in Organic Coatings*. **21** p. 327.
- [6] E. Almeida, D. Pereira, M.O. Figueiredo, V.M.M. Lobo and M. Morcillo. (1997). The influence of the interfacial conditions on rust conversion by phosphoric acid. *Corrosion Science*. **39** 9 p. 1561.
- [7] J. Gust and J. Bobrowicz. (1993), Sealing and anti-corrosive action of tannin rust converters. *Corrosion (Houston)* **49**, Issue 1 ,p 24.
- [8] J. Gust and J. Suwalski. (1994), Use of Mossbauer spectroscopy to study reaction products of polyphenols and iron compounds , *Corrosion (Houston)* **50**, Issue 5, p 355.

- [9] J. Gust. Corros. (1991), Application of infrared spectroscopy for investigation of rust phase component conversion by agents containing oak tannin and phosphoric acid. *J. Science & Engineering Corrosion NACE* **47** 6 p. 453.
- [10] J.C. Galván, S. Feliu, Jr., J. Simancas, M. Morcillo, J.M. Bastidas, E. Almeida and S. Feliu. (1992). Effect of treatment with tannic, gallic and phosphoric acids on the electrochemical behaviour of rusted steel. *Electrochimica Acta*. 37 p. 1983.
- [11] J.R. Gancedo, M. Gracia, W. Francisco, M. Morcillo and S. Feliu. (1989), *Hyperfine Interact.* **46** p. 461.
- [12] L. Sorinas, F. Luzardo, T. Ochoa, E. Caraballo, A. Cabezas, L. Vargas, M. Garcia, *Corrosão e Protecção de Materiais* **16** (2) (1997) 6.
- [13] Matamala, W. Smeltzer et al, (2000). Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark. *Corrosion Science*. **42** p. 1351
- [14] M. Favre, D. Landolt, K. Hoffman and M. Stratmann. (1998), Influence of gallic acid on the phase transformation in iron oxide layers below organic coatings studied with Moessbauer spectroscopy, *Corrosion Science* **40** 4/5 p, 793.
- [15] M. Morcillo, S. Feliu, J. Simancas, J.M. Bastidas, J.C. Galvan, S. Feliu, Jr. and E.M. Almeida. (1992). Corrosion of rusted steel in aqueous solutions of tannic acid *Corros. NACE* **48** 12 p. 1032.
- [16] M.I. González and F. Corvo. (1987), *Rev. Iber. Corros. Prot.* **XVIII** 1 p. 39.

- [17] M.I. Gonzáles and R. López Planes. (1988). *Rev. Iber. Corrosion Science. Prot.* XIX 6 p. 374.
- [18] Maldonado Mendoza J.F., *The transformation of Wustite to Magnetite in Scales*, México 1971.
- [19] Otero Huerta Enrique, *Corrosión y degradación de Materiales*, Editorial Sinthesis, España, 2001.
- [20] P.J. Deslauriers. *Mater.* (1987). *Rust Conversion Coatings Perfor. Materials Performance* **26** p. 35.
- [21] Pineda Becerril M.N, *Modelo de Superficie de Respuesta de las Propiedades Mecánicas de un acero Inoxidable Duplex (Werkstoff 1.4462)*, México 2004.
- [22] R.E. Vandenberghe, E. De Grave and P.M.A. de Bakker. (1994), On the methodology of the analysis of Mossbauer spectra, *Hyperfine Interact.* **83** p, 326.
- [23] R.E. Vandenberghe, E. De Grave, C. Landuydt and L.H. Bowen. (1990) Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays, *Hyperfine Interact.* **53** p. 175.
- [24] R.M. Cornell, U. Schwertmann, (1996), *The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, VCH, Weinheim, **13** , p. 573.

- [25] Raman, B. Kuban and A. Razvan. (1991), The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems—I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products, *Corrosion Science* **32**, p. 1295.
- [26] Raman, S. Nasrazadani, L. Sharma and A. Razvan. (1987). Morphology of rust phases formed on weathering steels during outdoor atmospheric exposure in open, bold locations. *Praktische Metallographie*. 24 12 p. 577.
- [27] Razvan and A. Raman. (1986). Morphology of Rust Phases Formed on Naturally Weathered Weathering Steels in Bridge Spans, *Pract. Praktische Metallographie*. **23** p. 223.
- [28] S. Nasrazadani and A. Raman. Prac. (1991). *Praktische Metallographie* **28** 6 p. 295.
- [29] S. Nasrazadani. (1997). The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acids interactions with magnetite (Fe_3O_4), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). *Corrosion Science* **39** 10–11 p. 1845.
- [30] Sato N (1978) The Pasivity of Metals and Pasivating Films, *Passivity of Metals The Electrochemical Society*. P 29.
- [31] Z.E. Alvarez, I. Callozo and D. Valdés. Rev. Iber. (1987) *Corrosion Science*. **Prot. XVIII** 1 p. 35.