



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

**EVALUACIÓN DE PRIMARIOS APLICADOS A  
LÁMINA DE ACERO CON DIFERENTES  
ESQUEMAS DE RECUBRIMIENTO  
(VINILACRÍLICO Y POLIURETANO)**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

MECÁNICA – METALMECÁNICA

P R E S E N T A :

**ING. GILBERTO ARROYO PÁRAMO**

TUTOR:

DR. VLADIMIR TCHIJOV



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. Armando Aguilar Márquez  
Secretario: Dr. Ricardo Gaitán Lozano  
Vocal: Dr. Vladimir Tchijov  
1<sup>er.</sup> Suplente: M.en I. Rolando Cortés Montes de Oca  
2<sup>do.</sup> Suplente: M.en I. Jesús García Lira

Lugar donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**TUTOR DE TESIS:**  
DR. VLADIMIR TCHIJOV

---

**FIRMA**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada con la cual logre concluir los estudios y ahora presentar este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de pertenecer a ella desde 1989 como estudiante y ahora como académico.

Al Dr. Vladimir Tchijov por haber aceptado ser tutor en este trabajo.

Al Dr. Armando Aguilar Márquez por su tiempo y apoyo.

A los profesores que me han enseñado parte de sus conocimientos docentes.

Al personal técnico del CAT por su apoyo para la elaboración del montaje experimental.

A mis compañeros y nuevos amigos de la maestría.

A la empresa y personal de Pyrolac S.A de C.V., por las facilidades otorgadas en la preparación de los recubrimientos.

## **DEDICATORIA**

La esencia de mi vida es mi familia a la cual quiero mucho y dedico mi trabajo: Jackeline, Lalo y a mi pequeña hermosa Frida Ximena.

A mis padres: Gilberto y Esperanza, por ofrecerme todo lo que en sus manos y corazón han tenido.

A los Señores: Raúl Contreras y Beatriz Ledezma, les agradezco su apoyo.

A mis hermanos: Adalberto, Miguel Angel, Pablo, Verónica, María , por su apoyo incondicional en todo momento.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	1
<b>INTRODUCCIÓN</b>	2
<b>OBJETIVOS E HIPÓTESIS</b>	4
<b>I. ANTECEDENTES</b>	5
<b>I.1 Celda electroquímica</b>	9
<b>I.2 Termodinámica de la corrosión acuosa</b>	10
<b>I.3 Cambio en la energía libre</b>	10
<b>I.4 Potencial de electrodo y potencial de celda</b>	12
<b>I.5 Escala del electrodo de hidrógeno</b>	14
<b>I.6 Diagramas de potencial pH</b>	16
<b>I.7 Cinética de la corrosión acuosa</b>	19
<b>I.8 Polarización</b>	20
I.8.1 Polarización de activación	21
I.8.2 Polarización de concentración	23
<b>I.9 Pasividad</b>	26
I.9.1 Comportamiento electroquímico de metales activo-pasivos	26
I.9.2 Teoría de pasivación	30
<b>I.10 Convertidores de óxidos</b>	31
<b>II. MATERIAL Y MÉTODOS</b>	35
<b>II.1 Material Utilizado</b>	35
II.1.1 Caracterización de los Materiales	36
<b>II.2 Equipo Utilizado</b>	36
<b>II.3 Preparación de Probetas de la Lámina de Acero</b>	37
<b>II.4 Preparación de las Formulaciones de Convertidores</b>	38
II.4.1 Aplicación de Formulaciones a las Probetas	40
<b>II.5 Características y Aplicación de los Recubrimientos</b>	41
II.5.1 Recubrimiento Subalox-U® (Pintura Base Poliuretano)	41

II.5.2 Recubrimiento Subalox-V® (Pintura Vinilacrílica)	41
II.5.3 Aplicación de los Recubrimientos	41
<b>II.6 Prueba en la Cámara de Rocío (Niebla) de Sal</b>	<b>42</b>
II.6.1 Descripción de la Cámara de Niebla Salina	42
II.6.1.1 Preparación de la solución Salina	43
II.6.1.2 pH de la Solución Salina	44
II.6.1.3 El Aire Comprimido Suministrado	44
II.6.1.4 Condiciones en la Cámara de Rocío (Niebla) de Sal	44
II.6.1.5 Arreglo Experimental de las probetas en la cámara	45
II.6.1.6 Inicio y Término de la Prueba	46
<b>II.7 Métodos para el Análisis y Evaluación Entre los Dos Esquemas de Pintado</b>	<b>46</b>
II.7.1 Caracterización para la Evaluación Entre los Dos Esquemas de Pintado	47
II.7.1.1 Método de Evaluación del Grado de Ampollamiento en los Dos Esquemas de Pintado	47
II.7.1.2 Método de Evaluación del Grado de Oxidación en las Probetas con Recubrimiento	48
II.7.1.3 Método de Evaluación para los Dos Esquemas de Recubrimiento	51
II.7.1.4 Método de Adherencia de los Recubrimientos	53
<b>III PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS</b>	<b>56</b>
<b>III.1 Resultados de la Evaluación del Grado de Ampollamiento en los Dos Sistemas de Recubrimiento</b>	<b>56</b>
<b>III.2 Resultados en la Evaluación del Grado de Oxidación en las Probetas de Acero al Carbono SAE 1010 con Recubrimiento</b>	<b>60</b>
<b>III.3 Resultados del Método de Evaluación para los Dos Esquemas de Recubrimiento en Ambientes Corrosivos</b>	<b>63</b>
<b>III.4 Resultados de la Evaluación en la Adherencia de los Recubrimientos Sobre el Acero al Carbono SAE 1010</b>	<b>65</b>

<b>III.6 Discusión de los Resultados</b>	68
<b>IV. CONCLUSIONES</b>	70
<b>V. ÍNDICE DE FIGURAS</b>	72
<b>V.1 ÍNDICE DE TABLAS</b>	74
<b>V.2 ANEXOS</b>	
V.2.1 Anexo 1	75
V.2.2 Anexo 2	76
V.2.3 Anexo 3	77
V.2.4 Anexo 4	78
<b>V.3 BIBLIOGRAFÍA</b>	82



## RESUMEN

En el presente trabajo se plantea una técnica que ha generado controversia entre algunos investigadores. Esta técnica es una alternativa donde el ácido tánico y el ácido fosfórico, que se obtienen de algunas plantas se utilizan como inhibidores de la corrosión al aplicarlos como primarios, previos a una capa de pintura.

Los ácidos son diluidos y mezclados con alcoholes como el isopropílico y terbutílico que ayudan a la penetración en la superficie del metal.

Los ácidos se aplicaron en una superficie de metal, en este caso en placas de un tamaño de 7×12 cm de una lámina de acero al carbono SAE 1010 (UNS G 10080). Para la aplicación fue utilizada una técnica de mezclado de 1:3, 1:6, 1:9 de ácido fosfórico con ácido tánico diluidos en alcohol isopropílico y la combinación de los dos alcoholes, isopropílico con terbutílico al 50% cada uno.

Previamente las placas de acero al carbono fueron limpiadas por el proceso de limpieza (sand blast cleaning) con arena, esta limpieza es por medio de un ataque de arena sílica a presión que choca contra la placa de acero, seguido de esto se limpiaron las probetas de acero con acetona y alcohol para remover todo tipo de suciedad, posteriormente en una solución aireada al 3.5% de cloruro de sodio se provocó una oxidación de grado C sobre la cara de una de las superficies de cada probeta, enseguida se limpian los polvos de óxido y se aplica sobre la misma cara alguno de los ácidos diluidos con alcohol.

Se estudia el efecto que tienen los ácidos como inhibidores de la corrosión sobre la superficie metálica de cada probeta, aplicando además dos esquemas de recubrimiento comercial; uno es pintura vinilacrílica y otro pintura de poliuretano. Estas probetas se sometieron a una prueba en cámara de rocío (niebla) de sal, la cual con una solución al 5% de cloruro de sodio acelera el proceso con respecto al medioambiente corrosivo que existe. Se realizó la exposición en un tiempo de 1000 hrs en la que se analizó: la evaluación de los recubrimientos, la evaluación del ampollamiento, la evaluación de la oxidación y la evaluación de adherencia de los recubrimientos.

## INTRODUCCIÓN

Los metales y las aleaciones todavía son el grupo más importante dentro de los materiales de ingeniería y la demanda de los materiales metálicos con alta resistencia y propiedades especiales aumenta conforme avanza la tecnología.

Sin embargo, un inconveniente serio de los materiales metálicos es el deterioro de sus propiedades originado por su interacción con el medio ambiente en el cual son utilizados.

Esto por lo general causa fallas prematuras de los componentes metálicos con los consiguientes peligros; posibilidad de paro de plantas, contaminación atmosférica, pérdidas económicas, riesgos de las vidas humanas, etc. Las pérdidas anuales por la degradación de los metales representan grandes costos en las economías.

El medio ambiente en el cual actúan los metales puede variar desde una simple exposición a la atmósfera a temperatura ambiente ó atmósferas que contienen gases reactivos a altas temperaturas, desde el suelo al agua, desde sustancias químicas débiles a fuertes, desde metales líquidos a radiación nuclear, etc.

La naturaleza de la degradación del material varía dependiendo de su medio ambiente, aún cuando algunas características, tal como la pérdida de ductibilidad, pueden ser comunes a varios de ellos.

La corrosión de los metales ha recibido la máxima atención por los ingenieros e investigadores en el campo de la degradación de los materiales<sup>[20]</sup>.

La corrosión se define como el deterioro de los metales debido a la interacción química o electroquímica con el medio ambiente.

Una de las formas más tradicionales para proteger a las superficies metálicas de la corrosión es recubriéndolas o pintándolas.

Las superficies de los componentes del acero en los equipos y máquinas antes de recubrirse o pintarse deben ser tratadas a fin de que el proceso de recubrimiento sea efectivo y evite la corrosión del metal[6]. Estas superficies pueden ser tratadas mecánicamente y entre las diferentes técnicas de limpieza el lijado con abrasivos remueve eficientemente los óxidos y deja la superficie con la adecuada rugosidad para que el proceso de pintado sea eficiente.

El tratamiento mecánico no siempre es factible de usar en todas las situaciones, por ejemplo la geometría y localización del equipo son factores limitantes, así como los costos, por lo que es necesario buscar métodos alternativos.

Un procedimiento alternativo de limpieza de las superficies previas a su pintado, es un tratamiento con un convertidor de óxidos, cuya función principal es reaccionar con los óxidos de hierro, formando una capa de protección anticorrosiva, donde se aplicará la pintura.

Los convertidores de óxidos a los cuales se les ha prestado atención son los formulados con los ácidos tánico y fosfórico, debido a su baja toxicidad.

Los resultados reportados en trabajos de investigación acerca de la eficiencia en la protección conseguida con estos ácidos es controvertida debido a diferentes factores, como: tipo de tanino, concentración de los ácidos, presencia de otros productos, pH, tiempo de reacción de los convertidores con el óxido, esquema de recubrimiento, procedimiento de aplicación y grado de oxidación y contaminación del acero.

En este trabajo estudiaremos la protección conseguida en el acero 1010, al utilizar diferentes formulaciones de ácido tánico y fosfórico, aplicando dos esquemas de recubrimiento; uno de pintura vinilacrílica y el otro de pintura a base de poliuretano.

Revisemos los antecedentes teóricos de mayor importancia para el trabajo a desarrollar, así como los estudios realizados sobre los convertidores de óxidos.

## **OBJETIVOS**

- a) Investigar los daños que produce un ambiente salino sobre las pinturas comerciales que son utilizadas en estructuras metálicas por compañías como PEMEX y CFE.
- b) Establecer los resultados que sirvan para evaluar que recubrimiento es el mejor en un ambiente salino.
- c) Investigar si los primarios a base de ácido tánico y fosfórico en combinación con alcoholes como el isopropílico y terbutílico forman una capa pasivadora con los óxidos del acero.
- d) Recomendar el mejor esquema de primario y pintura para el acero 1010.

## **HIPÓTESIS**

Las formulaciones son supuestos pasivadores de la corrosión ya que proveen de una capa de óxido a los metales, que no permite se continúe degradando el metal hasta llegar éste por naturaleza a su estado natural combinado con otros elementos. Las pruebas que se realizan determinarán si las formulaciones aplicadas como primarios realizan cambios en la superficie del acero.

Se supone que los ácidos tánico y fosfórico permiten hacer la función del primario que es una protección en la superficie de los metales a recubrirse con alguna pintura comercial. Por lo que se espera que los esquemas de pintura expuestos a un ambiente salino no sean dañados drásticamente.

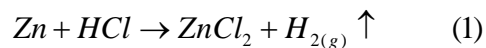
## I. ANTECEDENTES

La corrosión se puede clasificar en dos grupos: corrosión a temperatura ambiente la cual involucra la fase acuosa o mezclas y la corrosión a altas temperaturas la cual involucra gases reactivos.

La corrosión en soluciones acuosas es el más común de todos los procesos de corrosión. El medio acuoso lo puede proporcionar el agua, el agua del mar y diferentes procesos industriales que usan vapor. El agua difícilmente se presenta en forma pura; tendrá disueltos gases y sales que le confieren cierta conductividad. Para todos los efectos prácticos el agua actúa como un electrolito que puede ser ácido, alcalino o neutro.

La corrosión acuosa se puede ejemplificar mediante el ataque al zinc por el ácido clorhídrico. Cuando una pieza de zinc se coloca en ácido clorhídrico se lleva a cabo una fuerte reacción, formándose cloruro de zinc y liberando gas hidrógeno <sup>[20]</sup>.

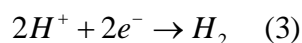
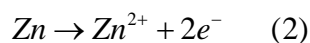
La reacción química que representa este proceso es la siguiente:



El ataque sobre la superficie es visible inmediatamente. Conforme la reacción se lleva a cabo el espesor de la pieza de zinc disminuye y hay pérdida de peso.

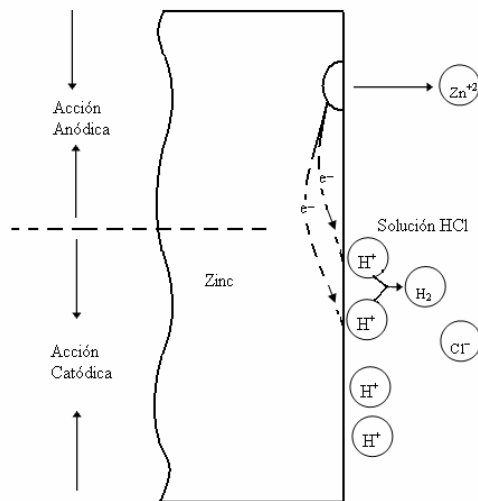
Si el proceso continuara indefinidamente la pieza se disolvería en la solución como cloruro de zinc.

La reacción química anterior no representa en forma completa el proceso. El principal fundamento de esta reacción es la transferencia de carga la cual queda representada por las dos siguientes reacciones.



En esta forma se representa la ionización del zinc, en solución ácida cediendo electrones y la descarga de los iones de hidrógeno disociados en la solución ácida mediante los electrones liberados que se lleva a cabo en la superficie del metal<sup>[20][23]</sup>.

En términos de la electroquímica la reacción de liberación de electrones se llama reacción de oxidación o reacción anódica y el consumo de electrones se conoce como reacción de reducción o reacción catódica. En la figura 1.1, se muestra una representación esquemática de estas dos reacciones que se llevan a cabo en sitios separados sobre la superficie del metal. El sitio donde se lleva a cabo la oxidación o reacción anódica se llama ánodo y el sitio donde se lleva a cabo la reducción o reacción catódica se conoce como cátodo<sup>[18]</sup>.



**Figura 1.1** Representación esquemática de la reacción anódica y catódica

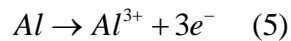
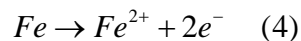
La corrosión del zinc en ácido clorhídrico es por consiguiente una reacción electroquímica que involucra reacciones anódicas y catódicas de transferencia de carga.

Aunque el proceso de disolución real del metal se lleva a cabo mediante la reacción anódica, la reacción catódica es igual de importante en el funcionamiento completo del proceso.

Los electrones cedidos en la reacción anódica se consumen en el proceso catódico. Un metal que se está corroyendo no acumula carga, de lo cual se deduce que las reacciones de oxidación y reducción deben proceder simultáneamente y a la misma velocidad para mantener la misma electroneutralidad.

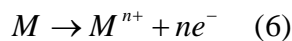
La disolución del metal puede retardarse, retardando el proceso catódico; la disolución del metal también puede retardarse o detenerse totalmente si se proporcionan electrones desde una fuente externa al metal que se encuentra corroyéndose. Esto es la base de la llamada protección catódica<sup>[22]</sup>.

El esquema de la corrosión del zinc en ácido clorhídrico es aplicable a la corrosión de cualquier otro metal como hierro y aluminio en este mismo ácido o en cualquier otro medio ácido en ausencia de oxígeno<sup>[5]</sup>. En todos los casos el metal entrará en la solución en forma iónica a través del proceso anódico; por ejemplo:



con la liberación de gas hidrógeno a través del proceso catódico.

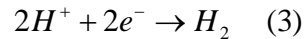
La reacción anódica para la corrosión de cualquier metal puede escribirse de la siguiente forma general:



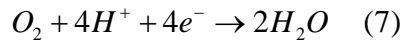
donde  $n$  es la valencia del metal.

La reacción catódica varía de medio a medio, pero es posible también representarla mediante alguna generalización.

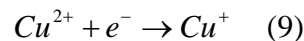
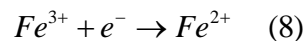
En medio ácido en ausencia de oxígeno de los ejemplos discutidos, la reacción catódica es de liberación de hidrógeno:



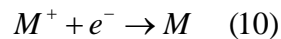
Si el oxígeno está presente en soluciones ácidas la reacción catódica dominante es la reducción del oxígeno.



La contaminación por sales fuertes tales como  $FeCl_3$  y  $CuCl_2$  es común en algunos ácidos usados industrialmente<sup>[21]</sup>. La disociación de éstas sales producen iones de valencias mayores como  $Fe^{3+}$  y  $Cu^{2+}$  los cuales son también aceptadores de electrones y se obtienen iones reducidos de más baja valencia.

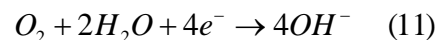


La reducción completa de un ión metálico contaminado que da la deposición del metal también es posible:



Estas reacciones catódicas adicionales si están presentes invariablemente aceleran el proceso de corrosión. Un ejemplo muy común es la aceleración de la corrosión del zinc en ácido clorhídrico de grado comercial, conocido como ácido muriático debido a la presencia del  $FeCl_3$  en el ácido.

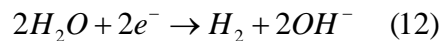
No todos los medios corrosivos son ácidos<sup>[29]</sup>. Se tiene amplia experiencia en la corrosión en medios acuosos neutros y alcalinos. En estos medios la reacción catódica es la reducción del oxígeno:



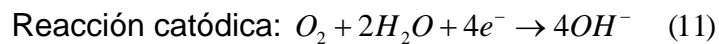
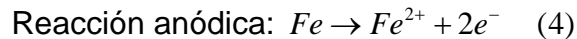


El oxígeno juega un papel importante en la solución acuosa. Remover o disminuir el contenido de oxígeno del medio de corrosión ha sido una vieja práctica en el control de la corrosión.

Ya que se consigue disociar parcialmente el agua en iones  $H^+$  y  $OH^-$ , la reducción simple del agua puede proporcionar la reacción catódica bajo determinadas circunstancias cuando no hay oxígeno disponible:



La identificación de la reacción catódica es fundamental para entender la corrosión en un sistema particular y determinar su control. La oxidación del hierro y aleaciones ferrosas en la atmósfera se puede entender como:



Una combinación de productos de reacción da hidróxido ferroso el cual en presencia de oxígeno se oxida a hidróxido férrico o a óxido. Se debe mencionar que el término oxidación se usa exclusivamente para materiales ferrosos; otros metales se corroen pero no se oxidan.

## I.1 Celda electroquímica

Si nos referimos a la corrosión del zinc en ácido clorhídrico, el sistema de corrosión tiene cuatro componentes<sup>[32]</sup>:

1. Un ánodo, donde la disolución del metal se lleva a cabo de acuerdo a  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ .

2. Un electrolito corroyente en el cual pasan los iones metálicos.
3. Un conductor electrónico, digamos un metal, a través del cual los electrones pasan desde el ánodo al cátodo.
4. Un cátodo donde los electrones se consumen de acuerdo a  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ .

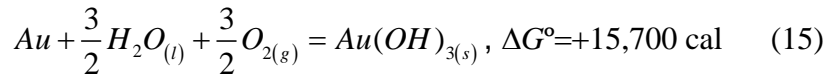
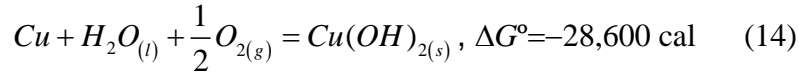
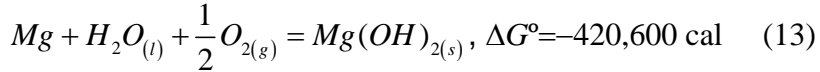
## I.2 Termodinámica de la corrosión acuosa.

El estudio de los cambios asociados con las reacciones químicas pertenece al campo de la termodinámica<sup>[23]</sup>. Los cambios de energía proporcionan la fuerza necesaria para que se realice la reacción química en forma espontánea. Calculando la cantidad de energía asociada para una reacción química es posible indicar si se puede llevar a cabo la reacción electroquímica de corrosión dada una serie de condiciones medio ambientales. Es importante recordar que la termodinámica no puede predecir la velocidad de reacción y a pesar de que exista una fuerza grande de impulso la velocidad de corrosión puede ser baja debido a factores cinéticos involucrados.

## I.3 Cambio en la energía libre

En cualquier reacción química o electroquímica la magnitud del cambio en la energía libre  $\Delta G$  es una medida de tendencia de la reacción<sup>[33]</sup>. Un valor negativo de  $\Delta G$  indica la tendencia que tiene la reacción por llevarse a cabo mientras un valor positivo de  $\Delta G$  indica la tendencia a que no se lleve la reacción. Un valor negativo grande de  $\Delta G$  indica una tendencia pronunciada de que se lleve a cabo la reacción en esa dirección.

El cambio de energía libre con cambios de 25 °C y con una actividad unitaria de reactivos y productos se representa por  $\Delta G^\circ$  que es el cambio de energía estándar, el cálculo de datos termodinámicos. Por ejemplo:



Entonces la tendencia del magnesio al reaccionar con el agua en presencia de oxígeno a 25°C es muy grande comparada con el cobre en el medio ambiente y el valor positivo del oro indica que este metal no se corroe. Si  $\Delta G = 0$ , el sistema se encuentra en equilibrio<sup>[33]</sup>. El cambio en energía libre es una función de estado y es independiente de la forma que se lleve a cabo la reacción, pero la velocidad de ésta si depende del camino seguido, esto se ejemplifica en la figura 1.2.

La posición 1 es un estado de mayor energía libre que la posición 2 y la diferencia en la energía libre tiene un valor negativo cuando la transformación se lleva a cabo de la posición 1 a la posición 2. El valor negativo indica la dirección espontánea de transformación y es el mismo si el camino seguido es *A*, *B* o *C*. El camino *B* o *C* es visiblemente mayor que el *A* y la transformación o velocidad de reacción a través de estos caminos tiene que ser más lento que a través de *A*. El camino *C* presenta una curvatura. Esta reacción no procede debido precisamente a esta curva a menos que se proporcione energía adicional conocida como energía de activación. Entonces un cambio negativo en la energía libre no es ninguna garantía para que se lleve a cabo la reacción ni una indicación de la cual procede. Por otro lado un valor positivo del cambio de la energía libre como la transformación de reacción de la posición 2 a la posición 1, indica que solo es posible realizarse si se proporciona energía adicional y no es en dirección espontánea de la reacción.

El cambio de energía libre que acompaña una reacción electroquímica como las reacciones de corrosión se calcula como sigue:

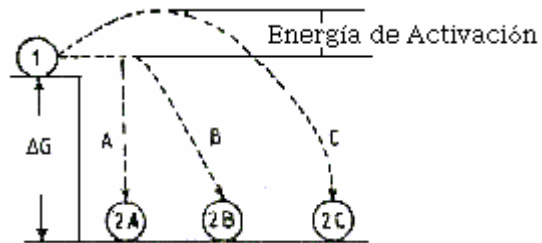
$$\Delta G = -nFE \quad (16)$$

donde  $\Delta G$  es el cambio en energía libre en Joules

$n$  es el número de electrones que acompañan a la reacción.

$F$  es la constante de Faraday en coulombios.

$E$  es el potencial de la celda en voltios.



**Figura 1.2** Ilustración del cambio de energía libre

Para todas las sustancias participantes en el estado estándar,

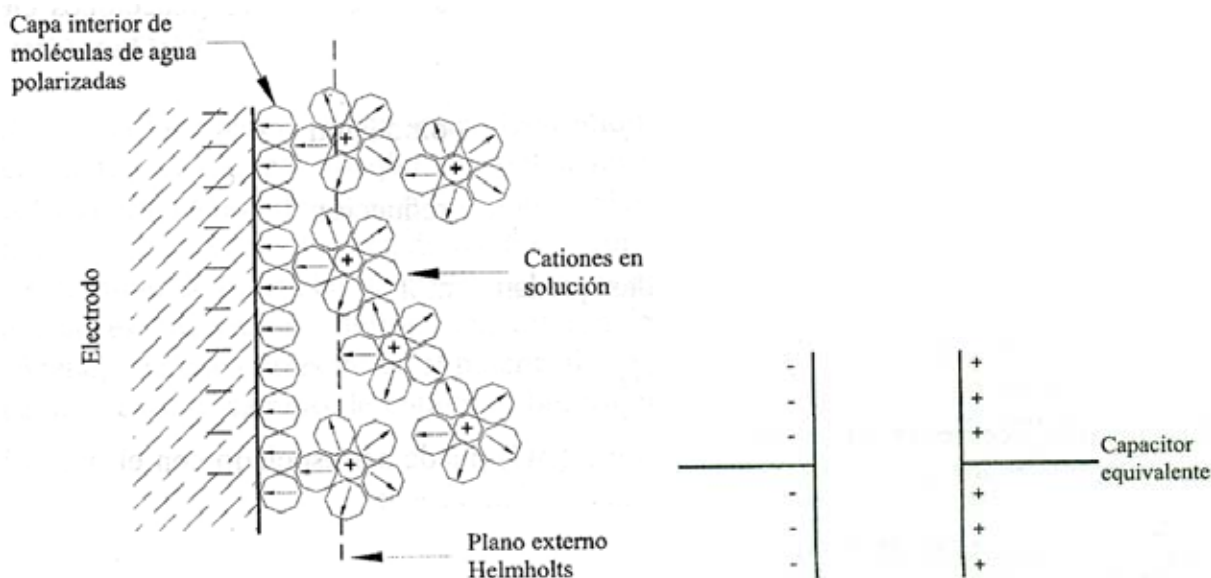
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (17)$$

se debe observar que en la ecuación 16 para asegurar un signo negativo en el cambio de energía libre, el potencial de la celda debe ser positivo para que suceda espontánea la reacción.

Los conceptos de potencial de electrodos y potencial de celda se discuten enseguida.

#### **I.4 Potencial de electrodo y potencial de celda**

Un electrodo de metal sumergido en un electrolito desarrolla una interfaz cargada, un cuadro simplificado de este se demuestra en la figura 1.3. La estructura interfacial de la carga separada es conocida comúnmente como la capa doble eléctrica y se comporta como un capacitor cargado. Presentándose en ésta situación una diferencia de potencial que se desarrolla en la interfaz del electrodo-electrolito, llamándole potencial de electrodo<sup>[33][22]</sup>.



**Figura 1.3** Interfaz del electrodo-electrolito

Esto corresponde al establecimiento de un equilibrio de la reacción de ionización del metal y de la reacción de su recombinación con los electrones como lo representado por:



Ya que una celda electroquímica tiene dos electrodos y cada uno de los electrodos tiene su propio potencial que se desarrolla en la interfase electrodo-electrolito entonces, este potencial es un potencial de electrodo simple o potencial de media celda y la suma algebraica de estos dos potenciales constituyen el potencial de la celda que se puede representar por

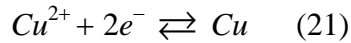
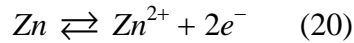
$$E = E_1 + E_2 \quad (19)$$

donde  $E$  es el potencial de la celda.

$E_1, E_2$  son los potenciales de electrodo simple.

Si nos referimos a la celda que se ha discutido anteriormente compuesta de un electrodo de cobre en equilibrio con iones de cobre y un electrodo de zinc en equilibrio con iones de zinc de actividad igual a la unidad, el potencial de la celda es 1.1 volts, el cual se mide

fácilmente por un voltímetro de alta resistencia. Este potencial de la celda es la suma algebraica de los potenciales de los electrodos simples de cobre y zinc correspondiente a los siguientes equilibrios:

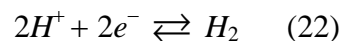


## I.5 Escala del electrodo de hidrógeno

No existe un método práctico para determinar el valor absoluto de la diferencia de potencial existente en la interfase metal-electrolito, es decir, el potencial del electrodo simple. Cualquier método de medición de la diferencia de potencial necesita un instrumento de medida inmerso en el electrolito y la introducción de un segundo electrodo, entonces el valor medido es siempre la diferencia de potencial de dos interfases electrodo-electrolito.

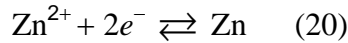
La dificultad en medir los potenciales de los electrodos simples, se resuelve utilizando un electrodo de referencia al cual se le asigna arbitrariamente un potencial igual a cero, el electrodo de referencia es el electrodo estándar de hidrógeno. Cuando este se acopla con otro electrodo se forma una celda cuyo potencial corresponde al potencial del electrodo simple del segundo electrodo, porque hemos supuesto que el potencial de hidrógeno es cero<sup>[30]</sup>.

El potencial de este electrodo se expresa como  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$  y corresponde al potencial de la reacción en equilibrio<sup>[11]</sup>



Sin embargo, se debe enfatizar que el valor real de  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$  no es cero.

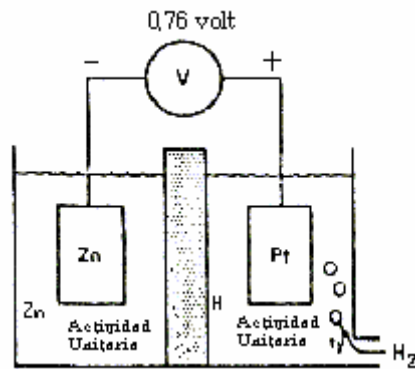
Un electrodo estándar de hidrógeno se acopla con otro electrodo y se mantiene su estado estándar, es decir, un metal en equilibrio con sus iones con actividad uno, con temperatura igual a 25° C, la medida de potencial entonces será el potencial estándar del electrodo simple o potencial estándar de media celda para la reacción que ocurre en este electrodo<sup>[32]</sup>. Por ejemplo, el potencial de electrodo simple, en la figura 1.4, para el electrodo de zinc,  $E_{Zn^{2+}/Zn}^0$  que corresponde al equilibrio



es -0.76 volts. Este valor por lo general se representa de la siguiente manera

$$E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.76 \text{ volts (SHE)}$$

donde (SHE) se refiere al electrodo estándar de hidrógeno.



**Figura 1.4** Potencial de electrodo simple

En el anexo 1, se proporciona una lista de los potenciales estándar de los electrodos simples que constituyen una serie de la fuerza electromotriz<sup>[22][23]</sup>.

El cambio en el potencial de electrodo debido al cambio de la concentración y temperatura se calcula mediante la ecuación de Nernst<sup>[11][20]</sup>:

$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad (23)$$

donde  $E$  es el potencial de electrodo simple

$E^0$  es el potencial de electrodo simple estándar

$R$  la constante universal de los gases

$T$  la temperatura absoluta

$n$  el número de electrones transferidos en la reacción

$F$  la constante de Faraday

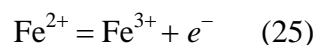
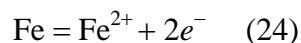
$a_{oxid}$  y  $a_{red}$  las actividades de las especies oxidadas y reducidas.

Note que cuando se incrementa la actividad (concentración de las especies oxidadas) el potencial se hace más positivo. Entonces el potencial se puede considerar como una medida del poder oxidante de la solución.

## I.6 Diagramas de potencial pH

Los diagramas de potenciales pH, conocidos como diagramas de Pourbaix<sup>[1][23]</sup> son la representación gráfica de la estabilidad de un metal y sus productos de corrosión como una función del potencial y del pH de la solución acuosa. El potencial se muestra en el eje vertical y el pH en el eje horizontal. Estos diagramas se construyen a partir de los cálculos basados en la ecuación de Nernst y en los datos de solubilidad para diferentes compuestos de un metal. El diagrama de potencial-pH para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O se muestra en la figura 1.5.

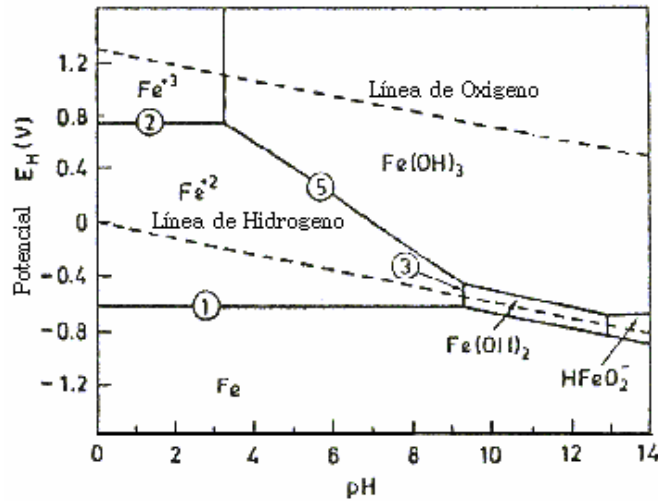
En el diagrama las líneas horizontales representan las reacciones de transferencia de electrones que dependen solamente del potencial y son independientes del pH:



Estas líneas se extienden a través del diagrama hasta que el pH es suficientemente alto para facilitar la formación de hidróxidos que se representan mediante líneas verticales, por

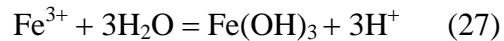
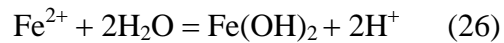


consiguiente se reduce la concentración de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Las fronteras por lo general se fijan arbitrariamente a una concentración de los iones de  $10^{-6}$  g-ion/litro, lo cual es indicativo de una despreciable corrosión del metal en el medio<sup>[1]</sup>.

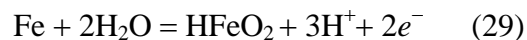


**Figura 1.5** El diagrama de (Pourbaix) potencial-pH para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O

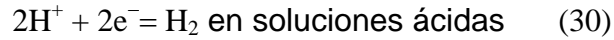
Las líneas verticales corresponden a las reacciones:



No hay transferencia de electrones involucrados en estas reacciones y solamente depende del pH. Las líneas con pendiente nula representan equilibrios que indican transferencia de electrones y pH, por ejemplo,



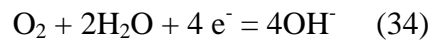
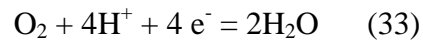
El hidrógeno y el oxígeno también se muestran en el diagrama por medio de líneas punteadas. La línea del hidrógeno representa el equilibrio:



Estas dos reacciones son equivalentes y la dependencia del potencial de electrodo simple con el pH se representa mediante:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0.059 \text{ pH} \quad (32)$$

A un pH = 0, es decir, para  $[\text{H}^+] = 1$ ,  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$  y la pendiente es  $-0.059$  volts. De la misma manera para el equilibrio del oxígeno en el agua las reacciones a un pH alto y a un pH bajo son:



Y el potencial de electrodo simple en función de pH se representa mediante:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0.059 \text{ pH} \quad (35)$$

A un pH = 0,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.226 \text{ V}$  y para un pH = 1, es decir para  $[\text{OH}^-] = 1$ ,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.401 \text{ V}$ . Aquí otra vez la pendiente de la línea es  $-0.059$  volts. El agua es estable en el área delimitada por estas dos líneas. Debajo de la línea del hidrógeno se reduce a gas y por arriba de la línea del oxígeno se oxida<sup>[23]</sup>.

El diagrama de potencial de pH muestra claramente tres zonas<sup>[1][23]</sup>.

1. Zona de inmunidad: bajo estas condiciones de potencial y pH, el hierro permanece en su forma metálica.
2. Zona de corrosión: bajo estas condiciones de potencial y pH el hierro se corroe formando  $\text{Fe}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$ , ó  $\text{HFeO}_2^-$ .

3. Zona pasiva: bajo estas condiciones de potencial y pH se forman películas de protección  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sobre el hierro no formando una corrosión posterior.

Estos diagramas se pueden usar para:

1. Predecir la dirección espontánea de las reacciones.
2. Estimar la estabilidad y composición de los productos de corrosión.
3. Predecir los cambios medioambientales que pueden prevenir o reducir la corrosión.

Si nos referimos a la figura 1.5, la prevención de la corrosión se puede alcanzar con el potencial de electrodo por debajo de la zona de inmunidad, aumentando el potencial de electrodo hasta la región de pasividad o aumentando el pH o la alcalinidad de la solución hasta que una película pasiva se forme.

Sin embargo, hay limitaciones en el uso de estos diagramas, la mayor delimitación es que si bien representan las condiciones de equilibrio no se pueden usar para predecir las velocidades de la reacción. La suposición básica de que los productos de corrosión, por ejemplo, óxidos, hidróxidos, etc., llevan a la pasivación que puede no ser siempre cierta debido a que no precipitan sobre la superficie del metal. La posibilidad de que precipiten otros iones como cloruros, sulfatos y fosfatos no se considera en estos diagramas.

Finalmente el pH de la superficie del metal puede variar drásticamente debido a que las reacciones en un solo sentido y la prevención de la corrosión se basa en el pH de la solución y esto puede resultar engañoso.

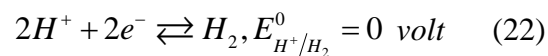
## **I.7 Cinética de la corrosión acuosa**

Las reacciones de corrosión son similares a las que suceden en una celda en cortocircuito<sup>[29]</sup>. El sistema ya no se encuentra en equilibrio y la reacción procede en cualquier dirección en los electrodos, generando un flujo de corriente finito en el circuito.

La magnitud de la corriente es una medida directa del grado de corrosión y la velocidad del flujo de la corriente es una medida de la velocidad de corrosión. Es importante conocer en la práctica la velocidad de corrosión, para determinar la aplicación de un componente metálico en un medio ambiente determinado. Así cuando la tendencia de la reacción sea alta, como puede ser evidente a partir de consideraciones termodinámicas, una velocidad despreciable de corrosión puede asegurar el uso del metal en un medio claramente corrosivo. Por otro lado, un metal en un medio ambiente dado puede corroerse a una velocidad alta aún cuando tenga relativa baja tendencia a reaccionar, (diferencia de potencial). El estudio de la velocidad de reacción es del alcance de la cinética.

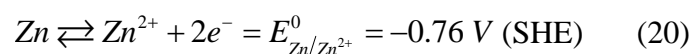
## I.8 Polarización

Cuando los electrodos de una celda se encuentran en cortocircuito. La corriente empieza a fluir a través del circuito indicando que se está llevando a cabo reacciones netas de oxidación y reducción en los electrodos. Los potenciales de estos electrodos empiezan a desviarse de sus valores de potencial de equilibrio. Esta desviación se llama polarización y el alcance de ésta desviación se denomina sobre voltaje el cual se representa con la letra  $\eta$ <sup>[27]</sup>. Consideremos la reacción en equilibrio de la formación de hidrógeno.



La formación real de hidrógeno no se lleva a cabo o no tiene lugar a menos que se proporcionen más electrones en el electrodo, es decir, que el electrodo sea más negativo. Análogamente la reacción de oxidación se lleva a cabo únicamente si los potenciales son más positivos que 0 Volts.

La reacción de disolución del metal es de importancia fundamental en la corrosión. Consideremos la reacción de oxidación del zinc en equilibrio:



La disolución del zinc solo procederá únicamente a potenciales más positivos que  $-0.76$  volts (SHE).

Hay dos tipos principales de polarización; la polarización de activación y la polarización de concentración, las cuales discutiremos enseguida.

### **I.8.1 Polarización de activación**

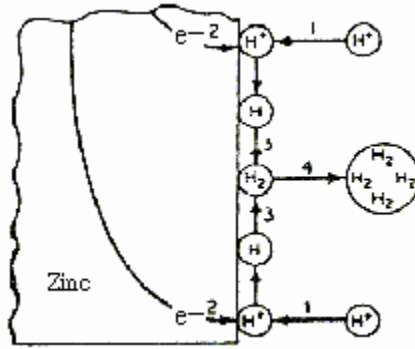
La polarización de activación aparece cuando un paso de la reacción del electrodo es muy lenta por lo que se requiere incrementar el potencial para que la reacción proceda. Esto puede ejemplificarse mejor con la reacción de evolución del hidrógeno<sup>[11]</sup>.

La formación de la reacción de hidrógeno se lleva a cabo en diferentes etapas como se muestra en la figura 1.6. Se supone que la etapa de transferencia de electrones (número 2) o la etapa de formación de hidrógeno molecular (número 3) son muy lentas y la velocidad global de reacción se ve afectada por ellas. Entonces para tener una mayor velocidad de reacción se debe incrementar el potencial. La relación entre velocidad de reacción y cambio de potencial (sobrevoltaje) se expresa mediante la ecuación de Tafel<sup>[1][26]</sup>.

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (36)$$

Donde  $\eta_a$  es el sobrevoltaje de la polarización en volts.

$\beta$  es una constante, constante llamada de Tafel (también expresada en volts), y por lo general del orden de 0.1 volts.

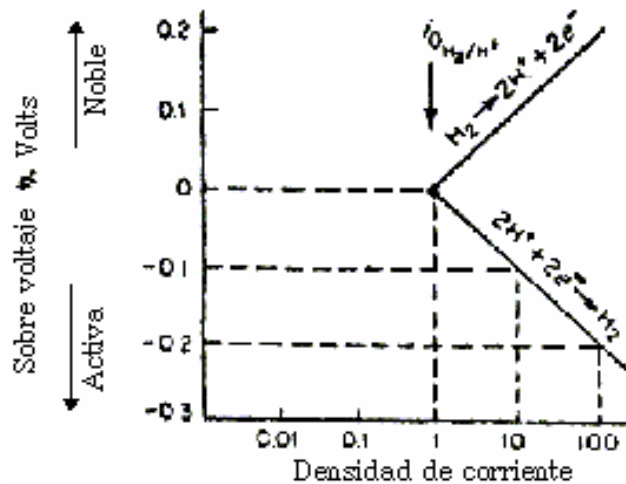


**Figura 1.6** Etapas de la formación de la reacción del hidrógeno

Una representación gráfica de ésta ecuación aplicada a la reacción de hidrógeno con una pendiente de 0.1 volts se muestra en la figura 1.7.

En ésta gráfica se puede apreciar que el cambio de 0.1 volts en sobrevoltaje tiene un efecto de un incremento o decremento de 10 unidades de la velocidad de reacción.

Las reacciones de disolución (anódicas)<sup>[26]</sup> en corrosión se controlan generalmente mediante polarización de activación. Las reacciones de formación de hidrógeno (catódica) se controlan mediante polarización de activación cuando la concentración de los iones de hidrógeno es alta.



**Figura 1.7** Curva de Activación-Noble del electrodo de hidrógeno

## I.8.2 Polarización de concentración

Un aumento o disminución de los iones sobre la superficie del electrodo como resultado de las reacciones cambiará el valor del potencial del electrodo calculado por la ecuación de Nernst<sup>[7][11]</sup>. Por ejemplo para la corrosión del electrodo de zinc la concentración de zinc se incrementará con ésta disolución en la vecindad del electrodo. El valor de  $a_{oxid}$  en la ecuación se incrementará dando como resultado que el potencial de electrodo cambie en la dirección positiva.

Para la formación de hidrógeno la mayor velocidad de descarga de iones de hidrógeno en la superficie del electrodo ocasiona una disminución en el valor de  $a_{oxid}$  y el potencial de electrodo de acuerdo a la ecuación de Nernst cambia en la dirección negativa<sup>[7][11]</sup>. Sin embargo, la velocidad de descarga de los iones de hidrógeno en la superficie del electrodo depende de la difusión de los iones de hidrógeno de la solución a la superficie. El valor máximo o el valor límite de ésta reacción de reducción esta dada por:

$$i_L = \frac{DnFC}{x} \quad (37)$$

donde  $i_L$  se denomina densidad de corriente límite de difusión, amper/cm<sup>2</sup>.

$D$  es el coeficiente de difusión de los iones H<sup>+</sup>.

$n$  es el número de electrones transferidos.

$F$  es la constante de Faraday.

$C$  es la concentración en volts de los iones H<sup>+</sup> en la solución y  $x$  es el espesor de la capa difusión adyacente a la superficie del electrodo a través de la cual las especies reactivas (iones H<sup>+</sup>) cambian desde  $C$  en el volumen hasta cero en la superficie del electrodo.

Una expresión matemática para la polarización de concentración que involucra a  $i_L$  está dada por:

$$\eta_c = \frac{2.3RT}{F} \log \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (38)$$

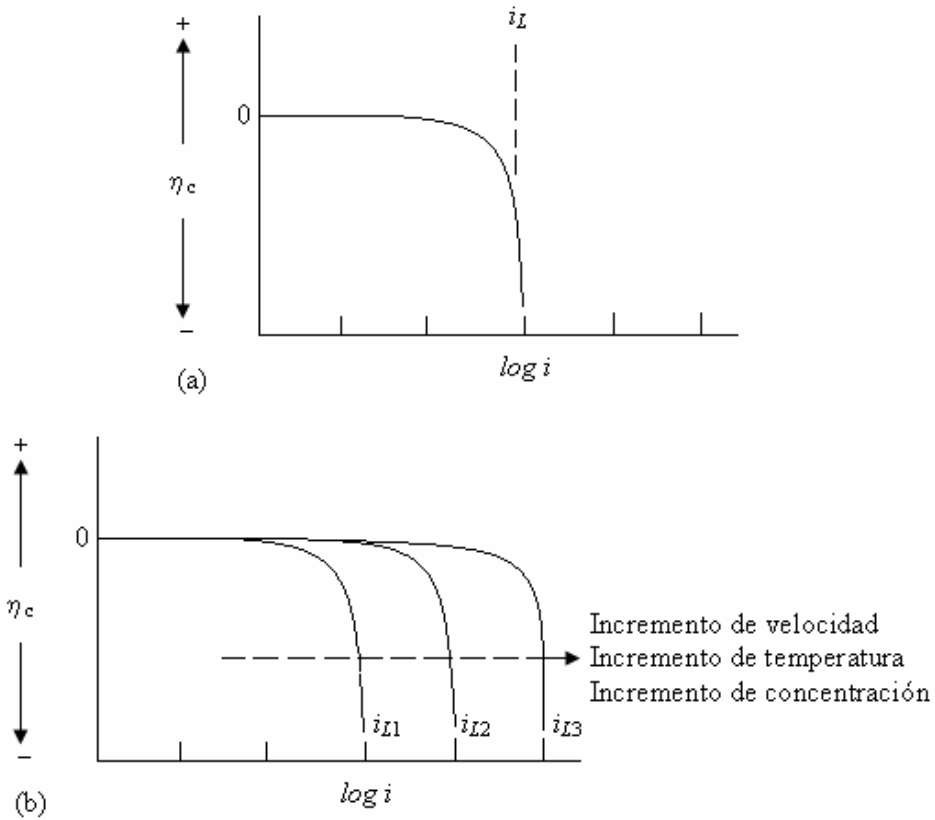
Donde  $\eta_c$  es el sobrevoltaje debido a la polarización en volts. Una representación gráfica de ésta ecuación se muestra en la figura 1.8.

En ésta gráfica se puede apreciar que si  $i$  se aproxima a  $i_L$ ,  $\eta_c$  tiende a infinito. Es evidente que de la ecuación 37, los factores que incrementan la velocidad son:

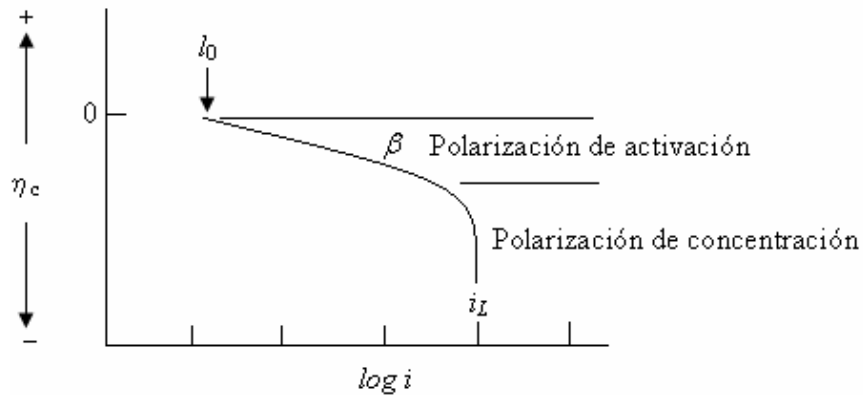
Un valor menor dado de  $x$ , un incremento de temperatura que proporciona un valor mayor de  $D$  y un incremento de las concentraciones aumentan el valor de  $i_L$ , es decir, provocarán un cambio en la parte vertical de la curva en la figura 1.8 desplazándose más a la derecha.

No existe problema de polarización de concentración cuando la concentración de especies activas es abundante<sup>[27]</sup>. El efecto de la reacción es despreciable. Por otro lado para la formación de la reacción de hidrógeno, la polarización de concentración es importante en las soluciones con bajas concentraciones de ion  $H^+$ . En forma general los procesos de reducción se controlan mediante una polarización combinada, como polarización de activación a menores velocidades de reacción y polarización de concentración a mayores velocidades de reacción como aproximaciones de  $i$  a  $i_L$ , una representación gráfica de ésta polarización combinada se muestra en la figura 1.9.





**Figura 1.8** (a) Curva de polarización de concentración para el proceso de reducción y (b) curva de polarización de concentración para el efecto de la variación medioambiental



**Figura 1.9** Curva combinada de activación y polarización de concentración para el proceso de reducción.

## **I.9 Pasividad**

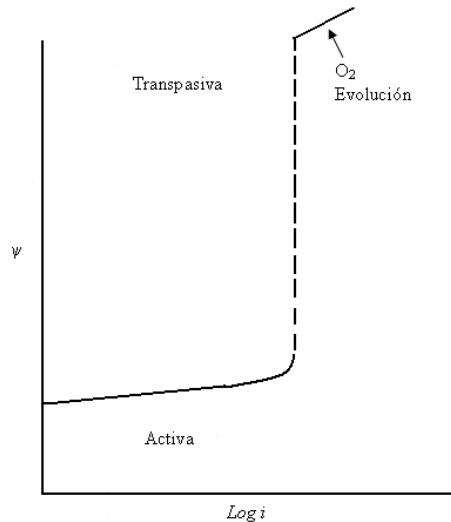
La pasividad<sup>[9]</sup> se refiere al fenómeno de pérdida de reactividad química de un metal o aleación en el medio ambiente donde termodinámicamente la reacción debe ocurrir. Esta se debe a la formación de un espesor de óxido que forma una película en la superficie del metal. Muchos metales activos en la serie fem, incluyendo metales importantes como aluminio, hierro, níquel, cromo, titanio y sus aleaciones pueden pasivarse simplemente mediante la exposición en un medio fuerte oxidante o mediante polarización anódica o ambos. Otros metales que muestran pasividad son silicio, tantalio, niobio, molibdeno y zirconio.

Las condiciones comunes de corrosión no son lo suficientemente oxidantes para inducir la pasivación en el hierro pero si la provocan en aluminio y titanio. El acero puede pasivarse mediante una exposición inicial en ácido nítrico concentrado su exposición posterior en un medio corrosivo, así como ácido sulfúrico diluido, disminuirá la velocidad de corrosión drásticamente en un rango  $10^4$  y  $10^6$ . Sin embargo, la pasividad inducida no es estable y se destruye por vibración o raspado de la superficie. La adición de oxidantes químicos fuertes como cromatos o nitratos llamados como pasivadores, ayudan al hierro a permanecer en estado pasivo<sup>[27]</sup>. Si se adiciona cromo al acero la pasividad se alcanza en condiciones oxidantes relativamente bajas. Los aceros inoxidable con un contenido de cromo al 12%, constituyen la clase de aleaciones pasivas usadas como materiales resistentes a las corrosiones bajo condiciones oxidantes y pierden su pasividad bajo condiciones de reducción.

### **I.9.1 Comportamiento electroquímico de metales activo-pasivos**

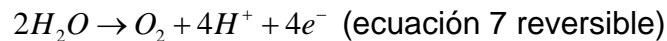
Un metal que muestra pasividad por ejemplo acero en una solución 1 Normal de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), se polariza anódicamente mediante un método galvanostático es decir la

corriente se mantiene constante y el potencial se va cambiando, la curva de polarización<sup>[27]</sup> que se obtiene es como la que se muestra en la figura 1.10.



**Figura 1.10** Curva galvanostática de polarización anódica para un metal activo pasivo.

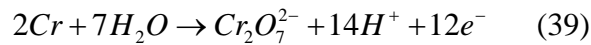
La parte inicial de la curva muestra un incremento en el potencial en la dirección positiva con un incremento de la densidad de corriente aplicada de acuerdo al comportamiento típico de Tafel<sup>[1][26]</sup>. Después de un determinado valor de densidad de corriente el potencial salta abruptamente a un valor más alto acompañado de la formación de oxígeno. A este rango de potencial alto se lleva a cabo la descarga anódica de oxígeno de acuerdo a la reacción reversible, es decir:



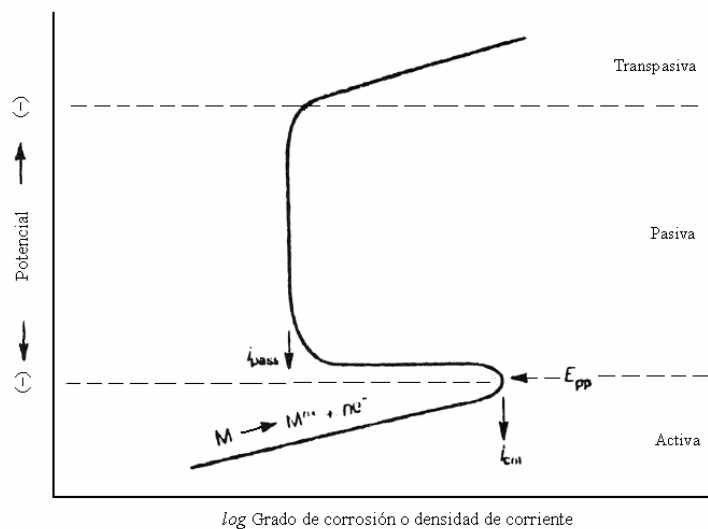
Sin embargo, si el metal se polariza potencioestáticamente (por lo cual el incremento de potencial está dado por el potencioestado y la corriente permite que se autoajuste), la curva de polarización toma la forma que muestra la figura 1.11.

La disolución muestra inicialmente un comportamiento Tafel, la densidad de corriente se incrementa con el incremento aplicado del potencial. Esta es la región activa. A  $E_{pp}$  el cual se denomina el potencial pasivo primario, la densidad de corriente alcanza un valor

máximo  $i_{cr}$  que se denomina densidad de corriente crítica de pasivación. Después de alcanzar el valor  $E_{pp}$  la disolución disminuye drásticamente, y se caracteriza por bajos valores de densidad de corriente, la cual es independiente esencialmente del potencial en un rango considerable del mismo, esta región se denomina región de pasividad. A más altos potenciales, la densidad de corriente otra vez se vuelve a incrementar y a ésta región se le conoce como región de transpasividad<sup>[27]</sup>. El incremento en la densidad de corriente puede ser indicativo de la formación de oxígeno, así para el hierro en solución 1 Normal de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) o del incremento de la disolución anódica del cromo o del acero inoxidable en la misma solución de acuerdo a la reacción:



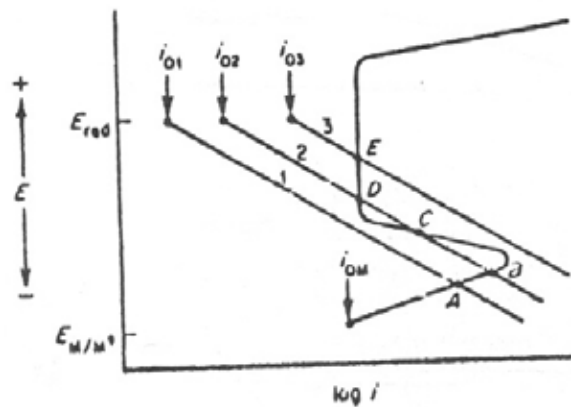
Todo metal activo-pasivo muestra la típica forma de S de las curvas de polarización anódica, con la excepción del titanio la cual no posee una región transpasiva.



**Figura 1.11** Curva potenciostatica de polarización anódica para un metal activo-pasivo.

El comportamiento de la corrosión de un metal activo-pasivo puede entenderse a partir de consideraciones de los electrones mixtos comprendidos en el proceso de reducción catódica. Esto se muestra en la figura 1.12. La curva de polarización catódica que depende de la densidad de intercambio de corriente y de la pendiente Tafel interceptará la

curva de polarización anódica en algunas de las tres formas que se muestran<sup>[26]</sup>. Para el caso 1 la  $i_{corr}$  corresponde al punto A el cual está en la región activa y obviamente es un valor alto. Para el caso 2  $i_{corr}$  corresponde al punto B, C y D, pero C es eléctricamente inestable, la corriente de corrosión se supone es el valor más bajo de D o más alto de B, dependiendo si el metal está en su estado pasivo o activo. La pasividad inestable alcanzada por la exposición del hierro en ácido nítrico fumante proporciona el aumento de esta situación. Para el caso 3, cuando la curva catódica toca la punta ( $i_{cr}$ ), la  $i_{corr}$  corresponde a  $i_{pasive}$  y es la situación más deseable desde el punto de vista de la prevención de corrosión.



**Figura 1.12** Corrosión de un metal activo-pasivo en el proceso de reducción.

Alcanzar el valor de  $i_{cr}$  es un criterio importante para lograr la pasivación. Un incremento en la velocidad de corrosión catódica induce una velocidad más alta de disolución tomando el valor  $i_{cr}$ . Esto se alcanza por varias formas, una a través de la disponibilidad de más oxígeno en la superficie del metal o a través del uso de oxidantes o por el incremento de la densidad de intercambio de la densidad de corriente, un valor bajo de  $i_{cr}$  asegura la pasividad bajo condiciones oxidantes relativamente bajas y esto se alcanza con adiciones de apropiados aleantes. La pasivación también se puede realizar manteniendo el potencial en el rango pasivo mediante el uso de potencióstatos. Esta es la forma básica de la protección anódica de los metales.

## I.9.2 Teoría de pasivación

Hay dos distintas teorías de pasivación: La teoría de la película de óxido y la teoría de adsorción.

La teoría de la película de óxido sostiene que la película pasiva es una capa de productos de reacción por lo general un óxido que separa el metal del medioambiente es decir es una barrera de difusión<sup>[24]</sup>. Muchos metales resisten corrosiones futuras con el aumento de la película inicial de productos de corrosión, por ejemplo una película de sulfato de plomo sobre plomo inmerso en ácido sulfúrico. Sin embargo, las películas formadas sobre metales activo-pasivos cuando se exponen a soluciones muy oxidantes son por lo generalmente delgadas e invisibles. Aunque las investigaciones tienen éxito en identificar  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en películas delgadas separadas de la superficie sobre hierro pasivado controversialmente subsiste la consideración de la forma de una película estequiométrica de óxidos durante la pasivación<sup>[28]</sup>.

La teoría de adsorción sostiene que la pasivación surge fuera de la adsorción química del oxígeno en la superficie del metal, la capa de adsorción puede únicamente ser monoatómica pero es efectiva en proporcionar limitaciones cinéticas debido a la reducción de densidad de intercambio de corriente para la disolución de la reacción<sup>[23]</sup>. La adsorción química del oxígeno se ve favorecida por la presencia de electrones  $\alpha$  no acoplados en metales de transición ya que los metales activo-pasivo como el hierro, níquel, cromo y titanio son metales de transición esto soporta la teoría de adsorción. Sin embargo se dice que ambas teorías son suplemento y que la película de adsorción en el proceso de aumento gradual del espesor se desarrolla en una película de óxido.

Estudios sobre la cantidad de carga requerida para producir la pasivación han proporcionado información sobre el espesor de las películas de pasivación producidas en superficies iniciales limpias. Platino, oro, cobalto, níquel y acero en soluciones alcalinas requieren únicamente una mono capa de óxido para su pasivación lo cual se indica por un aumento del potencial a una densidad de corriente. Cobre y plata requieren

aproximadamente capas tetramoleculares de óxido en soluciones alcalinas. En soluciones ácidas, la plata y el plomo requieren películas de espesores visibles. Todo esto indica que la nucleación y las características de crecimiento de la película son importantes y decisivas en como el espesor se va convirtiendo antes de que se compacte lo suficiente para producir la pasivación.

Sobre materiales como el acero se ha demostrado que tratamientos primarios más un esquema de pintado posterior permiten lograr la pasivación del material<sup>[15]</sup>. El tratamiento primario mecánico como el lijado, proporciona a la superficie la suficiente rugosidad de tal manera que la pintura consiga una buena adherencia. El objetivo de los tratamientos químicos como el uso de primarios (“primer”), previos a la pintura, es conseguir reacciones químicas con los óxidos presentes en la superficie, de tal forma que los productos de reacción formen una capa protectora. A estos primarios también se les conoce como convertidores de óxidos.

Diversos trabajos de investigación se han desarrollado a fin de probar la eficiencia como pasivadores de diversas formulaciones a base de ácidos orgánicos. A continuación describiremos los estudios más recientes que se han hecho en este sentido.

### **I.10 Convertidores de óxidos**

Galván et al<sup>[10]</sup>, estudiaron el efecto de diversos tratamientos con los ácidos: tánico, gálico y fosfórico, que se aplican en una superficie de acero oxidado para estabilizar la capa del óxido antes de que se aplique una capa de la pintura. La impedancia, la resistencia de la polarización y los datos del análisis químico sugieren que ninguno de los tratamientos aplicados bloquea con eficacia la actividad en la superficie del acero oxidado.

Rahim et al<sup>[25]</sup>, indican la importancia de los inhibidores orgánicos de la corrosión y señalan la importancia de este campo de investigación debido a su utilidad en varias industrias. La mayoría de los inhibidores eficientes bien conocidos en medios ácidos son

los compuestos orgánicos que contienen: nitrógeno, sulfuro, oxígeno y el múltiplo que enlaza las moléculas que se fijan por adsorción en la superficie del metal. Los taninos, una clase de los compuestos orgánicos naturales, no tóxicos y biodegradables, extraídos de fuentes como la planta, se han propuesto como posibles inhibidores de la corrosión en los medios acuosos y como componentes de los convertidores de óxido.

Morcillo et al<sup>[17]</sup>, investigaron el uso del ácido tánico como inhibidor de la corrosión, aplicándolo sobre la superficie oxidada, previo a una capa de pintura. Estudiaron la efectividad de la solución acuosa del ácido tánico aplicado sobre la superficie oxidada y los cambios presentados por la capa de óxido, la solubilidad de las películas de tanatos formadas y la capacidad de inhibición que estas presentan. Concluyeron que existe una alta solubilidad de los tanatos y baja eficiencia como tratamiento anticorrosivo.

A pesar de los estudios largos y extensos de los varios extractos del tanino en la inhibición y protección de la corrosión en los metales, poco se sabe sobre la eficacia corrosiva de los taninos del mangle.

Nasrazadani y Carroll<sup>[19]</sup>, En años recientes, los productos comerciales que demandaban ser convertidores del óxido se han puesto y se han divulgado para transformar en tipos protectores de óxidos y de oxihidróxidos del hierro en óxidos más protectores. La mayoría son formulaciones de patente, pero se sabe generalmente que los ácidos fosfórico y tánico están siendo utilizados con frecuencia como sus componentes principales. Puesto que su funcionamiento del convertidor de óxido del inicio o del transformador del óxido ha estado siempre bajo observación. La investigación se ha hecho sobre el ácido fosfórico y tánico como catalizador para la transformación del óxido. El ácido tánico se supone transforma los oxihidróxidos no protectores en magnetita. Hasta ahora, pocos estudios se han hecho para probar la mezcla ácida fosfórico-tánico, que fue planeada en este trabajo de investigación.

Arroyave et-al<sup>[3]</sup>, investigaron las características anticorrosivas de 18 convertidores del óxido. Se estudiaron los productos de corrosión en muestras preoxidadas de acero dulce y



sus mecanismos de la reacción con los convertidores. Se realizaron pruebas aceleradas de corrosión. Se concluyó que una mezcla de alcohol terbutílico y de alcohol isopropílico facilita la penetración y la adherencia de los convertidores. Sin embargo, el convertidor no alcanza penetración en el metal y las reacciones se restringen en gran parte a las capas externas.

Iwanow et al<sup>[14]</sup>, se sabe que los ácidos son ecológicos e inofensivos, los taninos naturales se utilizan a menudo como prevención de la corrosión en el tratamiento superficial del acero, especialmente, antes de aplicar la pintura anticorrosiva de superficies de acero parcialmente cubiertas de óxido. El documento tiene como objetivo generalizar los resultados publicados en este tema, así como intentar evaluar las posibilidades de uso del inhibidor para aumentar la eficacia protectora con las capas de conversión del tanino y del óxido, basadas en formulaciones obligatorias de base agua.

Szauer et al<sup>[31]</sup>, las capas para pintar en óxido tienen generalmente tanino o sus derivados como convertidores del mismo. El estudio se ocupa de los tipos alternativos de capas que eliminen el agua, penetren y estabilicen el óxido, no posean ningún convertidor y se utilicen como primarios.

Gonzalez et al<sup>[12]</sup>. Los taninos se utilizan muy a menudo en el desarrollo de los convertidores de óxido debido a sus características. Sin embargo, hay diversos tipos de taninos y no todos se comportan en la misma manera. Para encontrar un método rápido para la evaluación de la eficacia de diversos taninos, uno debe considerar que la energía es un tema importante en la investigación referente al desarrollo de los convertidores de óxido. Un estudio del grado complejo de algunos óxidos de hierro (naturales y sintéticos) que usan diversos tipos de taninos se realizó por el método de adsorción atómica.

Guruviah et al<sup>[13]</sup>. La pintura es el método más conveniente y económicamente más viable para prevenir la corrosión de las estructuras de acero. El funcionamiento de la pintura depende principalmente de la condición de la superficie y de los ambientes. El tratamiento previo adicional de la superficie mejora el funcionamiento de la pintura enormemente,

realza la adherencia de la pintura al sustrato y de tal modo da una mejor resistencia a la corrosión. La superficie se puede preparar por métodos químicos o mecánicos. La mayoría de los métodos superficiales del tratamiento previo no se pueden hacer en el campo. En algunos casos, el método existente de retiro de óxido no es posible y la pintura del acero oxidado es un problema. Por lo tanto, los convertidores de óxido han venido recientemente en uso que hacen ambos trabajos de la preparación superficial y del tratamiento previo, cuando se aplican en las superficies con óxido flojo este ha sido quitado con un cepillo de alambre. Los convertidores de óxido convierten el óxido adherente en una capa magnética negra de óxido de hierro y la presencia del ácido fosfórico da lugar a la formación de los fosfatos en la capa del metal pesado.

Figyelo<sup>[8]</sup>. Los convertidores de óxido se utilizan principalmente para la conversión y para la transformación de los pequeños centros de óxido que sigue habiendo en las superficies limpias por medios mecánicos tradicionales. Las superficies que se tratarán deben estar libres de grasa. La superficie tratada con el convertidor de óxido se lava con agua hasta que se alcanza un pH neutral, para quitar los productos de la transformación. Se recomienda que de la primera capa a la segunda esté aplicada dentro de 24 a 48 hrs. Y que los convertidores químicos de óxido se pueden utilizar principalmente para el tratamiento de los metales que preceden de pintura.

## II MATERIAL Y METODOS

Para la realización de nuestro experimento se requirió de materiales, equipo y métodos, a los cuales dedicamos este capítulo para presentar su intervención.

### II.1 Material Utilizado

La tabla 2.1 muestra la relación de los materiales, soluciones y reactivos utilizados en la preparación de las probetas de acero para la experimentación en la cámara de rocío (niebla) de sal.

Material y reactivos	Características
Lámina de Acero al Carbono	SAE 1010 (UNS G 10080)
Cloruro de Sodio NaCl	Pureza 99.5 %
Peróxido de Hidrógeno H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pureza 30.5 %
Ácido Tánico	Pureza 98.7 %
Ácido Fosfórico H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ensayo 85.0 %
Alcohol Isopropílico CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	P.M 60.10
Alcohol Terbutílico (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	Ensayo 99.7 %
Alcohol Etilico Absoluto CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Ensayo 99.5 %
Acetona (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Ensayo 99.5 %
Agua Destilada	Tipo IV
Arena Sílica	Grado 10
Brocha de 1 ½ plg	GR Perfect Cerda natural
Pintura Poliuretano	Subalox-U
Pintura Vinilacrílica	Subalox-V
Vaso de Precipitado 1000 ml	Marca Pyrex
Vaso de Precipitado 250 ml	Marca Pirex
Bureta Graduada 50 ml	Marca KIMAX
Desecador	Marca Pirex
Cepillo de Alambre	GR Perfect 3 x 77
Cinta Adhesiva Semitransparente	3M 600

**Tabla 2.1** Descripción del material utilizado

### II.1.1 Caracterización de los Materiales

La arena sílica fue utilizada para desbastar y realizar la limpieza en las probetas de acero, el cloruro de sodio junto con el peróxido de hidrógeno se utilizó para provocar la corrosión grado C según Norma SIS 05 59 00, los ácidos en combinación con los alcoholes son utilizados como primario para la formación de los óxidos y los recubrimientos son pinturas comerciales.

### II.2 Equipo Utilizado

La tabla 2.2 muestra las características del equipo utilizado para la caracterización de los materiales de la tabla 2.1 y así obtener en las condiciones deseadas a las probetas sometidas a estudio.

Equipo	Características
Compresor	Marca Truper. Mod. COMP-50L
Equipo de Sand Blast Cleaning	Compresor Ingerson Rall
Estufa Eléctrica	Marca BLUE M Mod. SW 17TA
Agitador Termo-magnético	Marca Magnestir, CAT No.1250
Balanza Analítica	Marca Sauter Feinwaage Typ 414/10
Cámara de niebla salina	Marca ATLAS Mod. MPF-20 W/PC
pH-Metro / Conductividad	Marca OAKTON Mod. PC 510
Fresadora Mecánica	Marca OIMSA Mod. FTX-8
Marcador de Metal Eléctrico	Marca DREMEL Mod. 290
Secador de Aire Caliente	Marca CONAIR
Cizalla Mecánica	Marca JET 2500
Equipo de Aspersión	Marca ADIR Mod.650

**Tabla 2.2** Descripción del equipo utilizado

### II.3 Preparación de Probetas de la Lámina de Acero

A partir de una lámina de acero al carbono 1010 con espesor de 3 mm, se obtuvieron mediante una cizalla mecánica tiras de lámina, de dimensiones aproximadas a las requeridas. Posteriormente se maquinaron en fresadora hasta obtener las dimensiones requeridas de 7 x 12 cm, según lo recomendado por la norma ASTM B917-94<sup>[4]</sup>, Standar Practice for Operating Salt Spray Fog Testing Apparatus, que se refiere a la operación de equipo de prueba para rocío (niebla) de sal. Se tuvo especial cuidado en el maquinado al utilizar un refrigerante como lubricador entre el cortador de la fresa y las probetas de acero a rectificar para evitar calentamiento en las probetas y por consecuencia cambios en la estructura del metal.

Enseguida las probetas ya cortadas a las dimensiones requeridas, se sometieron a un proceso de limpieza con arena sílica a presión (sand blast cleaning), la cual choca con la superficie de una de las caras de la probeta, provocando la remoción de la capa de laminación, óxidos y otras impurezas que no pertenecen al material, formando una cierta rugosidad en el metal de color blanco. Se realiza con el fin de controlar el grado de oxidación que posteriormente se inducirá en las probetas. Una probeta de prueba se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1** Probeta de acero 1010 con limpieza (sand blast) en arena sílica

En la parte posterior de la probeta, mediante un marcador eléctrico se enumeraron las probetas con un número de identificación de dos dígitos.

Posteriormente las probetas se lavaron con agua destilada caliente para eliminar todo rastro de tierra y polvo. Después se limpiaron con acetona y alcohol etílico con el fin de remover grasas y cualquier otro tipo de suciedad sobre la superficie tratada y se secaron con aire caliente. Se colocaron en un desecador durante 24 hrs para eliminar la humedad residual.

En las probetas limpias se desea inducir una corrosión de grado C según la Norma SIS 055900, a fin de que los óxidos formados reaccionen con los convertidores de óxidos preparados y se forme la capa de pasivación correspondiente.

Para inducir este grado de corrosión, en un vaso de precipitado de capacidad de 1000 ml, se preparó una solución salina al 3.5% de NaCl. Las probetas de acero se colocaron en la solución, la cual se agitó en forma termomagnética para conseguir su aireación. Para acelerar el proceso de oxidación, se añadieron en forma continua gotas de peróxido de hidrógeno y se calentó la solución a 40°C. Las probetas duraron en la solución cinco minutos para posteriormente secarse en estufa eléctrica a una temperatura de 40°C durante un periodo de diez minutos. Este proceso de inmersión y secado se realizó cuatro veces al término de las cuales las probetas presentaron un grado C de corrosión, en el que es fácil desprender la capa de laminación y se presentan pocas picaduras. La superficie se limpio con un cepillo de alambre para eliminar todo óxido que pueda desprenderse.

#### **II.4 Preparación de las Formulaciones de Convertidores**

La composición de la mezcla de ácidos se realizó de la siguiente manera: se agregó en un vaso de precipitado con capacidad de 250 ml la cantidad de 1.53 grs de ácido tánico y 9.3 ml de ácido fosfórico, estos dos componentes se disolvieron aforando a 50

ml con alcohol isopropílico. Se realizó la dilución con un agitador termomagnético hasta llegar a una solución homogénea. Del mismo modo se preparó otra formulación con la misma cantidad de ácido fosfórico y 2.27 gr de ácido tánico disueltos en el mismo alcohol. Se preparó una formulación más con la misma cantidad de ácido fosfórico pero ahora con 4.55 gr de ácido tánico en alcohol isopropílico. Se repitieron las mismas concentraciones de ácidos pero diluidas en una combinación de alcohol isopropílico con terbutílico al 50%.

Las formulaciones se resumen a continuación:

Formulación 1. Relación 1: 3 de ácido fosfórico y ácido tánico, preparada con 9.3 ml de ácido fosfórico y 1.53 gr de ácido tánico, aforando a 50 ml con alcohol isopropílico.

Formulación 2. Relación 1: 6 de ácido fosfórico y ácido tánico, preparada con 9.3 ml de ácido fosfórico y 2.27 gr de ácido tánico, aforando a 50 ml con alcohol isopropílico.

Formulación 3. Relación 1: 9 de ácido fosfórico y ácido tánico, preparada con 9.3 ml de ácido fosfórico y 4.45 gr de ácido tánico, aforando a 50 ml con alcohol isopropílico.

Formulación 4. Relación 1: 3 de ácido fosfórico y ácido tánico, preparada con 9.3 ml de ácido fosfórico y 1.53 gr de ácido tánico, aforando a 50 ml con mezcla de alcohol isopropílico y terbutílico.

Formulación 5. Relación 1: 6 de ácido fosfórico y ácido tánico, preparada con 9.3 ml de ácido fosfórico y 2.27 gr de ácido tánico, aforando a 50 ml con mezcla de alcohol isopropílico y terbutílico.

Formulación 6. Relación 1:9 de ácido fosfórico y ácido tánico, preparada con 9.3 ml de ácido fosfórico y 4.45 gr de ácido tánico, aforando a 50 ml con mezcla de alcohol isopropílico y terbutílico.

Formulación No.	Ácido fosfórico (ml)	Ácido tánico (grs)	Aforo de alcohol a 50 ml.	Aplicación a Probeta No.
1	9.3	1.53	iso-propílico	30,37,29, 21
2	9.3	2.27	iso-propílico	40,06,14,15
3	9.3	4.55	iso-propílico	42,03,12, 01
4	9.3	1.53	iso-propílico y ter-butílico	44,02,43,10
5	9.3	2.27	iso-propílico y ter-butílico	24,19,22,16
6	9.3	4.55	iso-propílico y ter-butílico	04,18,23,08

**Tabla 2.3** Formulaciones preparadas como primarios

#### II.4.1 Aplicación de Formulaciones a las Probetas

Las formulaciones se aplicaron con brocha sobre la superficie tratada de las probetas en dos ocasiones con un intervalo de 24 horas entre aplicación y aplicación. El tiempo entre aplicaciones es con el fin de que los ácidos reaccionen con la superficie tratada y además no sean removidos al realizar la segunda aplicación. Después de la segunda aplicación se dejaron secar otras 72 horas. Al término de este lapso la superficie muestra un color amarillento. Las probetas se lavaron con agua destilada utilizando una brocha para limpiar la superficie. Después del lavado la superficie muestra un color negro violeta característico de los tanatos férricos.

Las formulaciones se aplicaron al azar y en la tabla 2.3 se muestra la aplicación correspondiente a cada una de las probetas a tratar.

A las probetas; 07, 09, 17 y 27 no se les aplicaron ninguna de las formulaciones y por lo tanto serán el grupo testigo.

A continuación se procedió a la aplicación de los esquemas de recubrimientos en base a pintura vinilacrílica y a pintura de poliuretano.



## **II.5 Características y Aplicación de los Recubrimientos**

### **II.5.1 Recubrimiento Subalox-U® (Pintura Base Poliuretano)**

El Subalox-U® es un acabado de poliuretano de dos componentes, formulado con pigmentos anticorrosivos, su relación de mezcla es de 3 a 1 en volumen. Acabado brillante, impermeable, buena dureza y adhesión. Resistente a la abrasión, impacto y cámara salina. Se recomienda para todas las superficies metálicas y mantenimiento en ambientes industriales tales como refinerías, embarcaderos, plantas de generación de electricidad, torres de transmisión de electricidad, subestaciones, etc.

### **II.5.2 Recubrimiento Subalox-V® (Pintura Vinilacrílica)**

El Subalox-V® es un recubrimiento vinilacrílico, de alto rendimiento, sin pigmentos resistentes a la corrosión, poca resistencia a la abrasión, excelente impermeabilizante, relación de un solo componente. Se usa como acabado para garantizar un sistema altamente resistente a los químicos y al medioambiente corrosivo. Se recomienda para mantenimiento en ambientes industriales tales como refinerías, plantas químicas, plantas de generación de electricidad, torres de transmisión de electricidad, subestaciones, etc.

### **II.5.3 Aplicación de los Recubrimientos**

Se procedió a aplicar una pintura vinilacrílica de acabado color gris en un espesor de 6  $\mu\text{m}$  sobre la superficie tratada de las probetas, y una pintura de poliuretano de igual color y espesor aplicado a la otra mitad restante de las probetas.

Para aplicar el recubrimiento sobre la superficie tratada con ácidos en todas y cada una de las probetas se utilizó el método de aspersion con pistola<sup>[16]</sup>.

## **II.6 Prueba en la Cámara de Rocío (Niebla) de Sal**

La prueba debe garantizar las condiciones necesarias y requeridas por la Norma ASTM B917-94 Standar Practice for Operating Salt Spray Fog Testing Apparatus<sup>[4]</sup>, refiere a la Norma Práctica Estándar para la Operación del Equipo de Prueba de Rocío (niebla) de Sal. En esta Norma se describen los aparatos, el procedimiento, las condiciones para crear y mantener el ambiente de rocío (niebla) de sal que será la prueba, a la que se someterán las probetas de acero.

Esta prueba será la utilizada para obtener información de las formulaciones con los esquemas de pintura utilizados.

### **II.6.1 Descripción de la Cámara de Niebla Salina**

La cámara de niebla salina cuenta con los siguientes dispositivos: tiene un depósito que contiene una solución salina, cuenta a su vez con un suministro de aire comprimido, dentro de la cámara se encuentra una boquilla o torre atomizadora y cuenta con soportes para las probetas a exponer; tiene además un equipo para mantener la temperatura controlada dentro de la cámara. Para el control del funcionamiento dispone de hardware y software adecuado. El material de construcción de la cámara es tal que no es afectado por la corrosión que provoca la niebla salina. Se presenta una ilustración de la cámara en la figura 2.3.



**Figura 2.3** Cámara de rocío (niebla) de sal

### **II.6.1.1 Preparación de la solución Salina**

La solución salina se preparó disolviendo 5 partes de NaCl en 95 partes de agua tipo IV según especificación de la Norma D1193–91 Standard Specification for Reagent Water<sup>[4]</sup>, referente a la especificación de agua para reactivo que se obtiene por destilación y tiene las siguientes condiciones:

- Una conductividad eléctrica máxima de  $5 \mu\text{S}/\text{cm}^2$  a  $25^\circ\text{C}$ ,
- Resistividad eléctrica de  $0.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$  a  $25^\circ\text{C}$ ,
- pH de 5.0 a 8.0,
- Carbón orgánico total sin límite,
- Sodio máximo 50,
- Cloruro máximo 50

(Para este experimento los límites de cloruros y sodio pueden ignorarse).

La sal usada fue substancialmente cloruro de sodio, libre de níquel, cobre y no contenía en base seca más de 0.1 % de ioduro de sodio y no más de 0.3 % de impurezas totales.

#### **II.6.1.2 pH de la Solución Salina**

Se monitoreo el pH de la solución de recogida y esta siempre se encontró en el rango de 6.5 a 7.2 del pH. La medida de pH se realizó a 25° C, usando un potenciómetro. Se toma una muestra de 50 ml que son los acumulados aproximadamente en los dos colectores durante 24 horas (ver anexo 2).

#### **II.6.1.3 El Aire Comprimido Suministrado**

Para asegurar que el suministro de aire comprimido que sale por la boquilla para atomizar la solución salina esta libre de aceite, suciedad se utilizo filtros para aire y se mantuvo una presión de 69 y 172 kN/m<sup>2</sup> (10 y 25 psi).

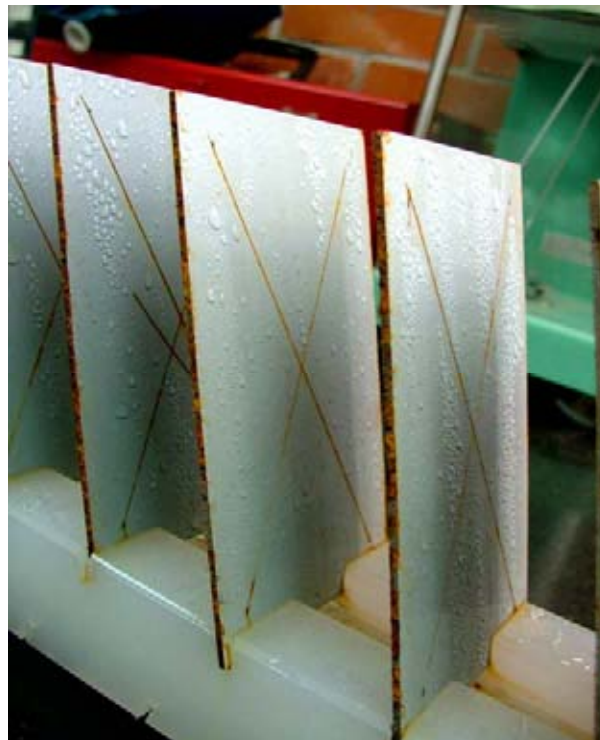
#### **II.6.1.4 Condiciones en la Cámara de Rocío (Niebla) de Sal**

La temperatura en la zona de exposición dentro de la cámara se mantuvo a 35° +1.1° o -1.7°C. La temperatura se registró en archivo mediante el software con el que cuenta la máquina (ver anexo 3).

Para que la atomización y la cantidad de niebla sea homogénea en toda la cámara, se realizó el ajuste de la torre atomizadora, colocando dos colectores de niebla a distintas distancias dentro de la cámara a exposición. Se puso a funcionar el equipo durante dos horas y se comparó la cantidad recolectada. Este proceso se repitió tantas veces hasta que la cantidad recolectada en los embudos fue la misma.

### II.6.1.5 Arreglo Experimental de las probetas en la cámara

El arreglo experimental utilizado se presenta en la figura siguiente donde se muestran los racks o soportes donde se colocaron las probetas con una inclinación de  $30^\circ$  de la vertical y paralelas al flujo de niebla a través de la cámara, esto se realiza para que la parte superior de la probeta sea rociada por la torre atomizadora de niebla salina, cada uno de los racks o soportes contiene aproximadas doce probetas las cuales están preparadas con uno de los tratamiento de ácidos y su acabado de pintura, estos racks se introducen dentro de la cámara de rocío (niebla) de sal. Los racks son de un material no metálico llamado naylamid, esto para evitar la corrosión galvánica que sucede cuando dos metales están unidos por un mismo electrolito. Se muestra una ilustración de esto en la figura 2.2.



**Figura 2.2** Probetas a  $30^\circ$  de la vertical en el rack no metálico

### **II.6.1.6 Inicio y Término de la Prueba**

El periodo de exposición de las probetas se fijó en 1000 horas y continuamente se estuvieron monitoreando la temperatura, la presión, la solución de recogida, nivel de la solución salina y nivel de agua destilada.

Después de terminada la prueba, las probetas se lavaron con agua corriente para eliminar los depósitos de sal en la superficie e inmediatamente se secaron con aire comprimido.

La evaluación de las probetas se realizó de acuerdo a los métodos que se describen a continuación.

### **II.7 Métodos para el Análisis y Evaluación Entre los Dos Esquemas de Pintado**

Para lograr la caracterización y evaluación en los dos esquemas de pintura en las probetas de acero al carbono SAE 1010 , se realizó el análisis y estudio de la siguiente manera:

- Para la realización de la evaluación en el grado de ampollamiento, se siguió el procedimiento indicado por la Norma ASTM D 714-87 Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints<sup>[2]</sup>, que refiere al Método Estándar de la Prueba para Evaluar el Grado de Ampollamiento en Pinturas.
- Para la evaluación del grado de oxidación en las probetas recubiertas se utilizó los métodos y procedimientos de la Norma ASTM D 610-95 Standard Test Methods for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surface<sup>[2]</sup>, refiere al Método Estándar de Prueba para la Evaluación en el Grado de Oxidación en la Superficie del Acero Pintado.
- Para la evaluación de la pintura se realizó el procedimiento y métodos indicados en la Norma ASTM D 1654-92 Standard Test Methods for Evaluating of Painted

or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments<sup>[2]</sup>, que refiere al Método Estándar para la Prueba de Evaluación de los Especímenes Pintados o Recubiertos Sujetos a los Ambientes Corrosivos.

- Para medir la adhesión de los recubrimientos fue utilizada la Norma ASTM D 3359-95 Standard Test Methods for Measuring Adhesión by Tape Test<sup>[2]</sup>, que refiere al Método Estándar de la Prueba para Medir la Adhesión por la Prueba de la Cinta.

## **II.7.1 Caracterización para la Evaluación Entre los Dos Esquemas de Pintado**

### **II.7.1.1 Método de Evaluación del Grado de Ampollamiento en los Dos Esquemas de Pintado**

El método de prueba para evaluar el grado de ampollamiento en los recubrimientos se realiza comparando las probetas con las fotografías de referencia.

En el anexo 4, se muestran las fotografías para la evaluación del ampollamiento.

Un fenómeno peculiar para las superficies recubiertas con pinturas es la formación de de ampollas debido a una cierta debilidad de éstas pinturas. Este método de prueba proporciona el procedimiento en cual nos basamos para describir el tamaño y la densidad de las ampollas.

Las fotografías de referencia incluyen dos características que son tamaño y frecuencia.

En cuanto al tamaño, se tiene una escala de 0 a 10, donde el 10 caracteriza el no ampollamiento. El número 8 caracteriza la ampolla más pequeña que se puede apreciar a simple vista. Los números 6, 4 y 2 representan tamaños de ampolla más grandes.

La frecuencia clasifica el ampollamiento en cuatro categorías que son: D, denso, MD, medio denso, M, medio y p, poco.

Utilizando las fotografías de referencia se evaluó el ampollamiento de las probetas experimentales.

### **II.7.1.2 Método de Evaluación del Grado de Oxidación en las Probetas con Recubrimiento**

El método para la evaluación del grado de oxidación de la superficie del acero pintado, se determinó por el porcentaje que cubre el ampollamiento.

La cantidad de óxido debajo de una película de pintura es un factor significativo en la determinación de si un sistema de recubrimiento debe ser reparado o sustituido. Este método de prueba proporciona el medio para cuantificar la cantidad de óxido presente.

Los patrones de referencia se usan para evaluar únicamente el grado de óxido y fueron utilizadas teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

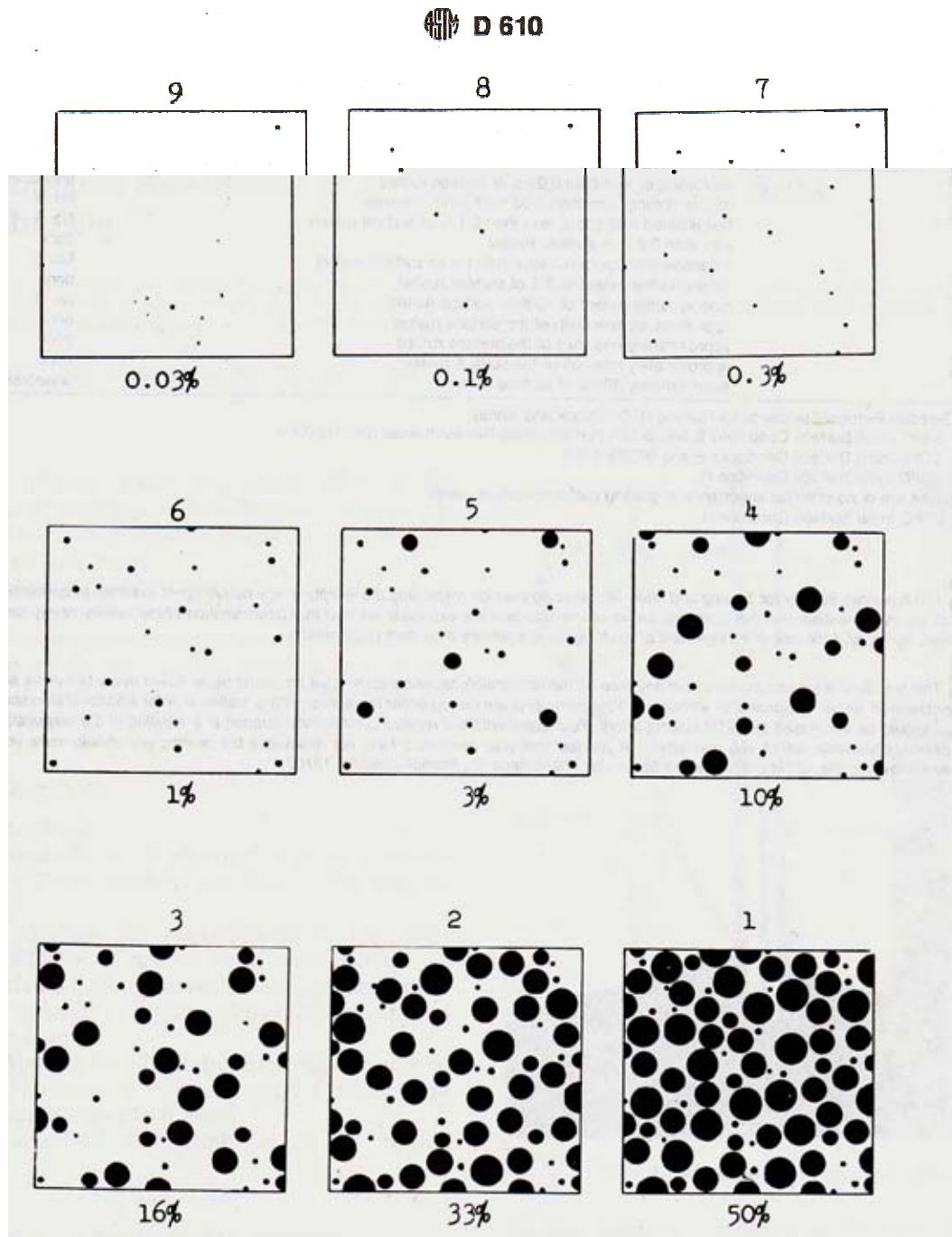
- Algunas probetas son manchadas por el óxido. Estas manchas no deben confundirse con la oxidación real implicada.
- La suciedad acumulada puede hacer dificultar la determinación del grado de oxidación.
- Ciertos tipos de suciedad depositadas que contienen hierro o compuestos de hierro, pueden causar decoloración superficial, que no debe confundirse con algún grado de corrosión.
- La oxidación puede variar dependiendo de las dimensiones del área y entonces se debe seleccionar un sólo grado de oxidación que sea ser representativo de toda el área.
- El color de la capa final debe ser considerado en la evaluación de las superficies, pues las fallas serán más evidentes al final.



Para determinar el porcentaje del área oxidada se compara visualmente la superficie de las probetas con los patrones de referencia que se muestran en la figura 2.4. Y se toma en cuenta la descripción señalada en la tabla 2.4

Grado de oxidación	Descripción	ASTM Estándar de fotografías coloreadas
10	No presenta oxidación o es menor al 0.01 % de la superficie	No necesaria
9	Presenta minuciosa oxidación es menor al 0.03 % de la superficie	No. 9
8	Presenta pocos puntos aislados de óxido es menor al 0.1 % de la superficie	No. 8
7	Presenta menos del 0.3 % de óxido en la superficie	No. 7
6	Presenta extensas manchas de óxido son menos del 1 % de la superficie	No. 6
5	Presenta la oxidación al grado de 3 % de la superficie	No. 5
4	Presenta la oxidación al grado de 10 % de la superficie	No. 4
3	Presenta aproximadamente una sexta parte de la superficie con óxido	No. 3
2	Presenta aproximadamente una tercera parte de la superficie con óxido	No. 2
1	Presenta aproximadamente la mitad de la superficie con óxido	No. 1
0	Presenta aproximadamente el 100 % de la superficie con óxido	No necesaria

**Tabla 2.4** Descripción del grado de oxidación



**Figura 2.4** Patrones de referencia del % de ampollamiento

Los patrones de referencia no hacen uso de la escala de 0 y 10, sino que señalan el porcentaje del área oxidada.

### **II.7.1.3 Método de Evaluación para los Dos Esquemas de Recubrimiento**

Para realizar la evaluación en los esquemas de recubrimiento, aplicamos los métodos y procedimientos que marca la Norma ASTM D 1654-92<sup>[2]</sup>. Esta norma hace referencia al tratamiento de las probetas previamente recubiertas o pintadas que son expuestas a pruebas aceleradas de corrosión o de exposición atmosférica y cubre la evaluación con respecto a la corrosión, ampollamiento asociado con la corrosión y el daño a las películas de pintura.

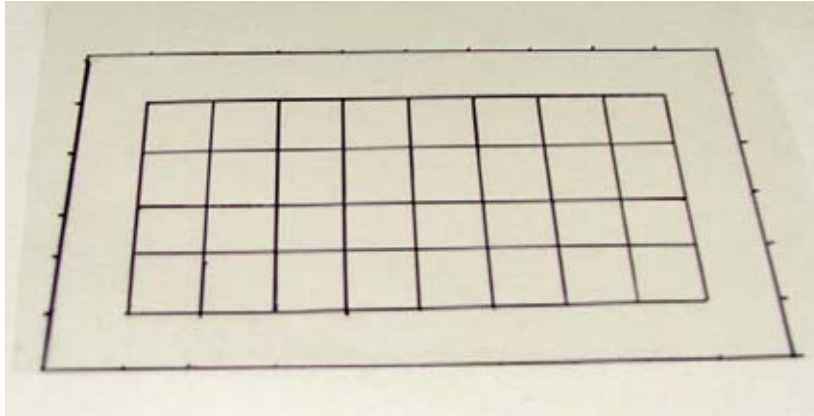
Se realizó un trazo recto cruzando dos líneas en forma de cruz sobre las probetas pintadas mediante un cortador de tungsteno y utilizando una regla metálica. Estas líneas permitirán que las gotas de la solución salina se deslicen a lo largo de todo el trazo. Se pueden trazar otro tipo de líneas rectas. En la figura 2.2 se muestra el trazo de las líneas rectas en forma de cruz.

La herramienta utilizada en el trazo se coloca a 45° con respecto a la superficie de la probeta, de tal manera que solo la punta de la herramienta este en contacto con ella. El corte y el movimiento deben ser uniformes. Frecuentemente se debe inspeccionar la herramienta para verificar el filo. El trazo debe penetrar las capas del recubrimiento hasta apreciar una línea uniforme y luminosa del metal, entonces se hace un corte en V a través de la capa de pintura.

Después del periodo de exposición las probetas se lavan mediante un chorro de agua a temperatura por debajo de los 38°C. Se secan con aire comprimido, teniendo cuidado de no dañar evidencia alguna de los productos de corrosión.

Posteriormente se evalúan las manchas de corrosión, las ampollas y cualquier otro tipo de falla que podemos observar de acuerdo a las normas: ASTM D714 y ASTM D610.

Se preparó una plantilla de plástico (acetato) transparente con cuadrícula de  $\frac{1}{2}$ ", y un margen sin cuadrícula de  $\frac{1}{2}$ ". Esta plantilla se muestra en la figura 2.5. Se utilizó además la tabla 2.5 para evaluar el porcentaje de área con falla.



**Figura 2.5** Plantilla transparente para evaluar el área afectada

Área con falla %	Número de evaluación
Sin 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 55	2
56 a 75	1
Más de 75	0

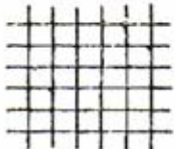

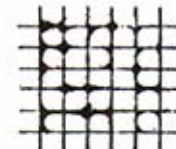


**Tabla 2.5** Evaluación del porcentaje de falla

#### **II.7.1.4 Método de Adherencia de los Recubrimientos**

El método utilizado en esta prueba fue conforme a la norma que se refiere a la evaluación de la adhesión de los recubrimientos o pinturas sobre las probetas metálicas por medio de la aplicación y retiro de una cinta adhesiva semitransparente (3M 600) sobre la película de pintura en el metal.

Sobre la probeta de prueba posterior a su exposición, se seleccionó un área libre de defectos y de imperfecciones superficiales de menor importancia, colocando la probeta en una mesa de trabajo firme y debajo de una lámpara luminosa. Se realizó sobre la superficie de la probeta pintada un patrón de rejilla con seis líneas en dirección perpendicular, utilizando un cutter como herramienta para realizar los cortes con un movimiento constante y presionando lo suficiente para que el filo alcance el metal. Se utilizó una regla graduada de acero para asegurar que los cortes fueran rectos, dejando espacios entre líneas de 2 mm. Después del trazo se procedió a limpiar la probeta con una brocha para remover todo tipo de sobrantes y se colocó una cinta adhesiva sobre la superficie la cual se hace frotó con una goma de lápiz con el fin de que este en contacto con la pintura. El color debajo de la cinta es un indicador del contacto por lo que es necesario contar con una fuente de luz adecuada. Se desprende la cinta por uno de los extremos, jalando hacia atrás sobre sí misma en un ángulo aproximadamente de 180°. Se examina el área de la rejilla para clasificar la adherencia de acuerdo con la figura 2.6 en la escala correspondiente. Esta prueba se realiza a temperatura ambiente<sup>[2]</sup>.

En la figura 2.6 y en la tabla 2.6, se muestra la clasificación para evaluar la adhesión de los recubrimientos sobre la superficie metálica de las probetas.

Clasificación	Superficie donde se han despegado escamas o capas de pintura en la zona del corte de la rejilla
5 B	
4 B	
3 B	
2 B	
1 B	
0 B	<p data-bbox="862 1486 1057 1528">Mayor a 65%</p>

**Figura 2.6** Clasificación para la evaluación de la adhesión

La siguiente tabla presenta la descripción de la clasificación en la evaluación de la adhesión por el método de la cinta.

<b>Clasificación</b>	<b>Descripción</b>
<b>5B</b>	Los bordes de los cortes son totalmente lisos; no se separa ningunos de los cuadrados de la rejilla; no existe porcentaje alguno de afectación.
<b>4B</b>	Las escamas o capas pequeñas del recubrimiento se separan en las intersecciones; menos de 5 % de área es afectada.
<b>3B</b>	Las escamas pequeñas del recubrimiento se separan a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada es de 5 a 15 % de la rejilla
<b>2B</b>	El recubrimiento tiene escamas a lo largo de los bordes y en las partes de las intersecciones de los cuadros. El área afectada es 15 a 35 % de la rejilla
<b>1B</b>	El recubrimiento tiene escamas grandes a lo largo de los bordes y los cuadros enteros se han separado. El área afectada es 35 a 65 % de la rejilla.
<b>0B</b>	La formación y separación de escamas son mayores que las del grado 1B

**Tabla 2.6** Descripción de la clasificación de adhesión

### **III PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en esta investigación, después de haber expuesto las probetas de acero al carbono SAE 1010 a 1000 horas en cámara de rocío (niebla) de sal, previamente tratadas con seis formulaciones a distintas concentraciones de convertidores de óxidos y con dos esquemas de recubrimiento: vinilacrílico y poliuretano.

#### **III.1 Resultados de la Evaluación del Grado de Ampollamiento en los Dos Sistemas de Recubrimiento**

La evaluación del grado de ampollamiento que presentaron los recubrimientos en cada una de las probetas expuestas a la prueba acelerada en cámara de niebla salina, se realizó por el procedimiento indicado y utilizando los patrones de referencia de la Norma ASTM D 714-87.

Se evaluó el tamaño de las ampollas y la frecuencia con la que se presentaron después de la exposición en la cámara. Los resultados se muestran en la tabla 3.1, donde se comparan los dos sistemas de recubrimiento manteniendo el mismo tratamiento primario. En la tabla 3.2 se describe el tamaño y frecuencia de la evaluación del ampollamiento.

En la figura 3.1, se muestra una fotografía donde se compara una de las probetas contra los patrones de referencia. En este caso el ampollamiento tiene tamaño 6 y frecuencia medio densa con distribución uniforme.

El tamaño del ampollamiento que presentaron las pinturas fue variable, desde un tamaño 2 hasta un tamaño 6. El tamaño 2 representa una ampolla grande combinada con otras de sucesivos tamaños más pequeños. El tamaño 6 es una ampolla pequeña.



En nuestra evaluación presentamos los resultados de las comparaciones entre el tamaño de la ampolla en la pintura vinilacrílica contra el tamaño de la ampolla en la pintura de poliuretano, de igual forma se dan los resultados de la frecuencia con que se presenta el ampollamiento y su distribución.

La distribución del ampollamiento en todas y cada una de las probetas fue uniforme.



**Figura 3.1** Fotografía donde se compara el ampollamiento en el recubrimiento de una de las probetas contra los patrones de referencia de la Norma ASTM D 714

El ampollamiento de las probetas 30 y 21 con un recubrimiento de pintura vinilacrílico presentan un tamaño grande y muy grande respectivamente con frecuencia media densa, mientras que las probetas 29 y 37 con recubrimiento de poliuretano muestran un ampollamiento de tamaño muy grande y frecuencia densa.

Las probetas 6 y 40 con recubrimiento de pintura vinilacrílica presentan ampollamiento grande y pequeño con frecuencia media y media densa respectivamente, en tanto las

probetas 14 y 15 con recubrimiento de poliuretano presentan un ampollamiento de tamaño muy grande con frecuencia densa.

Las probetas 3 y 42 con pintura vinilacrílica presentan ampollamiento de tamaño pequeño con frecuencia media densa, similar a la que presentan las probetas 1 y 12 con pintura de poliuretano pero que muestran un tamaño grande de ampollamiento.

La pintura vinilacrílica en las probetas 10 y 2 presenta el ampollamiento de tamaño grande y pequeño respectivamente, con frecuencia media las dos probetas. Las probetas 43 y 44 con pintura de poliuretano también presentan el ampollamiento de tamaño grande y pequeño con frecuencia media densa y densa respectivamente.

En las probetas 16 y 22 con un recubrimiento de pintura vinilacrílica presentan ampollamiento grande con frecuencia media, mientras las probetas 24 y 19 con recubrimiento de poliuretano presentan tamaño muy grande con una frecuencia media densa.

Las probetas 8 y 23 con recubrimiento de pintura vinilacrílica presentan ampollamiento tamaño pequeño y muy grande respectivamente, con frecuencia media densa, mientras que las probetas 4 y 18 presentan ampollamiento muy grande y frecuencia media densa.

Para las probetas utilizadas como testigos (9, 17, 7 y 27) no se observó diferencia en la respuesta para los dos recubrimientos, mostrando ampollamiento grande con frecuencia media y distribución uniforme.

No. Probeta	Evaluación Norma ASTM D714	Recubrimiento	Formulación
30	4-MD	Vinilacrílico	1
21	2-MD	Vinilacrílico	1
29	2-D	Poliuretano	1
37	2-D	Poliuretano	1
6	4-M	Vinilacrílico	2
40	6-MD	Vinilacrílico	2
14	2-D	Poliuretano	2
15	2-D	Poliuretano	2
3	6-MD	Vinilacrílico	3
42	6-MD	Vinilacrílico	3
1	4-MD	Poliuretano	3
12	4-MD	Poliuretano	3
10	4-M	Vinilacrílico	4
2	6-M	Vinilacrílico	4
43	4-MD	Poliuretano	4
44	6-D	Poliuretano	4
16	4-M	Vinilacrílico	5
22	4-M	Vinilacrílico	5
24	2-MD	Poliuretano	5
19	2-MD	Poliuretano	5
8	6-MD	Vinilacrílico	6
23	2-MD	Vinilacrílico	6
4	2-MD	Poliuretano	6
18	2-D	Poliuretano	6
9	4-M	Poliuretano	Testigo
17	4-M	Poliuretano	Testigo
7	4-M	Vinilacrílico	Testigo
27	4-M	Vinilacrílico	Testigo

**Tabla 3.1** Resultados en la evaluación del grado de ampollamiento en los recubrimientos

Tamaño	Frecuencia
2 = Muy Grande	D = Denso
4 = Grande	MD = Medio Denso
6 = Pequeño	M = Medio
8 = Muy Pequeño	P = Poco

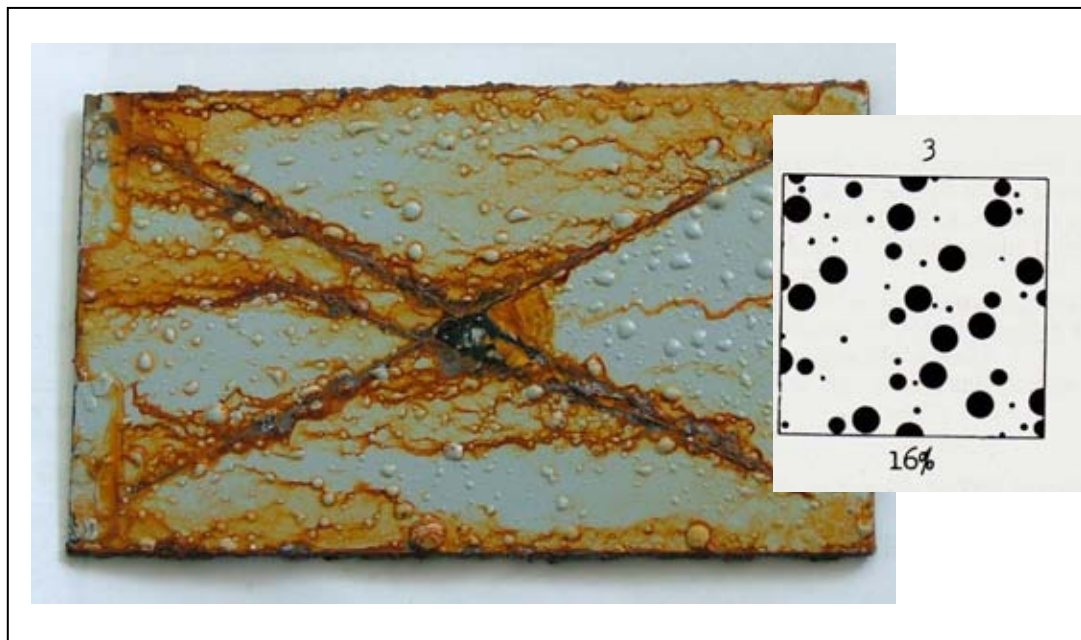
**Tabla 3.2** Descripción del tamaño y frecuencia del ampollamiento

### III.2 Resultados en la Evaluación del Grado de Oxidación en las Probetas de Acero al Carbono SAE 1010 con Recubrimiento

Para la evaluación del grado de oxidación que se presentó en las probetas recubiertas, se utilizaron los métodos y procedimientos de la Norma ASTM D 610–95.

La cantidad de óxido debajo de una película de pintura es lo que determina si un sistema de recubrimiento debe ser sustituido. Esta evaluación cuantifica la cantidad de óxido.

En la figura 3.2 se muestra la comparación de una de las probetas contra las plantillas de referencia. El ampollamiento que presenta la ilustración es de un grado de oxidación 3, el cual corresponde aproximadamente al 16 % o una sexta parte de la superficie tiene óxido.



**Figura 3.2** fotografía donde se compara el grado de oxidación de una de las probetas contra los patrones de referencia de la Norma ASTM D 610

Los resultados obtenidos muestran las comparaciones del porcentaje de ampollamiento para el grupo de probetas tratadas con pintura vinilacrílica y las tratadas con pintura de poliuretano.

En la tabla 3.2 se resumen los resultados de las comparaciones de los sistemas de pintados para cada una de las diferentes formulaciones.

No. Probeta	Evaluación Norma D610-85	Recubrimiento	Formulación
30	2	vinilacrílico	1
21	2	vinilacrílico	1
29	1	poliuretano	1
37	1	poliuretano	1
6	2	vinilacrílico	2
40	3	vinilacrílico	2
14	2	poliuretano	2
15	2	poliuretano	2
3	3	vinilacrílico	3
42	3	vinilacrílico	3
1	2	poliuretano	3
12	1	poliuretano	3
10	3	vinilacrílico	4
2	4	vinilacrílico	4
43	2	poliuretano	4
44	2	poliuretano	4
16	4	vinilacrílico	5
22	3	vinilacrílico	5
24	1	poliuretano	5
19	1	poliuretano	5
8	3	vinilacrílico	6
23	3	vinilacrílico	6
4	2	poliuretano	6
18	1	poliuretano	6
7	2	vinilacrílico	Testigo
27	4	vinilacrílico	Testigo
9	3	poliuretano	Testigo
17	3	poliuretano	Testigo

**Tabla 3.2** Resultados en la evaluación del grado de oxidación en las probetas

Las probetas 30 y 21 con un recubrimiento vinilacrílico tienen grado 2, presentan aproximadamente la tercera parte de su superficie con óxido, mientras que las probetas 29 y 37 con un recubrimiento de poliuretano tienen grado 1, presentan aproximadamente la mitad de su superficie con oxidación.

En las probetas 6 y 40 con un recubrimiento de pintura vinilacrílica presenta grado 2 y 3, teniendo aproximadamente la tercera y sexta parte de su superficie con óxido respectivamente, mientras que las probetas 14 y 15 con recubrimiento de poliuretano tienen grado 2, presentando aproximadamente la tercera parte de su superficie con óxido.

Las probetas 3 y 42 con pintura vinilacrílica tienen grado 3 y presentan aproximadamente una sexta parte de su superficie con óxido, mientras que las probetas 1 y 12 con pintura de poliuretano tienen grado 2 y 1 presentando aproximadamente la tercera parte y la mitad de su superficie con óxido respectivamente.

Las probetas 10 y 2 con pintura vinilacrílica muestran grado 3 y 4, presentando una sexta y 10% de su superficie con óxido respectivamente, mientras que las probetas 43 y 44 con pintura de poliuretano muestran grado 2 que presentan la tercera parte de su superficie con óxido.

En las probetas 16 y 22 con recubrimiento de pintura vinilacrílica tienen grado 4 y 3, presentando el 10% y una sexta parte de su superficie con óxido respectivamente, mientras que las probetas 24 y 19 con recubrimiento de poliuretano tienen grado 1, presentan aproximadamente la mitad de su superficie con óxido.

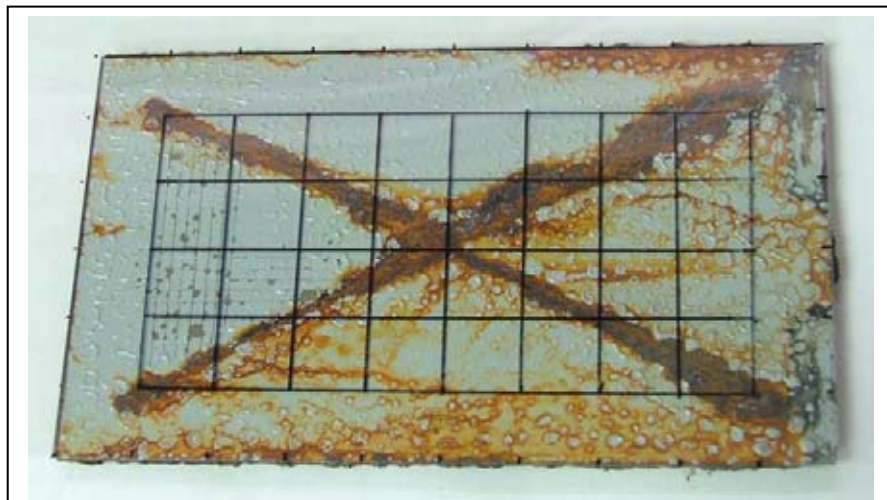
En el caso de las probetas 8 y 23 con un recubrimiento de pintura vinilacrílico tienen grado 3, presentan una sexta parte de su superficie con óxido, mientras que las probetas 4 y 18 tienen grado 2 y 1, presentando una tercera parte y la mitad de su superficie con óxido respectivamente.

Para el grupo testigo, las probetas 7 y 27 con recubrimiento vinilacrílico tienen grado 2 y 4 presentando aproximadamente una tercera parte y 10% de su superficie con óxido, mientras que las probetas 9 y 17 con recubrimiento de poliuretano tienen grado 3, presentando una sexta parte de su superficie con óxido.

### III.3 Resultados del Método de Evaluación para los Dos Esquemas de Recubrimiento en Ambientes Corrosivos

La evaluación se realizó de acuerdo a la Norma ASTM D 1654-92. Se evalúan las manchas de corrosión, las ampollas y cualquier otro tipo de falla que se pueda observar.

En la figura 3.3, se muestra una de las probetas con la plantilla de referencia superpuesta. El ampollamiento, corrosión y película de pintura dañada se realiza evaluando el área según la tabla 2.5. La figura 3.3 presenta una probeta con un área dañada de más del 75% que corresponde a la evaluación 0 (cero).



**Figura 3.3** fotografía donde el área dañada se evalúa con la plantilla de referencia de la Norma ASTM D 1654

No. Probeta	Evaluación Norma D1654	Recubrimiento	Formulación
30	0	vinilacrílico	1
21	0	vinilacrílico	1
29	0	poliuretano	1
37	0	poliuretano	1
6	0	vinilacrílico	2
40	0	vinilacrílico	2
14	0	poliuretano	2
15	0	poliuretano	2
3	0	vinilacrílico	3
42	0	vinilacrílico	3
1	0	poliuretano	3
12	0	poliuretano	3
10	0	vinilacrílico	4
2	0	vinilacrílico	4
43	0	poliuretano	4
44	0	poliuretano	4
16	0	vinilacrílico	5
22	0	vinilacrílico	5
24	0	poliuretano	5
19	0	poliuretano	5
8	0	vinilacrílico	6
23	0	vinilacrílico	6
4	0	poliuretano	6
18	0	poliuretano	6
7	0	vinilacrílico	Testigo
27	0	vinilacrílico	Testigo
9	0	poliuretano	Testigo
17	0	poliuretano	Testigo

**Tabla 3.3** Resultados en la evaluación de los recubrimientos

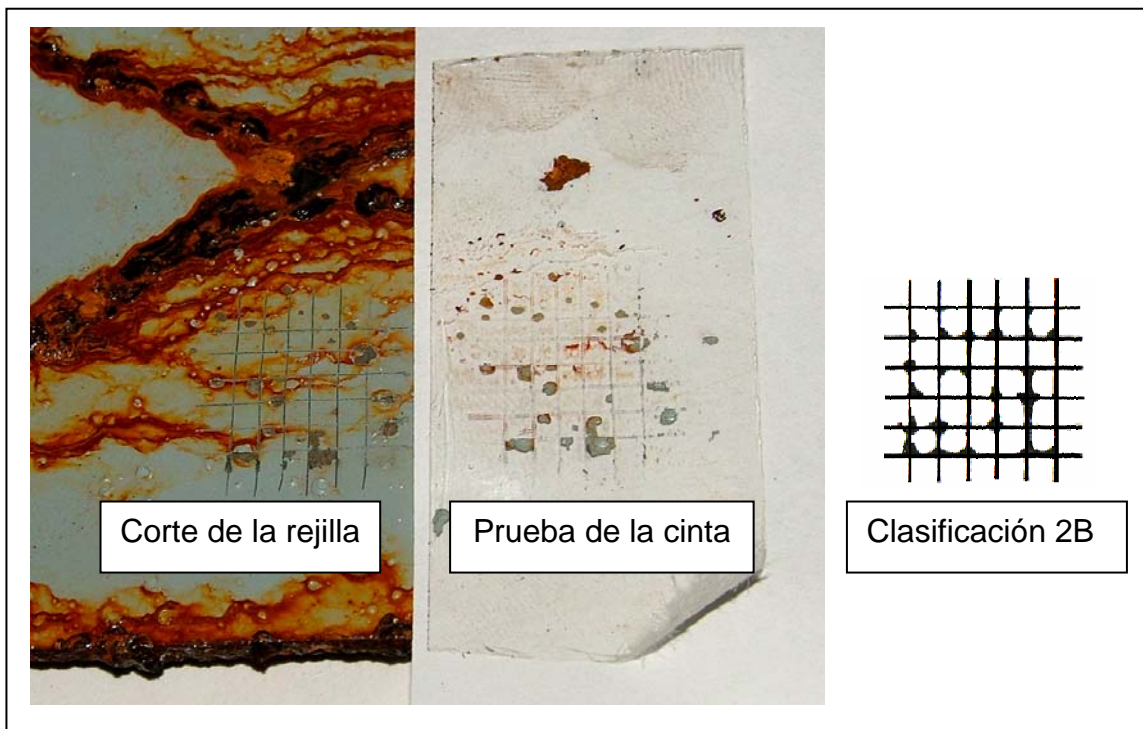
Los resultados obtenidos en las probetas de prueba se presentan en la tabla 3.3. Se observó que en todas y cada una de las probetas en su superficie existe algún tipo de falla como, ampollamiento, corrosión y desprendimiento de la pintura, resultando que más del 75% de su área esta afectada.



### III.4 Resultados de la Evaluación en la Adherencia de los Recubrimientos Sobre el Acero al Carbono SAE 1010

Para medir la adhesión de los recubrimientos en las probetas después de la exposición se realizó la prueba según método de la Norma ASTM D 3359-95. Se seleccionó una parte de su superficie en donde trazando con un cortador una sección cuadrangular de seis líneas cruzadas y con espacio de dos milímetros, se colocó cinta adhesiva semitransparente sobre este rayado cuadrangular para después jalar la cinta y evaluar la adhesión del recubrimiento.

La figura 3.4, muestra una rejilla con retiro de la capa de pintura. Se clasificó la adherencia de acuerdo con la figura 2.6 y la descripción de la tabla 2.6. En la escala se tiene una clasificación 2B, la cual describimos de la siguiente forma: el recubrimiento tiene escamas a lo largo de los bordes y en las partes de las intersecciones de los cuadros. Su área afectada es de 15 a 35 % de la rejilla.



**Figura 3.4** Fotografía de la prueba de adhesión del recubrimiento comparado contra los patrones de referencia de la Norma ASTM D 3359

Los resultados se muestran en la tabla 3.4, donde se comparan los dos tipos de recubrimiento con cada una de las formulaciones. La evaluación se realiza en la escala presentada en la tabla 2.6.

No. Probeta	Evaluación Norma D3359	Recubrimiento	Formulación
30	3B	vinilacrílico	1
21	3B	vinilacrílico	1
29	1B	poliuretano	1
37	1B	poliuretano	1
6	3B	vinilacrílico	2
40	3B	vinilacrílico	2
14	1B	poliuretano	2
15	1B	poliuretano	2
3	2B	vinilacrílico	3
42	2B	vinilacrílico	3
1	1B	poliuretano	3
12	2B	poliuretano	3
10	3B	vinilacrílico	4
2	3B	vinilacrílico	4
43	1B	poliuretano	4
44	2B	poliuretano	4
16	3B	vinilacrílico	5
22	4B	vinilacrílico	5
24	3B	poliuretano	5
19	4B	poliuretano	5
8	3B	vinilacrílico	6
23	2B	vinilacrílico	6
4	2B	poliuretano	6
18	2B	poliuretano	6
7	1B	vinilacrílico	0
27	0B	vinilacrílico	0
9	1B	poliuretano	0
17	1B	poliuretano	0

**Tabla 3.4** Resultados de la adhesión de los recubrimientos

Las probetas 30 y 21 con un recubrimiento de pintura vinilacrílico presentan una clasificación de 3B, la cual muestra escamas pequeñas del recubrimiento separándose a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes, el área afectada es de 5 a 15 % de la rejilla. En las probetas 29 y 37 con un recubrimiento de poliuretano se presentó una clasificación 1B, mostrando que la pintura tiene escamas grandes a lo

largo de los bordes y los cuadros enteros se separan, su área afectada es de 35 a 65 % de la rejilla.

En las probetas 6 y 40 con recubrimiento de pintura vinilacrílica presentan una clasificación 3B, mostrando escamas pequeñas de la pintura que son separadas a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes, el área afectada es de 5 a 15 % de la rejilla. En las probetas 14 y 15 con un recubrimiento de poliuretano se presentó una clasificación 1B, mostrando escamas grandes de pintura a lo largo de los bordes y los cuadros enteros de pintura se han separado, el área afectada es de 35 a 65 % de la rejilla.

Las probetas 3 y 42 con pintura vinilacrílica presenta una clasificación 2B, mostrando escamas a lo largo de los bordes y en las partes de las intersecciones de los cuadros, su área afectada es de 15 a 35 % de la rejilla. La probeta 1 con pintura de poliuretano tiene una clasificación 1B el recubrimiento desprende escamas grandes a lo largo de los bordes y los cuadros enteros de pintura se han separado, el área afectada es de 35 a 65 % de la rejilla, mientras que la probeta 12 con recubrimiento de poliuretano presenta una clasificación 2B, mostrando escamas a lo largo de los bordes y en las partes de las intersecciones de los cuadros, su área afectada es de 15 a 35 % de la rejilla.

Las probetas 10 y 2 con pintura vinilacrílica presentaron una clasificación 3B aquí las escamas son pequeñas separándose a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes, el área afectada es de 5 a 15 % de la rejilla. La adherencia en las probetas 43 y 44 cubiertas con pintura de poliuretano presentaron una clasificación de 1B y 2B respectivamente, para la clasificación 1B el recubrimiento presenta escamas grandes a lo largo de los bordes y los cuadros enteros de pintura se han separado, el área afectada es de 35 a 65 % y para la clasificación 2B se presentaron escamas a lo largo de los bordes y en las partes de las intersecciones de los cuadros, su área afectada es de 15 a 35 % de la rejilla.

En el caso de las probetas 16 y 22 con un recubrimiento de pintura vinilacrilica presentan clasificación 3B y 4B, donde la clasificación 3B muestra que las escamas son pequeñas separándose a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes, el área afectada es de 5 a 15 % de la rejilla y en la clasificación 4B las escamas del recubrimiento son pequeñas separándose en las intersecciones, el área afectada es menor al 5%. Las mismas clasificaciones son para las probetas 24 y 19 son clasificación 3B y 4B respectivamente.

Para la probeta 8 con recubrimiento de pintura vinilacrilico se presenta la clasificación 3B donde las escamas son pequeñas separándose a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes, el área afectada es de 5 a 15 % de la rejilla, mejorando a la probeta 23 con pintura vinilacrilica y la 4 y 18 con pintura de poliuretano, que muestran clasificación 2B presentando escamas a lo largo de los bordes y en las partes de las intersecciones de los cuadros, su área afectada es de 15 a 35 % de la rejilla.

Como testigos las probetas 7, 9 y 17 muestran una clasificación 1B, donde el recubrimiento tiene escamas grandes a lo largo de los bordes y los cuadros enteros se han separado, el área afectada es de 35 a 65% de la rejilla, la probeta 27 con recubrimiento de poliuretano tiene una clasificación de 0B, esta escala es la mayor en la cual la formación y separación de escamas es mayor que en la clasificación 1B.

### **III.5 Discusión de los Resultados**

Las que presentan un ampollamiento grande con una frecuencia densa y media densa son las probetas con recubrimiento de pintura de poliuretano. Las probetas con recubrimiento de pintura vinilacrilica y tratadas con la formulación 3 como primario, tienen diferencia al compararlas con las demás probetas a las distintas formulaciones como primario y con los diferentes sistemas de pintado, pues presenta un ampollamiento de tamaño pequeño y una frecuencia media densa. Las probetas

testigos a las cuales no se les aplicó tratamiento alguno como primario presentan un ampollamiento de tamaño grande con una frecuencia media.

Las probetas presentan diferentes respuestas para cada recubrimiento, las que muestran menor tamaño y frecuencia de ampollamiento son las probetas del recubrimiento con pintura vinilacrílica.

Las probetas con recubrimiento de pintura vinilacrílica presentan en la escala de evaluación grado mayor de óxido por lo que su superficie se encuentra con un porcentaje menor de oxidación. Las probetas con recubrimiento de pintura de poliuretano presentan un grado de óxido menor que es un porcentaje mayor de oxidación sobre su superficie. Las probetas con una formulación 4 y 5 de recubrimiento vinilacrílico presentan aproximadamente un 10% o una sexta parte de su superficie con óxido, mientras que en las demás existen mayores porcentajes de oxidación. Las probetas testigo presentan el grado mayor de óxido sin distinción del recubrimiento utilizado.

Los resultados en la evaluación de los recubrimientos vinilacrílico y poliuretano sometidos ambientes corrosivos en esta prueba muestran que en todas las probetas sobre su superficie se encuentra algún tipo de falla como; ampollamiento, corrosión y desprendimiento de la pintura, dando como resultado que más del 75% de su área cubierta con pintura se encuentra afectada o dañada.

En las probetas con recubrimiento de pintura vinilacrílica tratadas con las formulaciones 1, 2 y 4 presentan mayor clasificación en la adherencia que las probetas con recubrimiento de poliuretano tratadas con la misma formulación. Entre recubrimientos y con formulaciones 3, 5 y 6 existe poca o casi nula diferencia en la clasificación. Sin embargo, en las probetas testigos la clasificación es la más baja mostrando que su área afectada del 35 a 65% o más.

## CONCLUSIONES

Con las evaluaciones efectuadas a los dos esquemas de recubrimiento podemos concluir que existe evidencia para declarar que:

Las probetas de acero SAE 1010 con recubrimiento de pintura vinilacrílica y pintura de poliuretano en un tiempo de exposición de 1000 horas a una prueba acelerada de corrosión en cámara de rocío (niebla) de sal, se deteriora más del 75% de su superficie cubierta ya sea con: ampollamiento, corrosión y desprendimiento de pintura.

La debilidad que tienen las pinturas es marcada por el ampollamiento. La ampolla más pequeña representa una mejor resistencia al ambiente salino. Por lo cual podemos concluir que para un tamaño menor de ampollamiento y una frecuencia menor, las que presentan estas condiciones son las probetas recubiertas con pintura vinilacrílica tratadas con una formulación 3 como primario, compuesta por: 9.3 ml de ácido fosfórico y 4.55 grs de ácido tánico diluidos con alcohol isopropílico.

Las probetas que presentan un menor porcentaje de área afectada por óxidos fueron las recubiertas con pintura vinilacrílica y tratadas con una formulación 4 y 5 como primario, compuesta la formulación 4 de: 9.3 ml de ácido fosfórico y 1.53 grs de ácido tánico diluidos en alcohol isopropílico y terbutílico al 50% cada uno. Y la formulación 5 con: 9.3 ml de ácido fosfórico y 2.27 grs de ácido tánico diluidos en alcohol isopropílico y terbutílico al 50% cada uno.

Se presenta una mayor adhesión de estos recubrimientos independientemente del esquema utilizado en la superficie metálica de las probetas tratadas con una formulación 5 como primario compuesta de: 9.3 ml de ácido fosfórico con 2.27 grs de ácido tánico diluidos en alcohol isopropílico y terbutílico al 50% cada uno. Entre los dos sistemas de pintado, el recubrimiento con pintura vinilacrílica demostró una mayor adherencia.

Las probetas testigo revelan que son las más afectadas si no se les aplica alguna de las formulaciones como tratamiento primario antes de ser recubiertas con alguna de las pinturas comerciales. Por lo cual en general podemos afirmar que las formulaciones a distintas concentraciones influyen poco como pasivadores.

Podemos recomendar que quienes presenta mejores resultados en las evaluaciones son las probetas recubiertas con pintura vinilacrílica y una formulación 5 como tratamiento primario de: 9.3 ml de ácido fosfórico y 2.27 grs de ácido tánico diluidos en alcohol isopropílico y terbutílico al 50% cada uno.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Representación esquemática de la reacción anódica y catódica	6
Figura 1.2 Ilustración del cambio de energía libre	12
Figura 1.3 Interfaz del electrodo-electrolito	13
Figura 1.4 Potencial de electrodo simple	15
Figura 1.5 El diagrama de (Pourbaix) potencial-pH para el sistema Fe-H <sub>2</sub> O	17
Figura 1.6 Etapas de la formación de la reacción del hidrógeno	22
Figura 1.7 Curva de Activación-Noble del electrodo de hidrógeno	22
Figura 1.8 (a) Curva de polarización de concentración para el proceso de reducción y (b) curva de polarización de concentración para el efecto de la variación medioambiental	25
Figura 1.9 Curva combinada de activación y polarización de concentración para el proceso de reducción	25
Figura 1.10 Curva galvanostática de polarización anódica para un metal activo pasivo	27
Figura 1.11 Curva potencioestática de polarización anódica para un metal activo-pasivo	28
Figura 1.12 Corrosión de un metal activo-pasivo en el proceso de reducción	29
Figura 2.1 Probeta de acero 1010 con limpieza (sand blast) en arena sílica	37
Figura 2.2 Probetas a 30° de la vertical en el rack no metálico	45
Figura 2.3 Cámara de rocío (niebla) de sal	43
Figura 2.4 Patrones de referencia del % de ampollamiento	50
Figura 2.5 Plantilla transparente para evaluar el área afectada	52
Figura 2.6 Clasificación para la evaluación de la adhesión	54
Figura 3.1 Fotografía donde se compara el ampollamiento en el recubrimiento de una de las probetas contra los patrones de referencia de la Norma ASTM D 714	57
Figura 3.2 fotografía donde se compara el grado de oxidación de una de las probetas contra los patrones de referencia de la Norma ASTM D 610	60



Figura 3.3 fotografía donde el área dañada se evalúa con la plantilla de referencia de la Norma ASTM D 1654	63
Figura 3.4 Fotografía de la prueba de adhesión del recubrimiento comparado contra los patrones de referencia de la Norma ASTM D 3359	65

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Descripción del material utilizado	35
Tabla 2.2 Descripción del equipo utilizado	36
Tabla 2.3 Formulaciones preparadas como primarios	40
Tabla 2.4 Descripción del grado de oxidación	49
Tabla 2.5 Evaluación del porcentaje de falla	52
Tabla 2.6 Descripción de la clasificación de adhesión	55
Tabla 3.1 Resultados en la evaluación del grado de ampollamiento en los recubrimientos	59
Tabla 3.2 Descripción del tamaño y frecuencia del ampollamiento	59
Tabla 3.2 Resultados en la evaluación del grado de oxidación en las probetas	61
Tabla 3.3 Resultados en la evaluación de los recubrimientos	64
Tabla 3.4 Resultados de la adhesión de los recubrimientos	66

## Anexo 1

Potenciales estándar óxido-reducción (redox)	
$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3\text{e}$	+1.498
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}$	+1.2
$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}$	+0.987
$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}$	+0.799
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}$	+0.788
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	+0.401
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	+0.337
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$	-0.126
$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$	-0.136
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	-0.250
$\text{Co} = \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$	-0.277
$\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$	-0.403
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	-0.440
$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$	-0.744
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	-0.763
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$	-1.662
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$	-2.363
$\text{Na} = \text{Na}^+ + \text{e}$	-2.714
$\text{K} = \text{K}^+ + \text{e}$	-2.925

## Anexo 2

### Recolección de datos para la solución salina

Fecha	mS	mV	pH	Temperatura	ppt
03-dic-05	46,3	42,4	6	18,7	23,2
05-dic-05	46,8	25,9	6,27	18,5	23,4
07-dic-05	47,7	27,7	6,26	18,1	23,8
09-dic-05	43,6	31,5	6,14	19,1	24,1
11-dic-05	50,1	32,1	6,2	19	25
13-dic-05	46,9	31,92	6,174	18,68	23,9
15-dic-05	48,2	19,8	6,39	22,9	23,56
17-dic-05	2,65	19,7	6,37	23,5	24,58
19-dic-05	12,72	21,2	6,35	22,3	23,68
21-dic-05	47	17,1	6,32	26,1	24,67
23-dic-05	45	33,4	6,2	25	25,1
26-dic-05	43	43,2	5,99	24,4	23,2
28-dic-05	48	37,2	6,04	26	23,54
30-dic-05	43	30,9	6,22	26,2	5,9
02-ene-06	48,7	59,2	5,81	26,9	24,3
04-ene-06	45	30,8	6,25	27,9	25,2
06-ene-06	48,6	21,7	6,41	26,6	24,3
08-ene-06	46,5	24,4	6,37	26,8	23,3
10-ene-06	47	20,9	6,37	26	23,5
12-ene-06	42	14,9	6,51	28,7	5,68
Promedio	42,44	29,30	6,23	23,57	22,20

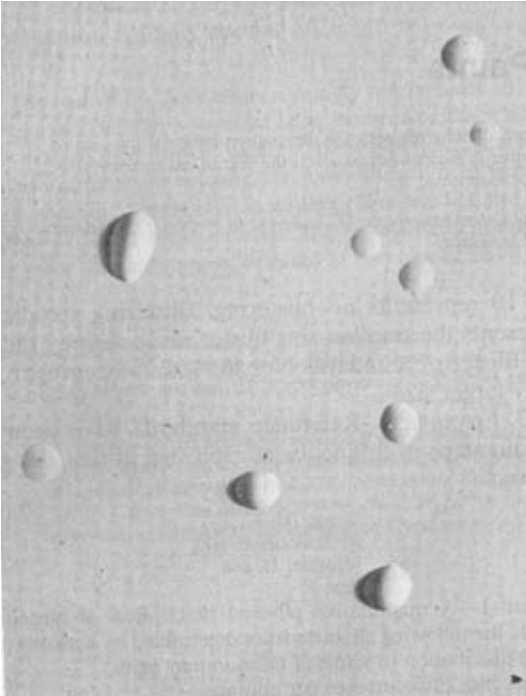
### Anexo 3

#### Condiciones presentadas en la cámara de rocío (niebla) de sal y laboratorio

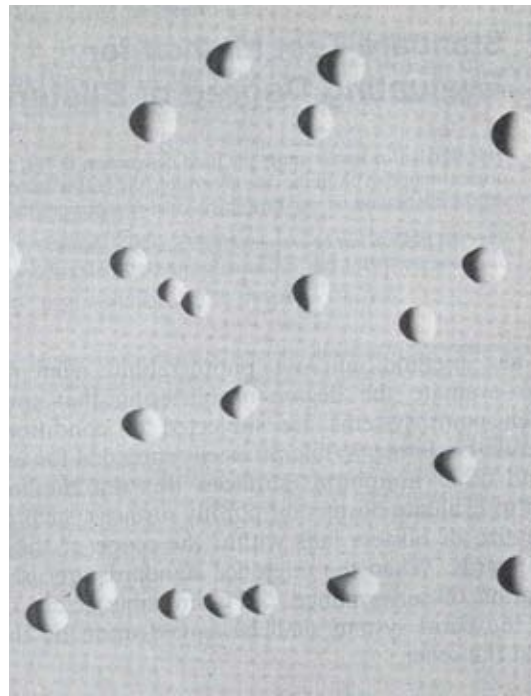
Días de Prueba	Fecha	Horas de Prueba	Temperatura de cámara en °C	Temperatura de torre de Burbujeo en °C	Temperatura de Laboratorio en °C
1	02/12/2005	24	35	48	20
2	03/12/2005	24	35	48	17
3	04/12/2005	24	35	48	23
4	05/12/2005	24	35	48	25
5	06/12/2005	24	35	48	21
6	07/12/2005	24	34	47	24
7	08/12/2005	24	35	48	23
8	09/12/2005	24	35	48	18
9	10/12/2005	24	35	48	23
10	11/12/2005	24	35	48	19
11	12/12/2005	24	35	48	22
12	13/12/2005	24	35	48	21
13	14/12/2005	24	35	48	21
14	15/12/2005	24	35	48	20
15	16/12/2005	24	35	47	21
16	17/12/2005	24	35	48	21
17	18/12/2005	24	34	48	20
18	19/12/2005	24	35	48	21
19	20/12/2005	24	35	48	22
20	21/12/2005	24	35	48	21
21	22/12/2005	24	35	48	21
22	23/12/2005	24	35	48	20
23	24/12/2005	24	35	48	21
24	25/12/2005	24	35	48	21
25	26/12/2005	24	35	48	23
26	27/12/2005	24	35	48	19
27	28/12/2005	24	35	48	22
28	29/12/2005	24	35	47	21
29	30/12/2005	24	35	48	21
30	31/12/2005	24	35	48	20
31	01/01/2006	24	35	48	21
32	02/01/2006	24	35	48	24
33	03/01/2006	24	35	48	23
34	04/01/2006	24	35	48	18
35	05/01/2006	24	35	48	23
36	06/01/2006	24	35	48	19
37	07/01/2006	24	35	47	22
38	08/01/2006	24	35	48	21
39	09/01/2006	24	35	48	21
40	10/01/2006	24	35	48	20
41	11/01/2006	24	35	48	22
42	12/01/2006	16	35	48	21

Total hrs de Exposición	Promedio T° de Cámara	Promedio T° Torre de Burbujeo	Promedio T° Laboratorio
1000	34.92 °C	47.84 °C	21.13 °C

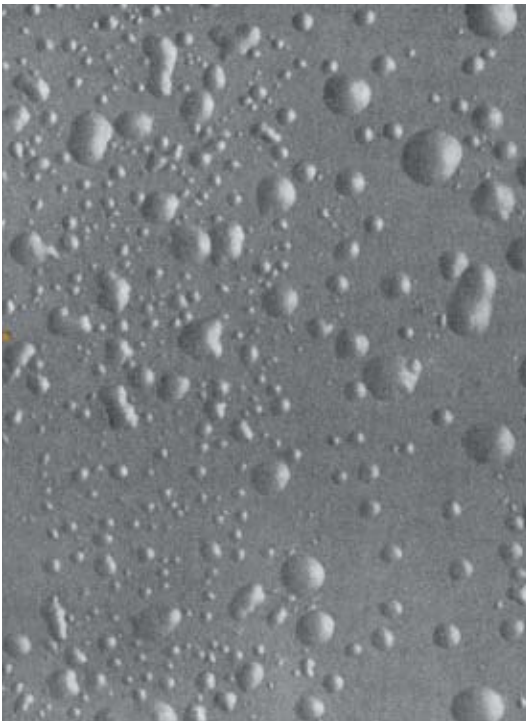
ANEXO 4



**POCO**



**MEDIO**

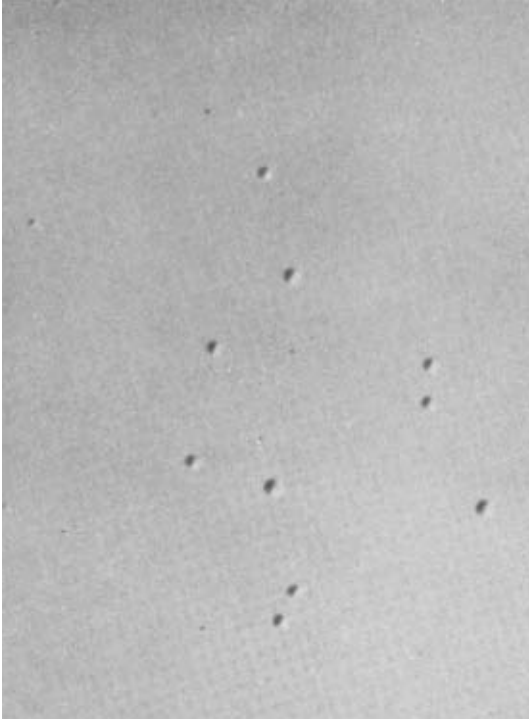


**MEDIO DENSO**

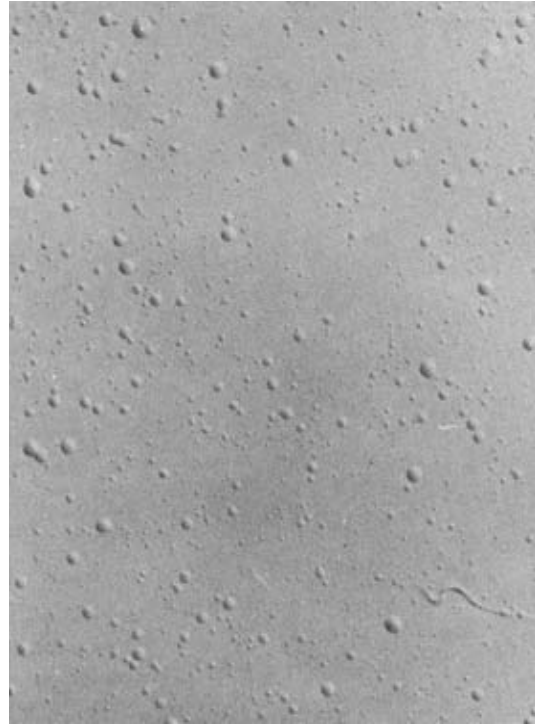


**DENSO**

Tamaño de Ampollamiento No. 2



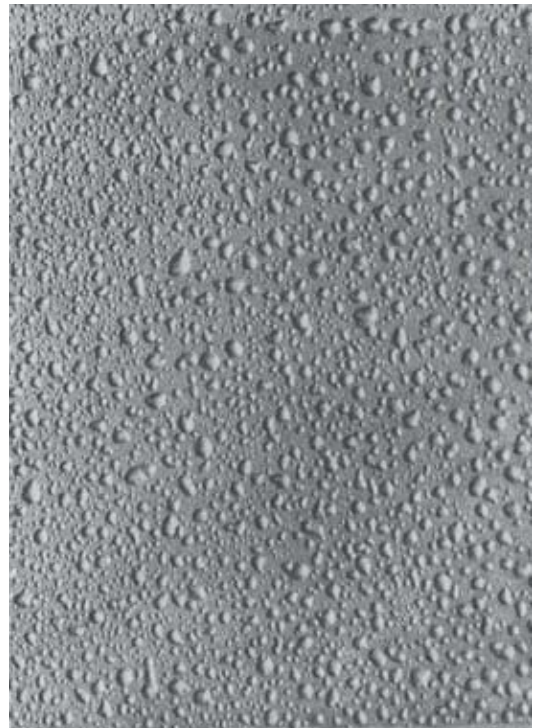
**POCO**



**MEDIO**

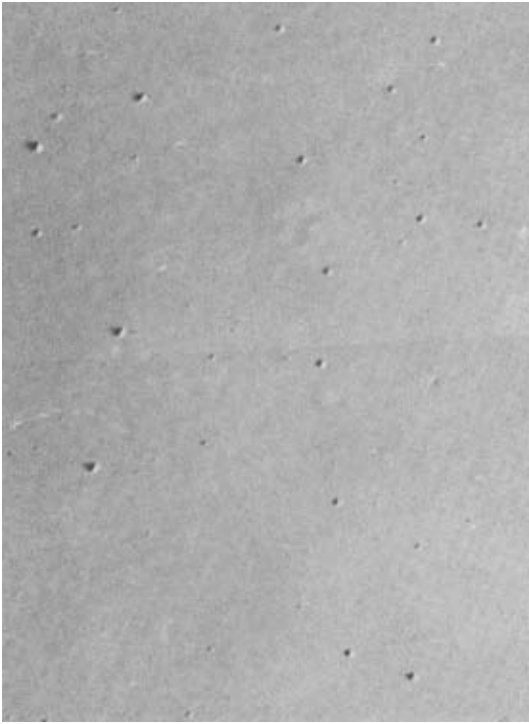


**MEDIO DENSO**

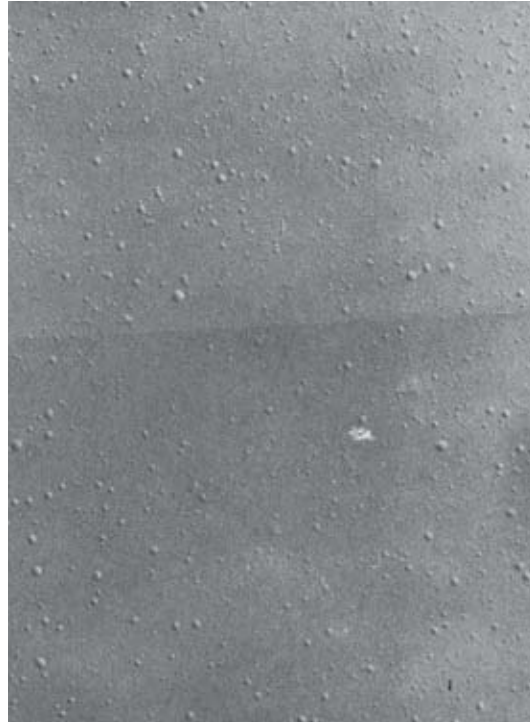


**DENSO**

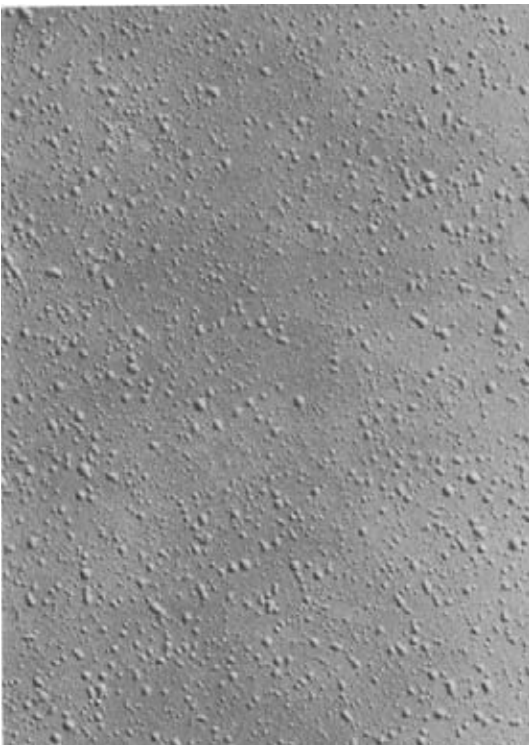
Tamaño de Ampollamiento No. 4



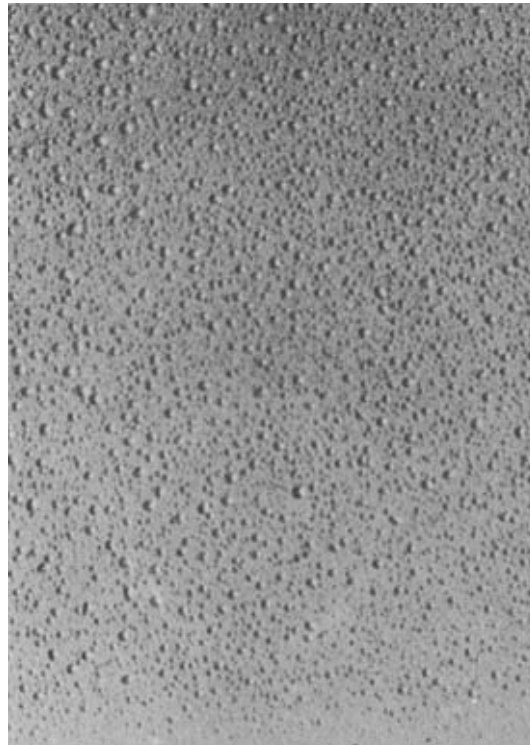
**POCO**



**MEDIO**



**MEDIO DENSO**



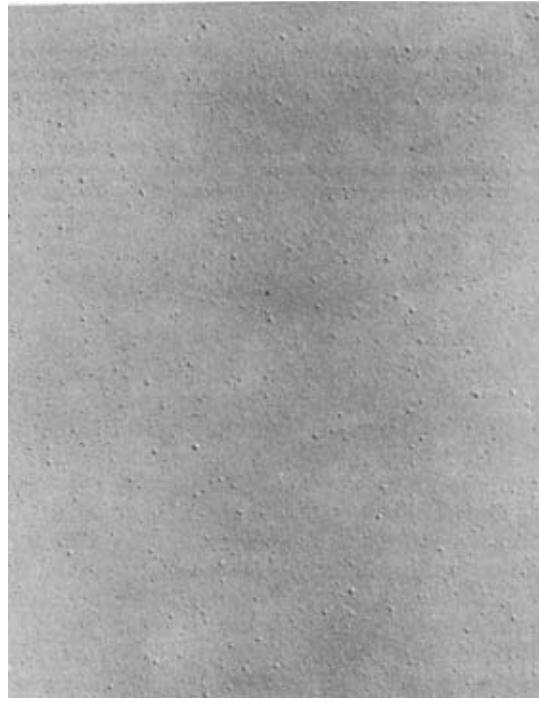
**DENSO**

Tamaño de Ampollamiento No. 6

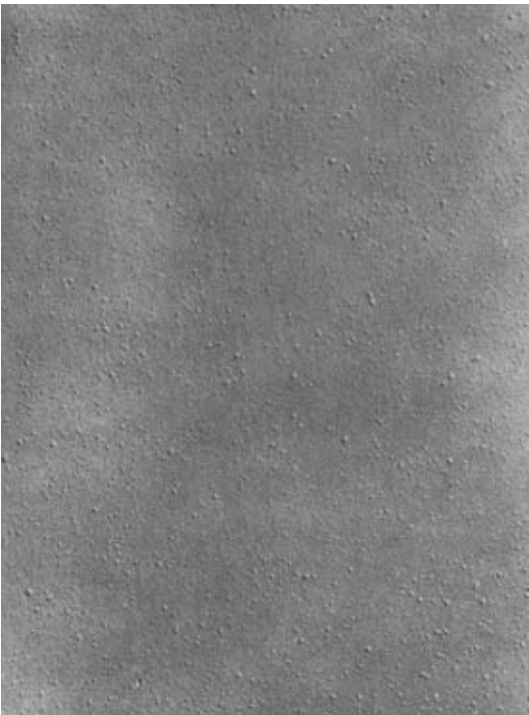




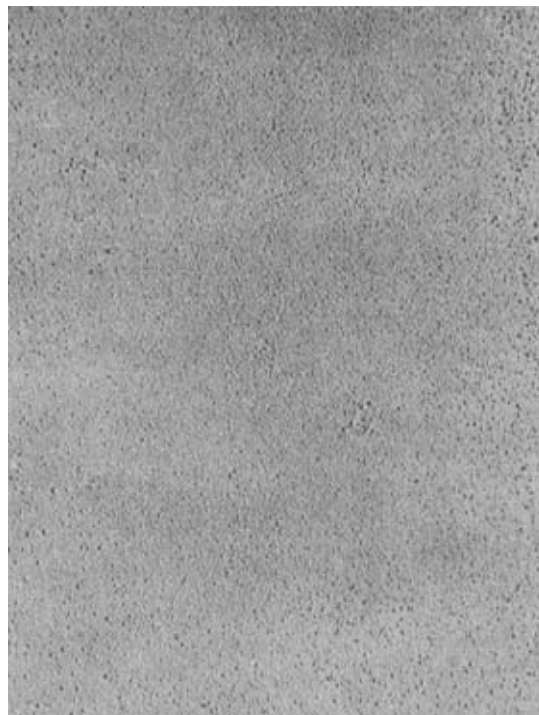
**POCO**



**MEDIO**



**MEDIO DENSO**



**DENSO**

Tamaño de Ampollamiento No. 8

## **BIBLIOGRAFÍA**

[1] Allerton Seward Cushman and Henry A. Gardner, The corrosion and preservation of iron and steel, McGraw-Hill, New York 1910, 373 p.

[2] Annual Book of ASTM Standards, Section 6, Paints, Related Coatings and Aromatic, Volume 06.01, ASTM 1916 Race Street, Philadelphia USA.

[3] Arroyave C. E., Barrero C. A., Ocampo L. M., Possible improvements in the action of some rust converters, Corrosion Science (USA), June 2001, Vol. 43, no. 6, pp. 1003-1018.

[4] ASTM Standards Source™ Disc Set, The American Society for Testing and Materials, USA copyright 1995.

[5] Benedict Risque I., Classic papers and reviews on anode resistance fundamentals and applications, National association of corrosion engineers, Houston Texas 1986, 201 p.

[6] Burns Robert Martin y Bradley W. W., Recubrimientos protectores de los metales, Interciencias, Madrid 1964, 680 p.

[7] Evans Ulick Richardson, Corrosiones metálicas, vers. española por José Company, Reverte, México 1987, 318 p.

[8] Figyelo, A Guide for the Use of Hungarian Rust Converters, Korroz, (USSR) 1978, Vol. 18, no. 5, pp. 170-173.

[9] Flick Ernest W., Corrosion inhibitors, Park Ridge, Noyes, New Jersey 1993, 341 p.

[10] Galván J. C., Feliu S. Jr., Simancas J., Morcillo M., Bastidas J. M., Almeida and Feliu S., Effect of treatment with tannic, galic and phosphoric acids on the electrochemical behavior of rusted steel., *Electrochimica Acta* 1983, 37 p.

[11] González Fernández José A., Control de la corrosión, estudio y medida por técnicas electroquímicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 1989, 526 p.

[12] Gonzalez M. I., Becquer C., Gourriel M., Chelating Action of Tanines on Iron Oxides, *Rev. Cuba. Quim.* 1987, Vol. 3, pp. 34-40.

[13] Guruviah S., Sundaram M., Rust Converting Primer, *Advances in Surface Treatment of Metals ASTM 87*; Bombay; India 1987. pp. 216-220.

[14] Iwanow J., Kuznetsov Y. U. I., Setkowicz K., 14 Corrosion Inhibitors in Rust Converters Containing Mimosa and Oak Tannins, *Academy of Sciences of the USSR* 1991.

[15] Lambourne R and Strivens T. A., *Paint and surface coatings*, Cambridge : Woodhead, 1999, 784 p.

[16] Molera Sola Pere, *Recubrimientos de los metales, Series (Colección productiva)*, Marcombo, Barcelona 1989, 117 p.

[17] Morcillo M., Feliu S., Simancas J., Bastidas J.M., Galvan J.C., Feliu S. Jr and Almeida E.M. (1992). Corrosión of rusted steel in aqueous solutions of tannic acid, *Corrosion NACE* 48 12 p. 1032.

[18] Morgan John, *Cathodic protection*, National Association of Corrosion Engineers, Edición 2<sup>nd</sup> , Ineers, Houston Texas 1993, 519 p.

[19] Nasrazadani S., Carroll S., Effects of phosphoric-tannic acids on rusting kinetics of clean and rusted low carbon steels, Corrosion/2002; Denver, CO, USA; 7-11 Apr. 2002. 13 p.

[20] Nathan Joseph Pedro, Análisis electroquímicos, Anuies, México 1975, 61 p.

[21] Ortega Márquez José Antonio, Corrosión industrial, Serie (Colección productica), Marcombo, Barcelona 1990, 113 p.

[22] Philip Schweitzer, Corrosion and corrosion protection handbook, Series (Corrosion technology, Edición 2<sup>nd</sup>). M. Dekker, New York 1989, 660 p.

[23] Pourbaix Marcel, Atlas of electrochemical equilibria, In aqueous solutions, National association of corrosion engineers, Cebelcor, Houston Texas 1974, 644 p

[24] Provder Theodore, Film formation in coatings, mechanisms, properties, and morphology, American Chemical Society, Washington, D.C. 2001, 304 p.

[25] Rahim A. Abdul, Rocca E., Steinmetz J., Adnan R., Kassim M. J., Mangrove tannins as corrosion inhibitors in acidic medium- Study of flavanoid monomers, EUROCORR 2004: Long Term Prediction & Modelling of Corrosion, Nice; France 2004, 12-16 p.

[26] Riggs Olen and Carl E. Locke., Anodic protection, Plenum, New york 1981, 284 p.

[27] Sastri, V. S., Corrosion inhibitors, Wiley, Chichester ; New York 1998, 903 p.

[28] Schweitzer Philip A., Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties, New York : M. Dekker, 2003, 702 p.

[29] Scully J.C., Corrosion Aqueous processes and passive films, Series (Treatise on materials science and technology; v. 23), London, Academic 1983, 464 p.

[30] Stratmann and G.S. Frankel, Corrosion and oxide films, Series (Encyclopedia of electrochemistry; v. 4), Wiley-VCH, Weinheim 2003, 745 p.

[31] Szauer T., Bordzilowski J., Brandt A., New Alternatives to Painting on Rust, Constr. Build. Mater. Mar. 1990, Vol. 4, no. 1, pp. 47-48.

[32] Uhlig Herbert Henry, Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering, Wiley, New York 1971, 419 p.

[33] West John Michael, Corrosion y oxidación, vers. española Ernesto Gutiérrez Miravete, Limusa, México 1986, 285 p.