



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION DE RECUBRIMIENTOS DE NUEVA  
GENERACION PARA LA PROTECCION DE ACERO AL  
CARBON"

**T E S I S**  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRA EN INGENIERIA**  
**INGENIERIA QUIMICA - CORROSION**  
P R E S E N T A ,  
**IQ. CELIA BAZAN CERVANTES**

TUTOR: DR. FRANCISCO JAVIER RODRIGUEZ GOMEZ



W 350 477

2005



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. Arturo Barba Pingarrón (FI-UNAM).
Vocal	M. en C. Carlos Rosendo Arganis Juárez (ININ).
Secretario	Dr. Juan Genescá Llongueras (FQ-UNAM).
1 er. Suplente	Dr. Miguel Martínez Madrid (CFATA-UNAM).
2 do Suplente	M. en C. Rubén Durán Romero (IMP).

## LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

Facultad de Química UNAM  
Edificio D  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión

TUTOR DE TESIS

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

  
FIRMA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo receptonal.

NOMBRE: CELIA BAZAN  
PERVANTES.

FECHA: 07/DIC/05

FIRMA: Celia Bazan C.

Esta Tesis se realizó dentro de proyecto:

DEGAPA - PAPIIT

**IN 104701.**

## AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química, por permitirme ser parte de ella.

A todos mis profesores que han ayudado en mi desarrollo y formación.

De manera especial al Dr. Francisco J. Rodríguez G. y al Dr. Joan Genescá por todo el apoyo, paciencia y confianza brindada.

Al jurado por su tiempo y comentarios que le dieron a este trabajo.

A mis amigas de la preparatoria: Leticia, María Rita y Silvia, que hasta ahora me siguen apoyando.

A mis amigos y compañeros de la carrera Ivonne, Claudia, Elena, Adriana V, Fernanda, Sandra, Poncho, Griseida, Vianey, Mileidy, Ana Lilia, Ferjanith, Ruth, Kanako, Trini, Xiuth y Ma. Isabel.

Al grupo de Corrosión por el apoyo brindado: Edgar, Ricardo, Estefanía y Prof. Carlitos

## DEDICATORIA.

Gracias a DIOS por darme la oportunidad de concluir este episodio de mi vida.

En memoria a las personas † que seguirán presentes el resto de mi vida. A mi querido abuelito **Damián**, a mi **Madre** y a mi abuelita **Leonor**, ya que ellos han sido mi fuente de inspiración para seguir adelante y poder concluir este capítulo de mi vida, les entrego este trabajo el cual es parte de ustedes también. Gracias por todo lo que me dieron y me siguen dando.

A mi Padre por dejarme seguir adelante y apoyarme en lo que hago.

A mi abuelita Aurora, que siempre me ha animado a seguir adelante y me apoya en todo, una forma de agradecerle es con este trabajo.

A mis mejores Tías, Antonia y Elvira que siempre han sido un pilar y ejemplo en mi vida.

A mis hermanos Antonio, Luis, e Itzel. Y en especial al más pequeño de todos Ricardo, gracias por tu ayuda, apoyo y todos esos momentos tan especiales para mí.

A mi querido primo Rubén por todo el apoyo, cariño y amor que siempre me ha brindado incondicionalmente.

A los mas pequeños de la familia Jesús, Jair y Diego.

	PÁGINAS
. OBJETIVOS	1
. RESUMEN	2
ABSTRAC.	4
CAPÍTULO 1.	5
1 ANTECEDENTES	6
1.1 Corrosión.	6
1.1.1 Protección contra la corrosión.	9
1.2 Métodos para evaluar la velocidad de corrosión.	11
1.2.1 Ensayo naturales.	12
1.2.2 Ensayo Acelerado.	14
1.2.3 Ensayos electroquímicos.	17
1.2.3.1 Respuesta de frecuencia (diagrama de impedancia)	20
1.2.4 Delaminación catódica	24
1.3 Técnicas de caracterización.	34
1.3.1 Espectroscopia infrarroja (IR).	35
1.3.2. Análisis termogravimétrico (ATG).	36
1.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	37
1.3.4 Pruebas de adherencia.	39
1.3.5 Pruebas de permeabilidad.	42
CAPÍTULO 2	45
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	46
2.1 Equipo y material utilizado en las pruebas	46
2.2 Pruebas de solubilidad.	47
2.3 Obtención de películas libres.	48
2.4 Pruebas de caracterización	48
2.5 Permeabilidad	49
2.6 Preparación de placas	50
2.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en placas pintadas	50
2.8 Cámara de niebla en placas pintadas.	51
2.9 Placas para pruebas atmosféricas.	52
2.10 Adherencia en placas	52
2.13 Pruebas en barrillas de refuerzo.	54

CAPÍTULO 3 .	53
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
3.1 Caracterización de las materias primas.	54
3.1.1 Análisis térmico.	54
3.1.2 Infrarrojo.	57
3.1.3 Permeabilidad.	61
3.1.4 Adherencia.	62
3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).	63
3.3 Cámara de Niebla.	75
3.4 Pruebas atmosféricas.	77
CAPÍTULO 4.	84
4. CONCLUSIONES	85
ANEXO 1	87
Tabla de resumen de ASTM	88
ANEXO 2	90
Corrosión de varillas en concreto reforzado	91
BIBLIOGRAFÍA	98

OBJETIVOS.

- ❖ Caracterizar el comportamiento anticorrosivo de tres recubrimientos que fueron donados por el Instituto Mexicano del Transporte (IMT) de Santiago de Querétaro, utilizando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), cámara de niebla y en atmósfera abierta.
- ❖ Estimar los efectos que provocan los medios agua destilada, cloruro de sodio (NaCl) y sulfato de sodio ( $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ ) en los recubrimientos, sobre sustratos de acero al carbón.

## RESUMEN.

Los materiales metálicos expuestos a la atmósfera sufren corrosión en mayor o menor grado dependiendo de la agresividad del medio en el que se encuentre inmerso, ya sea agua de mar o dulce, concreto, suelo o agentes químicos. Los recubrimientos orgánicos son el método anticorrosivo más empleado en la industria debido a que cuenta con muchas ventajas: fácil aplicación sobre diferentes superficies, gran variedad, bajos costos, buen aspecto estético, etc.

Las técnicas que se utilizan para la evaluación de recubrimientos es la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en diferentes medios como agua destilada, cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso, sulfato de sodio ( $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ ) 0.5 M. Otras técnicas que se utilizan son cámara de niebla y exposición en atmósfera abierta.

En este trabajo se aplicaron las técnicas antes mencionadas a tres recubrimientos anticorrosivos que fueron proporcionados por el Instituto Mexicano del Transporte (IMT) de Santiago de Querétaro; tal institución no da información sobre las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos de acuerdo con cláusulas de confidencialidad. Como es necesario tener información sobre las características de cada uno de los recubrimientos, se les realizaron antes pruebas de análisis térmico (Calorimetría diferencial de barrido (CDB) y termogravimetría

(TGA), infrarrojo (IR), permeabilidad (copa húmeda según la norma ASTM D) y adherencia.

Los resultados de CDB, TGA e IR indican que los tres recubrimientos tienen muy pequeñas diferencias de composición; en permeabilidad su comportamiento es casi similar en los tres casos y solo en adherencia sus valores son diferentes, debido probablemente a las diferencias de composición, aplicación, limpieza, etc.

Los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica indican que al exponer las placas pintadas en inmersión continua en NaCl y Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> , presentan cambios en el primer día, esto muestra que la presencia de sales disueltas en el medio son muy agresivas, por lo tanto, no son buenos protectores anticorrosivos en inmersión, sin embargo en condiciones atmosféricas reales parecen presentar mejores propiedades y mejor desempeño.

**ABSTRACT.**

Metals exposed to both atmosphere or embedded in concrete structures (carbon steel reinforcements) could suffer from several sings of corrosion depending on the aggressiveness of the environment, especially under the presence of sea water, potable water, soil or chemicals. Organic coatings are the most world wide used anticorrosive method because of its numerous advantages, particularly easy application over different substrates, low cost, esthetics, among others.

Underfilm corrosion using electrochemical techniques, in particular Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), was determined in this research. Metals were exposed to aggressive atmosphere of sodium chloride (NaCl) 3% wt, sodium sulphate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0.5 M, and distilled water, as reference. Besides, coatings were evaluated in a Salt Fog Chamber using tap water, and a vapor permeability test (dry cup, according to ASTM standard) was carried out. As a complemet, atmospheric exposure in a rural environment was also carried out.

# CAPÍTULO 1.

## 1. ANTECEDENTES.

### 1.1 Corrosión.

En los últimos años se ha dado más atención a los problemas que presenta la corrosión metálica provocada por el progresivo deterioro del ambiente, ya sea urbana, industrial o marino, debido a cambios bruscos de temperatura, humedad, radiación ultravioleta, contaminantes, etc. que provocan problemas, los cuales se reflejan principalmente en pérdidas económicas y hasta humanas.<sup>(1)</sup>

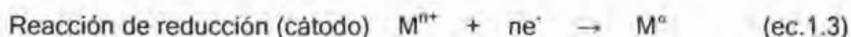
La corrosión es el deterioro superficial que experimenta un metal por reacción química o electroquímica con su medio ambiente, formando un óxido conocido como herrumbre. La herrumbre es un sólido que mantiene la misma forma general que el metal del que se ha formado, pero con un aspecto poroso, algo más voluminoso (aproximadamente cuatro veces su volumen sin corroer, aunque depende del metal del que se trate), y es relativamente débil y quebradizo.<sup>(2)</sup>

La reacción básica de corrosión es:



La característica fundamental de este fenómeno es que sólo ocurre en presencia de un electrólito, ocasionando regiones plenamente identificadas,

llamadas anódicas y catódicas. Las reacciones que se llevan a cabo son la de oxidación en el ánodo y la de reducción en el cátodo.



La corrosión metálica provocó numerosas investigaciones <sup>(3)</sup>; las primeras aportaciones fueron en metales desnudos (los más comunes) y posteriormente se estudiaron los metales protegidos, en donde observaron como la velocidad de corrosión se ve influenciada por los diferentes medios en que se encuentra expuesto el material como la humedad, la temperatura, contaminantes, etc. Para tales estudios se propusieron diferentes técnicas de medición como: pérdida de peso, pruebas atmosféricas, pruebas electroquímicas, cámara de niebla, etc.

Los estudios realizados concluyen que la corrosión atmosférica (de naturaleza electroquímica) es la causa más frecuente de la destrucción de los metales y aleaciones<sup>(4)</sup>. La característica principal del mecanismo de corrosión electroquímico es la presencia de un proceso anódico y otro catódico, con un electrolito de resistencia óhmica determinada. En el proceso anódico el metal se disuelve en la capa del electrolito, en la cual la concentración se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble (herrumbre). El proceso catódico de la mayoría de los metales expuestos a la atmósfera es la reducción de oxígeno. Y por

último, el electrolito que es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas (invisibles) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión depende sobre todo del tiempo durante el cual la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica (tiempo de humectación).

La corrosión se puede modificar por la acción de diferentes factores, por lo que propones diferentes clasificaciones una de ellas en la clasificación según la morfología de ataque.

#### Clasificación según la Morfología de ataque.<sup>(5)</sup>

La clasificación por morfología se refiere a la forma del ataque por corrosión en el metal, por ejemplo:

- + Corrosión uniforme, homogénea o generalizada.
- + Corrosión localizada o selectiva.
- + Corrosión por picadura.
- + Corrosión en resquicios ("crevice").
- + Corrosión intergranular.
- + Corrosión bajo tensión.

### 1.1.1 Protección contra la corrosión.

La corrosión es la causa de grandes pérdidas económicas debido a las elevadas lesiones originadas por ésta y de las grandes inversiones que representan las medidas de protección y prevención contra la corrosión. Por esto se han hecho investigaciones en los siguientes métodos de protección en metales.<sup>(6, 7)</sup>

- a) Modificación de la composición del metal. Mediante el uso de elementos aleantes que lo vuelven químicamente resistente a la corrosión. Por esto los aceros inoxidable contienen cromo y níquel en proporciones elevadas (del orden del 18 y 8 %, respectivamente). La presencia de cromo origina la formación de una película superficial de óxido de cromo que pasiva la superficie metálica.
  
- b) Protección catódica. Consiste en aplicar un voltaje sobre la superficie metálica que sea capaz de generar una fuerza electromotriz (fem) suficiente para invertir la pila que origina la corrosión. Esta fem se puede formar colocando un metal más electronegativo que actúe como cátodo y que puede ser magnesio o zinc, los cuales se disuelven protegiendo al acero al carbón, o bien aplicando una fem mediante un generador de corriente continua. La protección catódica se emplea a menudo en la protección de tuberías metálicas enterradas.

- c) Inhibidores contra la corrosión. Se definen como las sustancia que adicionadas en bajas proporciones disminuyen la velocidad de corrosión. En los recubrimientos anticorrosivos los inhibidores pueden ser pigmentos que no solo reaccionan con el agua o vapor absorbido, sino que también interactúan con la superficie metálica para pasivarla.
- d) Protección mediante recubrimiento. Los recubrimientos orgánicos son pinturas anticorrosivas que permiten obtener películas de baja permeabilidad al vapor de agua y son de fácil aplicación. La aptitud para prevenir la oxidación depende tanto del tipo de ligante (resina, aglutinante, vehículo o polímero son otros nombres que se le dan a éste en la literatura técnica) -que determina la adherencia, flexibilidad y permeabilidad de la película- como de los pigmentos utilizados, que pueden tender a inhibir la corrosión (por ejemplo, minio de plomo, cromato de zinc). Los recubrimientos orgánicos presentan limitaciones debidas al envejecimiento de las capas expuestas a la intemperie. Algunos tipos de resinas (fenólicas, urea-formal, epóxicas, siliconas, etc.) permiten obtener recubrimientos de características notables.<sup>(7)</sup>

Otro tipo de recubrimientos son los obtenidos por transformación química, estos son protectores formados *in situ* por reacción química con la superficie del metal. Algunos ejemplos de estos recubrimientos son los de fosfatos, de óxidos y de cromato.

Los recubrimientos de *fosfato* sobre acero se obtienen extendiendo sobre la superficie limpia de acero, por medio de brocha, rociado o inmersión, una solución diluida, fría o caliente, de ortofosfato ácido de zinc ó de manganeso. La reacción produce una red de cristales porosos de fosfato metálico unidos a la superficie del acero. Algunas veces se añaden aceleradores a la solución fosfatante, por ejemplo,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{ClO}_3^-$  ó  $\text{NO}_3^-$ , para aumentar la velocidad de reacción.

Los recubrimientos de fosfato no dan por sí mismos una protección apreciable contra la corrosión. Son útiles principalmente como base para las pinturas, ya que proporcionan buena adherencia de la pintura al acero y disminuye la tendencia a la corrosión que socava a la película de pintura en los arañazos y otros defectos de la pintura en los cuales se forma herrumbre y que, de no existir la capa de fosfatos, progresaría por debajo del recubrimiento orgánico.<sup>(60)</sup>

## 1.2 Métodos para evaluar la velocidad de corrosión atmosférica.

El problema de la corrosión atmosférica en metales desnudos y protegidos ha sido estudiado durante muchos años, pero debido a que se involucran diversas variables en el proceso, su evaluación también se ve afectada. Los factores más

importantes de la corrosión atmosférica son la composición del aire (presencia de SO<sub>2</sub>, ozono, contaminantes y las partículas de polvo en el aire que producen un efecto acelerador), la humedad (el vapor de agua representa una parte esencial en la formación de la capa de electrolito, la cual se encargará de soportar las reacciones electroquímicas de corrosión), tiempo de exposición y tipo de material.<sup>(7, 61)</sup>

La importancia de saber la velocidad de corrosión tanto de materiales desnudos como protegidos por algún recubrimiento es para poder estimar la degradación, tiempo de vida útil tanto del metal como del recubrimiento, etc. La información que dan los resultados de las pruebas son vitales ya que de esto depende una buena elección de metal o recubrimiento que se necesita para determinada atmósfera. Algunos métodos que se utilizan para la evaluación son: ensayos naturales, acelerados y electroquímicos.

### 1.2.1 Ensayo naturales.

Los ensayos naturales son aquellos en donde una placa de metal desnudo o protegido por algún recubrimiento se expone en condiciones reales en atmósfera abierta o cubierta por un periodo de uno a cuatro años (para atmósfera marina, 4 años). Debido a que los tiempos son largos y las condiciones de exposición son reales se obtienen resultados más confiables<sup>(7)</sup>.

*Resistencia a la intemperie* (ASTM D1435)<sup>(8)</sup>

*Espécimen.* No existen dimensiones específicas, y la pieza puede ser cualquier espécimen moldeado en condiciones estándar, trozos cortados o muestras maquinadas.

*Procedimiento.* Los especímenes se montan a la intemperie sobre paneles que permitan una inclinación de 45°. Se recomienda llevar a cabo exposiciones concurrentes en diferentes climas para obtener una serie de datos que sea lo más amplia y representativa posible. Los especímenes deben estar duplicados y tener un blanco de referencia. Los reportes de resistencia a la intemperie describen todos los cambios observados, las áreas de exposición y el periodo de tiempo.

Los ensayos a la intemperie son el método más adecuado para obtener una apreciación real de esta propiedad. La única desventaja de este ensayo consiste en el tiempo requerido, que puede llegar a ser de varios años. Por lo general, se requiere un gran número de especímenes para poder retirar algunos de manera periódica y correr las pruebas de laboratorio después de cada lapso de exposición.

### 1.2.2 Ensayo Acelerado.

La evaluación acelerada no permite realizar predicciones a largo plazo, debido principalmente a la complejidad de las condiciones reales. Sin embargo, un diseño adecuado de estas pruebas y una acertada interpretación de los resultados de las mismas, muestran ser sumamente útiles en evaluaciones comparativas.

Uno de los ensayos acelerados más utilizados para metales desnudos es la técnica de alambre sobre tornillo o corrosión galvánica atmosférica o CLIMAT (por sus siglas en inglés *Classification of Industrial and Marine Atmospheres*), los resultados se obtienen en corto tiempo (tres meses). Tal técnica consiste en evaluar la pérdida de peso que experimenta un alambre una vez que ha sido expuesto durante cierto tiempo a la atmósfera, enrollado firmemente a la rosca de un tornillo metálico de distinta naturaleza, por lo general de comportamiento catódico con respecto al alambre. Otro alambre se enrolla a un tornillo de plástico (blanco de referencia, en donde la corrosión galvánica es inexistente). La determinación de la pérdida de peso que se cuantificó se denomina Índice de Corrosividad Atmosférica (I. C. A.), dependiendo del tipo de atmósfera en que se exponen los tornillos se tiene diferentes valores de ICA, ver tabla 1.1

Tabla 1.1 Valores de I.C.A. de acuerdo a la atmósfera involucrada.

Tipo de atmósfera	I.C.A.
Marina	0.4 -9.0
Industrial	0.15 -1.8
Rural	0.0 - 0.3

De esta técnica sobresalieron dos pares galvánicos importantes, "Al-Fe" (pérdida de peso que sufre el aluminio) en el que se determina los Índices de Corrosividad Marina (I. C. M.) y el par "Al-Cu" el cual fue expuesto en una atmósfera de tipo industrial para obtener los Índices de Corrosividad Industrial (I. C. I.).<sup>(9, 68)</sup>

Para seleccionar un metal o recubrimiento protector, se debe considerar la totalidad del medio ambiente circundante:

1. Temperatura - alta o baja;
2. Envejecimiento;
3. Rayos ultravioleta;
4. Ozono;
5. Humedad;
6. Aplicaciones de sal y otros productos químicos;
7. Carga mecánicas - cargas simples, repetitivas y prolongadas, etc.

Para evaluar las propiedades de recubrimientos sobre metal se utilizan comúnmente ensayos acelerados, en donde se dan resultados preliminares en corto tiempo.

Dentro de los ensayos acelerados el de la cámara de niebla salina (CNS) sobresalió, debido a que ésta se puede adaptar a diferentes tipos de atmósfera. Se ideó originalmente con el fin de reproducir las condiciones de corrosión existentes en las proximidades de una costa. Más tarde, sus aplicaciones se extendieron a muchos más campos, sobretodo la evaluación de pinturas (brillantez, color, caleo, delaminación, ampollamiento y oxidación). Al extenderse su aplicación, la validez de este ensayo ha estado sometida a severas críticas, sin embargo al evolucionar la tecnología se han incluido variantes para obtener atmósferas más agresivas, que se acercan a las condiciones reales<sup>(3)</sup>.

Varias organizaciones han desarrollado métodos de ensayo estandarizados que pueden reproducirse en cualquier laboratorio. La *American Society of Testing and Materials* (ASTM) ha establecido un gran número de estos métodos. Dentro de ASTM, la comisión D-1 ha normalizado los métodos de ensayo de pinturas sometidas a las condiciones de la intemperie y de valoración de resultado. Los que se refieren a recubrimientos de pinturas sobre acero, incluido en las normas ASTM para pinturas, barnices, lacas y productos relacionados, son los siguientes<sup>(10)</sup>: D 1014-83<sup>(11)</sup>, D 714-87<sup>(13)</sup>, D 610-95<sup>(14)</sup>, D609-90<sup>(15)</sup>, D 823-92a<sup>(16)</sup>, D 16-98b<sup>(17)</sup>, D 660-87<sup>(18)</sup>, D 661-86<sup>E1</sup><sup>(19)</sup>, D 714-87<sup>(20)</sup>, D 1654-79a<sup>(21)</sup>, D 2803-82<sup>(22)</sup> y D 2933-74<sup>(23)</sup>, (ver anexo2). Y en la norma ASTM B 117-90<sup>(24)</sup> se dan las condiciones normales para que se lleve a cabo el ensayo para la evaluación de recubrimientos en cámara de niebla salina.

Las probetas sometidas al ensayo de niebla salina se colocan en un recinto en el que se produce una atmósfera de niebla en la cámara de ensayo por medio de un rocío de salmuera. La distribución y consistencia de la niebla depende del inyector, del pulverizador y de otras variables de la cámara.

La estimación de la corrosividad se lleva a cabo por medio de evaluación visual, para comprobar la efectividad del recubrimiento, contabilizando las horas de exposición. Este tipo de procedimiento se conoce como "ensayo a la falla".

Algunas desventajas de la CNS es que todavía no se llegan a obtener condiciones naturales y por lo tanto no se puede extrapolar el tiempo de vida útil real. Otra falla es que en algunas ocasiones los resultados contradicen la realidad<sup>(25)</sup>.

### 1.2.3 Ensayos electroquímicos.

Los ensayos electroquímicos se utilizan para evaluar la velocidad de corrosión para metales desnudos y/o metales protegidos por algún recubrimiento y ofrecen resultados rápidos, lo cual permite analizar múltiples etapas y procesos involucrados, tiene alta eficiencia, etc. Algunas de las técnicas electroquímicas más utilizadas son: resistencia a la polarización ( $R_p$ ), extrapolación de Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (o EIS de sus siglas en inglés, Electrochemical Impedance Spectroscopy).<sup>(5)</sup>

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) ha sido ampliamente aplicada a sistemas que se corroen, en un principio se utilizó esta técnica para observar el comportamiento que tenían los metales, aleaciones, etc., al exponerlas en diferentes medios, debido a que se involucran reacciones de oxidación y reducción (interfase metal/electrolito)<sup>(26)</sup>, con el tiempo se fueron analizando otros sistemas como por ejemplo metal/recubrimiento/electrolito (ver tabla 1.2).

Para representar matemáticamente el voltaje y la corriente en un circuito eléctrico excitado por una corriente alterna (CA), se requiere de una función especial que se conoce como impedancia del circuito, la cual es una forma generalizada del concepto de resistencia usado en circuitos de corriente directa.

Haciendo una analogía con la ley de Ohm, la impedancia se define como la relación entre el voltaje y la corriente, se representa como  $Z$  y se mide en Ohms.  $Z$  es un número complejo que no varía en función del tiempo. El valor de  $Z$  junto al ángulo de fase define totalmente al vector de impedancia.

La magnitud y dirección de un vector planar en un sistema ortogonal de ejes puede ser expresado por el vector suma de los componentes  $a$  y  $b$ , a lo largo de los ejes, esto es, por medio del número complejo:

$$Z = a + bj \quad (\text{ec. 1.4})$$

donde el número imaginario  $j$  es igual a:  $j = \sqrt{-1} = \text{Exp} (jn/2)$ , e indica una rotación en sentido inverso a las manecillas del reloj por  $n/2$  relativo al eje  $x$ . Por lo tanto, la impedancia  $Z$  tiene una parte real " $a$ " a lo largo del eje  $x$ , y la parte imaginaria " $b$ ", a lo largo del eje  $y$ . Una impedancia  $Z(\omega) = Z' + jZ''$ , como toda cantidad vectorial puede ser graficada en el plano de coordenadas polares, como lo muestra la figura 1.2.

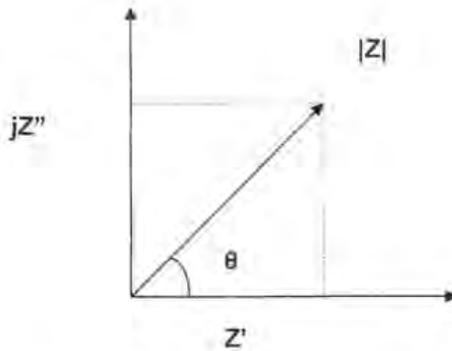


Figura 1.2 Representación vectorial de la impedancia.

Aquí los valores de las dos coordenadas rectangulares son:

$$\text{Componente real } Z' = |Z| \cos \theta \quad (\text{ec. 1.5})$$

$$\text{Componente imaginario } = Z'' = |Z| \sin \theta \quad (\text{ec. 1.6})$$

$$\text{Ángulo de fase } \theta = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (\text{ec. 1.7})$$

Una vez que la experimentación con impedancia está completa, los datos en bruto obtenidos a cada frecuencia medida consisten de los siguientes componentes:

- El componente real de voltaje ( $E'$ ).
- El componente imaginario del voltaje ( $E''$ ).
- El componente real de la corriente ( $I'$ ).
- El componente imaginario de la corriente ( $I''$ ).

A partir de éstos se puede calcular el cambio de ángulo de fase ( $\theta$ ) y la magnitud de la impedancia total ( $Z$ ) para cada frecuencia aplicada, así como muchas funciones de impedancia..<sup>(26)</sup>

La ventaja principal de esta técnica es que con una pequeña perturbación de onda senoidal puede realizarse una medida en un ambiente agresivo, tal señal no perturba demasiado al sistema de su condición de estado estacionario.

#### 1.1.2.3.1 Respuesta de frecuencia (diagrama de impedancia).

Se entiende por respuesta de frecuencia de un circuito eléctrico el espectro formado por la variación de la impedancia en un barrido de frecuencia. Las representaciones más usuales de la respuesta de frecuencia de un sistema lineal son:

Diagrama de Nyquist: Son gráficas semicirculares que representan la variación de la impedancia real e imaginaria en función de la frecuencia, que no se encuentra de manera explícita en el diagrama. En ocasiones para mostrar todo el semicírculo completo es necesario abarcar incluso frecuencias muy bajas (figura .1.3).

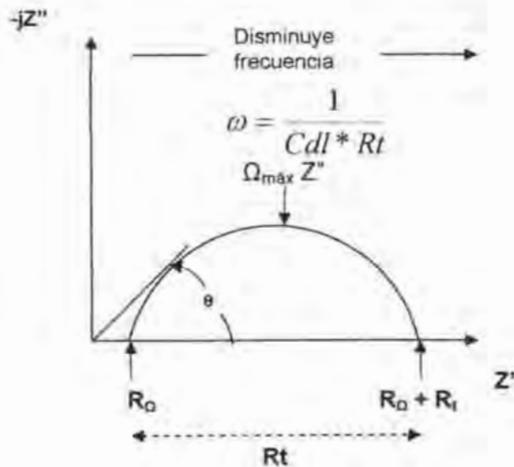


Figura 1.3 Diagrama de Nyquist para un sistema electroquímico simple.

$R_1$  = resistencia a la transferencia de carga.

$R_0$  = resistencia del electrolito.

$Cdl$  = Capacitancia de la doble capa electroquímica.

$\Omega_{max}$  = frecuencia angular máxima.

Del diagrama anterior se observa que a altas frecuencias, la impedancia del sistema es casi enteramente causada por una resistencia óhmica,  $R_0$ , la cual se

asocia comúnmente a la resistencia del electrolito y productos de corrosión presentes en la superficie del metal que se estudia. La frecuencia angular alcanza su límite superior en el extremo izquierdo del semicírculo en donde éste toca al eje real. En el límite de bajas frecuencias, extremo derecho del semicírculo, la impedancia se aproxima nuevamente a una resistencia óhmica, pero ahora el valor es  $R_t + R_o$ . Este diagrama de Nyquist es una extensión del diagrama de Argand usando la frecuencia como variable implícita. Y el circuito equivalente de este caso, llamado circuito de Randles; en particular se representa en la figura 1.4.

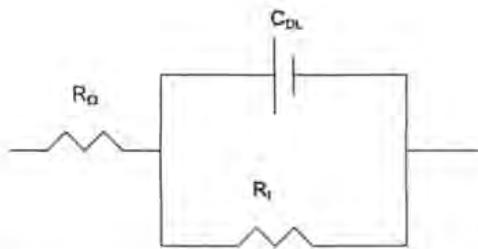


Figura 1.4 Circuito eléctrico equivalente para un sistema electroquímico simple, también llamado circuito de Randles.

**Diagrama de Bode:** Se representa la variación de la impedancia real contra la frecuencia en coordenadas log-log. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas horizontales; mientras que los capacitores presentan pendientes negativas y los inductores pendientes positivas (figura 1.5)

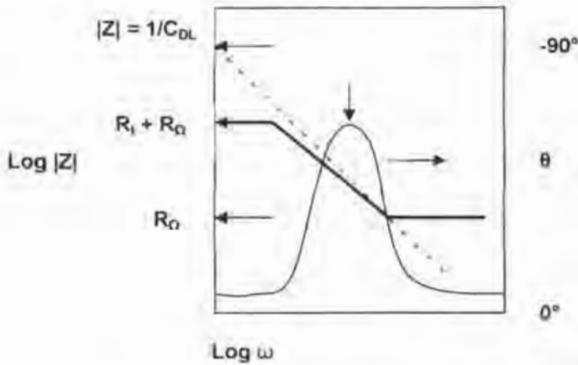


Figura 1.5 Diagrama de Bode para el sistema electroquímico simple, mostrado en la figura 1.4.

El diagrama de Bode muestra la magnitud de la impedancia en un eje log  $|Z|$ , tal que se puede graficar fácilmente un amplio intervalo de valores de impedancia. Esto puede ser una ventaja cuando la impedancia depende fuertemente de la frecuencia, como es el caso con un capacitor.

En la figura 1.5 se muestra la curva de  $\log |Z|$  vs  $\log \omega$  y proporciona los valores de  $R_t$  y  $R_\Omega$ . A altas frecuencias se observa que las resistencias óhmicas dominan la impedancia y el  $\log R_\Omega$  puede ser leído a partir de la meseta horizontal a altas frecuencias.

A bajas frecuencias la resistencia de polarización también puede determinarse gráficamente, y  $\log (R_t + R_\Omega)$  puede ser leída a partir de la meseta horizontal. A frecuencias intermedias, la curva debería mostrar una línea recta con pendiente (-1). Extrapolando esta línea al eje de  $\log |Z|$  para  $\omega = 1$  ( $\log \omega = 0$ ,  $f =$

0.16 Hz) se obtiene el valor de  $C_{dl}$  (capacitancia de la doble capa) a partir de la relación  $|Z| = 1 / C_{dl}$ .

#### 1.2.4 Delaminación catódica.

El mecanismo de corrosión que se lleva a cabo en un sistema metal/recubrimiento/solución está basado en la transferencia de masa dentro o bajo el recubrimiento, esto puede diferir significativamente y está relacionado con las propiedades del sistema de protección. Se asume que el recubrimiento presenta defectos, tales como daños mecánicos o poros, y además el recubrimiento es permeable a las moléculas de  $O_2$  y  $H_2O$  y a los iones presentes ( $Na^+$  y  $Cl^-$ ), figura 1.6. La corrosión del metal sin proteger en los huecos provoca la formación de una celda electroquímica con una generación de  $NaOH$  en los bordes de los hoyos (zona catódica). La alcalinidad puede alcanzar  $pH \approx 14$  y aumentar hasta alcanzar la separación del recubrimiento, la cual es comúnmente conocida como delaminación catódica.<sup>(7)</sup>

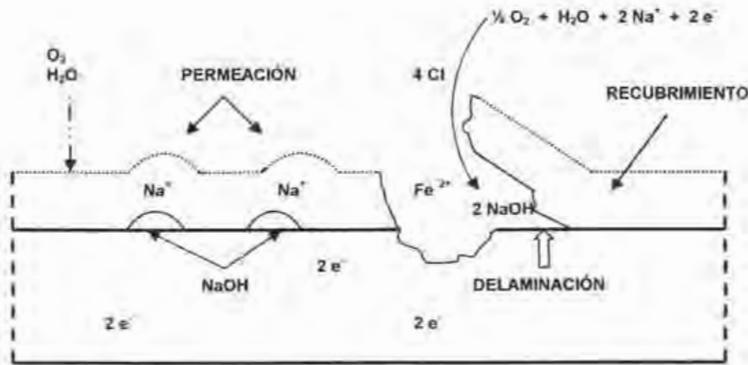
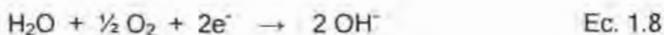


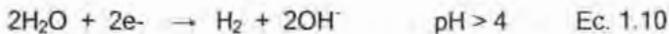
Figura 1.6 Mecanismo de la corrosión en un metal recubierto.<sup>(9)</sup>

La delaminación se caracteriza por la "separación gradual" de la película de pintura del metal, que puede ser acelerada por la presencia de agua u otros medios agresivos. La delaminación catódica puede ocurrir también en la ausencia de un potencial aplicado. La separación de las semireacciones anódica y catódica del proceso de corrosión debajo del revestimiento proporciona regiones que proveen la misma diferencial de potencial, como si el potencial catódico fuera aplicado externamente.

Por lo general se cree<sup>(9, 27)</sup> que la fuerza motriz que provoca la delaminación catódica es la reacción siguiente, ecuación 1.8:



Cuando se aplica un potencial, la reacción importante puede ser la siguiente:



En el caso de recubrimientos con marcada conductividad (en los cuales la permeabilidad a los iones es muy alta la formación de la celda con el área recubierta actuando como cátodo lleva a la corrosión por picadura aumentando la disolución anódica del metal en los huecos. Además, los productos de la reacción catódica en la interfase metal/recubrimiento pueden llevar a la pérdida de la adhesión y a la formación de ampollas. Los recubrimientos con alta conductividad protegen menos que aquellos con baja conductividad.<sup>(9)</sup>

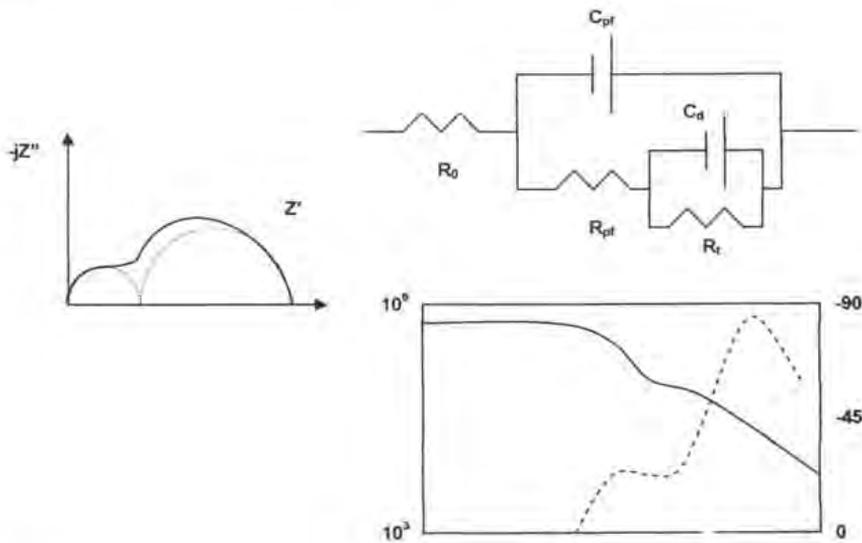
La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) ha comprobado<sup>(26)</sup> su utilidad para evaluar el deterioro de recubrimientos durante la exposición en diferentes medios, incluso en periodos cortos o largos o con el envejecimiento natural en condiciones atmosféricas. Los cambios en los parámetros de impedancia se pueden utilizar para monitorear las condiciones del sistema metal/recubrimiento/solución, ya que permiten correlacionar la información al separar la respuesta de los procesos de corrosión y difusión para las reacciones anódicas y catódicas que ocurren simultáneamente en todo proceso de corrosión.

G. W. Walter <sup>(29)</sup> fue uno de los pioneros en utilizar la técnica de impedancia para la evaluación de recubrimientos: en uno de sus trabajos describe diferentes modelos de circuitos equivalentes para entender el complejo sistema metal pintado/solución. La nomenclatura que utiliza es: resistencia ( $R_{pi}$ ) y capacitancia ( $C_{pi}$ ) de la película del recubrimiento, capacitancia de la doble capa ( $C_d$ ), resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ ) y impedancia de difusión de Warburg ( $Z_w$ ). Para el caso en que se tenga un metal no recubierto expuesto a un medio agresivo, el diagrama de Nyquist, Bode y el circuito equivalente es el mostrado en la figuras 1.3, 1.4 y 1.5 que se mencionaron anteriormente. Se puede apreciar que la pendiente del diagrama de Bode tiende a -1 debido a la capacitancia de la doble capa, donde también se observa que el ángulo de fase tiende a cero a altas y bajas frecuencias (el circuito mostrado es llamado circuito de Randles). Cabe mencionar que cuando un recubrimiento se encuentra deteriorado en gran magnitud, el electrolito penetrará a través suyo y la respuesta electroquímica será como si no existiera, ya que el acceso de especies agresivas está permitido. Lo mismo puede decirse cuando se trata de un recubrimiento que se ha fracturado. En resumen, el circuito de Randles simula muy bien la respuesta de un recubrimiento protector cuando se han perdido las propiedades anticorrosivas, sea por ruptura de la película o que ésta se encuentre embebida de electrolito.

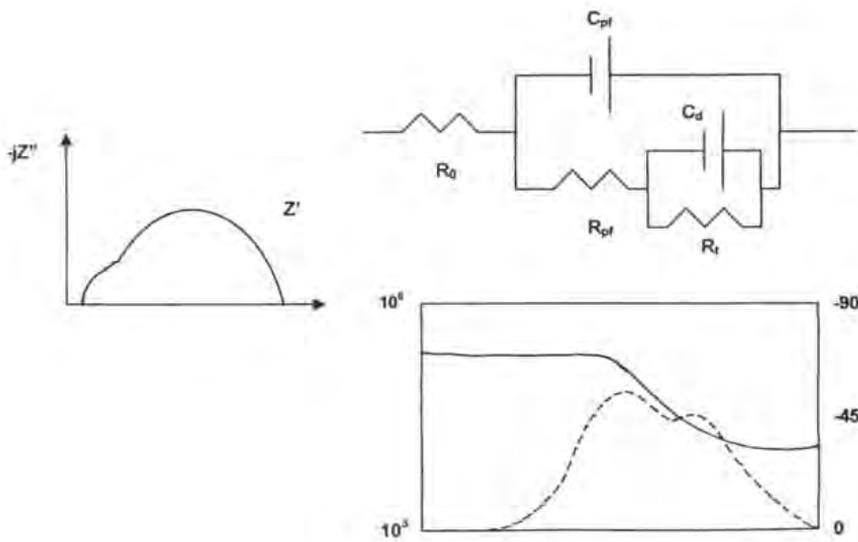
Sin embargo, no todos los sistemas presentan un diagrama de Nyquist como el antes mencionado, ya que en ocasiones se aprecia la formación de dos semicírculos, como se indica en la figura 1.7.

Figura 1.7 Modelos de circuitos eléctricos equivalentes de la interfase metal/recubrimiento/solución, para los casos A y B.

Caso A

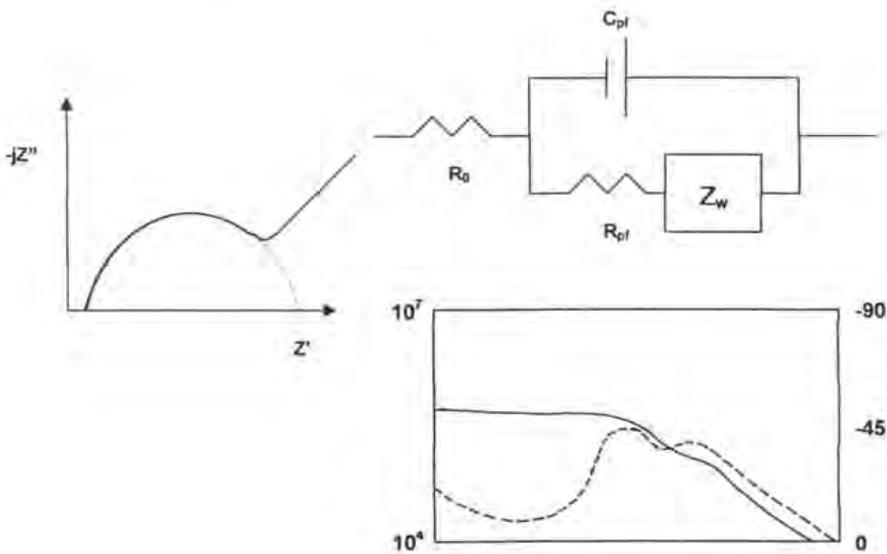


Caso B



Otro caso es en el que se lleva a cabo una difusión. Para representarlo se hace uso de una impedancia de Warburg,  $Z_w$  (figura 1.8). Se observa que al final del semicírculo aparece una pendiente con un ángulo de  $45^\circ$ , característica del proceso de difusión.

Figura 1.8 Diagramas para un proceso de difusión.



La investigación de Walter ayuda a comprender los fenómenos que pueden ocurrir en el sistema metal-recubrimiento-solución, pero él no es el único en utilizar la impedancia para tales fines. En la tabla 1.2 se enlista algunas de las más recientes investigaciones en la que se utiliza la técnica de espectroscopia de impedancia. Este listado no es, evidentemente, exhaustivo, sino solo indicativo de los usos y aplicaciones que la EIS ha tenido durante los últimos tiempos.

Tabla 1.2 Resumen de autores

AUTOR	SUSTRATO	TIPO DE RECUBRIMIENTO	ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO	MEDIO	AREGLO DE ELECTRODOS	RANGO DE FRECUENCIA	TIEMPO Y TEMPERATURA	CONCLUSIONES
J. L. Ramirez <sup>28</sup>	Acero al carbón roloado en frío	-Resina alquidálica -Laca en spray -Laca ("stopper")	50 $\mu\text{m}$	NaCl al 3 % en condiciónes Inmersión estática	Tres (Calomel y platino.)	20,000 a 0.1 Hz	-----	La impedancia es una herramienta para el estudio de recubrimientos orgánicos.
E. Spengler, et. al. <sup>30</sup>	-----	-Recubrimiento epóxico soluble en agua - Epoxico/poliuretano	240 y 135 $\mu\text{m}$	NaCl $10^{-3}$ M	Tres	-----	6 horas	La EIS puede producir resultados rápidos y que al combinarlos con pruebas aceleradas da mejor resultado.
A. Husain, et. al. <sup>31</sup>	Acero	-Poliuretano. -Acrílico base agua. -Acrílico base solvente.	300 $\mu\text{m}$	NaCl al 0.5 M	-----	100 kHz a 10 mHz	3 años	La velocidad de corrosión depende del espesor, composición, tipo de atmósfera, curado, etc.
M. V. Popa, et. al. <sup>32</sup>	Acero al carbón	Tres pigmentos minerales, en pintura alkyd	30-35 $\mu\text{m}$	NaCl 3 %	-----	$10^{-1}$ - $10^5$ Hz	25 ° C por 1,500 hrs	El tamaño de partícula del pigmento, garvedad específica y la habilidad de absorción son factores que influyen en la corrosión.

Continuación de la tabla 1.2

AUTOR	SUSTRATO	TIPO DE RECURRIMIENTO	ESPESOR DEL RECURRIMIENTO	MEDIO	AREGLO DE ELECTROOS	RANGO DE FRECUENCIA	TIEMPO Y TEMPERATURA	CONCLUSIONES
Julio J. Suay, et al. <sup>33</sup>	Acero y acero con una capa de fosfato a diferentes espesores	Recubrimiento anticorrosivo (primario).	20 - 25 $\mu\text{m}$	NaCl 3.5 %	Tres (acero al carbón y calomel)	100 kHz a 1 mHz.	300 días	Los factores que influyen en la corrosión son el espesor del recubrimiento y el medio.
E. P. M. Van Westing, et al. <sup>34</sup>	acero	Epóxico con un agente curante.	-----	NaCl 3 % sumergidas	tres.	1 kHz y 10 kHz	-----	los resultados muestran la necesidad de incluir un elemento de fase constante para interpretar el fenómeno.
T. Montea, et al. <sup>35</sup>	Acero templado	Rec. Orgánico (Epon) con diferentes conc. en peso del agente curante.	60 $\mu\text{m}$	NaCl al 0.5 M	Tres, calomel y platino	65 kHz y 1 MHz	-----	Los factores que influyen en la corrosión son dos: la absorción de agua y la difusión de $\text{Cl}^-$ entre el recubrimiento y el sustrato.

Continuación de la tabla 1.2

AUTOR	SUSTRATO	TIPO DE RECUBRIMIENTO	ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO	MEDIO	AREGLO DE ELECTRODOS	RANGO DE FRECUENCIA	TIEMPO Y TEMPERATURA	CONCLUSIONES
John M. McIntyre et. al. <sup>38</sup>	Acero fosfatado	Tres recubrimientos base epóxicos.	21 - 24 $\mu\text{m}$	NaCl	Tres (platino y calomel)	5 Hz a 100 KHz	-----	La EIS puede predecir la protección a la corrosión, porosidad, absorción de agua y eliminación del recubrimiento.
C. G. Oliveira, et. al. <sup>37, 38</sup>	Acero Galfan (ZA 225)	Cuatro diferentes poliesterer/acrilatos	20 $\mu\text{m}$	NaCl 3 %	Tres (calomel y acero inoxidable)	50 kHz a 5 mHz	Ambiente y de 50-70° C, por 20 días	La impedancia puede estimar la degradación del metal, ya que esta se ve afectada por el espesor del recubrimiento, los cambios de temperatura y el tiempo de exposición, debido al transporte de especies a través de la película.

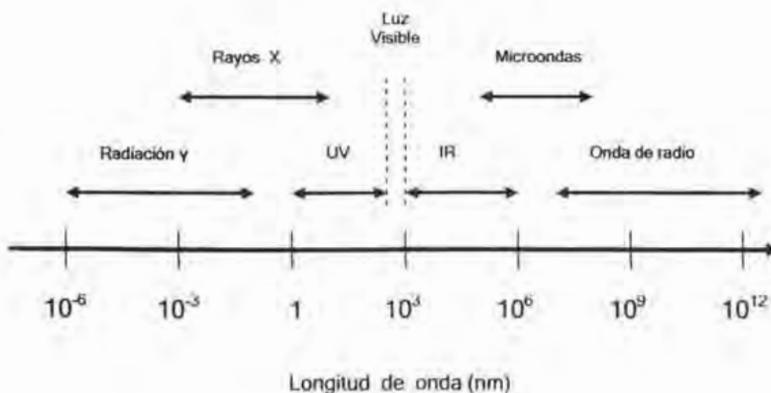
Continuación de la tabla 1.2

AUTOR	SUSTRATO	TIPO DE RECUBRIMIENTO	ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO	MEDIO	AREGLO DE ELECTRODOS	RANGO DE FRECUENCIA	TIEMPO Y TEMPERATURA	CONCLUSIONES
Réne Antaño-López, et al. <sup>39</sup>	Hierro.	-----	-----	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 1 M y pH de 4	Tres (calomel y platino)	100 Hz y 100 µHz	-----	Hacen énfasis en la importancia de las reacciones que se llevan a cabo entre el sustrato y el recubrimiento ya que estas influyen en la corrosión.

### 1.3 Técnicas de caracterización.

*Análisis espectroscópicos.* Entre los instrumentos científicos más útiles en el análisis químico, están los que aprovechan la radiación y la absorción de energía de las diferentes regiones del espectro electromagnético (ver figura 1.9) los técnicas más comunes son: absorción atómica, espectroscopia de emisión, *espectroscopia de infrarrojo* (IR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Utilizando las diferentes longitudes de onda de la energía es posible excitar selectivamente los electrones de los enlaces moleculares, o los de las órbitas atómicas, o incluso los núcleos de los átomos. Las moléculas y los átomos de cualquier sustancia dan unos modelos característicos de absorción de radiación.

Figura 1.9 Gama del espectro electromagnético que abarca desde los rayos gamma a ondas de radio<sup>(42)</sup>.



*Análisis térmico.* Incluye diversas técnicas basadas en la medición de los cambios de alguna propiedad física (por ejemplo, el peso de determinada sustancia), que tiene lugar al variar la temperatura. Las mediciones se llevan a cabo en muestras muy pequeñas y los resultados dan idea de los cambios que pueden afectar a aquella sustancia durante periodos prolongados en condiciones normales de temperatura. Los instrumentos más utilizados son de análisis termogravimétrico y análisis diferencial de barrido.

### 1.3.1 Espectroscopia infrarroja (IR)

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, lo que da más información acerca de su estructura es su espectro de infrarrojo (IR).

Los enlaces existentes entre los átomos absorben energía y se ponen a vibrar al ser irradiados en la zona infrarroja entre los  $2.5 \times 10^{-6}$  m y los  $20.0 \times 10^{-6}$  m. La longitud de onda real a la que se produce una vibración es característica de los dos elementos que forman el enlace, esto ayuda a determinar la presencia o ausencia de grupos funcionales específicos (técnica analítica cuantitativa y cualitativa). Un compuesto orgánico muestra un cierto número de bandas de absorción (vibraciones moleculares) asociadas a ciertas unidades estructurales de la molécula, causadas por los cambios en el momento bipolar de la molécula; este espectro es único para cada sustancia pura o compuesta. Por lo tanto, el espectro infrarrojo de un compuesto se utiliza a modo de huella dactilar para fines de identificación.<sup>(43)</sup>

### 1.3.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

En el análisis termogravimétrico (ATG o sus siglas en inglés TGA, "Termogravimetric Analysis") es uno de los procesos de análisis térmico más conocidos. Consiste en la medición de los cambios de peso que experimenta una muestra al ir aumentando la temperatura; se basa en que cada material presenta una relación peso-temperatura característico que puede expresarse en una gráfica. Algunas aplicaciones características incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición. Los cambios de peso suelen suceder súbitamente, a temperaturas específicas, que corresponde a la ruptura de enlaces químicos o físicos y suelen ir asociados a la pérdida de sustancias volátiles, como agua, dióxido de carbono u oxígeno, que sufren las moléculas. El tamaño y la forma de las desviaciones de la línea representada en la gráfica proporcionan mucha información: los tramos horizontales indican ausencia de cambio de peso y, por lo tanto, de descomposición, mientras que las pendientes y las curvas significan un cambio de peso por la pérdida de material. Las gráficas proporcionan información cuantitativa, por cuanto las pérdidas de peso representada por la distancia entre un tramo horizontal y otro corresponde a pérdidas de componentes de la estructura cuantificables.

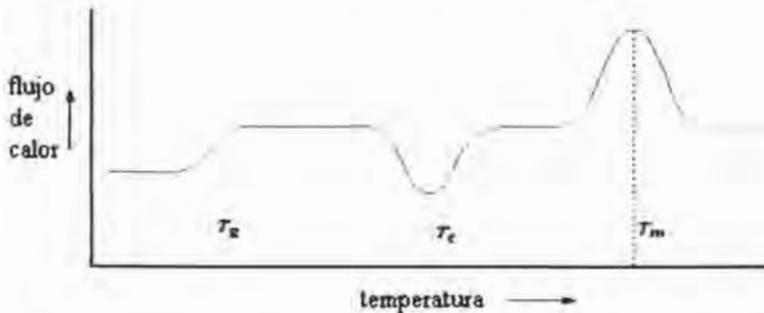
La medición termogravimétrica se efectúa en una balanza térmica. La exactitud de los resultados depende muchísimo de que las muestras sean pequeñas. Esta técnica también se puede emplear para determinar la composición

de mezclas binarias de sustancias conocidas, debido a que la pérdida individual de peso que se experimenta en cada paso se relaciona normalmente con uno u otro de los dos componentes.<sup>(43, 44)</sup>

### 1.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico diferencial ó calorimetría diferencial de barrido (CDB o sus siglas en inglés DSC, "Differential Scanning Calorimetry") se basa en la composición del comportamiento del material sometido a examen de calentamiento progresivo y el de una cantidad correspondiente del material de referencia (normalmente alúmina), para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Al avanzar el calentamiento suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que la temperatura se mantenga iguales, cualquier cambio sufrido por la muestra se traduce en emisión o absorción de energía, de tal manera que se produce una diferencia de temperatura entre ella y la de referencia. Esa diferencia da lugar a una gráfica que consta de una serie de picos (las exotermas) y de depresiones (las endotermas); las primeras corresponden principalmente a cambios químicos de los compuestos, las últimas indican cambios físicos en la estructura cristalina o fusión de moléculas; la anchura de los picos y depresiones tienen también importancia para indicar los cambios sufridos por la muestra (ver figura 1.10).<sup>(43)</sup>

Figura 1.10 Cambios físicos y químicos detectables por DSC.



Al aumentar la temperatura interna (figura 1.10) debido al incremento de la temperatura, el material comienza a perder su forma adquiriendo una textura semejante a la del hule. El intervalo de temperatura a la cual se lleva a cabo esta transición o cambio de estado, se llama temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). En el caso de materiales poliméricos la  $T_g$  se entiende como la temperatura debajo de la cual un determinado polímero se comporta como material vítreo, y por arriba de la cual se comporta como un material elástico.

Casi todas las sustancias sólidas tienden a ser cristalinas debido a la ordenación regular de las partículas que las forman. En el caso de los polímeros esta ordenación es difícil, debido a la complejidad de las macromoléculas. Estos materiales tienen tendencia a formar en ciertas zonas del sólidos aglomeraciones semejantes a los cristales, que reciben el nombre de cristalina. Con ello se quiere dar a entender que algunas zonas del polímero se ha alcanzado un estado de ordenación tridimensional que en ciertos aspectos se asemeja a un cristal, a la

temperatura en donde ocurre estos cambios se llama temperatura de cristalización ( $T_c$ ).

La temperatura de fusión ( $T_f$  ó  $T_m$ ) es cuando la temperatura de los polímeros termoplásticos es alta, por lo que la viscosidad es muy baja. Las cadenas pueden moverse incluso sin fuerzas externas y, si se aplica una fuerza, el polímero fluye prácticamente sin que ocurra deformación elástica.

Temperatura de degradación ( $T_d$ ). A muy altas temperaturas, los enlaces covalentes entre los átomos en la cadena pueden destruirse - el polímero se quema o carboniza-. Esta temperatura  $T_d$  limita la utilidad del polímero y representa la temperatura a la cual el polímero puede ser conformado en una forma útil.<sup>(43, 44)</sup>

#### 1.3.4 Pruebas de adherencia.

La adherencia de un recubrimiento al acero puede deberse a fenómenos de tipo mecánico, dependiendo ésta del grado de rugosidad del soporte, o de tipo molecular en el que intervienen interacciones electrostáticas, fuerzas de Van der Waals y de London, etc. Es una de las características de mayor importancia que ha de poseer una pintura.<sup>(44)</sup>

La adherencia se basa en dos tipos de fuerzas-enlace de Van de Waals y uniones químicas. Las fuerzas de Van de Waals son la base de la adherencia. Estas fuerzas de atracción actúan entre el adhesivo y el sustrato.

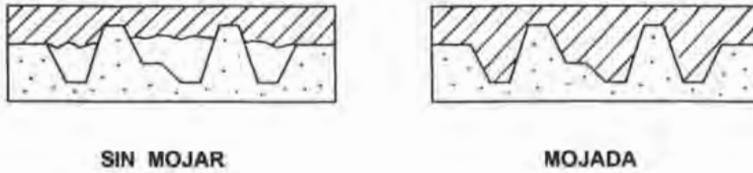
El enlace químico produce el tipo de adherencia más resistente. Estas fuerzas se desarrollan cuando el sustrato tiene grupos químicos que reaccionan con el adhesivo.

Algunos grupos químicos (por ejemplo, ácidos orgánicos, amidas, oxidrilo, acetato, etc.) destacan por su capacidad para formar enlaces de Van de Waals. Estos grupos pueden mejorar la adherencia cuando están presentes en el adhesivo o en el sustrato.

Para lograr la adherencia es necesario que los materiales queden en contacto íntimo. Este principio se basa en el fenómeno de tensión superficial. Todos los materiales, ya sea líquido o sólido, tienen fuerzas superficiales. A estas fuerzas se les llama tensión superficial en los líquidos y energía superficial en los sólidos.

La tensión superficial regula la intensidad de contacto que puede lograrse con un adhesivo sobre una superficie sólida. Todas las superficies tienen un cierto grado de textura microscópica, que debe recubrirse para lograr una buena adherencia, tal como lo muestra la siguiente figura 1.11<sup>(61)</sup>.

Figura 1.11 Mojado de un sustrato sólido.



Esta discusión pone en evidencia que el mojado puede lograrse ya sea aumentando la energía superficial del sólido o bien disminuyendo la tensión superficial del líquido.

La energía superficial de los sólidos también puede expresarse como tensión superficial crítica: esto es, la tensión superficial que se requiere en el líquido para que moje al sólido. Las tensiones superficiales críticas de los metales limpios y de los óxidos metálicos, son superiores a las del agua y de los materiales orgánicos. Los polímeros orgánicos sólidos tienen tensiones superficiales críticas inferior a las del agua, ver tabla 1.3.

Tabla 1.3 Tensión superficial de algunos materiales.

FLUIDO	TENSIÓN SUPERFICIAL dinas/cm
Agua	73
Aceite de parafina	28-30
Epoxi (catalizado) *	30-45 *
SOLIDO	
Caucho de dimetil-silicón	24
Poliétileno	31
Poliestireno	33
Cloruro de polivinilo (PVC)	40

\* Depende del catalizador y de los aditivos usados.

La resistencia óptima de la adherencia depende de la preparación de la superficie. La limpieza de una superficie aumenta la tensión superficial crítica y, por consiguiente, la adherencia.

### 1.3.5 Pruebas de permeabilidad

La permeabilidad de un compuesto orgánico viene dada por la cantidad de agua que pasa a través de un recubrimiento simple de dimensiones conocidas cuando se mantiene una diferencia de presión de vapor entre dos lugares distintos del mismo. Técnicamente se realiza en la copa de Payne y el ensayo está basado en la Ley de Fick:

$$W = K \cdot A \cdot \frac{P_1 - P_2}{e} \quad \text{Ec. 1.11}$$

donde

$W$  = agua transmitida por unidad de tiempo.

$A$  = área del recubrimiento.

$e$  = espesor.

$K$  = coeficiente de difusión del material.

$P_1, P_2$  = presión de vapor de agua en dos puntos distintos del recubrimiento.

Las capas de pinturas son tan permeables al agua y al oxígeno que no pueden combatir la corrosión del metal. Es posible que las películas de pintura no presenten capilaridad, sin embargo tienen poros que están directamente relacionados con la formación de burbujas de aire, lo que provocan el amollamiento de la película protectora, que normalmente está alrededor de diminutas partículas de polvo

Los motivos de la formación e poros son:

1. El tipo de ligante.
2. La sobrepigmentación.
3. Las condiciones de secado.
4. Mala aplicación
5. La condición el sustrato.
6. También son promotores de la formación de poros el polvo del ambiente.
7. La condensación de la humedad.
8. Por la aireación de las pinturas que se aplican por los métodos de inmersión, pulverización caliente, a brocha y por rodillo manual.

Se acepta generalmente que las ampollas se forman como consecuencia de la presión ejercida por una acumulación de agua o solución acuosa en la interfase substrato-recubrimiento, conjuntamente con la pérdida de adherencia y la distensión del recubrimiento.

Las ampollas generalmente se observan primero en áreas del recubrimiento adyacentes a roturas del mismo o localizadas en las zonas en que tiene lugar la corrosión del metal. El hecho de que el metal no está corroído bajo las ampollas indica que es una zona catódica. En algunos casos el ampollamiento puede ser tan severo que el recubrimiento se desprende y se elimina del metal, con lo que la corrosión aumenta rápidamente.

Las ampollas asociadas con el efecto de corrosión se encuentran llenas con líquido que generalmente tiene reacción alcalina. Este líquido ha pasado a través del recubrimiento, destruyendo su adherencia al acero. Por esta razón, los recubrimientos que tienden a ampollar deben ser lo suficientemente fuertes para soportar la presión y la acción de estiramiento.<sup>(64)</sup>

# CAPÍTULO 2.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para la realización de este trabajo se utilizaron 3 recubrimientos incoloros, que fueron proporcionados por el Instituto Mexicano del Transportes (IMT) de Santiago de Querétaro. Tales recubrimientos se nombrarán como A, B y C.

Las pruebas que se le realizaron a estos recubrimientos son: análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), infrarrojo (IR), permeabilidad al vapor de agua, espectroscopia de impedancia electroquímica (E.I.S.), cámara de niebla, exposición en atmósfera natural (tipo rural) y adherencia.

### 2.1 Equipo y material utilizado en las pruebas.

- Placas de acero al carbono AISI 1018 (UNG 10180) de 10 X 15 cm.  
Desengrasada, decapada y seca.
- Brocha y pincel.
- Vidrio de 15 X 20 cm.
- Cuchilla de aplicación.
- Cubas de vidrio con pinzas.
- Electrodo de Calomel.
- Electrodo de grafito.
- Jaula de Faraday.
- Vasos de precipitados de 25 ml.

- Plastilina.
- Desecador.
- Sílica gel.
- Balanza analítica.
- Equipo Gamry, Analizador de frecuencia, modelo SR810DSP.
- Cámara de niebla WEISS TECHNIK, modelo 20-8253/8/0001-S450SSC.
- Equipo Elcometer , Modelo 106.
- Termoanalizador; METTLER TOLEDO con módulo de DSC, modelo 821e y un modelo de TG modelo 851e, acoplado a un controlador con software STAR versión 8.01.
- Espectrofotómetro de FTIR Perkin-Elmer, modelo 1605.
- Soluciones.
  - \* Agua destilada.
  - \* Cloruro de sodio (NaCl) al 3 % wt, grado analítico.
  - \* Sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 0.5 M, grado analítico.

## 2.2 Pruebas de solubilidad.

Como se mencionó en un principio, no se tiene información acerca de las propiedades de los recubrimientos, por tal motivo y con el objetivo de conocer algunas características de éstos, se les realizaron algunas pruebas.

La primera prueba que se aplicó fue la de solubilidad con algunos solventes comunes (solo al recubrimiento A), como se indica en la tabla 2.1. El ensayo se

refiere al empleo de 100 mililitros de disolvente a temperatura ambiente con unas gotas del recubrimiento.

**Tabla 2.1 Resultados de solubilidad.**

	OBSERVACIONES.
<b>Thinner.</b>	Solubilidad parcial
<b>Tolueno.</b>	Solubilidad total
<b>Acetona.</b>	Solubilidad parcial

### 2.3 Obtención de películas libres.

Para obtener películas libres de los recubrimientos A, B y C se utilizó un vidrio de 15 X 20 cm y una cuchilla de aplicación.

Primero se vierte una pequeña porción de la muestra y con la ayuda de la cuchilla se expande el líquido; después se deja evaporar el solvente por lo menos un día. Posteriormente, se procede a despegar la película del vidrio.

### 2.4 Pruebas de caracterización.

Las técnicas analíticas que se aplicaron a las películas libres de los tres recubrimientos fueron: Calorimetría diferencial de barrido (CDB), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Espectroscopia de infrarrojo (IR).

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron a temperatura ambiente a 500° C a una velocidad de calentamiento de 5° C/min., en atmósfera de nitrógeno, en cápsula de alúmina de 70 microlitros, en un intervalo de -20 a 500° C. Estas pruebas se realizaron siguiendo las normas ASTM D 3417- 83 <sup>(47)</sup> y ASTM D 3418-83<sup>(48)</sup>, respectivamente.

Para las pruebas de infrarrojo, se prepararon las muestras en pastillas de bromuro de potasio (KBr) grado espectroscópico y seco. Las condiciones de prueba fueron resolución de 3 cm<sup>-1</sup> con 20 barridos.

## 2.5 Permeabilidad.

Para las pruebas de permeabilidad se utilizaron películas libres de los tres recubrimientos con un espesor de 42 a 56 µm de espesor aproximadamente. Tales películas se montaron en los vasos de precipitados de 25 mL y se metieron en un desecador por 15 días. Durante la exposición se pesaron periódicamente de acuerdo a la norma ASTM D-3816<sup>(65)</sup>.

## 2.6 Preparación de placas.

Se trabajó con placas de acero AISI 1018 (porcentaje de agregados C 0.15/0.20, Mn 0.30/0.90, P 0.04 y S 0.050 <sup>(62, 63)</sup>) de 10 X 15 X 0.1 cm, las cuales fueron desengrasadas, decapadas (solución de ácido clorhídrico 1:1 y 3.5 gr. de hexametilamina, de acuerdo con la norma ASTM G1) <sup>(46)</sup> y se mantuvieron por 24 horas en desecador. Posteriormente, se pintaron con una o dos capas del recubrimiento y se dejaron curar por un día.

Los recubrimientos A y B se aplicaron con brocha, y solo el recubrimiento C se aplicó con pincel debido a que se tenía poca muestra de esta.

## 2.7 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en placas pintadas.

Para la realización de la EIS se utilizaron las placas de acero pintadas, esta prueba se realizó por triplicado en cada de los recubrimientos, empleando un equipo Gamry con un barrido de frecuencia de 10,000 a 0.01 Hz; con la ayuda de un electrodos auxiliar (grafito) y de referencia (calomel), ver figura 2.1. Para evitar interferencias del exterior se usó una jaula de Faraday, construida con malla de acero inoxidable.

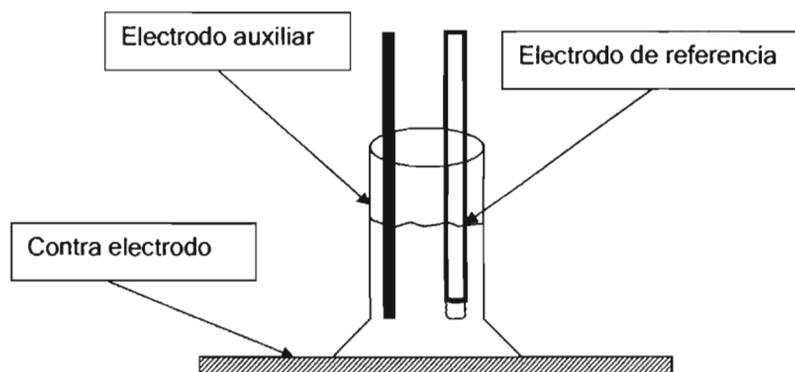


Figura 2.1 Arreglo de la celda de trabajo.

Los medios de ensayo que se utilizaron fueron: agua destilada ( $H_2O$ ), cloruro de sodio ( $NaCl$ ) al 3 % peso y sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ) al 0.5 M.

### 2.8 Cámara de niebla en placas pintadas.

Para las pruebas de cámara de niebla se utilizaron 3 placas de acero pintadas con el recubrimiento A; las partes que no fueron pintadas con el recubrimiento se protegieron con cinta para embalaje. Después se colocaron en la cámara de niebla durante 4 días, expuestas a un rocío de agua del grifo, a una temperatura de  $38^{\circ}C$ . Conforme a la norma ASTM B-117<sup>(24)</sup>, excepto en el electrolito.

### 2.9 Placas para pruebas atmosféricas.

A las placas que se utilizaron para las pruebas atmosféricas se les dio el mismo tratamiento que a las anteriores. Éstas se expusieron en atmósfera abierta (rural), en la azotea del edificio E de la Facultad de Química UNAM, por un tiempo de 294 días. Se monitorearon periódicamente durante su exposición, de acuerdo a la norma ASTM D1435 <sup>(8)</sup>.

### 2.10 Adherencia en placas .

Para estas pruebas se emplearon las mismas placas utilizadas en espectroscopia de impedancia electroquímica. Las prueba de adherencia se hicieron por triplicado para cada recubrimiento, para lo cual se utilizó un equipo Elcometer modelo 106.

# CAPÍTULO 3

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El objetivo de este trabajo es caracterizar el comportamiento anticorrosivo de tres recubrimientos utilizando las siguientes técnicas: espectroscopia de impedancia electroquímica, cámara de niebla y en atmósfera abierta. Antes es necesario saber un poco de sus características, por lo tanto, se realizaron pruebas de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia de infrarrojo (IR), adherencia y permeabilidad al vapor de agua.

#### 3.1 Caracterización de las materias primas.

##### 3.1.1. Análisis térmico.

El análisis térmico permite observar los cambios que puede tener los recubrimientos al variar la temperatura mostrando transiciones en estructura, eliminación de disolvente, etc. Esta técnica se aplicó a los tres recubrimientos, pero solo se presentan los termogramas de los recubrimientos A y C ya que tiene gran similitud, y en la tabla 3.1 se muestran los datos más relevantes de los tres termogramas.

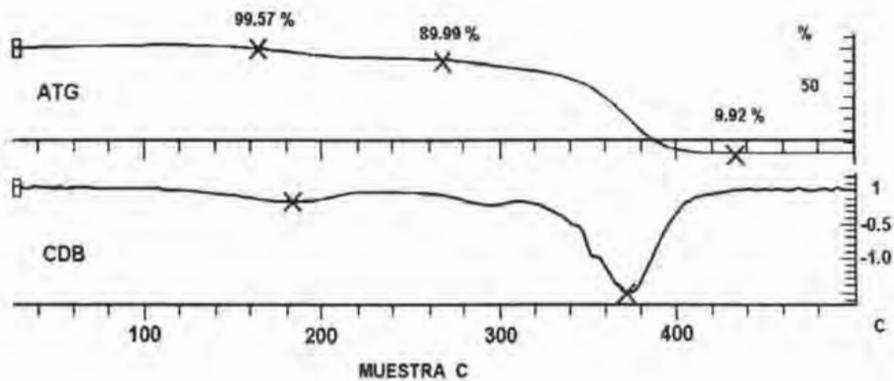
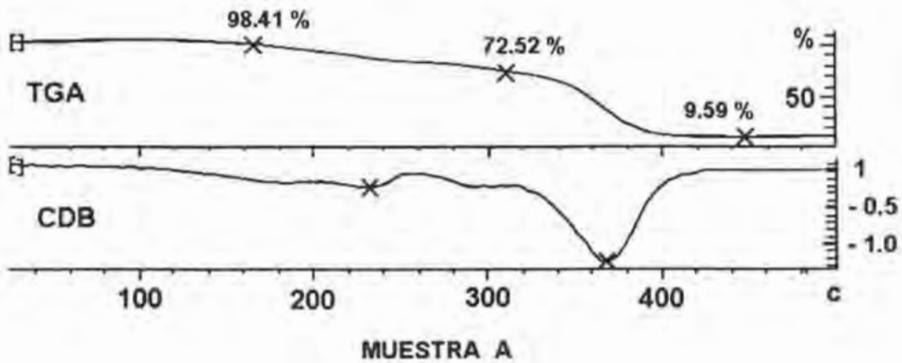


Figura 3.1 Termogramas de los recubrimientos A y C

Los TGA de la figura 3.1 muestran los termogramas de los recubrimientos A y C. Indican que después de los 100° C se tiene pérdida de peso, debido probablemente a que la películas tenían agua o una mezcla de agua con solvente, después tiene lugar otro cambio de peso entre los 250 y 350° C, debido a la

eliminación total del solvente y productos volátiles que se hayan formado en el calentamiento del recubrimiento; al pasar los 350° C hay una caída en la pérdida de peso que se detiene al llegar a los 400° C. Esto indica que los recubrimientos se están degradando; después de esta temperatura el material está completamente degradado. Este mismo comportamiento se observa en el recubrimiento C.

Los cambios que presentan los recubrimientos en los TGA concuerdan con los datos obtenidos de los espectros de CDB. En la tabla 3.1 se resumen los resultados de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusión ( $T_f$ ) y temperatura de degradación ( $T_d$ ), de los tres recubrimientos.

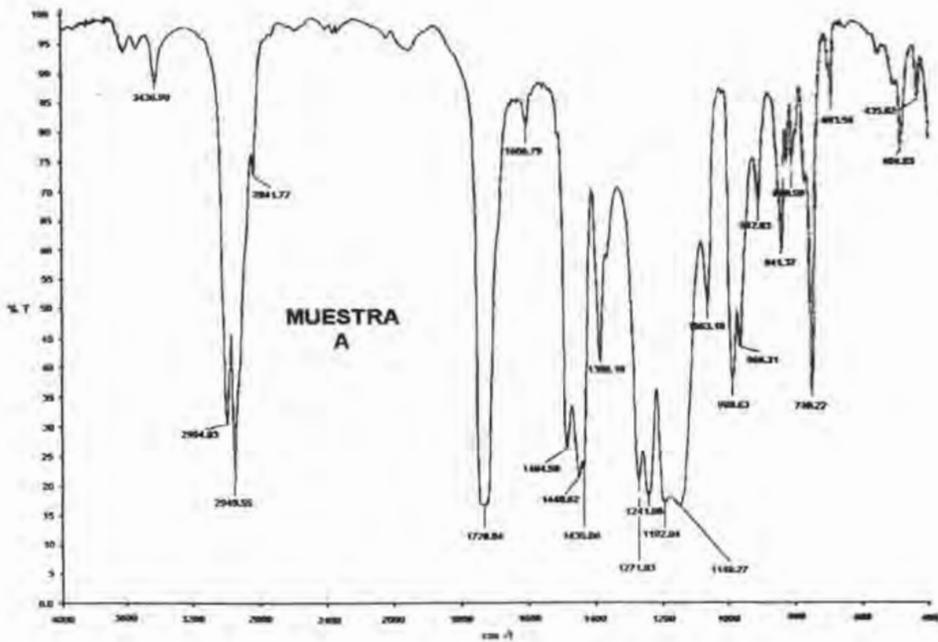
Tabla 3.1 Valores de temperaturas.

	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$T_d$ (°C)
A	320	370	400
B	310	375	405
C	315	370	400

Los resultados indican semejanza entre los recubrimientos A, B y C, ya que presentan una mínima diferencia en las diferentes temperaturas, esto se puede deber a que los componentes que los constituyen son similares solo que en diferentes proporciones.

### 3.1.2. Infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo (IR) dan información sobre datos estructurales de la sustancia, como por ejemplo presencia de grupos funcionales, organometálicos, compuestos saturados e insaturados, etc.. Esta técnica se aplicó a los tres recubrimientos (figura 3.2).



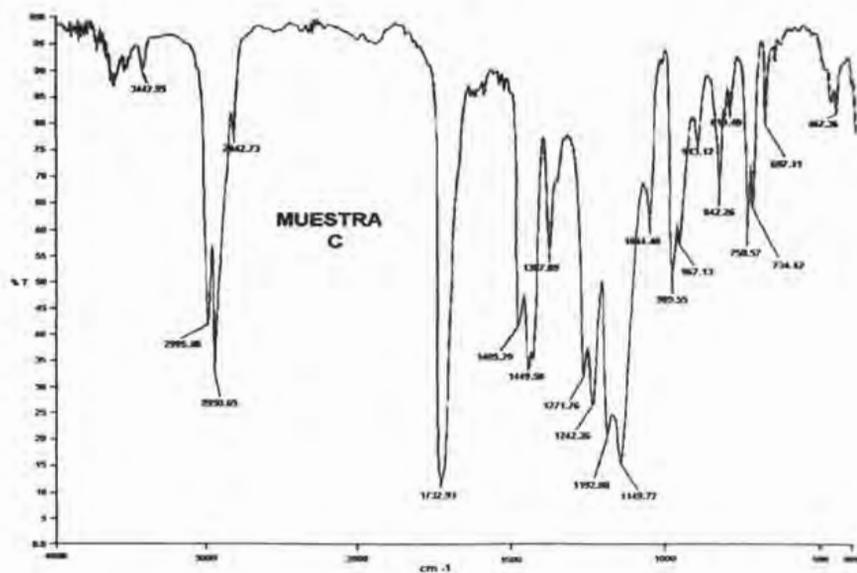
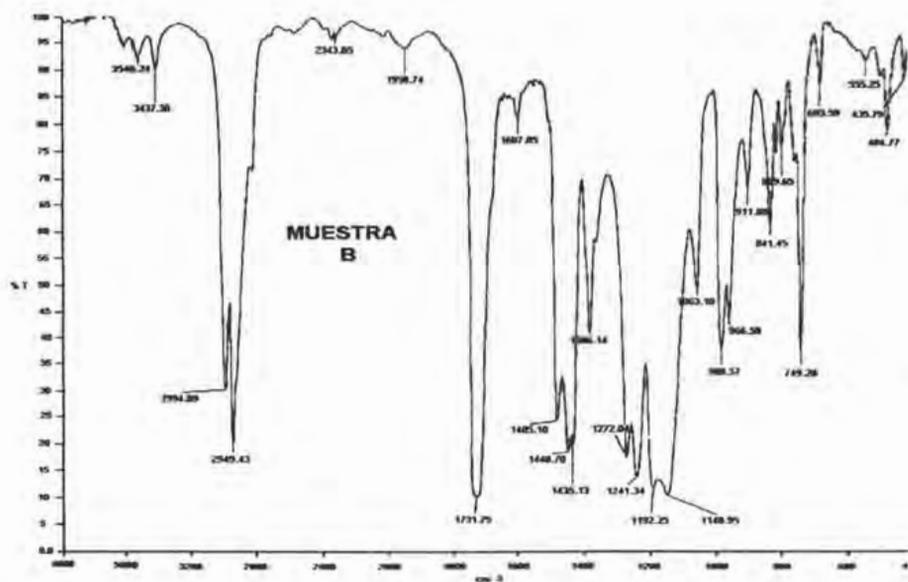


Figura 3.2 Espectros de IR de los recubrimientos A, B y C.

En los espectros se observan pequeñas diferencias en los IR de los tres recubrimientos. Una de ellas es la intensidad de las señales, esto se debe probablemente a que tienen los mismos componentes, pero en diferentes concentraciones. También se observan algunos desplazamientos de poca importancia en las banda <sup>(42)</sup>.

En la literatura<sup>(42)</sup> se reportan algunos rangos de bandas características de algunos grupos funcionales, compuestos saturados e insaturados, organometálicos, etc. Con la ayuda de esta información se llenó la tabla 3.2, en la que se muestran los valores de las bandas que aparecen en los espectros de los recubrimientos A, B y C , y se hace una correlación de los datos obtenidos con los de la literatura.

Bandas del Recubrimiento A $\text{cm}^{-1}$	Bandas del Recubrimiento B $\text{cm}^{-1}$	Bandas del Recubrimiento C $\text{cm}^{-1}$	* Banda $\text{cm}^{-1}$	Compuesto
2994.83 2949.55	2994.89 2949.43	2995.48 2950.65	3100 a 2750	Compuestos orgánicos
1958.74	1958.74	1959.80	2000 a 1667	Sustituciones del anillo bencénico
1728.04	1731.75	1732.93	1745 a 1710	Esteres, aldehídos o cetonas
1435.06	1435.13	1449.58	1 430	Vibración de tensión del C-C en organo-metálicos
1241 1192.84 1146.27	1241.84 1192.25 1148.95	1242.26 1192.80 1149.72	1200 a 1000	Vibración de tensión del sistema C-O entre alcoholes y fenoles
1063.10	1063.10	1064.48	1100 a 1000 1080 a 1020	Vibraciones de Si-O
912.03	911.88	913.12	910 a 880	Grupo nitrilo o carbonilo

\* Datos de la literatura <sup>(42)</sup>

Tabla 3.2 Correlación de las bandas de los recubrimientos A, B y C.

En la tabla 3.2 se observa claramente el gran parecido entre los valores de las bandas representativas correspondientes a los tres recubrimientos, sin embargo el tamaño y el grosor de bandas son diferentes, solo en el recubrimientos A y B son mínimas estas diferencias, en comparación con el recubrimiento C en el cual se notan diferencias en grosor, tamaño y desplazamiento de bandas. De los datos antes mostrados se puede deducir que los recubrimientos están compuestos por una cadena orgánica y que podría tener algunos de los siguientes componentes: esterres, aldehídos, cetonas, organo-metálicos, alcoholes, fenoles,

etc. Resulta también importante mencionar la presencia de una pequeña banda característica del Si-O, lo cual lleva a concluir que se trata de un material híbrido, es decir, con componentes orgánicas e inorgánicas.

Con esta técnica no se puede decir con exactitud los componentes que forman los recubrimientos, debido a que el IR da la suma de todos los componentes puros o compuesto de la sustancia estudiada, por lo que en algunas ocasiones los valores de las señales se desplazan o se traslapan. Por tal motivo esta información no es suficiente para definir completamente las propiedades de los recubrimientos, se recomienda hacer otro tipo de pruebas de caracterización, como por ejemplo, espectroscopia de masas, ya que esta nos daría información de los grupos funcionales que tiene y por ciento de composición.

### 3.1.3 Permeabilidad.

La permeabilidad viene dada por la cantidad de agua que pasa a través de un recubrimiento; si los recubrimientos dejan pasar agua provocarán la formación de herrumbre. En la figura 3.3 se puede observar la pérdida de peso que sufren las copas de permeabilidad de acuerdo a la norma ASTM D 1653-85<sup>(49)</sup> al llevarse a cabo la prueba.

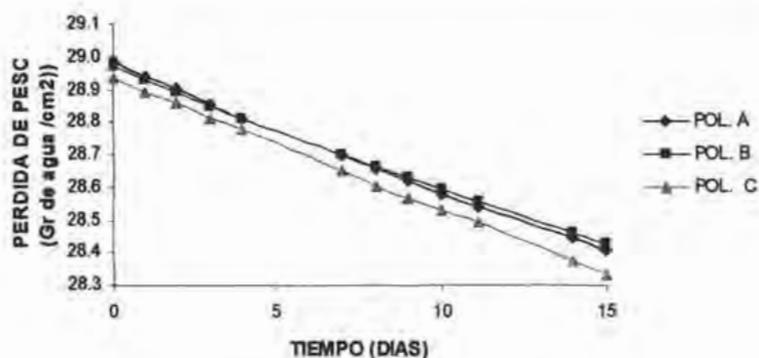


Figura 3.3 Gráfica de permeabilidad de los recubrimientos A, B y C, pérdida de peso de agua vs tiempo.

RECUBRIMIENTO	A	B	C
Pendiente	-0.038	-0.036	-0.040

Tabla 3.3 Resultados de permeabilidad de los recubrimientos.

Se aprecia en la gráfica que los tres recubrimientos presentan la misma tendencia y es evidente que permiten la entrada de agua, por lo que no tienen una buena permeabilidad.

#### 3.1.4 Adherencia.

La adherencia es una de las características de mayor importancia que ha de poseer una pintura., ya que sin ella la duración del recubrimiento se acorta y el metal quedará desprotegido del medio ambiente, provocando el deterioro de la pieza.<sup>(44)</sup>

En la tabla 3.4 se sintetizan los resultados de la adherencia para los tres recubrimientos .

RECUBRIMIENTO	N/mm <sup>2</sup> (MPa)
A	3.5
B	5.8
C	>7

Tabla 3.4 Resultados de adherencia de los tres recubrimientos.

Al comparar los resultados de adherencia con los de IR se esperaría que hubiera poca diferencia entre los recubrimientos, sin embargo se puede apreciar que es lo contrario, ya que aumenta su valor de A a C y el recubrimiento C tiene el valor más alto de adherencia (>7 MPa), esto se debe probablemente a diferentes causas como son: las diferencias químicas de los recubrimientos, preparación de superficie, aplicación del recubrimiento, etc.

### 3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Para proteger contra la corrosión una opción son las pinturas, por su fácil aplicación y su bajo costo. Una buena pintura debe reunir ciertas características como: buenas propiedades de barrera, inhibir contra la corrosión y proporcionar larga vida a bajo costo. Para poder evaluar las características protectoras de los recubrimientos anticorrosivos se recurre a la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), que cada vez es más utilizada <sup>(29)</sup>. Esta técnica ayuda a dar seguimiento a las condiciones del sistema metal-recubrimiento-electrolito.

Como se menciona en el capítulo 2, los medios que se utilizaron en este estudio fueron agua destilada ( $H_2O$ ), cloruro de sodio ( $NaCl$ ) al 3% en peso y sulfato de sodio ( $Na_2 SO_4$ ) al 0.5 M.

Al analizar los resultados de IR indicaron que los tres recubrimientos eran similares, por tal motivo solo se tomó al recubrimiento B para realizar las pruebas de impedancia en agua destilada durante 13 días de exposición. Al finalizar las pruebas se estimaron los valores de capacitancia de la película ( $C_f$ ), se observó que oscilan alrededor de  $1E9 F \cdot cm^{-2}$ , lo que indica que la película no está dañada. Sin embargo, en los diagramas de impedancia se aprecian cambios en los semicírculos a partir del día 6 (figura 3.4), debido a que el agua ya hizo contacto con el metal. También se observa una baja resistencia del recubrimiento al aumentar los días de exposición, lo que muestra que está perdiendo sus propiedades anticorrosivas.

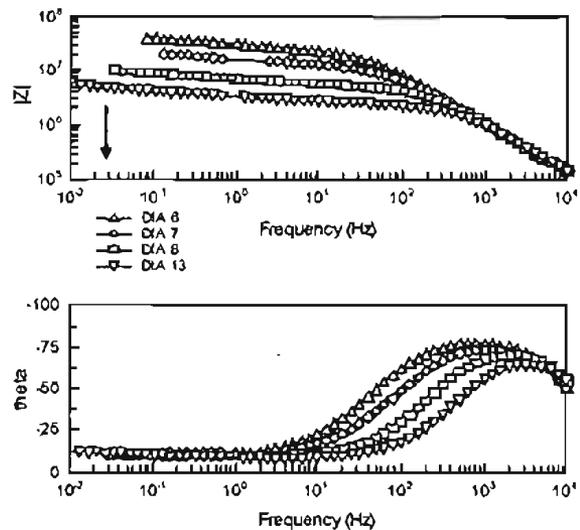
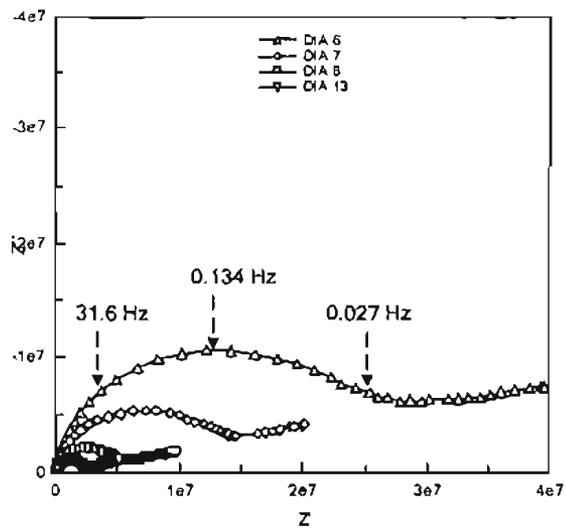


Figura 3.4 Recubrimiento B en agua destilada durante 13 días.

Al cambiar el medio de prueba por cloruro de sodio los tres recubrimientos se comportan de manera diferente, como se puede apreciar en los diagramas de impedancia de los recubrimientos A, B y C en las figuras 3.5, 3.6 y 3.7 respectivamente, con un tiempo de exposición de 5 a 13 días. Se puede observar que para los tres casos las respuestas de los diagramas de Nyquist y Bode son diferentes.

En el recubrimiento A (figura 3.5) se observa que en el día cero el recubrimiento está protegiendo al metal, este comportamiento se aprecia en las otras dos muestras (B y C). Después de un día en inmersión la solución de cloruro de sodio empieza a hacer efecto en el metal, estos cambios se ven reflejados en las dos constantes de tiempo que aparecen el diagrama de Bode, ya que muestra un cambio en el ángulo de fase de 70 grados a 50 grados aproximadamente, esto indica una transferencia de masa a través del recubrimiento o formación de productos de corrosión al aumentar el tiempo de exposición. Además es importante hacer notar que el recubrimiento mostró un valor de  $500,000 \text{ Ohms}\cdot\text{cm}^2$  al inicio de la inmersión, lo cual no es un valor alto para lo que se acostumbra en recubrimientos. De hecho, Leidheiser Jr.<sup>(58)</sup> menciona en sus trabajos que un recubrimiento con impedancia inferior a  $1\text{E}7 \text{ Ohms}\cdot\text{cm}^2$  no ofrecerá protección adecuada al sustrato, y aunque algunos investigadores han demostrado que valores altos de impedancias no evitan la corrosión, de cualquier forma el encontrado parece un valor muy bajo.

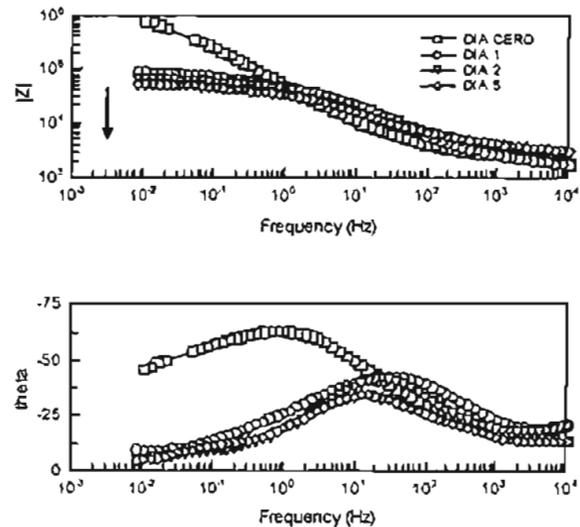
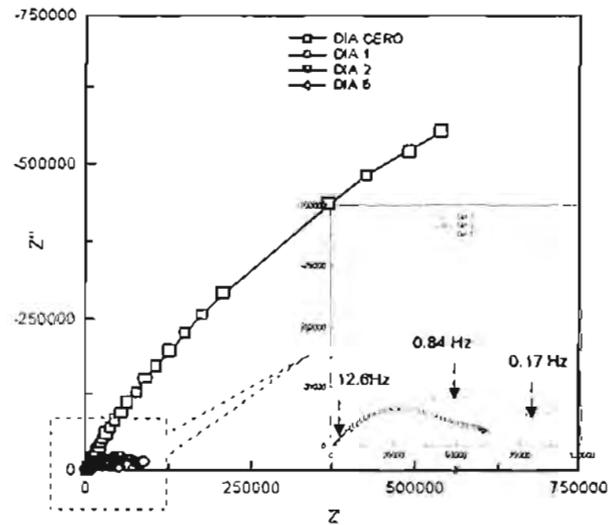


Figura 3.5 Recubrimiento A en cloruro de sodio (NaCl, al 3% en peso).

En el recubrimiento B (figura 3.6) no se forma completamente el primer semicírculo y parece que se empezara a formar otro semicírculo en frecuencias medias y otro en bajas. Este comportamiento es el resultado de tener un recubrimiento con poros (semicírculo en alta frecuencia), delaminación (semicírculo en frecuencias medias) y un proceso corrosivo (semicírculo en frecuencias bajas). Los diagramas muestran que el recubrimiento tiene defectos como: daños, poros, etc. Las investigaciones de Thompson et.al.<sup>(52)</sup> indican que este comportamiento se debe a un respuesta de Warburg que se atribuye a la difusión de oxígeno y a especies iónicas que corroen la superficie metálica debido a pequeños defectos (poros). Por lo tanto, el recubrimiento ha perdido sus propiedades anticorrosivas.

En el recubrimiento C (figura 3.7) aparecen dos semicírculos con dos constantes de tiempo. El primer semicírculo corresponde a la película del recubrimiento que protege al metal y el segundo semicírculo a la difusión de especies entre el metal y el recubrimiento, lo que indica que el metal se está corroyendo. Este comportamiento está descrito en la literatura<sup>(29, 36, 37, 38, 39)</sup>, se ha representado con el siguiente circuito equivalente (figura 3.8).

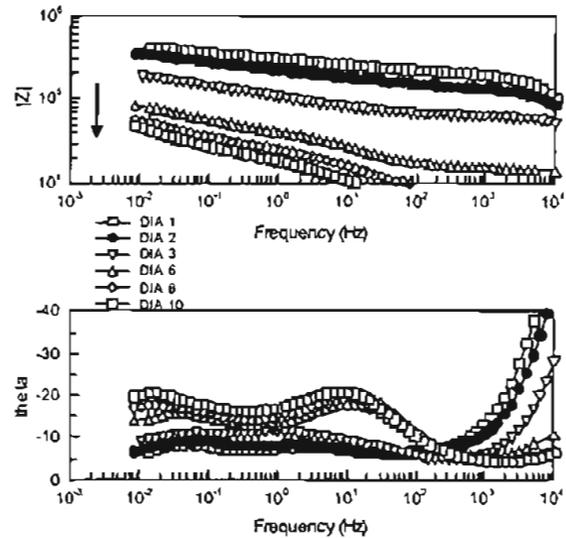
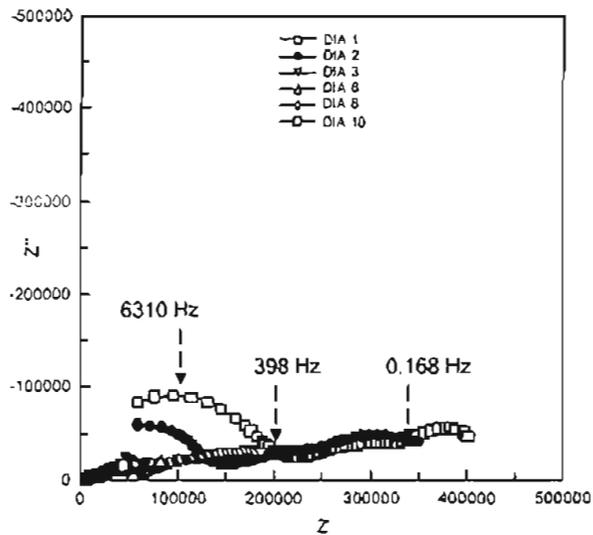


Figura 3.6 Recubrimiento B en cloruro de sodio (NaCl, al 3% en peso).

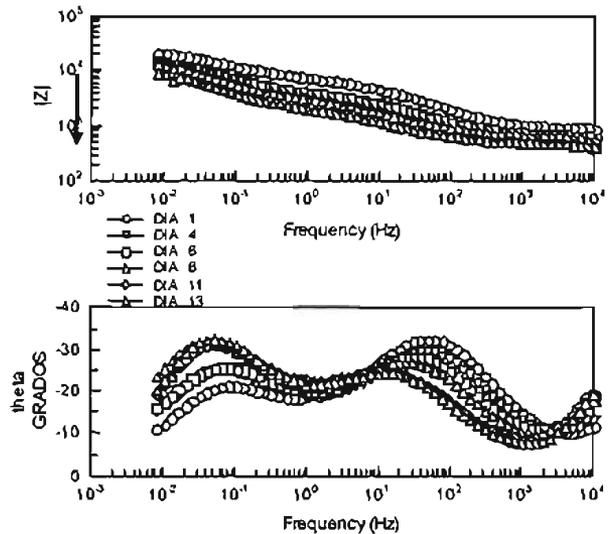
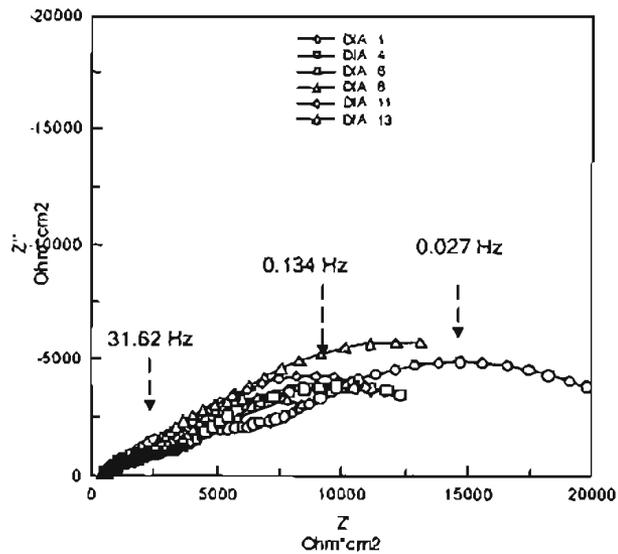


Figura 3.7 Recubrimiento C en cloruro de sodio (NaCl, al 3% en peso).

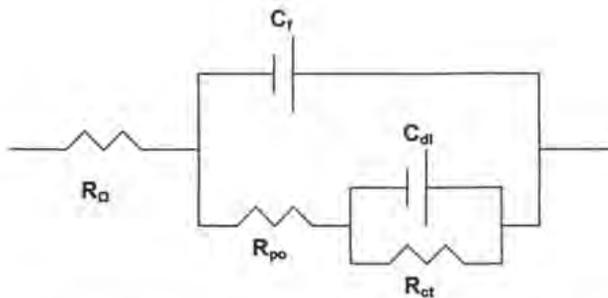


Figura 3.8 Circuito equivalente para un recubrimiento defectuoso.

En donde  $C_f$  es la capacitancia del recubrimiento,  $R_{po}$  la resistencia de poro,  $C_{dl}$  capacitancia de la doble capa y  $R_{ct}$  resistencia a la transferencia de carga. Este circuito representa la información del diagrama de Nyquist cuando un recubrimiento presenta defectos y la resistencia del recubrimiento se ve disminuida.

En el caso de cloruro de sodio el recubrimiento B y C aparecen más de un solo semicírculo y además diferentes, por lo tanto, no se puede proponer el mismo circuito equivalente para todos los caso. Sin embargo, tomando como referencia el circuito equivalente para un recubrimiento defectuoso se estimaron los valores de  $C_f$  y  $C_{dl}$  para los recubrimientos B y C (figura 3.9 y 3.10, respectivamente). Se muestra que para el caso los valores de  $C_f$  son bajos y que no están protegiendo al metal es como si el recubrimiento no existiera, y los valores de  $C_{dl}$  indican un comportamiento clásico de doble capa en donde solo intervienen el sustrato y el electrolito.

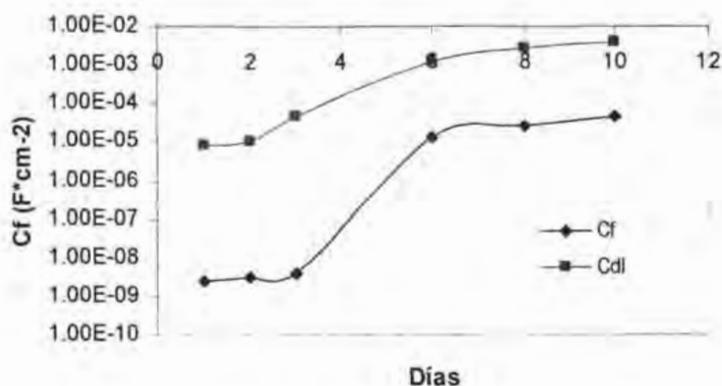


Figura 3.9 Valores de capacitancias para el recubrimiento B

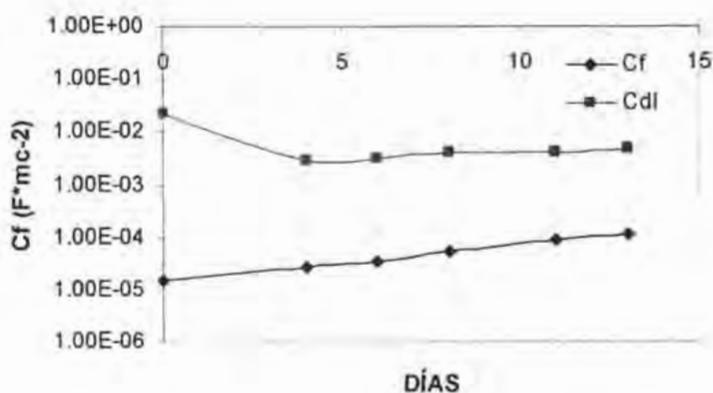


Figura 3.10 Valores de capacitancias para el recubrimiento C

Por lo tanto, los resultados de impedancia en cloruro de sodio para los tres recubrimientos indican una baja resistencia conforme se aumenta el tiempo de exposición en el electrolito y esto se refleja en la pérdida de sus propiedades anticorrosivas. Se concluye que los tres recubrimientos no son capaces de

proteger al acero de manera eficiente en condiciones de inmersión y en presencia de cloruros.

Para el caso de sulfato de sodio los diagramas de impedancia se muestran en la figura 3.11, 3.12 y 3.13 de los recubrimientos A, B y C respectivamente, tales recubrimientos se expusieron de 7 a 14 días.

Se observa que presentan el mismo comportamiento como en el caso de cloruro de sodio. Los diagramas de Nyquist y Bode de los tres recubrimientos presentan el mismo comportamiento que presentó el recubrimiento B al ser evaluado en cloruro de sodio, en la que no se forma completamente el primer semicírculo y se empieza a formar otro semicírculo.

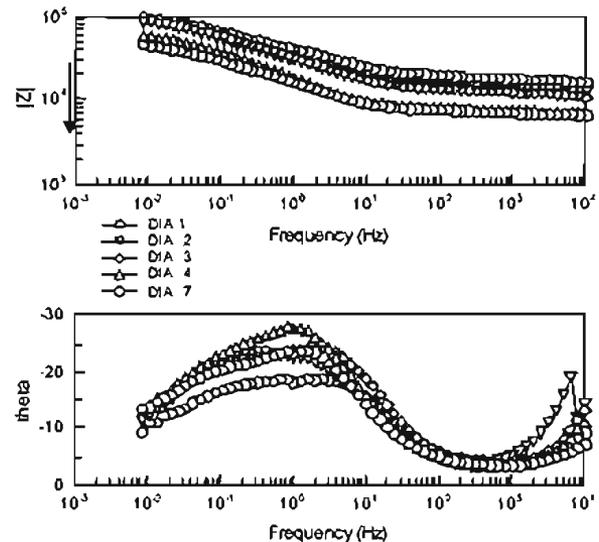
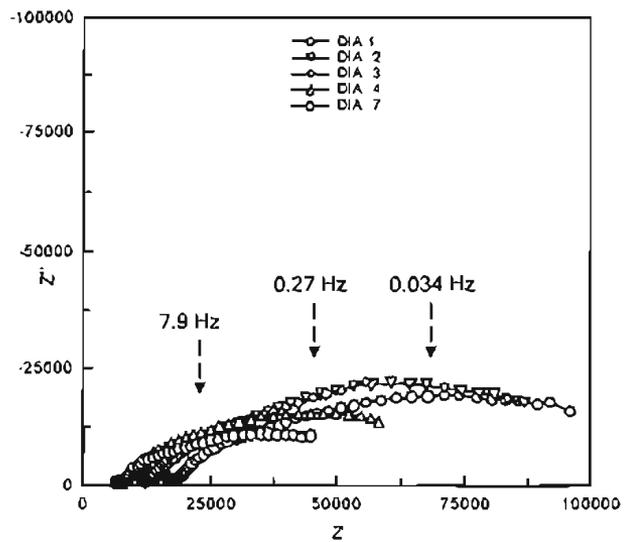


Figura 3.5 Recubrimiento A en sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a 0.5M)

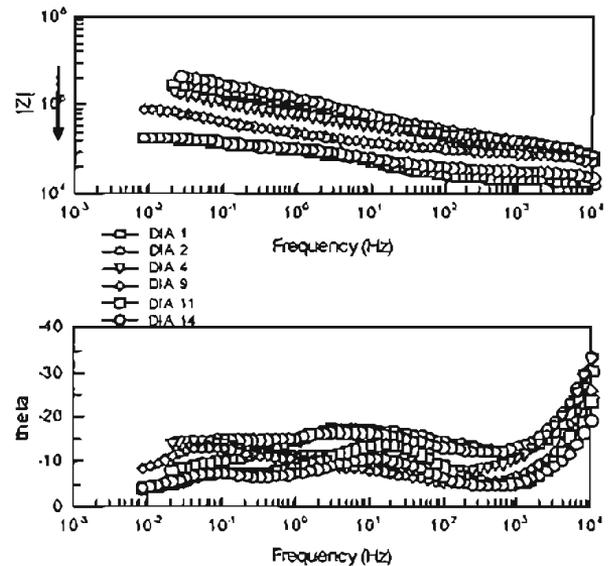
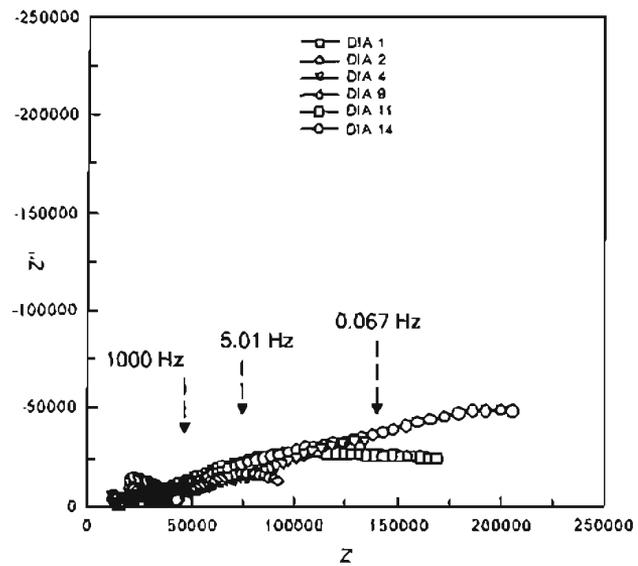


Figura 3.5 Recubrimiento B en sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a 0.5M)

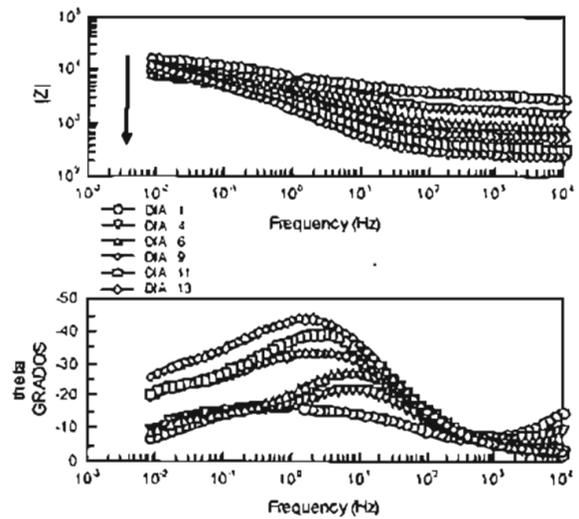
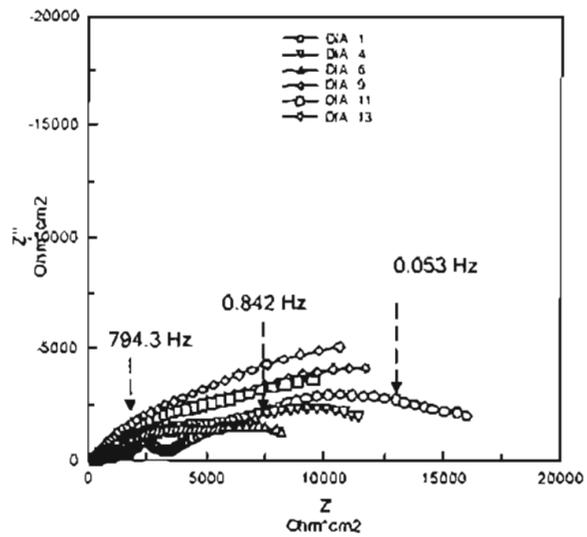


Figura 3.5 Recubrimiento C en sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a 0.5M)

Sin embargo, se observa que en los primeros 4 días aproximadamente se forma corrosión que ayuda a sellar los poros, pero no es suficiente ya que esta capa es inestable y se rompe. Esto se puede apreciar en los diagramas de Nyquist y Bode ya que las constantes de tiempo están desplazadas de 20 grados a 40 grados al aumentar el tiempo de exposición

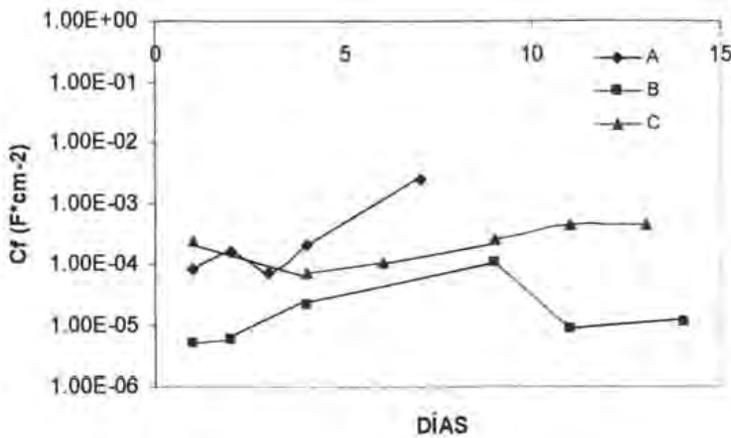


Figura 3.14 Gráfica de capacitancia del recubrimiento (Cf) para los recubrimientos A, B y C.

En la figura anterior presentan valores de capacitancia del recubrimiento (Cf) bajos como sucedió en el caso de cloruro de sodio, por lo tanto, los recubrimientos no protegen al metal.

Lo que se puede concluir es que los recubrimientos se comportan diferente en los tres medios que se estudiaron, además de que el ataque de la corrosión es diferente también en los tres recubrimientos, como se puede observar en la figura 3.15, en la que se muestran fotografías de las placas después de concluir las

pruebas. En cualquier caso, no parece que en ninguno de los tres medios el comportamiento sea adecuado.

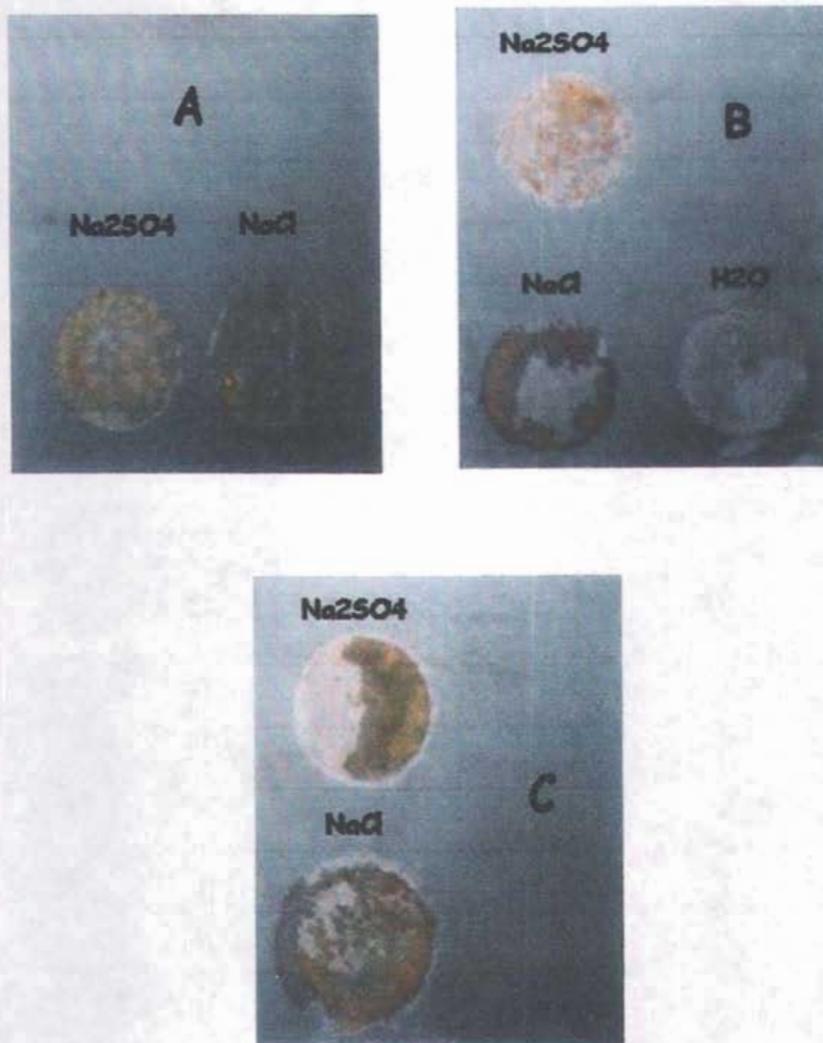


Figura 3.15. Fotos de las placas pintadas con los recubrimientos A, B y C al concluir las pruebas de impedancia.

Al utilizar agua destilada se notó que después de 6 días de exposición se empieza a tener respuesta en las pruebas de impedancia y también los primeros indicios de puntos negros. Al aumentar el tiempo de exposición (13 días) los puntos cambian de color negro a naranja los cuales casi no crecen, esto no causa gran daño en el recubrimiento.

Sin embargo, al utilizar cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) y sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) las probetas se ven más afectadas que en agua destilada (principalmente en  $\text{NaCl}$ ). Las primeras manifestaciones de corrosión se observan al inicio con la presencia de puntos color negro en las primeras horas o después de 24 horas, los cuales se presentaron alrededor del empaque ("O-ring") y después se fueron desplazando al centro de la superficie expuesta. Estos mismos puntos al aumentar el tiempo de exposición se tornaron a un color naranja y algunos de ellos crecieron. Esto indica que la presencia de sales disueltas y con tiempos de exposición continua influyen en las propiedades de los recubrimientos

### 3.3 Cámara de Niebla.

La cámara de niebla salina (CNS) es un ensayo acelerado, la cual consiste en rociar y secar las muestras a diferente ciclos (esta es una modificación de la Cámara de Niebla Salina tradicional), y que ayuda a simular diferentes tipos de atmósfera. Esta técnica se aplicó a los tres recubrimientos durante un tiempo de

exposición de 4 días, utilizando como electrolito agua del grifo y a una temperatura de 38 °C.



Figura 3.16 Foto de la placa pintada con el recubrimiento A, Expuesta en cámara de niebla por 4 días.

La figura 3.16 se muestra la foto de la placa pintada con el recubrimiento A; en ella se observa que tiene corrosión localizada en tres grados de intensidad, de arriba hacia abajo se intensifica la cantidad de picaduras. Esto se debe a que en la parte inferior se acumuló agua lo que provocó mayor número de puntos de corrosión, este mismo fenómeno les sucedió a las otras dos placas.

Al comparar estos resultados con los de impedancia en agua destilada, se observa que después de 6 días de exposición en inmersión continua aparecen los

primeros indicios de corrosión, en cambio los resultados de la cámara de niebla dicen que después de 4 días ya se tiene corrosión localizada por toda la superficie expuesta. Lo que sí se asemeja en ambas pruebas es que conforme se incrementó el tiempo de exposición y en donde hay acumulación de agua, la corrosión localizada también aumenta. Pero al secarse la superficie por ciertos periodos los puntos de corrosión dejan de crecer (ataque intermitente), en comparación con la inmersión continua donde el desarrollo del daño es continuo.

### 3.4 Pruebas atmosféricas.

Las pruebas atmosféricas o ensayos a la intemperie son el método más adecuado para obtener una apreciación real de las propiedades de los recubrimientos, ya que se expone en condiciones reales en atmósfera abierta o cubierta, en donde se involucran varias variables como son: electrolitos (combinación de sales), exposición continua de contaminantes, temperatura, lluvia, insolación, tiempo de exposición, ciclos de secado, etc.

Esta prueba se realizó a los tres recubrimientos por un tiempo de 294 días en la azotea del edificio E de la Facultad de Química UNAM.

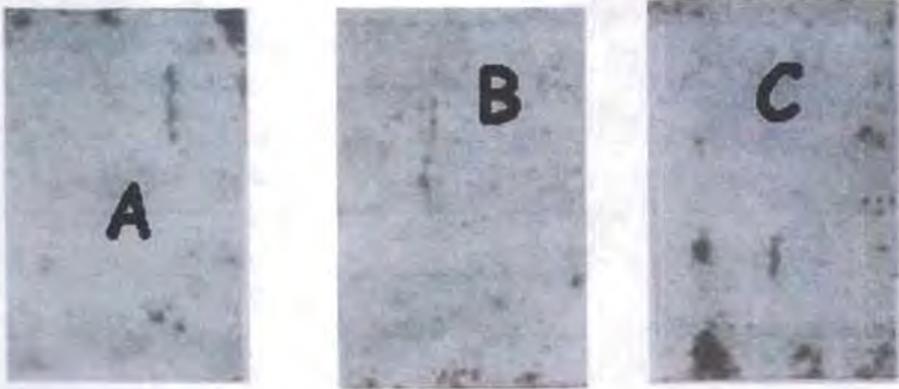


Figura 3.17 Fotos de los recubrimientos A, B y C expuestas a atmósfera abierta por 294 días.

En la figura 3.17 se presentan las fotografías de los tres recubrimientos después de la exposición. Al principio solo se presentaban pequeños puntos de corrosión localizada y algunos de éstos crecieron al paso del tiempo (no tan grandes como en el caso de las muestras de inmersión que estuvo por 15 días); a pesar de que las superficies presentaron defectos de aplicación (cerdas del pincel) la corrosión no se incrementa debido a que la herrumbre sella esa parte afectada. Lo que también se aprecia es que en donde se acumula agua (bordes) la corrosión se intensifica, como en el caso de cámara de niebla.

Las variaciones de temperatura y por ciento de humedad relativa, se pueden apreciar en la figura 3.18. Los datos fueron obtenidos del Observatorio Meteorológico, Colegio de Geografía de la UNAM (estado del tiempo en CU).

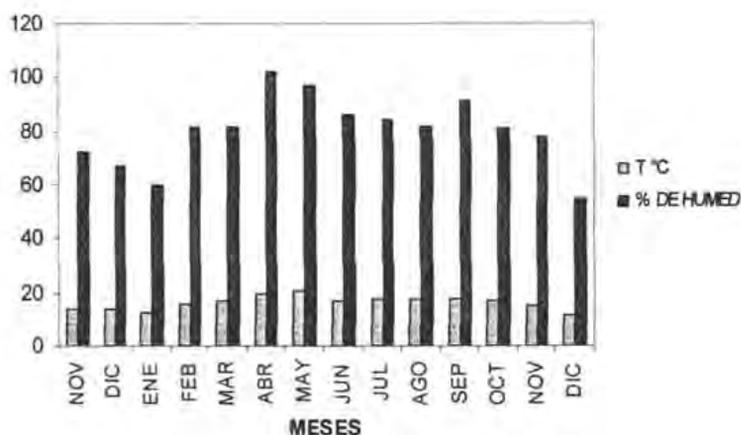


Figura 3.18 Datos meteorológicos de Ciudad Universitaria.

El objetivo de los tres recubrimientos es utilizarlos como primario protector en varillas de refuerzo en este trabajo solo se utilizaron superficies planas para su análisis general, mientras que E. Palacios<sup>(57)</sup> utilizó el recubrimiento A en varilla utilizando dos medios (cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso e hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>, con un pH de 13), ver anexo 2. Al comparar los resultados de ambos trabajos con respecto al recubrimiento A en cloruro de sodio con inmersión continua y diferentes superficies de aplicación, se llegó a la misma conclusión que la presencia de cloruros es un medio muy agresivo, por lo tanto, este recubrimiento no es apto para los fines deseados.

Sin embargo, al exponer los recubrimientos en condiciones reales se presentan mejores propiedades que en las pruebas de inmersión continua o las de cámara de niebla.

# CAPÍTULO 4

**CONCLUSIONES.**

- Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (CDB) y de termogravimetría (TGA) indican semejanza entre los recubrimientos A, B y C, ya que presentan una mínima diferencia en las temperaturas de transición vítrea ( $t_g$ ), temperatura de fusión ( $t_f$ ) y temperatura de degradación ( $t_d$ ).
- Los espectros de infrarrojo (IR) muestran semejanzas entre los tres recubrimientos, debido probablemente a que los componentes que los constituyen son similares solo que en diferentes proporciones. Además, las bandas sobresalientes en los tres recubrimientos pertenecen a los siguientes componentes: cadena orgánica, ésteres, aldehídos, cetonas, organometálicos, alcoholes, fenoles y probablemente vibraciones de Si-O.
- Pese a que la composición química presenta pequeñas diferencias, los valores de transferencia de vapor de agua son similares, lo cual indica que tales divergencias en los polímeros no resultan en diferencias estructurales.
- Las pruebas de adherencia muestran que a pesar de la igualdad de anclaje, hay diferencia entre los recubrimientos, ya que el recubrimiento A es el de menor valor (3.5 MPa) y el recubrimiento C el de mayor valor (>7 MPa). Estos contrastes se atribuyen a las pequeñas diferencias químicas que hay entre ellos.

- Los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) revelan que la inmersión continua en soluciones de sales disueltas (cloruro de sodio (NaCl) y sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)) influye en las propiedades de los recubrimientos. Sin embargo, en agua destilada no presenta gran daño.
  
- Los resultados de la cámara de niebla indican la aparición de corrosión localizada en tres grados de intensidad, de arriba hacia abajo se incrementa la cantidad de puntos de corrosión, esto se debe a que en la parte de abajo se acumula el agua.
  
- Las pruebas atmosféricas indican que al exponer los tres recubrimientos en condiciones reales, presentan mejores propiedades que en las pruebas de inmersión continua o las de cámara de niebla.
  
- Uno de los propósitos que se tiene para estos recubrimientos es como protector anticorrosivo de varillas de refuerzo. Sin embargo, los resultados electroquímicos de EIS, sea en superficies planas o en varillas en inmersión, indican que los recubrimientos no son adecuados para tales fines.

# **ANEXO 1**

**Resumen de las normas ASTM para pinturas, barnices, lacas y productos relacionados.**

<b>NORMA ASTM</b>	<b>TITULO</b>	<b>DESCRIPCIÓN</b>
D 1435 <sup>(8)</sup>	Standard practice for outdoor weathering of plastics	Procedimiento para pruebas de resistencia a la intemperie, sobre paneles.
D 1.014-83 <sup>(11)</sup>	Standard test method for conducting exterior exposure tests of paints on steel.	Método de preparación de superficie metálica que se expone al aire libre.
D 714-87 <sup>(13)</sup>	Standard test method for evaluating degree of blistering of paints	Referencia fotográfica., para la evaluación de ampollamiento en pinturas (tamaño y cantidad de ampollas)
D 610-95 <sup>(14)</sup>	Standar test method for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces	Referencia visual sobre la cantidad de puntos de herrumbre que se pueden formar en recubrimientos.
D 609-90 <sup>(15)</sup>	Standard practice for preparation of cold-rolled steel panels for testing Saint, varnish, conversion coatings, and related coating products	Preparación de superficies para paneles de acero cond-rolled.
D 823-92 <sup>(16)</sup>	Standar practices for producing films of uniform thickness of paint, varniz, and related products on test panels.	Equipos para pintar superficies lisas, para obtener superficies uniformes
D 16-98 b <sup>(17)</sup>	Standard terminology for paint, related coatings, materiaks, and applications.	Definiciones de vocabulario utilizados en pinturas.
D 660-87 <sup>(18)</sup>	Standard test method for evaluating degree of checking of exterior paints.	Referencia visual sobre daños de pintura expuesta en el exterior.
D 661-86 <sup>(19)</sup>	Standard test method for evaluating degree of cracking of exterior paints.	Referencia fotográfica de agrietamiento en pinturas exteriores.
D 662-86 <sup>(12)</sup>	Standard test method for evaluating degree of erosion of exterior paints.	Referencia fotográfica de erosión en pinturas exteriores.

Continuación del resumen de las normas ASTM.

NORMA ASTM	TÍTULO	DESCRIPCIÓN
D 1654-79 a <sup>(21)</sup>	Standard method for evaluation of coated specimens subjected to corrosive environments	Parámetros para evaluar pinturas y revestimientos expuestos al medio ambiente.
D 2803-82 <sup>(22)</sup>	Standard test method for filiform corrosion resistance of organic coatings on metal.	Métodos para determinar la susceptibilidad de recubrimientos orgánicos a la corrosión filiforme
D 2933-74 <sup>(23)</sup>	Standard test method for corrosion resistance of coated steel specimens (cyclic method)	Parámetros que se aplican en recubrimientos en pruebas cíclicas.
B 117-90 <sup>(24)</sup>	Standard test method of salt spray (fog) testing	Parámetros que se aplican en cámara de niebla salina.
G 1 <sup>(46)</sup>	Standard practice for preparing, clearing, and evaluating corrosion test specimens	Preparación de superficies de Al, Fe, Cu, Mg, etc.
D 3417-83 <sup>(47)</sup>	Test method for heats of fusion and crystallization of polymers by thermal analysis	Parámetros para determinar la temperatura de fusión y cristalización de polímeros por Calorimetría Diferencial de Barrido.
D 3418-82 <sup>(48)</sup>	Test method for transition temperatures of polymers by thermal analysis	Parámetros para determinar la temperatura de transición vítrea de polímeros por Calorimetría Diferencial de Barrido o Análisis Diferencial Térmico
D 1653-85 <sup>(49)</sup>	Standard test Methods for water vapor permeability of organic coating films	Fórmulas y cálculos para determinar la permeabilidad de recubrimientos orgánicos

# **ANEXO 2**

---

---

### Corrosión de varillas en concreto reforzado.<sup>(57)</sup>

El concreto junto con las varillas de acero forma el sistema conocido como concreto reforzado, el cual presenta excelentes propiedades mecánicas a la tensión y a la compresión gracias a sus elementos constitutivos. El concreto ofrece condiciones ideales para la pasivación del acero lo que ayuda a proteger a la varilla, esto es debido al pH que presenta que es aproximadamente 12 a 13.5. Sin embargo, en algunos casos el concreto se humedece lo que puede promover la corrosión, dañando a la varilla. Para evitar el deterioro de la varilla se han propuesto diferentes métodos de protección como: corriente impresa, ánodos de sacrificio, recubrimientos anticorrosivos, etc.<sup>(55, 56)</sup>

En este trabajo se utilizaron varillas de acero de refuerzo de 12 cm de largo por ~ 1 cm (3/8 plg) de diámetro, las cuales se oxidaron rociándolas con agua de la llave y otras se decaparon. Posteriormente se preparó la superficie con ácido fosfórico para mejorar la adherencia del recubrimiento y después se pintaron las varillas, en ambos casos por inmersión.

Los electrolitos utilizados en este trabajo fueron cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso para simular un ambiente marino, hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) con un pH de 13 (condiciones de la varilla dentro del concreto) y una mezcla de las dos anteriores 50% de NaCl y 50% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con pH de 13, este último simula un ambiente marino en una estructura de concreto reforzado. Las varillas se

mantuvieron en inmersión continua en los electrolitos antes mencionados, por un tiempo de 9 días, y se medían cada 24 horas.

El equipo que se utilizó para medir los potenciales y la  $R_p$  fue el VIMAR PG-2EV. Para esta técnica se midió el potencial de la varilla hasta que mostrara estabilidad; ya estable el potencial se aplicó un sobrepotencial de  $\pm 20$  mV midiéndose la respuesta del sistema en corriente (mA) a los 30 segundos de haber sido aplicado el sobrepotencial.

En el caso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se empleó el equipo Gill, en un intervalo de frecuencia de  $10^4$  a  $10^{-2}$  Hz, con una amplitud de 10 mV, usándose además una caja de Faraday para evitar el efecto de corrientes parásitas. Se utilizó una barra de grafito como contra electrodo, un electrodo de calomel saturado (ECS) y se emplearon varillas de acero al carbono como electrodos de trabajo (Ver figura A.1).

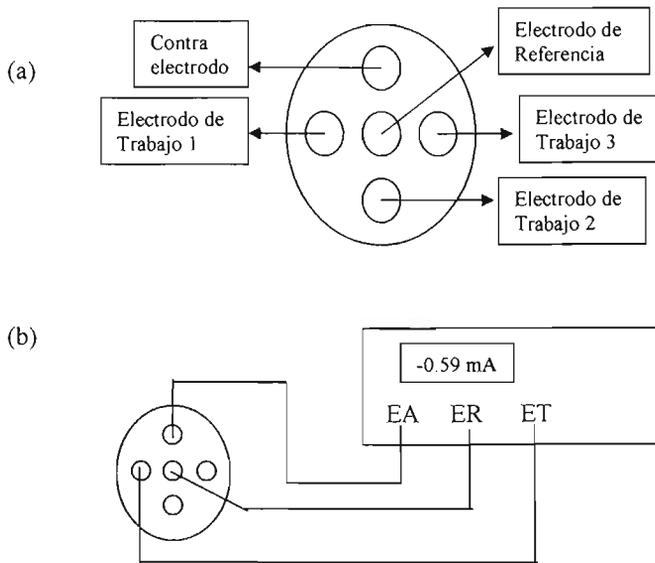


Figura A.1 (a) Vista superior del arreglo de la celda de trabajo, (b) arreglo de la conexión para la realización de la prueba.

Los resultados de las pruebas se pueden apreciar en las figuras A.2 a la A.5. Se observa en la figura A.2 que el recubrimiento no está cumpliendo su función anticorrosiva en ambas superficies en los tres diferentes electrolitos, ya que los valores de  $R_p$  se tienen a partir del primer día de exposición, además los valores son bajos ( $< 10^7 \text{ ohms}\cdot\text{cm}^2$ ) para considerarse un recubrimiento protector<sup>(58, 59)</sup>.

### Resistencia a la Polarización

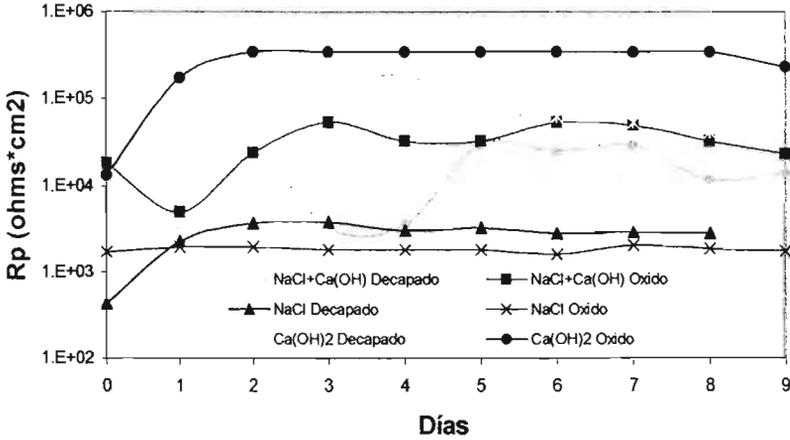


Figura A.2 Rp de las varillas (oxidadas y decapadas) con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

### Resistencia a la Polarización

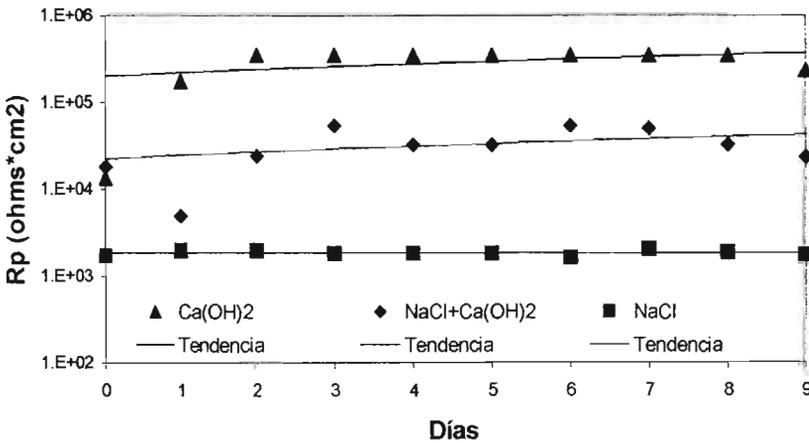


Figura A.3. Rp de las varillas con superficie oxidada con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

Al observar por separado el comportamiento de los tres medios del recubrimiento sólo en la varilla oxidada (figura A.3), se aprecia que al utilizar  $\text{Ca(OH)}_2$  se obtuvieron los valores más altos de  $R_p$  lo que indica una velocidad de corrosión más baja. Del día 0 al 2 se observa un incremento en el valor de la  $R_p$ , en un orden de magnitud (de 20 000 a 350 000  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) para posteriormente mantenerse constante hasta el día 8, y en el día 9 mostrar una pequeña disminución. El aumento en el valor de los primeros días puede deberse a la formación y estabilización de la capa de óxido (promovida por la alta alcalinidad de la solución,  $\text{pH} = 13$ ), este óxido empieza a sellar las posibles heterogeneidades de la capa de recubrimiento. Al utilizar  $\text{NaCl}$ , se observa que se presentan valores bajos de  $R_p$  (aproximadamente 2000  $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$ ), los cuales se vuelven constantes hasta el día 9 de exposición, esto se debe a que los cloruros no permiten la estabilidad de la capa de óxido que se está formando. Pero al utilizar la mezcla de los electrolitos, se obtienen valores de  $R_p$  intermedios con una tendencia no tan definida como en las anteriores pruebas, esto se debe a que el  $\text{Ca(OH)}_2$  ayuda a la formación de la capa pasivante mientras que, por lo contrario, los cloruros la rompen.

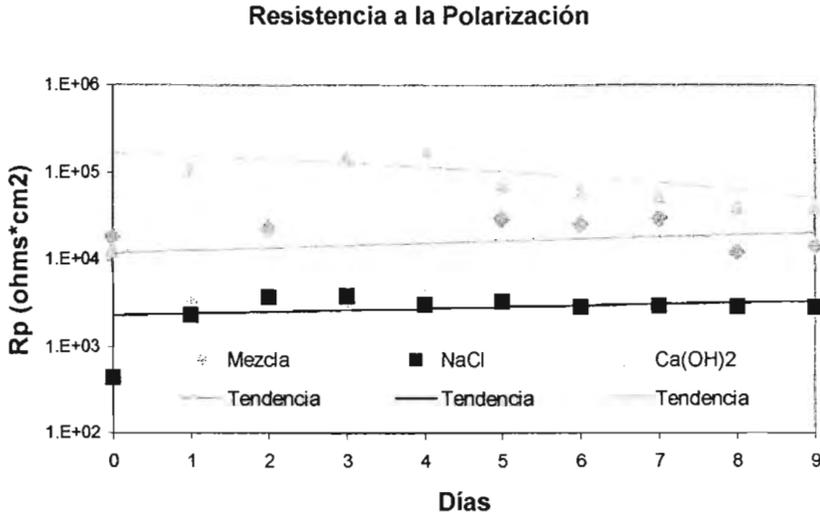


Figura A.4  $R_p$  de las varillas con superficie decapada con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

En la figura A.4 se observan los resultados de la varilla con la superficie decapada, se aprecia el mismo comportamiento que el de la varilla con óxido para los casos de NaCl y la mezcla de electrolitos, sin embargo al utilizar  $\text{Ca(OH)}_2$  disminuye la  $R_p$  al aumentar los días de exposición, probablemente se deba a que la capa de óxido que se está formando está cubriendo las imperfecciones del recubrimiento.

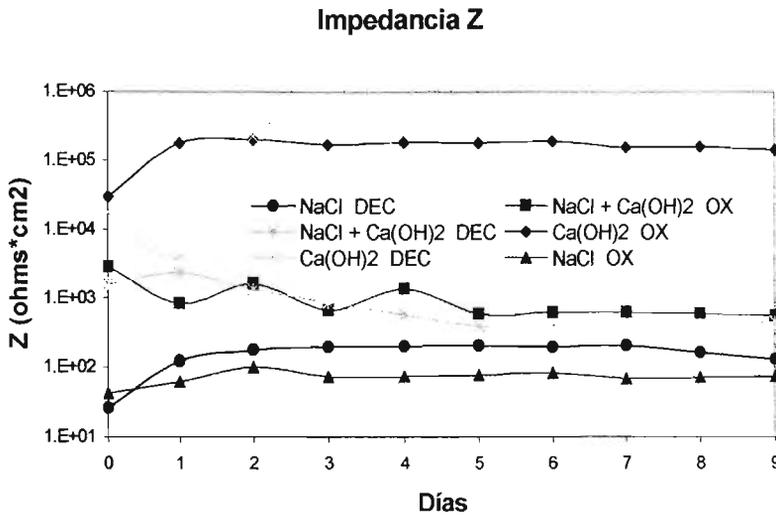


Figura A.5 Impedancia ( $f=10^{-2}$  Hz) de las varillas con superficie decapada y oxidada con recubrimiento en los tres diferentes electrolitos.

En la figura A.5 se observan los datos de la impedancia para los tres diferentes electrolitos y las dos superficies de estudio, los cuales muestran una resistencia menor de  $10^6$  ohms\*cm<sup>2</sup> lo que indica que el recubrimiento es poco protector, ya que las investigaciones de Leidheiser y Mayne<sup>(58)</sup> reportan que la resistencia de un buen recubrimiento debería estar por arriba de  $10^7$  ohms\*cm<sup>2</sup>.

Por lo tanto se concluye que este recubrimiento no es apto para la protección de varillas de acero reforzado, ya que la presencia de cloruros en el medio es muy agresiva, mientras que en el caso de Ca(OH)<sub>2</sub> no es suficiente la capa pasivante que forma.

# **BIBLIOGRAFÍA.**

1. J. F. Shachelford, "Ciencia de materiales para ingenieros", Editorial Prentice Hall Hispanoamericana, S.A. Tercera Edición, (1995).
2. Javier Ávila y Joan Genescá, "Más allá de la herrumbre I", Fondo de Cultura Económica, México, (1996).
3. E.P. Polushkin, "Defectos y fallos de los materiales, su origen y eliminación". Ed. Paraninfo (1960)
4. "Javier Ávila y Joan Genescá, "Más allá de la herrumbre II", Fondo de Cultura Económica, México.
5. C. Bazán, "Impedancia electroquímica como herramienta en la evaluación de recubrimientos orgánicos (pinturas industriales)". Tesis UNAM, Fac, Química (2003).
6. E. O. Huerta, "Corrosión y degradación de materiales", Editorial Síntesis, S.A. Madrid (1997)
7. Ma. E Olvera, "Evaluación de la corrosión subpelicular y adherencia en pinturas anticorrosivos". UMAN, Fac. Química. (1998).
8. ASTM D 1435 "Standard recommended practice for outdoor weathering of plastics" Vol 08.01 (2000)
9. V. Torres, "Evaluación electroquímica de placas metálicas expuestas a corrosión atmosférica mediante la técnica de ruido electroquímico". UNAM, Fac, Química (2001).
10. R. M. Burns, "Recubrimientos protectores de los metales", Ediciones Interciencias, Madrid (1964).
11. ASTM D 1014-83 "Standard test method for conducting exterior exposure tests of paints on steel". Vol. 06.01, (1998).
12. ASTM D662-86 "Standard method for evaluating degree of erosion of exterior paints". Vol. 06.01, (1998)
13. ASTM D 714-87 "Standard test method for evaluating degree of blistering of paints". Vol. 06.02, (2000).
14. ASTM D 610-95 "Standard test method for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces". Vol. 06.02, (2000).

15. ASTM D 609-90 "Preparation of cold-rolled steel panels for testing paint, varnish, conversion coating, and related coating products". Vol. 06.02, (2000).
16. ASTM D 823-92 "Producing films of uniform thickness of paint, varnish, and related products on test panels". Vol. 06.01, (2000).
17. ASTM D 16-98b "Standard Terminology for paint, related coating, materials, and applications". Vol. 06.01, (2000).
18. ASTM D 660-87 "Standard test method for evaluation degree of checking of exterior paints" Vol. 06.02, (2000).
19. ASTM D 661-86 "Standard test method for evaluating degree of cracking of exterior paints". Vol. 06.02, (2000).
20. ASTM D 714-87 "Standard test method for evaluating degree of blistering of paints". Vol. 06.01, (2000).
21. ASTM D 1654-79a "Standard method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments". Vol. 06.01, (2000).
22. ASTM D 2803-82 "Standard test method for filiform corrosion resistance of organic coating on metal". Vol. 06.01, (2000).
23. ASTM D 2933-74 "Standard test method for corrosion resistance of coated steel specimens (cyclic method)". Vol. 06.02, (2000).
24. ASTM B 117-90 "Standard test method of salt spray (fog) testing". Vol. 06.01, (2000).
25. C. Alcantara. "Ensayos electroquímicos como alternativa a la evaluación de recubrimientos anticorrosivos con cámara de niebla salina". UNAM, Fac. Química. (1998).
26. Juan Genescá Llongueras, "Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión". Ciudad Universitaria, 2002.
27. J. F. Cortes. "Evaluación de la delaminación catódica en recubrimientos alquídicos y epoxicos mediante la técnica de impedancia electroquímica", UNAM, Fac. Química, (1996).
28. J. L. Ramírez, "Utilidad de parámetros electroquímicos para evaluar recubrimientos anticorrosivos". XVI Congreso Sociedad Mexicana de Electroquímica, Santiago de Querétaro, México (2001).

29. G. W. Walter, "A review of impedance plot method used for corrosion performance analysis of painted metal". *Corrosion Science*, Vol. 26, No. 9 (1986) 681-703.
30. E. Spengles, et. al. "Ventajas y limitaciones en el uso de Impedancia Electroquímica para la evaluación de recubrimientos". XVI Congreso Sociedad Mexicana de Electroquímica, Santiago de Querétaro, México (2001).
31. A. Husain, H. Al-Sumait y O. Al-Shamali. "Correlation of AC impedance technique to Kuwait atmospheric corrosivity mapping of coated steel substrate". International Corrosion Council, Granada, España (2002).
32. M. V. Popa, P. Drod. E. Vasilescu, I. Mirza Rosca, A. Santana López y : Ángel. "Performance assessment of the mineral pigments by electrochemical measurements". International Corrosion Council, Granada, España (2002).
33. Julio J. Suay, Ma. Teresa Rodríguez, Juan J. Carpio, Kudama Razzaq y Juan J. Saura. "Evaluation of anticorrosive primers accelerated electrochemical techniques" International Corrosion Council, Granada, España (2002).
34. E. P. M. Van Westing, G. M. Ferrari y J.H. W. De Wit. The determination of coating performance using electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimical Acta*, Vol. 39, No.7. (1994) 899-910.
35. T. Monetta, F. Bellucci, L. Nicodemo and L. Nicolais. "Protection properties of epoxy-based organic coatings on mild steel". *Progress in Organic Coating*, 21 (1993) 353-369.
36. John M. McIntyre y Ha Q. Pham. "Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coating optimization". *Progress in organic coating*, 27 (1996) 201-207.
37. C. G. Oliveira y M. G. S. Ferreira. Ranking high-quality paint systems using EIS. Parte I: intact coatings". *Corrosion Science* 45 (2003) 123-138.
38. C. G. Oliveira y M. G. S. Ferreira. "Ranking high-quality paint systems using EIS. Parte II: defective coatings". *Corrosion Science* 45 (2003) 139-147.
39. Réne Antaño-López, Michel Keddam y Hisasi Takebouti. "New interpretation of the electrochemical impedance: experimental approach to the relaxation time constant and the double layer capacitance". 7<sup>th</sup> International symposium on electrochemical methods in corrosion reseach, EMCR 2000, Budapest, Hungary -May 28 - 1 June 2000.

40. T. Tüken, G. Arslan, B. Yazici and M. Erbil, "The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol multilayer coating". *Corrosion Science* 46, (2004), 2743-2754.
41. V. N. Nguyen, F. X. Perrin, J. L. Vernet. "Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models *Corrosion Science* 47, (2005) 397-412.
42. R. T. Conley, "Espectroscopia infrarroja". Sección 1, Química 19, Editorial Alhambra.
43. F. W. Billmeyer Jr., "Ciencia de los polímeros". Editorial Reverté, S. A: (1975).
44. D. R. Askeland, "La ciencia e ingeniería de los materiales". Grupo Editorial Iberoamérica S. A. de C. V. (1987).
45. J. O. López de Prado, et., al. "La protección con pintura del acero estructural". Centro de estudio y experimentación de obras. Laboratorio central de estructuras y materiales, (1986).
46. ASTM G1 "Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens" Vol. 03.02. (2000)
47. ASTM D 3417-83 "Standard Test Method for Heats of Fusion and Crystallization of Polymer by Thermal Analysis". Vol. 08.03. (2000)
48. ASTM D 3418-83 "Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Thermal analysis". Vol. 08.03. (2000)
49. ASTM D 1653-85 "Standard test for water vapor permeability of organic coating fil ms". Vol. 06.01 (2000)
50. N. L. Thomas, "The barrier properties of paint coatings". *Progress in Organic Coatings*, 19 (1991) 101-121.
51. Y. Massiani, J. P. Crousier and A. Lazzeri, "Studies of the corrosion protection of immersed metallic structures by sub-aquatic applications of epoxy coatings". *Corrosion Science*, (1993)
52. I. Thompson and D. Campbell, "Interpreting Nyquist Responses From Defective Coatings on steel substrates", *Corrosion Science*, vol 36, No. 1 (1994) 187-198.

53. F. Deflorian, L. Fedrizzi and P. L. Bonora, "Influence of the photo-oxidative degradation on the water barrier and corrosion protection properties of polyester paints", Corrosion Science, (1996)
54. D. H. van der Weijde, E. P. M. van Westing and J. H. W. de Wui, "Electrochemical Techniques for delamination studies", Corrosión Science, Vol, 4 (1994).
55. M. del C. Vadillo, "Protección catódica por ánodos de zinc de las armaduras metálicas en concreto", UNAM, Fac, Química (2001).
56. Abla M. Zayed and Alberto A Sagues, "Corrosion at surface damage on an epoxy-coated reinforcing steel", Corrosion Science, Vol 30, NoG. 10. (1990).
57. E. Palacios, "Evaluación electroquímica de un recubrimiento tipo "sol-gel" aplicado a varillas de acero de refuerzo", Tesis UNAM, Fac, Química (2004).
58. M. W. Kendig, H. Leidheiser Jr. "The electrical protective polymer coatings as relates to corrosion of the substrate", J. Electrochem. Soc. Vol. 123 (7), (1976).
59. J. E. O. Mayne, D. J. Mills, "The effect of the substrate on the electrical resistance of polymer films", J. Oil Col. Chem. Assoc. (JOCCA), Vol 58, (1975).
60. H. H. Uhlig, "Corrosión y control de corrosión", Editorial URMO S.A Ediciones (1975).
61. R. M. Bums, "Recubrimientos protectores de los metales", Ediciones Interciencias, Madrid (1964).
62. Altan, "Metal Forming: Fundamentals and Applications", Ed. American Society for metal (1983)
63. "Steel castings Handbook" Ed. Steel Founders society of america, sixth Edition
64. W. E. Driver, "Química y tecnología de los plásticos". CECSA (1991)
65. ASTM D 3816M-88 "Standard test method for water penetration rate of pressure-sensitive tapes". Vol 15.09. (2000)
66. ASTM G 106-89 "Standard practice for Verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements" Vol. 03.02. (1998)

67. ASTM D 4541-95 "Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers" Vol. 06.01 (1998)
68. L. Mariaca, J. Genescá, J. Uruchurtu, L. Salvador. "Corrosión atmosférica (MICAT-MÉXICO)", Plaza y Valdes, Editores (1990).
69. M. DeLongchamp and T. Hammond. "Fast ion conduction in Layer-by-layer polymer films", Chem. Mater, Vol. 15, (2003)
70. Shu-Yong Zhang, Yi-Fu Ding, Shan-Jun Li, Xiao.Wen Luo, Wei-Fang Zhou. "Effect of polymeric struture on the corosion protection of epoxy coatings". Corrosion Science Vol. 44 (2002).
71. L. Bilurbina, F. Liesa. "Materiales no metálicos resistentes a la corrosión". Marcombo Boixareu Editores. Barcelona España (1900)