Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol. 37, No 3, 197 - 205, 2014

Evaluation of superficial chemical treatment to improve the performance of thermal sprayed aluminium coatings

Nathalie Romero*, Valentina Millano, Oladis de Rincón, Douglas Linares, Orlando Salas, Marianela Fernández, Everlyn Polo

Centro de Estudios de Corrosión, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. TeleFax: +58-261-4124863. * natycorrosion@yahoo.com.

Abstract

The objective of this research is to study the behaviour of thermal sprayed aluminium coatings after the application of superficial chemical treatments; for this purpose, 11 types of chemical solutions were applied on carbon steel probes ($10 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 3 \text{ mm}$) which were previously thermal sprayed with aluminium coatings; and evaluated according to ISO 11474 in accelerated environment for 5 months. The test probes were evaluated monthly by visual inspection and photographic record, and withdrawn at 2, 4 and 5 months of exposure for their further analysis in laboratory. Corrosion rate and the behaviour of thermal sprayed coatings were evaluated using electrochemical techniques: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Anodic Potentiodynamic Polarization Curves (ASV). The treatments of sulphuric acid, oxalic and aloe vera increase the performance of thermal spayed aluminium coating; while commercial rust converter and tannin decrease its performance.

Keywords: thermal sprayed coating, superficial chemical treatment, electrochemical techniques.

Evaluación de tratamientos químicos superficiales para mejorar el desempeño de recubrimientos termorrociados de aluminio

Resumen

El objetivo de esta investigación fue estudiar el comportamiento de recubrimientos termorrociados de aluminio luego de la aplicación de tratamientos químicos superficiales. Para ello, se evaluaron 11 tipos de tratamientos químicos aplicadas en láminas de 10 cm × 15 cm × 3 mm de acero al carbono termorrociadas de aluminio; expuestas a un ensayo acelerado bajo la norma ISO 11474, que simula un ambiente marino durante 5 meses. Las probetas fueron evaluadas mensualmente por inspección visual y registro fotográfico, y retiradas a los 2, 4 y 5 meses de exposición; para posteriores análisis en el laboratorio. La velocidad de corrosión y el comportamiento de los recubrimientos termorrociados fueron evaluados utilizando las técnicas electroquímicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Polarización Anódica (ASV). Todos los resultados fueron evaluados utilizando una tabla de ponderación para realizar una selección de los mejores tratamientos. Los resultados finales demuestran que los tratamientos a base de ácido sulfúrico, oxálico y sábila mejoraron el desempeño del termorrociado con Aluminio; mientras que el convertidor de óxido comercial y la adición de los taninos a los tratamientos, no le aportan resistencia adicional al termorrociado.

Palabras clave: termorrociado de aluminio, tratamiento químico superficial, técnicas electroquímicas.

Introducción

En los últimos años, los recubrimientos por termorrociado están siendo ampliamente estudiados y aplicados a nivel internacional, por su resistencia a la corrosión ante los ambientes más agresivos, mínimo impacto ambiental, e innumerables ventajas.

El amplio estudio de este sistema ha contribuido con el desarrollo de la norma Británica BS5493 [1], la cual refiere lo siguiente: "recubrimientos termorrociados de aluminio sellados proveen 20 años o más de protección al acero contra la corrosión sin mantenimiento en ambientes de salpiques de agua de mar". Entre las investigaciones a nivel nacional se destaca lo reportado por la red PATINA [2] (Protección Anticorrosiva de Metales en las atmósferas de Iberoamérica), cuyo objetivo fue evaluar el comportamiento frente a la corrosión de una amplia variedad de recubrimientos metálicos y no metálicos. En esta red se evaluaron revestimientos de sacrificio a base de aluminio, cinc y sus aleaciones, cuyo comportamiento fue reportado con problemas severos de corrosión, debido a la agresividad del medio y el efecto de los vientos en estos climas Iberoamericanos.

Por esta razón, el Centro de Estudios de Corrosión (CEC) de la Universidad del Zulia ha puesto en marcha un proyecto de Investigación con una duración estimada de seis años sobre los recubrimientos termorrociados [3], cuyo objetivo general es la evaluación del comportamiento de recubrimientos por termorrociado con cinc, aluminio, y cinc/aluminio en ambientes marinos tropicales. Resultados reportados por Salas [3], muestran que los recubrimientos termorrociados de aluminio de alto espesor (381 μ m), aplicados por el proceso de arco eléctrico, ofrecen un excelente desempeño, mientras que los recubrimientos termorrociados de aluminio de bajo espesor resultan inadecuados, por lo que es necesario utilizar un producto sellador de poros que cubra las irregularidades propias de este tipo de recubrimiento; selladores que son en su mayoría, recubrimientos poliméricos poco amigables con el medio ambiente y de elevado costo. El objetivo general de la presente investigación es evaluar diversos tratamientos químicos superficiales, basados en los aplicados para procesos de anodizado [4], con el fin de reforzar la película de óxido y

contribuir en el sellado de poros, sin afectar el medioambiente.

Parte experimental

Probetas de ensayo: Consistieron en láminas de acero de $10 \text{ cm} \times 15 \text{ cm} \times 3 \text{ mm}$ de espesor, las cuales fueron recubiertas por una empresa comercial con termorrociado de aluminio al 99,9% aplicado por el proceso de arco eléctrico. Los mismos fueron caracterizados mediante:

Medición de espesor: Esta medición fue realizada de acuerdo a la norma ASTM D 1186 [5].

Microestructura: Se utilizó un microscopio óptico metalográfico marca Olympus CK 40M con magnificaciones entre 200X y 400X. Las muestras se prepararon mediante cortes de 2,5 cm \times 1,2 cm de una probeta representativa, seguido de su encapsulado en baquelita mediante embutidora (Marca LECO modelo PR25); luego se realizó el desbaste, seguida de un pulido con alúmina hasta un acabado especular.

Tratamientos químicos superficiales a evaluar

Preparación de las soluciones: Las soluciones se formularon tomando como referencia aquellas comúnmente utilizadas en el proceso de anodizado del aluminio [4], con la variante de la adición de algunos compuestos naturales. La evaluación se llevó a cabo sobre once (11) tratamientos superficiales, que se mencionan a continuación: 1) Ácido Oxálico, 2) Convertidor de óxido comercial, 3) Ácido Oxálico + tanino, 4) Sábila, 5) Ácido Fosfórico, 6) Ematal, 7) Ácido Fosfórico + tanino, 8) Ematal + 0,1% tanino, 9) Ácido Sulfúrico, 10) Ematal [4] + 1% tanino, 11) Ácido Sulfúrico + tanino. Todas estas soluciones fueron evaluadas con un surfactante para mejorar la humectación en la superficie.

Aplicación de los tratamientos: Los ensayos se realizaron por triplicado. Las soluciones fueron calentadas hasta 50°C y, posteriormente, aplicadas con un rociador. El producto comercial se aplicó según las especificaciones del fabricante. Adicionalmente, a todas las probetas se les realizó una incisión horizontal en la parte inferior asegurándose que la incisión llegara al metal base; esto con el propósito de evaluar el efecto galvánico [3].

Ensayo acelerado norma ISO 11474 [6]: Para este ensayo se decidió realizar el rociado diariamente para poder obtener resultados en un período de tiempo más corto. Además se utilizó un banco de prueba según la norma ISO 2810 [7], ubicado en el Centro de Estudios de Corrosión (CEC) de la Universidad del Zulia.

Inspección visual: Consiste en la observación macroscópica de los productos de corrosión sobre la probeta, reportando si pertenecen al recubrimiento o al sustrato. En lo referente a la incisión, se examinó la presencia y naturaleza de productos de corrosión (efecto galvánico).

Análisis con lupa estereoscópica: Para el análisis de la morfología de los productos de corrosión, se usó una lupa estereoscópica con un rango de magnificación entre 7X y 45X.

Medición del espesor remanente: Para esto, se empleó una escala de medida graduada en milímetros, que está integrada al microscopio metalográfico, con la cual se midió el espesor en distintos puntos de la sección de la cara expuesta de la probeta embutida.

Análisis de porosidad basada en registro fotográfico: El porcentaje del área de porosidad de los recubrimientos termorrociados fue determinado según la norma ASTM E2109 [8], y mediante un programa de análisis de imagen (Corel Photo-Paint versión 12.0 2003).

Ensayos electroquímicos: Para complementar el análisis del desempeño de los tratamientos químicos superficiales, se emplearon las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS desde 100 KHz hasta 10 mHz, ±10 mV rms) y Polarización Anódica (ASV desde 0 V hasta +0,9 V vs. Ecorr a 0,28 mV/s); las cuales fueron llevadas a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato PARC 273A para las pruebas DC y un Gamry G750 con analizador de respuesta de frecuencia, para las pruebas AC. En estas pruebas se utilizó una celda electroquímica convencional para placas planas, de 3 electrodos, donde el electrodo de trabajo es una probeta con termorrociado, con un área expuesta controlada de 1 cm2; como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl en 1 mol/L KCl, y como electrodo auxiliar una barra de titanio platinizado con un área geométrica de 2.5 cm². El medio electrolítico utilizado fue una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5%.

Evaluación global de los esquemas de recubrimiento: Luego de efectuar las evaluaciones, se realizaron gráficas comparativas del % de área corroída luego de 5 meses de exposición, pérdida de espesor, y ensayos electroquímicos. Finalmente, se realizó una tabla de ponderación, con la finalidad de correlacionar todos los factores que determinaron la eficiencia de los tratamientos; asignándole el valor es de uno (1) al mejor y el valor de once (11) al peor, dada la cantidad de tratamientos Posteriormente se sumaron cada uno de los factores de desempeño y se seleccionó el mejor o mejores tratamientos.

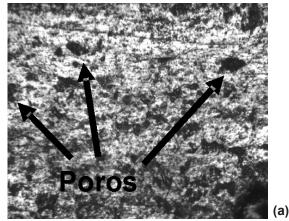
Resultados y discusión

Mediciones de espesores: Al realizar la medición se observó una gran variabilidad en los resultados, obteniéndose valores mínimos de 153,67 μ m, y máximos de 300,48 μ m sobre la misma probeta. Estas diferencias se atribuyen a la naturaleza heterogénea de los recubrimientos [3]. Debido a esto se realizó un barrido detallado, seleccionando aquellas más homogéneas y que presentaron los mayores espesores de termorrociado.

Microestructura y mediciones de porosidad del termorrociado sin tratamiento: El análisis de la microestructura reveló zonas con porosidad abundante y de gran tamaño (Figura 1a), que facilitarían el contacto del electrolito con el sustrato, y así ocasionarían corrosión del mismo; mientras que en otras zonas presenta uniformidad y poca porosidad (Figura 1b) evidenciando el carácter heterogéneo del termorrociado. La porosidad promedio fue del 14%, la cual es comparable con el valor de 11% obtenido en investigaciones anteriores [3].

Evaluación de los diferentes tratamientos químicos superficiales estudiados

Probeta expuesta sin tratamiento químico (Blanco): El análisis después de un período de exposición de 5 meses reveló la presencia de productos de corrosión del acero base (Figura 2a). Realizando una inspección visual con una lupa estereoscópica (a 15X de magnificación), se observó corrosión localizada en los poros del recubrimiento (Figura 2b). La morfología de los productos de corrosión en la incisión (Figura 2c), muestra corrosión del acero base y la coloración del recubrimiento se torna oscura en los alrededores de la misma.



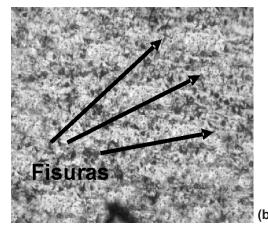


Figura 1. Micrografías de la estructura del área transversal de un termorrociado de aluminio sin exponer (200X). (a) Aspecto en forma y distribución de los poros.

(b) Fisuras transversales encontradas sobre el recubrimiento.

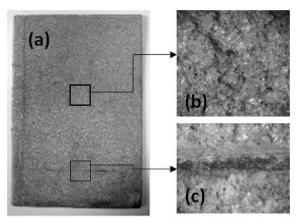


Figura 2. Probeta sin tratamiento (blanco) después de 5 meses de exposición.

Termorrociado de aluminio aplicado por el proceso de arco eléctrico, (a) Vista frontal de la probeta. (b) Detalle del recuadro indicado en (a), productos de corrosión en los poros (25X). (c) Detalle del recuadro indicado en (a) de la zona de la incisión, extremo derecho (25X).

indicando el inicio del proceso corrosivo del aluminio. Esto es evidencia de que el recubrimiento expuesto a la atmósfera, sufre corrosión localizada del acero base en los poros, pues el aluminio se pasiva (forma una película de alúmina) y no es capaz de proteger al acero [9].

Cabe destacar que las elevadas concentraciones de iones cloruro presentes en los ensayos acelerados, permite la absorción de éstos en los defectos de las capas de óxidos y conduce a la formación de complejos solubles $Al(OH)_2Cl$ [9]. Para evitar estos sitios activos (poros y rugosidad) y la formación de dichos productos solubles, poco protectores, se debe aplicar un tratamiento superficial que permita sellar estos poros antes de su exposición.

Inspección visual de las probetas con tratamientos químicos superficiales, y termorrociadas con aluminio luego de 5 meses de exposición

Tratamiento a base de sábila: En la vista frontal de la probeta (Figura 3a), se observó que los poros del recubrimiento fueron sellados por sus propios productos de corrosión; comportamiento que pudo ser confirmado a una mayor magnificación (Figura 3b). Este fenómeno se observó por toda la superficie de la probeta (Figura 3c). El efecto galvánico en la incisión muestra que el 100% de la misma presentó productos de corrosión del recubrimiento entremezclados con polvo atmosférico (Figura 3c); pero en la parte superior se observaron puntos localizados de corrosión que exponen el sustrato, por los cuales podría iniciarse una picadura. Sin embargo, las probetas con este tratamiento presentaron mejor protección galvánica que la observada para el blanco y el resto de los tratamientos químicos aplicados.

Tratamiento a base de ácido oxálico + tanino: El tanino fue empleado como aditivo en el tratamiento a base de ácido oxálico debido a sus propiedades oxidantes [10]. En toda la probeta sólo se aprecia un punto de corrosión del sustrato; el resto del área presentaba puntos localizados de

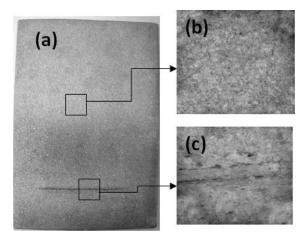


Figura 3. Tratamiento superficial de sábila después de 5 meses de exposición, (a) Vista frontal de la probeta. (b) Detalle del recuadro indicado en (a) mostrando productos de corrosión (25X). (c) Detalle del recuadro indicado en (a) en la zona de la incisión, extremo derecho (25X).

corrosión del recubrimiento, como consecuencia de un posible efecto de sellado de las porosidades del termorrociado luego de la adición del tratamiento. Para la zona de la incisión, la corrosión del sustrato es mínima, lo que indica la existencia del efecto galvánico.

Tratamiento a base de ácido sulfúrico: Las probetas ya presentan puntos de corrosión del sustrato, principalmente en la parte superior de la probeta (Figuras 4a y 4b) y en las zonas cercanas a la incisión (Figura 4c); cuya formación puede ser atribuida a posibles porosidades interconectadas, que facilitarían la difusión de los contaminantes hacia el sustrato, pero en este caso, de menor extensión en comparación con el blanco (Figuras 2b y 2c). Por su parte, el sustrato expuesto en la incisión se encuentra bajo depósitos de productos de corrosión del aluminio y polvo atmosférico (Figura 4c); lo que ha disminuido gradualmente la corrosión del acero.

Tratamiento a base de ácido fosfórico + tanino: El análisis reveló la presencia de pequeños puntos de corrosión del aluminio, y parte del sustrato expuesto se encontró cubierto por productos blanquecinos, que podrían ser identificados como hidróxido de aluminio insoluble [9] (Figuras 5a y 5b); el cual cubre los poros y protege el sustrato.

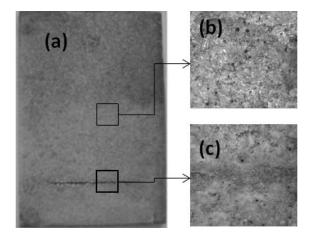


Figura 4. Tratamiento superficial de ácido sulfúrico después de 5 meses de exposición. (a) Vista frontal de la probeta. (b) Detalle del recuadro indicado en (a) mostrando productos de corrosión (25X). (c) Detalle del recuadro indicado en (a) en la zona de la incisión (25X).

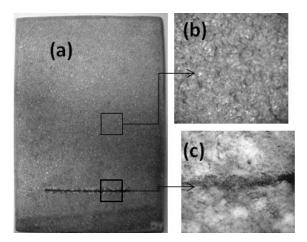


Figura 5. Tratamiento superficial de ácido fosfórico + tanino después de 5 meses de exposición.(a) Vista frontal de la probeta. (b) Detalle del recuadro indicado en (a) mostrando productos de corrosión (30X). (c) Detalle del recuadro indicado en (a) en la zona de la incisión (30X).

En la zona de la incisión se tuvo un efecto galvánico desfavorable (Figura 5c), ya que aproximadamente el 50% de la misma se encontró cubierta por productos de corrosión del sustrato. A pesar de que son visibles los productos del aluminio en las adyacencias de la incisión, éstos no son protectores, debido a que se originan como conse-

cuencia del aumento de iones Fe⁺³ producidos en la corrosión del acero base [3].

Tratamiento de Ematal + 1% tanino y Ematal + 0,1% tanino: Ambos tratamientos muestran ausencia de depósitos de polvo y/o sales sobre el recubrimiento, lo cual es indicativo del efecto de sellado de las porosidades del recubrimiento.

Tratamiento a base de ácido fosfórico, Ematal, ácido oxálico, ácido sulfúrico + tanino y convertidor de óxido comercial: El análisis de las probetas, evidencia que las mismas fueron atacadas más notoriamente en comparación con el blanco; por lo que se infiere que estos tratamientos no fueron efectivos para sellar los poros del recubrimiento.

Pérdida de espesor: La máxima pérdida de espesor se registró en la probeta con tratamiento a base de Ematal, siendo de 71,73 μ m aproximadamente; mientras que la mínima pérdida se registró para el tratamiento de ácido sulfúrico (15,73 μ m), seguida por la obtenida con los tratamientos de sábila, ácido oxálico, ácido fosfórico y ácido fosfórico con tanino (Figura 6).

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS): Entre los tratamientos sin tanino (Figura 7), el ácido sulfúrico mejora considerablemente las propiedades de los recubrimientos termorrociados, alcanzando un módulo de impedancia de $4,77~\mathrm{k}\Omega.\mathrm{cm}^2$; en comparación con el valor de $2,83~\mathrm{k}\Omega.\mathrm{cm}^2$ obtenido por el aluminio termorrociado sin tratamiento.

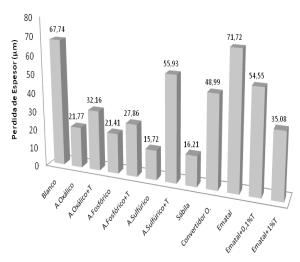


Figura 6. Pérdidas de espesor promedio para las probetas con diferentes tratamientos químicos superficiales, después de 5 meses de exposición a ensayos acelerados.

Por otra parte, el aporte de la solución de ácido oxálico no es significativo; mientras que la solución de ematal desmejora considerablemente las propiedades del recubrimiento, según los valores obtenidos del módulo de impedancia y del ángulo de fase para las probetas con dichos tratamientos (Figura 7).

En la Figura 8, se puede apreciar el desempeño de los tratamientos con tanino, donde el convertidor de óxido comercial alcanza los mayo-

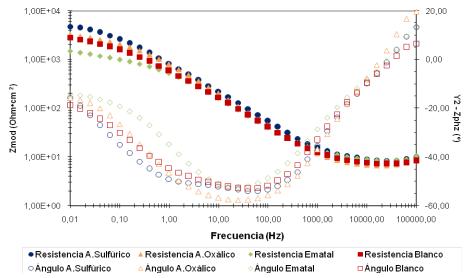


Figura 7. Diagrama de Bode para el aluminio termorrociado sobre acero al carbono, sometido a diferentes tratamientos químicos superficiales sin tanino luego de 5 meses de evaluación.

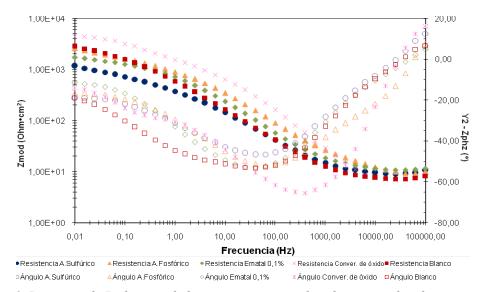


Figura 8. Diagrama de Bode para el aluminio termorrociado sobre acero al carbono, sometido a diferentes tratamientos químicos superficiales con tanino luego de 5 meses de evaluación.

res valores de resistencia, indicando así un mejor desempeño del termorrociado.

La solución de ematal con tanino presenta un comportamiento similar al mostrado en la Figura 7, con menor resistencia al obtenido para la probeta blanco, indicando así que dicho tratamiento carece de propiedades sellantes de poros desde el punto de vista electroquímico. Igualmente, el comportamiento del termorrociado sellado con la solución de ácido sulfúrico con tanino, muestra disminución del módulo de impedancia $(1,712~\mathrm{k}\Omega.\mathrm{cm}^2)$ y reducción del cambio de ángulo hacia valores de aproximadamente 47°, implicando la formación de productos de corrosión en el recubrimiento.

De esta manera, se puede considerar sin efecto la adición de taninos a las soluciones sellantes evaluadas, ya que para todas no solo disminuye la resistencia, sino que desmejora el comportamiento respecto al blanco. Sin embargo, el convertidor de óxido mejoró la resistencia a la corrosión como sellador del termorrociado.

En el caso del tratamiento con sábila se observó un comportamiento similar a los tratamientos con tanino; desmejorando el comportamiento del termorrociado con aluminio.

Polarización anódica: En la Figura 9, las menores densidades de corriente anódica pertenecen al blanco (0,2×10⁻⁵A/cm²) seguida por las probetas selladas con la solución de ácido sulfúrico

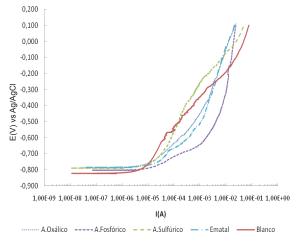


Figura 9. Curvas de polarización anódica (ASV) de probetas de aluminio termorrociado sobre acero al carbono, sometido a diferentes tratamientos químicos superficiales, sin tanino luego de 5 meses de evaluación.

 $(2.0\times10^{-5}\text{A/cm}^2)$. Mientras que en la Figura 10 se muestra un incremento de las densidades de corriente de corrosión (icor) para los tratamientos hasta un orden de magnitud $(1.0\times10^{-6}\text{ A/cm}^2)$ a $1.0\times10^{-6}\text{ A/cm}^2$), respecto al blanco, siendo las probetas selladas con acido sulfúrico mas tanino las que alcanzaron la mayor actividad. Como puede notarse, con el uso de esta técnica no se obtuvieron resultados que permitieran indicar que el uso de alguno de estos tratamientos mejora el comportamiento del termorrociado con aluminio;

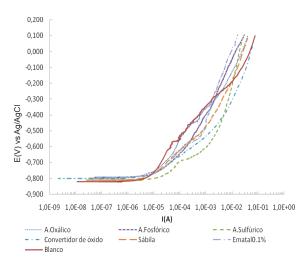


Figura 10. Curvas de polarización anódica (ASV) de probetas de aluminio termorrociado sobre acero al carbono, sometido a diferentes tratamientos químicos superficiales, con tanino luego de 5 meses de evaluación.

lo que si se observó con EIS. Esto se debe a que esta última técnica permite evaluar el comportamiento de estos tratamientos sin modificar la interfase recubrimiento/solución.

Ponderación final de los tratamientos aplicados: En la Tabla 1 se muestra la ponderación de los resultados, lo cual permitió determinar que tratamiento incrementó la eficiencia del termorrociado, dando como resultado que el ácido sulfúrico fue el mejor en líneas generales. Seguido de este tratamiento se encuentra el ácido oxálico y el tratamiento a base de sábila con diferencia mínima en su ponderación.

Cabe destacar que el tratamiento a base de sábila se destacó solo por su apariencia y porcentaje de área corroída obteniendo excelentes resultados, pero en los ensayos electroquímicos no se refleja dicho comportamiento. El resto de los tratamientos evaluados no aportan beneficio alguno al desempeño del termorrociado. Estos resultados se correlacionan con los resultados expuestos a lo largo de todas las pruebas (Tabla 1).

A pesar de que todas las pruebas tuvieron igual importancia dentro de la ponderación, las pruebas más contundentes para la evaluación de los tratamientos en los recubrimientos de aluminio fueron la inspección visual y la pérdida de espesor, debido a que estas reflejan el comportamiento del material a las condiciones reales de exposición.

Conclusiones

- El tratamiento que incrementó la eficiencia del termorrociado, fue el de ácido sulfúrico, seguido del ácido oxálico y la sábila.
- El tratamiento con menor pérdida de espesor fue el ácido sulfúrico, seguido de la sábila y ácido fosfórico.

Tabla 1. Ponderación de los Resultados

	Pruebas	Inspección visual	Pérdida de espesor -	Pruebas Electroquímicas		~
T R A T A M I E N T O S				EIS	Polarización Anódica	- Σ
	1. Blanco	4	10	4	1	19
	2. Ácido Oxálico	6	4	3	3	16
	3. Ácido Oxálico +T	2	6	7	4	19
	4. Ácido Fosfórico	8	3	10	7	28
	5. Ácido Fosfórico +T	7	5	5	10	27
	6. Ácido Sulfúrico	5	1	1	2	9
	7. Ácido Sulfúrico +T	11	9	11	11	42
	8. Convertidor de Óxidos	10	7	2	8	27
	9. Sábila	1	2	6	9	18
	10. Ematal	9	11	8	5	33
	11. Ematal + 0,1% T	3	8	9	6	26

- 3. El tratamiento con mejores resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, luego de 5 meses de exposición, fue el de ácido sulfúrico y convertidor de óxidos.
- La técnica de polarización anódica no permitió evaluar el comportamiento de los diferentes tratamientos.
- La adición de tanino a los tratamientos no incrementa la eficiencia de los mismos en el sellado de las probetas termorrociadas con aluminio.

Referencias bibliográficas

- 1. Norma BS 5493. Code of practice for protective coating of iron and steel structures against corrosion. Metal structures Surface treatment and coating in general. British Standards. (1977).
- Morcillo, M., Almeida, E., Fragata. F., Panossian Z. "Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Ibero América". Parte II (Red temática PATINA, XV.D). España, 2002.
- Salas O., Troconis O., Rojas D., Tosaya A., Romero N. "Six-Year Evaluation of Thermal-Sprayed Coating of Zn/Al in Tropical Marine Environments". International Journal of Corrosion. Volume 2012, (2012).
- 4. Cotell, C. M., Sprague, J. A., and Smidt, F. A., Jr. ASM Handbook. Vol. 5. ASM International Handbook Committee. USA, 1994.

- ASTM D1186 Standard Test Method for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings applied to a Ferrous Base. West Conshohocken, PA: ASTM International. (2002).
- ISO 11474. Corrosion of metals and alloys: "Corrosion tests in artificial atmosphere" Accelerated outdoor test by intermittent spraying of a salt solution (Scab test). (1998).
- 7. ISO 2810 Paints and Varnish. Natural weathering of coating Exposure and assessment. (2005).
- 8. ASTM E2109 "Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings". West Conshohocken, PA: ASTM International. (2004).
- Morcillo, M., Almeida, M., Rosales, B., Uruchurtu, J., Marrocos, M. "Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera de Iberoamérica. Parte I. Mapas de Iberoamérica de Corrosividad Atmosférica (PROYECTO MI-CAT, XV. 1 /CYTED).Madrid, España.(1998)
- Iorio, A., Niño, A., Pinto, M., Moina, C. A., Vorobey, A. "Uso de tanino en pinturas anticorrosivos". Centro de Investigación y Desarrollo sobre Electrodeposición y Procesos Superficiales (CIEPS), Argentina, 2000.

Recibido el 30 de Octubre de 2013 En forma revisada el 14 de Julio de 2014