



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EL PAVONADO, UNA ALTERNATIVA PARA LA PROTECCION DEL ACERO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

RALF RICHARD ROSE DOMINGUEZ

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA



MEXICO, D. F.

1984

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

**Jurado Asignado:**

**Presidente:** Prof. Joan Genescá Llongueras

**Vocal:** Prof. Miguel Saloma Terrazas

**Secretario:** Prof. Antonio Huerta Cerdán

**1er. Suplente:** Prof. Tezozomoc Pérez López

**2do. Suplente:** Prof. Carlos Rodríguez Rivera

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio de Corrosión, Facultad de Química,

Edificio "D", Circuito Institutos s/n, C.U.

Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor del tema:** Prof. Joan Genescá Llongueras

**Sustentante:** Ralf Richard Rose Domínguez

Dedico con todo mi cariño, admiración y respeto este trabajo a mis padres Martha y Gerhard quienes me han dado la vida y enseñado a valorar los más bellos principios de ésta.

A mis hermanos Chelita y Dirk, a quienes deseo lo mejor.

A mis queridos maestros, cuya labor desinteresada e incansable forja estudiantes de calidad y hombres de bien.

A mi novia Laura , gracias...

A mis Tías, familiares y amigos.

## RESUMEN

Esta tesis presenta al lector un aspecto global y práctico acerca del proceso del pavonado en Fe, un proceso antiguo, sencillo y barato. Se muestran ventajas y desventajas de dicho proceso, dándole un enfoque ecológico. Consta de un estudio de mercado a nivel nacional, ya que se trata de un proceso ya existente; una revisión bibliográfica a nivel internacional y de una parte experimental consistente a su vez de métodos para pavonar hierro o acero, y de una evaluación de las propiedades contra la corrosión del acero pavonado en presencia de  $\text{SO}_2$ . Esta evaluación se realizó a partir de técnicas electroquímicas (Tafel, Rp), pérdida de peso y de una técnica reciente llamada impedancia electroquímica.

Se encontró que se han realizado investigaciones recientes en países como Japón, China y los EEUU acerca del pavonado a pesar de que en la industria se dice que éste tiende a desaparecer. Sus usos y aplicaciones hoy en día son variados y extensos. En lo que se refiere a la parte de evaluación de propiedades contra la corrosión se encontró que la técnica de pérdida de peso resultó ser la más efectiva para determinar velocidades de corrosión, mientras que las técnicas electroquímicas Tafel, Rp e Impedancia podrían tal vez ser útiles para seguir el deterioro de la capa de pavonado, mas no para determinar velocidades de corrosión. La técnica de impedancia electroquímica, sin embargo, demostró ser una herramienta poderosa, rápida y útil en el sentido de poder seguir el comportamiento del recubrimiento de pavonado a través de los componentes del circuito eléctrico equivalente propuesto.

**INDICE**

Resumen.....	I
<b>Capítulo I.- Aspectos Generales:</b>	
Definición, Tipos y Aplicaciones.....	3
Aspecto Ecológico.....	5
Fundamentos Teóricos.....	7
<b>Capítulo II.- Revisión Bibliográfica.....</b>	<b>10</b>
Estudio de Mercado.....	13
<b>Capítulo III.- Técnica Experimental.....</b>	<b>19</b>
Proceso Industrial de Pavonado.....	19
Métodos Diversos de Pavonado.....	22
Técnicas Electroquímicas.....	25
3.1 Técnica de Pérdida de Peso.....	25
3.2 Técnica de Rp.....	26
3.3 Técnica de Tafel.....	29
3.4 Técnica de Impedancia Electroquímica.....	33
<b>Capítulo IV.- Resultados.....</b>	<b>38</b>
4.1 Técnica de Pérdida de Peso.....	38
4.2 Técnica de Rp.....	41
4.3 Técnica de Tafel.....	44
4.4 Técnica de Impedancia Electroquímica.....	56
<b>Capítulo V.- Análisis de Resultados.....</b>	<b>65</b>
Análisis Bibliográfico y de Mercado.....	65
Análisis de Resultados Experimentales.....	66
Conclusiones.....	74
<b>Capítulo VI.- Bibliografía.....</b>	<b>75</b>

## CAPITULO I

### ASPECTOS GENERALES

#### **Definición:**

El proceso de pavonado es producir una capa de óxido negro o café sobre una superficie metálica por medio de una sal que provoca una oxidación acelerada hasta el color máximo del óxido que es el negro y cuyas finalidades podrán ser ornamentales o como protección del metal.

#### **Tipos:**

El proceso de pavonado puede clasificarse de dos maneras:

- Por su coloración

Existen, como lo dice la definición, pavonados café, azul y negro, siendo éste último el más empleado.

- Por el tipo de material base

Se pueden pavonar aceros, hierro, cobre, y otras aleaciones metálicas como el Zinalco. En el caso del aluminio, éste de oxidación controlada, se llama anodizado.

#### **Aplicaciones:**

El recubrimiento de pavonado sobre fierro hoy en día parecería que tiende a desaparecer. Sin embargo, su empleo sigue vigente y abarca un gran campo de usos. El color negro, característico del pavonado, da un acabado de aspecto elegante y serio a las piezas.

Es igualmente conocido que existen otros tipos de recubrimientos que poseen mejores propiedades como puede ser en este caso en particular, mayor resistencia a la corrosión; un ejemplo serían los recubrimientos con cromatos y fosfatos.

El objetivo que se persigue con este proyecto es mostrar al empresario industrial un punto de vista diferente, o por lo menos que ha cobrado gran importancia hoy en día, que es el ecológico.

Espero que al final de esta tesis el lector pueda saber con más seguridad si el proceso de pavonado le es conveniente o no para su producto, así como las técnicas de control más adecuados.

Entre las aplicaciones más comunes del pavonado se encuentra en la industria militar, específicamente en armamento. Otro uso actual es el de la industria de la electrónica, en particular a piezas que conforman parte de estructuras internas y/o externas de aparatos como videocasseteras, artículos fotográficos, etc.. Igualmente la industria automotriz ocupa hoy en día el proceso de pavonado para algunas piezas como tornillos, anillos, baleros, bases metálicas de bujías, y entre otras tantas aplicaciones se sabe que el Sistema de Transporte Colectivo Metro emplea piezas estructurales pavonadas, además de la tornillería ya mencionada.

El proceso de pavonado no es nuevo, por el contrario podría decirse que es antiguo por lo sencillo que es; sin embargo existe muy poca información científica reciente al respecto. Esto obliga a uno a reflexionar y a llegar a ciertas preguntas ¿ Se conocerá todo acerca del pavonado ? De ser cierto eso ¿ Por qué no optimizar al proceso ? ¿ Por qué a pesar de ser más sencillo y sobre todo más barato como se verá más adelante, se prefieren otros procesos de protección a la corrosión ? Estas y otras preguntas como el por qué se escogió este tema, se espera poder responder a través de este trabajo de investigación.

### **Aspecto Ecológico**

Por otro lado, es por demás conocido, que la contaminación en todos los aspectos se ha convertido en un problema a nivel mundial que ha provocado, y seguirá provocando sino se controla, grandes y graves trastornos al equilibrio ecológico del medio ambiente en el que vivimos. Uno de los problemas más graves causados por los avances de la tecnología, es la corrosión de los materiales como consecuencia de la agresividad atmosférica Incluyendo la destrucción de las estructuras metálicas, construcciones, materiales y aleaciones debido a que el 80 % están expuestos a este medio. Existen muchos tipos de contaminantes como son: humo, lluvia "ácida", polvo, cenizas, diversos gases, como el  $SO_2$ , el  $NO_x$ , y otras sustancias.

La mayoría de los metales en contacto con el medio ambiente forman un sistema termodinámicamente inestable. A excepción de los metales nobles, todos los demás reaccionan y se transforman en óxidos. Todos los metales pueden ser usados siempre que su velocidad de deterioro sea aceptablemente baja.

Las pérdidas por corrosión están relacionadas directamente con el tipo de atmósfera donde se encuentran expuestos los materiales que la sufren. Estas atmósferas pueden ser del tipo rural, urbana, marina o industrial o alguna combinación de estas (Ver tabla 1). Las pérdidas en términos económicos son cuantiosas, sumando miles de millones de nuevos pesos.[4]

Tabla 1. Velocidades de Corrosión de Acero al Carbón en Diferentes

Tipos de Atmósferas (Ejemplos)

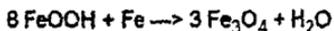
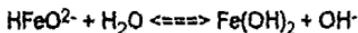
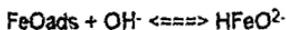
Tipo de Atmósfera	Velocidad de Depositación de $\text{SO}_2$ ( $\text{mg SO}_2/\text{m}^2 \text{ día}$ )	Velocidad de Corrosión en Estado Estable ( $\mu\text{m} / \text{año}$ )	Lugar	Velocidad de Corrosión en Estado Estable ( $\mu\text{m} / \text{año}$ )
Rural	<20	5-10	Flahaut (Suecia)	8
			Zvenigorod (Rusia)	7
			Kasperska (Checoslov.)	9
			Picherand (Francia)	6
Urbana	20-110	10-30	Estocolmo (Suecia)	30
			Moscú (Rusia)	20
			Praga (Checoslovaquia)	28
			St Denis (Francia)	18
Industrial	110-aprox.200	30-60	Most (Checoslovaquia)	39
			Kapisty (Checoslov.)	52
			Auby (Francia)	50
			Duisburg (Alemania)	70

Mucho se ha dicho de que la atmósfera marina es la más agresiva por la presencia de los iones cloruros, pero sin embargo la atmósfera urbana o industrial con el paso de los años se ha vuelto igualmente o quizá más dañina tanto a las estructuras metálicas como a los seres vivos. El creciente aumento del contenido de azufre en el medio ambiente, provocado principalmente por la mala calidad de los combustibles, ha hecho pensar a muchos investigadores que la clásica prueba de cámara salina para medir velocidades de corrosión ya no es tan confiable como antes, debido a que sólo contempla a los iones cloruro como causa de corrosión. Es por esto que este trabajo de investigación contempla el caso de presencia de iones sulfato, los cuales representan de manera más fiel una atmósfera de tipo urbana, o industrial, o la mezcla de ambas.

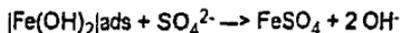
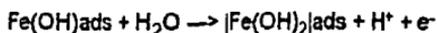
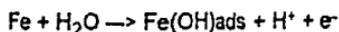
#### Fundamentos Teóricos:

Las reacciones que intervienen durante el proceso de pavorado y ataque de éste son las siguientes:

Disolución anódica en presencia de iones OH<sup>-</sup>



Disolución anódica en presencia de iones  $\text{SO}_4^{2-}$



Existen diferentes tipos de  $\text{FeOOH}$  los cuales son :

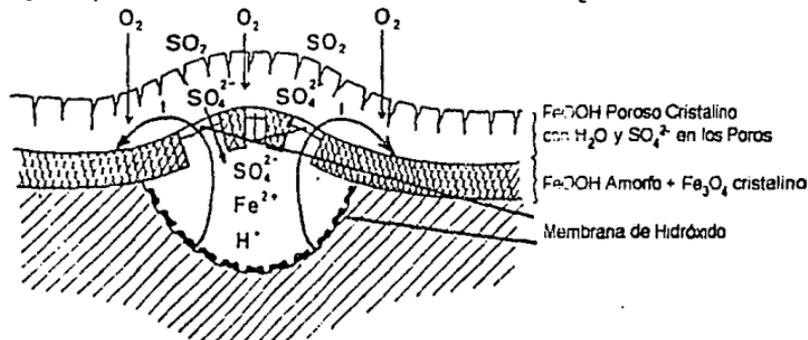
Alfa- $\text{FeOOH}$  (goethita), Beta- $\text{FeOOH}$  (akageneita), Gama- $\text{FeOOH}$  (lepidocrocita), Delta- $\text{FeOOH}$ .

La capa de óxido formada sobre acero sin alea consiste generalmente de dos regiones (Ver figura 1):

1. Una región interna, inmediata a la interfase acero/óxido, constituida principalmente por  $\text{FeOOH}$  amorfo denso con algunos cristales de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
2. Una región externa constituida por cristales dispersos de alfa  $\text{FeOOH}$  y gama  $\text{FeOOH}$

Hay que mencionar que la composición de la capa difiere con el tiempo de exposición y con las condiciones de exposición.

Fig.1 Esquema de la Corrosión del Acero en Presencia de  $\text{SO}_2$



La corrosión atmosférica del acero al carbón fue considerada comúnmente en el pasado como un proceso de corrosión generalizada. Se creía que se originaba en celdas con ánodos y cátodos microscópicos que fluctuaban en la superficie de una manera estadísticamente desordenada. Investigaciones hechas en las últimas dos décadas han mostrado, sin embargo, que el proceso de corrosión, el cual es electroquímico por naturaleza, se lleva a cabo en celdas de dimensiones macroscópicas con áreas anódicas y catódicas bien diferenciadas.[9]

La capa de óxido formada es de 0.06-0.1 milésimas, es porosa, lo que le confiere unas características absorbentes, lo cual es beneficioso a causa de su capacidad para adoptar diversas coloraciones. Sin embargo, esta porosidad no es buena desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión. Para mantener la eficacia aislante de la barrera de óxido a pesar de su carácter poroso, es conveniente aplicar un sellador en forma de aceite de pino, cera, o laca .

La adición de iones  $\text{OH}^-$  a un medio acuoso disminuye la velocidad de corrosión del acero al igual que de otros metales. Los iones hidroxil actúan como inhibidores anódicos, los cuales incrementan la polarización anódica ayudando a formar una película protectora y manteniéndola en buen estado.[6]

## CAPITULO II

### REVISION BIBLIOGRAFICA

Esta revisión bibliográfica se realizó a nivel internacional con el objetivo de conocer el grado de investigación referente al proceso de pavonado de hierro y acero. Para tal efecto se consultó al Centro de Investigación Químico-Tecnológica ubicado en la Facultad de Química de la UNAM, C.U.

La base de datos consultada fue METADEX (R), cuyos registros datan desde el año de 1964 y abarca aproximadamente 1400 publicaciones referentes a la ingeniería y tecnología en todo el mundo. Los registros obtenidos fueron los siguientes:

- Luecke, A.A.; Dorsett, T.E.

Black Topcoating Composition.

Metal Coatings International Patent: US5006597, 9 Apr. 1991, USA.

- Yang, M.H.

Blackening of Iron and Steel at Room Temperature.

Heat Treatment of Metals, 55, 48-49, Feb. 1991, China.

(Resumen en Inglés)

- Ruhland, M

Blackening Ferrous Metals.

Products Finishing (Cincinnati), 56, (1-A, (Suppl. Directory), 289-294,

Oct. 1991, USA.

- Nayar, H.; Phillips, T.

Oxide Coating Process to Improve Corrosion Resistance of  
Sintered Steel Parts.

Industrial Heating, 59, 41-44, Apr. 1992, USA.

- Daniels, C.

Black-Oxide Basics.

Products Finishing (Cincinnati), 56, 62-65, July 1992, USA.

- Yang, G.L.; Guo, W Q; Chao, G.; Wu, D.L.

Chemical Colouring of Steel at Room Temperature

Materials Protection, 25, 29-31, May 1992, China.

(Resumen en Inglés)

- Ruhland, M

Blackening Ferrous Metal.

Products Finishing (Cincinnati), 57, (1-A), 266-272, Oct. 1992, USA.

- Tomomo, Rihei

Properties of Black Oxide Films on Iron.

Products Finishing, 32, 60-64, 66-69, Aug. 1968, USA.

- Inagaki, N.

Properties of Blackening Film on Steel Obtained by Chemical  
Treatment in Alkaline Solution.

Journal Met. Finish. Soc. of Jpn., 29, 251-255, May 1978, Japan.

(Resumen en Inglés)

- s/a

Cold Metal Colouring—a Viable Alternative.

Trans. Inst. Met. Finish., 65, 19-21, Aug. 1987, USA.

- Ruhland, M.

Blackening Ferrous Metals at Room Temperature.

Metifax, 33, 58-69, June 1989, USA.

Como se puede apreciar de los registros anteriores, existe realmente poca investigación referente al pavonado de acero. De un total de 45 publicaciones encontradas, sólo 11 tratan el proceso de pavonado de acero o hierro, mientras que el resto de los artículos trata acerca de pavonado de otros metales o aleaciones.

De los títulos anteriores se realizó su búsqueda en las principales bibliotecas y centros de información tecnológica del país, a través del Centro de Información Científica y Tecnológica de la UNAM (CICH), no encontrándose alguna de las publicaciones mencionadas aquí en México.

En lo que se refiere a libros de texto consultados en las bibliotecas de Ingeniería, Química, Instituto de Materiales hay únicamente información básica al respecto.

## Estudio de Mercado

Con el propósito de conocer la situación actual del mercado referente al proceso de pavonado de hierro o acero se realizó una serie de encuestas a las principales empresas radicadas en México productoras y comercializadoras de compuestos químicos relacionadas con la galvanoplastia.

Se escogieron a éstas con el objeto de garantizar una mayor y mejor cobertura, ya que de haber hecho las encuestas a plantas y talleres de galvanoplastia, los resultados no hubieran sido ni completos, ni tan confiables.

Los resultados obtenidos muestran una clara vigencia del proceso del pavonado. Sin embargo algunas empresas encuestadas manifestaron que la tendencia de este proceso es la desaparición, argumentando que existen nuevos procesos que dan mayor resistencia a la corrosión comparados con el pavonado. (Ver gráficos de Estudio de Mercado)

Las empresas consultadas fueron escogidas de la Guía de la Industria Química versión 1991. Se encuestaron 20 empresas de un total de 25; cuatro ya no existen y una no dió información.

### Empresas encuestadas:

- 1- Anionik Niederschlag S.A.

Prongación Morelos #40, Xocoyahuaco, Puente de Vigas. CP. 54080, Tlalnepantla, Edo. de Méx.

Tel.572-00-33

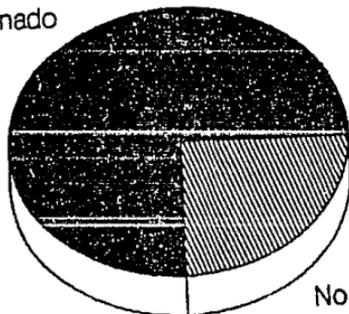
- 2- Aurodep S.A.  
Lago Neuchatel #34, Col. Ampliación Granada, Deleg.  
Miguel Hidaigo, CP 11520, D.F.  
Tel.250-45-77
- 3- Carolay S.A.  
Jaime Torres Bodet #49, Sta. Ma. la Ribera, 06400  
Tel.547-67-72
- 4- Corporación Tecnológica Industrial  
Av. Insurgentes Sur 299-203, Col. Hipódromo Condesa  
CP 06170, D.F., Tel. 584-57-11
- 5- Degussa México  
Calz. México Xochimilco #5149, Col. Arenal, CP 14610  
Tel.673-13-70
- 6- Diamantex  
Isabel la Católica # 24-202, CP 06000, D.F.  
Tel.518-14-88
- 7- Erthone-Omi de México  
Norte 59 #896, Col. Industrial Vallejo, CP 02300, D.F.  
Tel.587-17-00
- 8- Galber S.A.  
Calle 2 # 2711, Zona Ind.Guadalajara, CP 44940, Jal.  
Tel.11-03-53
- 9- Galvanolyte S.A  
Fefipe Angeles #53, Tlaineportia CP 54100, Edo. de  
México, Tel.391-25-74

- 10- Galvanoquímica Mexicana S.A.  
Benito Juárez Lt. 337-338 Mz. 31, Col. Sta. María  
Aztahuacán, CP 09500, D.F. Tel.574-03-74
- 11- Galvaquímica S.A.  
Blvd. Centro Industrial # 22, Fracc. Ind. Pte. de  
Vigas, CP 54070, Tel.390-14-22
- 12- Harshaw-Juárez de México  
Tezozomoc #52, Ampl. Sta. Lucía, Azcapotzalco D.F.  
Tel. 561-85-33
- 13- Hubame S.A.  
Apdo. Postal 154, Col del Valle, CP 66220  
Monterrey, N.L., Tel.91-83-78-44-11
- 14- Metales Electroprocesados S.A.  
Calle 9 # 88, Col. Olivar del Conde 1a. Sección  
CP 01400, D.F., Tel.651-87-76
- 15- Oakite Mexicana S.A. (No existe)  
Oriente 171 #440, Aragón Inguarán CP 07820  
Tel.523-84-04
- 16- Plásticos Especializados Mexicanos  
Maíz #180-3, CP 09810, D.F., Tel.581-28-56
- 17- Prister Paris S.A.  
Camelia #268, Col. Guerrero, CP06300, D.F.  
Tel.526-18-98

- 18- Productos Electroquímicos S.A. (No existe)  
Poniente 140 # 699-B, Vallejo CP 02300  
Tel.587-27-19
- 19- Productos Químicos Facyquim S.A. (No existe)  
Calle Edo. de Jalisco #189, Col Providencia  
CP 07550, Tel.567-20-78
- 20- Productos Químicos Industriales S.A.  
Calle 12 #17, Col. Moctezuma, CP 15500, D.F.  
Tel.762-15-32
- 21- Química Henkel S.A.  
Km 20.5 Carr.México-Laredo, CP 55090, Ecatepec  
Tel.787-18-99
- 22- Químicos y Metales Industriales S.A.  
Nvo. Sto. Domingo #179-A, Fracc. Ind. Sn. Antonio  
Azcapotzalco, CP 03780, Tel.352-63-66
- 23- Rafco Kemicals S.A. (No existe)  
Esfuerzo Nacional #27, Local 4-B, Fracc. Ind. Aloe  
Blanco, Naucalpan, CP 53370, Tel.576-06-14
- 24- Raw Material S.A.  
Miguel Hidalgo #105, Sn. Juan Ixtuapepec  
Tel.755-89-86
- 25- Turco & Descalzi de México S.A.  
Poniente 148 #974, Vallejo, CP 02300  
Tel.587-87-55

Gráfica 1. Estudio de Mercado. Venta de Sales para Pavonar Fe.

Vende Sal Pavonado  
75.0%

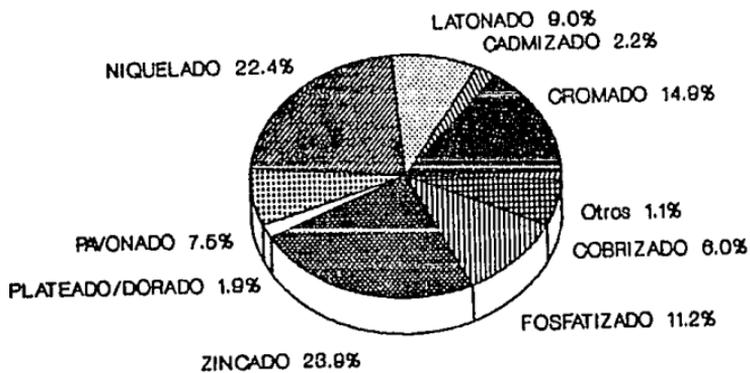


No vende Sal Pavonar  
25.0%

Julio de 1994

Gráfica 2. Estudio de Mercado. Procesos Principales de la Industria de la

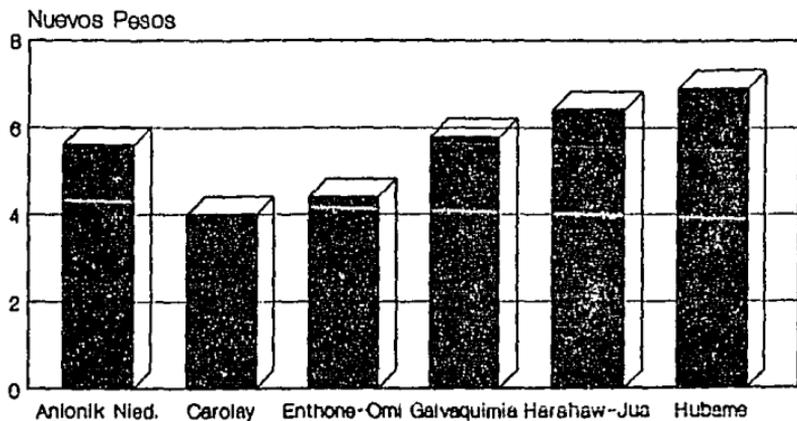
Glavanoplastia de Fe en México



Julio de 1994

Gráfica 3. Estudio de Mercado. Precio de Sales para Pavonar Fe

(Precio por Kg)



Datos Proporcionados por Varias Empresas

Julio de 1984

## CAPITULO III

### TECNICA EXPERIMENTAL

#### Procesos de Pavonado

El pavonado es un proceso sencillo usado por Inmersión en caliente. Se puede emplear sobre superficies pulidas o no pulidas dependiendo del brillo deseado; en acero brillante se obtienen acabados negros brillantes, mientras que las superficies rugosas o limpiadas a chorro de arena, producen una apariencia aterciopelada. La sal de pavonado puede ser aplicada en grandes variedades de aceros al carbón, siempre y cuando las aleaciones en los metales no sean muy altas. Se obtiene una mejora en la resistencia a la corrosión cuando el proceso de pavonado es seguido por una inmersión en aceite retardador de la oxidación (aceite de pino, por ejemplo), cera o laca. El tipo de postratamiento del pavonado dependerá de la protección contra la corrosión deseada.

Para poder realizar el proceso de pavonado es necesario que las piezas a trabajar estén limpias de grasas, aceites, pastas, etc., además de que deberán estar exentas de óxidos debido a que éste se adhiere a la pieza dándole un color café rojizo al acabado final. Las piezas conteniendo cantidades grandes de aluminio, latón, estaño, zinc o acero galvanizado no deben procesarse.

El ciclo de operación de acabado de una pieza es:

- 1- Pulido y abrillantado
- 2- Desengrase alcalino (Puede ser con solvente y Desengrase Electrolítico también)
- 3- Enjuague en agua fría
- 4- Inmersión en ácido
- 5- Enjuague en agua fría
- 6- Enjuague y neutralizado caliente con solución alcalina
- 7- Pavonado
- 8- Enjuague en agua caliente
- 9- Enjuague
- 10- Sellado, inmersión en aceite soluble, laca, cera, aceite industrial, etc.
- 11- Secado.

Usualmente las inmersiones en ácido son requeridas solamente cuando se encuentran costras, escamas u óxidos.

Equipo requerido:

En general: Ningún equipo fabricado de aluminio, latón, bronce, cobre, estaño, zinc o acero galvanizado debe hacer contacto con la solución de pavonado. Tanque: Se recomienda acero dulce y no de acero inoxidable. Intercambiadores de calor: Acero dulce. Por causa de las altas temperaturas de operación, deberán emplearse sistemas de

control automático para mantener las temperaturas requeridas. El vapor no es satisfactorio. Control automático del nivel de la solución necesario. La evaporación produce cambios en la concentración, lo cual afecta el funcionamiento del proceso. Se recomienda diseñar un sistema de aspersión de agua, como una brisa fina sobre la superficie de la solución. También puede usarse el goteo de agua a través de una tubería de expansión por debajo de la superficie de la solución. No agregue agua directamente a la solución.

**Condiciones de Operación:**

Sal para pavonar: 900 a 1000 g/lt

Temperatura (Nivel del mar): 110 a 150 °C (ebullición)

Tiempo: 5 a 10 minutos

**Procedimiento de Preparación:**

Llenar el tanque con agua fría, hasta una tercera parte de su capacidad. Con agitación continua, lentamente, con precaución añadir la cantidad requerida de sal para pavonar. Después que todo el material ha sido añadido y disuelto, ajuste la solución con agua, al nivel de trabajo. Agite durante el calentamiento para asegurar la completa disolución de las sales cuando la solución empieza a hervir ligeramente. A la temperatura adecuada, la solución está lista para su empleo.

Los puntos de ebullición arriba del nivel recomendado, representan evaporaciones excesivas y requieren ajustes del nivel de las soluciones usando las técnicas descritas en la parte de equipo requerido. Recubrimientos rojos u oxidados pueden resultar cuando la concentración del baño es demasiado alta para el metal que está siendo procesado. Las bajas concentraciones de sal para pavonar causarán pérdida de la habilidad para recubrir o producirán depósitos delgados. Cualquier nata que resulte en la superficie de la solución debe ser removida.

#### Precauciones:

El ácido puede causar quemaduras por lo que se debe añadir lentamente. Evitar el contacto con la piel y los ojos, con el ácido o con las sales de pavonado. Usar ropa protectora y lentes de seguridad. Lave las áreas expuestas con agua fría y limpia. En caso de daño consultar al médico.

#### **Métodos Diversos de Pavonado**

Esta es tan solo una manera de pavonar, sin embargo es la más usada industrialmente por ser la más comercial. A continuación se dan en forma más breve otras formas de pavonar hierro o acero:

Quizá el método más antiguo y artesanal para pavonar es aquel que consiste en recubrir la pieza de hierro con una capa ligera de aceite (aceite animal o vegetal con algo de grafito). Poner el objeto sobre un fuego moderado de carbón de madera o una llama de gas, hasta que

se carbonize la grasa y resulte el pavón negro. Se recomienda repetir esta operación varias veces, después de frotar las superficies con un trapo seco y aplicar el aceite de nuevo. Cuando se ha llegado al negro deseado, se frota el objeto con un trapo empapado en aceite de linaza.[2]

Las armas eran pavonadas por un método similar. Se calentaba el arma en una fogata con carbón entre 370-425°C, siguiendo a esto se bajaba la temperatura a 340 °C y se le aplicaba una capa de una mezcla previamente preparada a base de hueso y aceite mineral. Se calentaba por varias horas y se dejaba enfriar para aplicarle entonces una capa de aceite que prevenía la corrosión. Se obtenía un acabado negro, el cual debía ser lubricado periódicamente.[1]

Otra forma de pavonado igualmente artesanal es la del pavonado negro suizo. Se agregan 30 g de ácido nítrico, 7.5 g de alcohol, 7.5 g de sulfato de cobre y 240 g de cloruro férrico en 1.5 litros de agua. Los objetos se sumergen en esta solución fría preparada o se aplica en frío sobre las superficies mate, evitando la formación de gotas. Se deja oxidar en el aire o mejor en vapor de agua durante varias horas, se hace hervir el objeto en agua limpia durante diez minutos, se seca y se frota. Este procedimiento se repite dos o tres veces y finalmente se frota con aceite de linaza caliente.[2]

Una corriente de aire empleada algunas veces en la parte final del recocido de aceros para herramienta logra formar una película de óxido, la cual ayuda a retener el aceite lubricante. Para aceros al carbón se requiere que la temperatura del chorro de aire sea mínimo de 315 °C, mientras que para aceros de alta velocidad ésta debe ser próxima a los 540 °C. Una broca comercial con recubrimiento de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 0.05-0.2 milésimas de espesor puede trabajar a temperaturas de hasta 900 °C sin deformarse.[1]

Existe igualmente un proceso de pavonado para hierro por vía electroquímica, el cual se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones de operación:[3]

Solución de NaOH al 40 %

Densidad de Corriente : 5-10 A/dm<sup>2</sup>

Temperatura: 122 °C

Voltaje: 1 V

Tiempo: 10 a 30 minutos

Piezas de acero inoxidable se pueden pavonar por inmersión en un baño de sales fundidas de dicromatos a 390-400 °C. El recubrimiento formado es de aprox. 0.01 milésimas de espesor.[1]

## TECNICAS ELECTROQUIMICAS

### 3.1 Pérdida de Peso

Esta técnica consiste en someter a una pieza metálica a un medio agresivo por un periodo de tiempo determinado. Su objetivo directo es poder determinar la velocidad de corrosión del metal en estudio. Dicho periodo de tiempo suele ser de varios días de duración de acuerdo a la norma que se esté empleando. Se escogió para este caso la norma ASTM G31 (1977), la cual se basa en la siguiente fórmula:

$$\text{Velocidad de Corrosión (mpy)} = \frac{(\text{Pérdida de Peso [g]} * 3.45E06)}{(\text{Area[cm}^2\text{]} * \text{tiempo[horas]} * \text{Densidad[g/cm}^3\text{]})}$$

Este método tiene la ventaja de ser sencillo, pero tiene varias limitantes como por ejemplo:

- No se saben los mecanismos de corrosión
- No se puede determinar la cinética con precisión, ya que sólo se obtiene un promedio
- El tipo de ataque químico debe ser uniforme, de lo contrario deja de ser válido este método.

Para saber la cinética del proceso se deben usar otros métodos como los que se mencionan a continuación.[10][16]

### 3.2 Técnica Electroquímica de Resistencia a la Polarización

La resistencia a la polarización,  $R_p$ , se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ . En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la  $i_{corr}$  está relacionada con  $R_p$  por la ecuación de Stern y Geary [13]:

$$i_{corr} = (b_a \cdot b_c) / 2.303(b_a + b_c) \cdot (1/R_p) = B/R_p$$

donde  $b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica.

Si el proceso está controlado por difusión, la ecuación anterior se reduce a: (Ver fig.2)

$$i_{corr} = b_a / 2.303(b_a + b_c) \cdot (1/R_p)$$

La determinación de la  $R_p$  se lleva a cabo normalmente en las proximidades del  $E_{corr}$  ( $|\eta| = |E - E_{corr}| < RT/F$ ) de preferencia con un barrido potenciodinámico. Para una determinación cuantitativa de la  $i_{corr}$  de acuerdo a las ecuaciones anteriores,  $R_p$  y  $B$ , deben ser determinadas simultáneamente. Asimismo, debe hacerse notar que las medidas de  $R_p$  experimentales contienen contribuciones de resistencias óhmicas tales como las de la capa de electrolito entre el capilar de Luggin y el electrodo de trabajo, capas superficiales, etc.

El error debido a la no compensación de estas resistencias puede ser considerable, con la consiguiente evaluación de velocidades de corrosión por defecto. En cambio, las modificaciones radicales del sistema en corrosión debidas a una excesiva polarización están normalmente ausentes en las medidas de  $R_p$ . De aquí que la mayoría de instrumentos comerciales estén basados en la determinación de  $R_p$  para determinar la velocidad de corrosión.

Sin embargo, la evaluación de la  $i_{CORR}$  a partir de la  $R_p$  de acuerdo con las ecuaciones presentadas, presupone que el sistema en corrosión está caracterizado por una reacción sencilla, lo cual incluye los fenómenos dependientes del tiempo y del potencial así como los procesos superpuestos.

Algunos factores que pueden influir en las medidas de  $R_p$  son:

- En medio ácido, la adsorción de hidrógeno atómico en la superficie del metal en corrosión y la absorción de  $H_2$  en el seno del mismo, pueden dar lugar a efectos de histéresis en las curvas de polarización, afectando entonces los valores medidos en la  $R_p$ .
- Las medidas de la  $R_p$  están también influenciadas por la adsorción de los productos intermedios de la reacción formados en el proceso de disolución anódica. El grado de cubrimiento de éstos es dependiente de diferentes parámetros específicos del sistema como son: potencial, pH, estructura superficial, tiempo de polarización, etc.
- En presencia de inhibidores, se puede obtener un comportamiento de polarización irreversible del sistema en corrosión, debido a los procesos de redox y de sorción.

Este método para determinar velocidades de corrosión resulta válido siempre y cuando las condiciones bajo las cuales el factor B permanece constante, debido a que en presencia de inhibidores éste varía. Por tal motivo y con el fin de establecer los casos en los cuales los métodos de medición de  $R_p$  son válidos y útiles para la determinación de la velocidades instantáneas de corrosión, es necesario precisar los siguientes parámetros: [13]

- Naturaleza del metal o aleación
- Estado de la superficie metálica
- Composición de la solución
- pH
- Potencial del electrodo de trabajo a corriente nula
- Aireación de la solución o gases disueltos
- Temperatura
- Circulación o estancamiento

Entre las ventajas principales de este método se encuentran:

- La posibilidad de conocer la velocidad de corrosión en el momento mismo en el cual se realiza la medida.
- La rapidez en las medidas, su gran sensibilidad, posibilidad de registro y por tanto de seguir la evolución de la velocidad instantánea de corrosión en función de las condiciones de marcha del sistema, con la posibilidad de automatizarlo

Se recomienda para cada nuevo sistema metal-electrolito, calibrar el método por medidas simultáneas de pérdida de peso con el fin de determinar de una manera conveniente la relación que une la  $R_p$  con la velocidad de

corrosión. Para ciertos sistemas, poco numerosos pero imprevisibles, la determinación de la velocidad de corrosión por el método de medida de  $R_p$  en corriente continua, conduce a resultados erróneos, siendo necesario recurrir a medidas de la resistencia de la transferencia con corriente alterna, a diferentes frecuencias. El carácter no-universal de la validez de las medidas de la  $R_p$ , hace necesario establecer un catálogo de los sistemas que conduzcan a resultados correctos y falsos.

### 3.3 Técnica Electroquímica de Conducta de Tafel

La Extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , en el potencial de corrosión,  $E = E_{corr}$  [12] [13](Ver fig.3 ). La velocidad de corrosión puede calcularse entonces mediante:

$$\text{Velocidad de Corrosión(mpy)} = (0.13 \cdot i_{corr} \cdot P.E) / d$$

dónde: mpy = millipulgadas por año

P.E. = peso equivalente de la especie que se corroe en gramos

d = densidad en gramos/cm<sup>3</sup>

$i_{corr}$  = densidad de corriente de corrosión en A/cm<sup>2</sup>

Las rectas de Tafel anódica y catódica están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log i / i_{corr} \quad \text{o} \quad \eta = b(\log i - \log i_{corr})$$

siendo  $b$  la pendiente de Tafel. La ecuación anterior corresponde a la forma general  $Y = MX + A$ , donde, a través de una representación gráfica de  $\eta$  vs  $\log i$  debe ser una recta de pendiente  $M$  y ordenada al origen  $A$ .

Las pendientes de Tafel anódica y catódica,  $b_a$  y  $b_c$ , pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica  $\eta$  vs  $\log i$ . Por lo general se expresan en unidades de mV / década .

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga:

$$i = i_0 \exp\{\alpha n F \eta_a / RT\} - \exp\{-(1-\alpha) n F \eta_c / RT\}$$

para  $\eta > 120$  mV se tiene:

$$i = i_0 \exp(\alpha n F \eta_a / RT) \implies \log i = \log i_0 + (\alpha n F \eta_a / RT)$$

$$\implies \eta_a = (RT / \alpha n F) \log (i / i_0) \implies \eta_a = b \log (i / i_0)$$

Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o no estacionario, en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta potenciales  $\eta \geq RT/F$

Debido a esta elevada polarización aplicada al electrodo de trabajo, se pueden llegar a provocar cambios irreversibles. Este método es de un valor limitado para propósitos de control de corrosión.

Una curva de Tafel generalmente se realiza polarizando a una especie metálica aproximadamente 300 mV anódicamente (hacia potenciales más positivos) y catódicamente (hacia potenciales más negativos) a partir del potencial de corrosión,  $E_{corr}$

En muchos sistemas que presentan corrosión uniforme en medio ácido, las velocidades de corrosión determinadas por este método presentan una buena concordancia con los resultados obtenidos por las mediciones de pérdida de peso. Sin embargo, en los sistemas que contienen oxígeno en soluciones de ácido débil, neutras o alcalinas, la densidad de corriente de corrosión viene determinada por el proceso de reducción de oxígeno, el cual está controlado por difusión:

$$i_{\text{corr}} = i_{\text{anódica}} (E = E_{\text{corr}}) = i_{\text{lim}, \text{dO}_2}$$

donde  $i_{\text{lim}, \text{dO}_2}$  es la densidad de corriente límite de difusión para la reducción del oxígeno. Bajo estas condiciones, se forman sobre la superficie del metal capas voluminosas y porosas de productos de corrosión (óxidos). De aquí que la velocidad de corrosión deba ser fuertemente dependiente del tiempo y de las condiciones hidrodinámicas. En este caso, la comparación entre los resultados analíticos y electroquímicos resulta ciertamente difícil.[13]

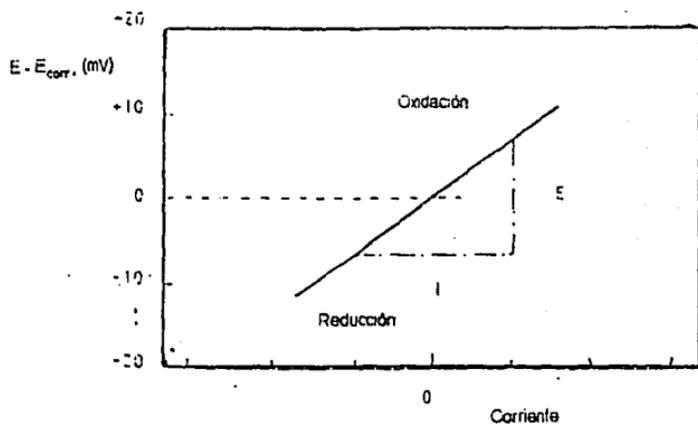
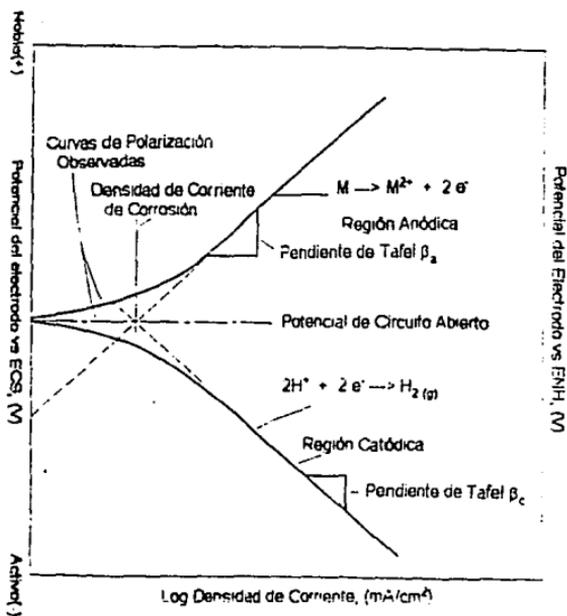
Fig.2 Determinación de  $R_p$ 

Fig.3 Determinación de Curvas de Tafel



### 3.4 Técnica Electroquímica de Impedancia Faradaica

Como definición, la impedancia faradaica también conocida como impedancia electroquímica, equivale en corriente alterna a la resistencia definida en los circuitos de corriente continua. En forma generalizada la impedancia es una función que relaciona matemáticamente el voltaje y la corriente alterna de un circuito eléctrico [7][11][12][14]; es decir, cuando una señal senoidal de voltaje  $V(t) = V_m \cdot \text{sen}(\omega t)$  que involucra una frecuencia  $f = \omega / 2 \pi$ , se aplica a un circuito eléctrico; la corriente resultante en el estado estacionario será una señal senoidal de corriente  $I(t) = I_m \cdot \text{sen}(\omega t + \Theta)$ , donde teta es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, que para el comportamiento simplemente resistivo vale cero y para el caso de capacitores o inductores sí existirá cierto desfaseamiento entre el voltaje aplicado y la corriente resultante (reactancia capacitiva o reactancia inductiva). Se puede entonces expresar matemáticamente a la impedancia como:

$$Z(\omega) = V(t) / I(t)$$

Cuya magnitud o módulo es:

$$|Z(\omega)| = V_m / I_m$$

Y su ángulo de fase es:  $\Theta(\omega)$

La impedancia es un número complejo que no varía con el tiempo y el ángulo de fase para cada instante, por lo que puede ser representada de la forma:

$$Z(\omega) = Z' + jZ''$$

donde:  $Z'$  = resistencia equivalente del circuito

$Z''$  = diferencia entre la reactancia inductiva y la reactancia capacitiva ( $X_L - X_C$ ), o reactancia equivalente del circuito.

Al hacer circular corriente alterna por un circuito eléctrico dentro de un determinado intervalo de frecuencias, se obtiene la variación de la impedancia correspondiente a ese intervalo de frecuencias (respuesta de frecuencias). Las representaciones más usuales de la respuesta de frecuencia de un sistema físico lineal son:

**Diagrama de Nyquist.** En este diagrama se representa la parte real contra la parte imaginaria de la impedancia, dando como gráfica comúnmente una curva de forma semicircular. Para lograr buenos resultados es necesario en ocasiones un barrido de frecuencias bastante amplio, de lo contrario se puede llegar a observar segmentos de la curva esperada. (Ver gráfica 4a)

**Diagrama de Bode.** Se representa el log de la frecuencia contra el log del módulo de la impedancia ( $\log|Z|$  vs  $\log f$ ), obteniéndose ya sea, curvas en forma de mesetas (presencia de resistencias) o pendientes negativas

(presencia de capacitores) o pendientes positivas (presencia de inductores). Generalmente estos diagramas tienen forma de "s" invertida cuando el circuito en estudio no contiene inductancias. (Ver gráfica 4b)

**Diagrama de Fase.** Este diagrama representa la variación del ángulo de fase con respecto al log de la frecuencia ( $\Theta$  vs  $\log f$ ), obteniéndose una curva con máximos (presencia de inductancias) y mínimos (presencia de capacitores). (Ver gráfica 4c)

Fig.4a Diagrama de Nyquist

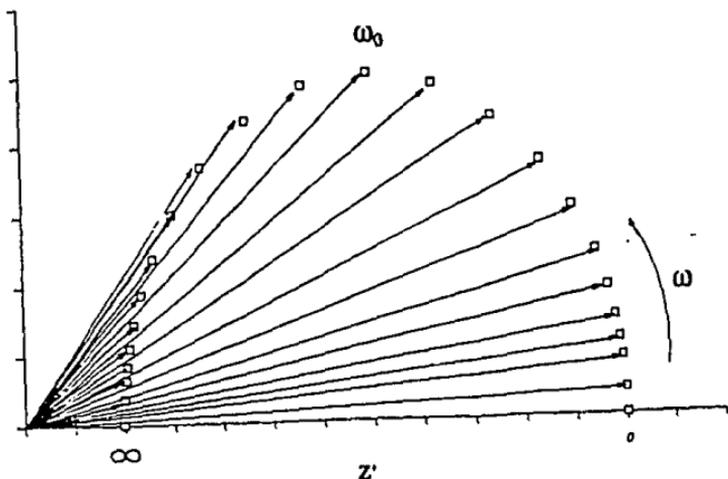


Fig.4b Diagrama de Bode

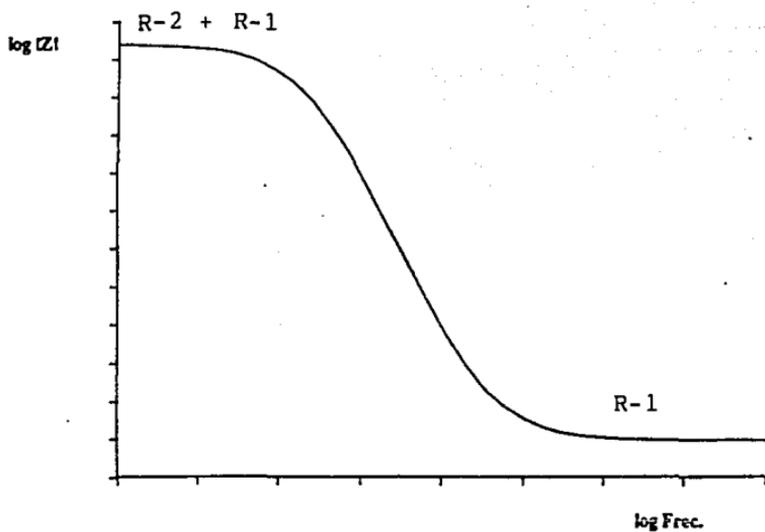
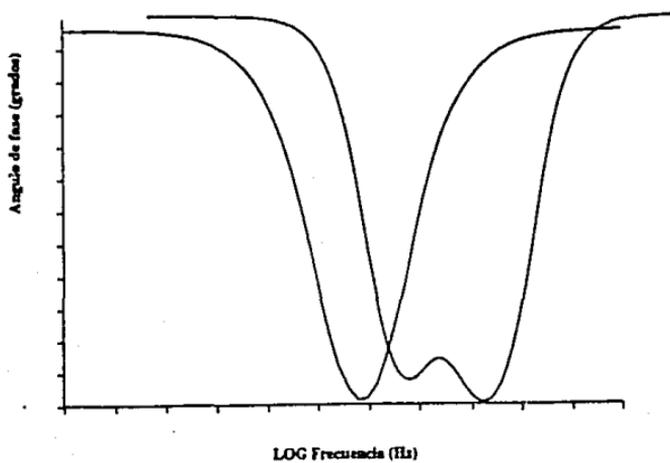


Fig.4c Diagrama de Fase



Aplicando esta técnica a los sistemas electroquímicos y de corrosión podemos decir que éstos no presentan capacitores, resistencias o inductores, pero si se observa una respuesta en impedancia que corresponde a la que se obtendría por el hecho de obtener circuitos en los que estén involucrados los componentes eléctricos mencionados.

En otras palabras, mediante el empleo de la impedancia como técnica electroquímica es posible visualizar los procesos que se llevan a cabo en una interfase electroquímica o en un proceso de corrosión y asignarles valores de resistencias y capacitancias. Al introducir una señal senoidal de voltaje se obtiene una respuesta senoidal de corriente. La respuesta en corriente normalmente no muestra el mismo ángulo de fase que presenta la señal que se alimentó a el sistema. [5]

De tal manera, se puede obtener información sobre el comportamiento eléctrico de dicho sistema, lo que a su vez permite modelar el comportamiento electroquímico de una capa de óxido mediante circuitos eléctricos equivalentes, los cuales toman en cuenta la atmósfera en la cual está expuesto dicho óxido.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las muestras metálicas a estudio tuvieron las siguientes características:

Lámina de acero bajo carbono pavonada bajo condiciones industriales. La sal empleada fué HJ-Fe 25, pavonada a 97°C por un intervalo de 15 minutos y sellado con aceite para motor de automóvil. Espesor de capa pavonada aproximado = 0.06 milésimas

Resultados de las Técnicas Electroquímicas

#### 4.1 Técnica de Pérdida de Peso

Para la prueba de pérdida de peso se requirió:

- 6 Plaquetas de lámina de acero bajo carbono pavonadas de 1 cm<sup>2</sup>
- 200 ml de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M
- 2 Vasos de precipitados de 100 ml
- Hilo nylon, tijeras, palillos
- Acetona

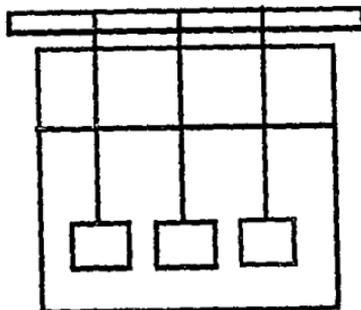
Se desengrasó con acetona, se secó , se pesó y se montó cada una de las plaquetas según el dispositivo mostrado en la fig.5 . Después de un periodo de 30 días se desmontaron, se limpiaron con acetona, se secaron y se volvieron a pesar. Se pesaron c/u antes y después de la prueba por triplicado para que sea representativa la medición y se sacó su promedio. Los cálculos de velocidad de corrosión (mpy) se realizaron según norma ASTM G31 (1977) . Se consideró como densidad de la lámina de acero bajo carbon igual a 7.86 g/cm<sup>3</sup>.

## 4.1 Resultados

Plaquita	Peso Inicial	Peso Final	Diferencia	Densidad	MPY
1	0.3463 g	0.3396 g	0.0067 g	7.86 g/cm <sup>3</sup>	4.084499
2	0.3578	0.3499	0.0079	7.86	4.816052
3	0.3319	0.3239	0.0080	7.86	4.877014
4	0.3335	0.3239	0.0096	7.86	5.852417
5	0.3444	0.3346	0.0098	7.86	5.974343

Para la realización de cada una de las otras técnicas electroquímicas mencionadas en el capítulo anterior, se empleó una celda de vidrio de 1 litro de capacidad de cinco bocas como se muestra en la fig. 6

Fig. 5 Dispositivo para Técnica de Pérdida de Peso





#### 4.2 Técnica Electroquímica de Resistencia a la Polarización:

Se aplicaron sobrepotenciales de +/- 20 mV al potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , y se leyeron después de 30 segundos las intensidades correspondientes.

Se realizaron estas pruebas por triplicado para garantizar su reproducibilidad, tanto para las probetas de lámina pavonada como para las de lámina desnuda.

Las ecuaciones a emplear de acuerdo con los fundamentos teóricos son:

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad i_{corr} = B / R_p \quad B = 0.026 V [13]$$

Con el objeto de poder comparar posteriormente los resultados, tanto de las técnicas de  $R_p$  como Tafel e Impedancia Electroquímica con las pruebas de Pérdida de Peso, es necesario realizar un ajuste de la  $i_{corr}$ . Esto se puede hacer mediante una integración de rango definido de 0 a 30 (30 fueron los días de la Prueba de Pérdida de Peso) de la  $i_{corr}$  en función del tiempo. Se supondrá que el valor de la  $i_{corr}$  permanece constante, por tanto la función a integrar será de primer orden. En consecuencia, una vez calculado el valor de la  $i_{corr}$  ajustada, se obtendrá un valor de velocidad de corrosión correspondiente.

#### 4.2 Resultados

##### 4.2.1 Prueba con electrodo pavonado vs ECS

Electrolito:  $Na_2SO_4$  0.5 M. Area = 1 cm<sup>2</sup>

$E_{corr}$  = -500 mV (lectura a los 3 minutos)

Voltaje      Intensidad

-490 mV ——— 0.0172 mA

-510 mV ——— 0.0075 mA

==>  $\Delta E = 20mV$     ==>  $\Delta I = 0.0097mA$

## 4.2.2 Prueba con electrodo pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -480$  mV (lectura a los 3 minutos)

Voltaje	Intensidad
---------	------------

-470 mV	0.0391 mA
---------	-----------

-490 mV	0.0201 mA
---------	-----------

==>  $\Delta E = 20$  mV ==>  $\Delta I = 0.0190$  mA

## 4.2.3 Prueba con electrodo pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -490$  mV (lectura a los 3 minutos)

Voltaje	Intensidad
---------	------------

-470 mV	0.0290 mA
---------	-----------

-510 mV	0.0012 mA
---------	-----------

==>  $\Delta E = 40$  mV ==>  $\Delta I = 0.0278$  mA

## 4.2.4 Prueba con electrodo pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -505$  mV (lectura a los 3 minutos)

Voltaje	Intensidad
---------	------------

-485 mV	0.0604 mA
---------	-----------

-525 mV	0.0082 mA
---------	-----------

==>  $\Delta E = 40$  mV ==>  $\Delta I = 0.0522$  mA

## 4.2.5 Prueba con electrodo sin pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M    Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -615$  mV (lectura a los 3 minutos)

Voltaje	Intensidad
---------	------------

-595 mV	----- 0.0389 mA
---------	-----------------

-635 mV	----- 0.0006 mA
---------	-----------------

 $\implies \Delta E = 40$  mV     $\implies \Delta I = 0.0383$  mA

## 4.2.6 Prueba con electrodo sin pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M    Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -620$  mV (lectura a los 3 minutos)

Voltaje	Intensidad
---------	------------

-600 mV	----- 0.0271 mA
---------	-----------------

-640 mV	----- 0.0054 mA
---------	-----------------

 $\implies \Delta E = 40$  mV     $\implies \Delta I = 0.0325$  mA

## 4.2.7 Prueba con electrodo sin pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M    Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -640$  mV (lectura a los 3 minutos)

Voltaje	Intensidad
---------	------------

-620 mV	----- 0.0224 mA
---------	-----------------

-660 mV	----- 0.0062 mA
---------	-----------------

 $\implies \Delta E = 40$  mV     $\implies \Delta I = 0.0325$  mA

Tabla 2. Valores de  $R_p$  (ohms),  $i_{corr}$  ( $A/cm^2$ ),  $i_{corr}$  ajustada ( $A/cm^2$ ), mpy, y de mpy ajustada, determinados por la técnica de  $R_p$

Prueba	$R_p$	$i_{corr}$	$i_{corr}$ aj.	mpy	mpy <sub>aj.</sub>
4.2.1	2061.8557	1.261E-5	3.782E-4	5.824E-6	1.747E-4
4.2.2	1052.6316	2.47 E-5	7.409E-4	1.1408E-5	3.421E-4
4.2.3	1438.8488	1.807E-5	5.421E-4	8.346E-6	2.503E-4
4.2.4	766.2835	3.393E-5	1.0179E-3	1.567E-5	4.701E-4
4.2.5	1044.3864	2.489E-5	7.468E-4	1.149E-5	3.449E-4
4.2.6	1230.7692	2.112E-5	6.337E-4	7.667E-5	2.927E-4
4.2.7	1398.6014	1.859E-5	5.577E-4	8.586E-6	2.575E-4

### 4.3 Técnica Electroquímica de Conducta de Tafel

Se realizó primeramente un sobrepotencial de 300 mV con respecto al  $E_{corr}$  en sentido catódico, leyéndose el valor de la intensidad correspondiente después de 30 segundos. Concluido esto, se realizó un barrido de 25 mV de magnitud en dirección anódica hasta lograr un barrido de 300 mV en sentido anódico con respecto al  $E_{corr}$  (barrido total de 600 mV, es decir, 300 mV zona catódica y 300 mV zona anódica). Se tomaron las lecturas de intensidad correspondientes después de 30 segundos para cada sobrepotencial aplicado. Para obtener los valores de  $i_{corr}$ , pendientes anódica y catódica, y constante B, se empleó un paquete de computadora llamado Correlé Vicorr TM.

## 4.3 Resultados

## 4.3.1 Prueba con electrodo pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M    Area =  $1 \text{ cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -500 \text{ mV}$  (lectura a los 3 minutos)

Barrido Catódico			Barrido Anódico		
V (mV)	i (mA)	log (i/A)	V (mV)	i (mA)	log (i/A)
-800	-0.115	-0.9393	-475	0.0052	-2.2839
-775	-0.062	-1.2076	-450	0.0135	-1.8697
-750	-0.035	-1.4559	-425	0.0245	-1.6108
-725	-0.0226	-1.6459	-400	0.0519	-1.2848
-700	-0.0147	-1.8327	-375	0.154	-0.8125
-675	-0.0100	-2.0000	-350	0.320	-0.4948
-650	-0.0085	-2.0706	-325	0.497	-0.3036
-625	-0.0043	-2.3665	-300	0.767	-0.1152
-600	-0.0007	-3.1549	-275	1.144	0.05843
-575	-0.0003	-3.5229	-250	1.562	0.1937
-550	0.0002	-3.6989	-225	1.999	0.3008
-525	0.0022	-2.6576	-200	2.37	0.3747
-500	0.0001	-4.0000			
$i_{\text{corr}} = 0.00000$	$b_a = 94.29186 \text{ mV}$	$b_c = 90.31635 \text{ mV}$			
$B = 20.0568$	Error = 0.3059 %				

## 4.3.2 Prueba con electrodo pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M    Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -480$  mV (lectura a los 3 minutos)

Barrido Catódico			Barrido Anódico			
V (mV)	I (mA)	log (I/A)	V (mV)	I (mA)	log (I/A)	
-780	-0.138	-0.8601	-455	0.0198	-1.7033	
-755	-0.063	-1.2006	-430	0.0370	-1.4318	
-730	-0.0321	-1.4935	-405	0.0727	-1.1385	
-705	-0.0194	-1.7122	-380	0.1340	-0.8729	
-680	-0.0103	-1.9872	-355	0.243	-0.6144	
-655	-0.0062	-2.2076	-330	0.396	-0.4023	
-630	-0.0034	-2.4685	-305	0.596	-0.2247	
-605	-0.0014	-2.8539	-280	0.829	-0.0814	
-580	-0.0006	-3.2218	-255	1.065	0.0273	
-555	0.0004	-3.3979	-230	1.215	0.0846	
-530	0.0026	-2.5850	-205	1.441	0.1587	
-505	0.0048	-2.3187	-180	1.730	0.2380	
-480	0.0111	-1.9547				
$i_{\text{corr}} = 0.00000$		$b_a = 67.7407398$ mV				$b_c = 65.05191$ mV
B = 28.01441		Error = 0.68319 %				

## 4.3.3 Prueba con electrodo pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M    Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -490$  mV (lectura a los 3 minutos)

Barrido Catódico			Barrido Anódico		
V (mV)	i (mA)	log (i/A)	V (mV)	i (mA)	log (i/A)
-790	0.20	-0.6989	-465	0.0191	-1.7189
-765	0.34	-0.4685	-440	0.0404	-1.3936
-740	0.021	-1.6778	-415	0.0698	-1.1561
-715	0.004	-2.3979	-390	0.1320	-0.8794
-690	0.002	-2.6989	-365	0.287	-0.5421
-665	0.002	-2.6989	-340	0.585	-0.2328
-640	-0.0007	-3.1549	-315	1.162	0.0652
-615	0.001	-3.0000	-290	2.08	0.3181
-590	0.0018	-2.7447	-265	3.05	0.4843
-565	0.002	-2.6989	-240	3.87	0.5877
-540	0.0029	-2.5376	-215	4.66	0.6684
-515	0.0041	-2.3872	-190	5.16	0.7126
-490	0.0079	-2.1024			
$i_{\text{corr}} = 0.0663$ mA			$b_a = 86.37482$ mV		
			$b_c = 415.72147$ mV		
$B = 31.09387$			Error = 46.8089 %		
			$\text{mpy}_{\text{aj}} = 9.18647$ E-4		

## 4.3.4 Prueba con electrodo pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -505$  mV (lectura a los 3 minutos)

Barrido Catódico			Barrido Anódico		
V (mV)	i (mA)	log (i/A)	V (mV)	i (mA)	log (i/A)
-805	-0.230	-0.6383	-480	0.0468	-1.3297
-780	-0.102	-0.9914	-455	0.0734	-1.1343
-755	-0.063	-1.2006	-430	0.1263	-0.8986
-730	-0.040	-1.3979	-405	0.252	-0.5986
-705	-0.0283	-1.5482	-380	0.526	-0.2790
-680	-0.0192	-1.7167	-355	0.976	-0.0105
-655	-0.0134	-1.8729	-330	1.676	0.2243
-630	-0.0084	-2.0757	-305	2.59	0.4133
-605	-0.0028	-2.5528	-280	3.68	0.5658
-580	0.0028	-2.5528	-255	4.77	0.6785
-555	0.0087	-2.0605	-230	5.70	0.7559
-530	0.0175	-1.7569	-205	6.43	0.8082
-505	0.0291	-1.5361			

$i_{\text{corr}} = 4220.61913$  mA     $b_a = 66.9094$  mV     $b_c = 96.20518$  mV  
 $B = 17.15793$     Error = 13.03917 %     $\text{mpy}_{\text{aj}} = 58.48054$

## 4.3.5 Prueba con electrodo sin pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -615$  mV (lectura a los 3 minutos)

Barrido Catódico			Barrido Anódico		
V (mV)	I (mA)	log (I/A)	V (mV)	I (mA)	log (I/A)
-915	-0.061	-1.2147	-590	0.1191	-0.9241
-890	-0.032	-1.4948	-565	0.286	-0.5436
-865	-0.021	-1.6778	-540	0.679	-0.1681
-840	-0.016	-1.7959	-515	1.375	0.1383
-815	-0.0143	-1.8447	-490	2.38	0.3766
-790	-0.0111	-1.9547	-465	3.85	0.5855
-765	-0.0078	-2.1079	-440	5.76	0.7604
-740	-0.0052	-2.2839	-415	8.25	0.9164
-715	-0.0015	-2.8239	-390	11.36	1.0554
-690	0.0032	-2.4948	-365	14.77	1.1694
-665	0.0108	-1.9666	-340	18.39	1.2646
-640	0.0250	-1.6021	-315	22.4	1.3502
-615	0.0524	-1.2807			
$i_{\text{corr}} = 0.00000$	$b_a = -389.58295$ mV	$b_c = 50.56604$ mV			
B = 25.26444	Error = 1.15832 %				

## 4.3.6 Prueba con electrodo sin pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -620$  mV (lectura a los 3 minutos)

Barrido Catódico			Barrido Anódico		
V (mV)	I (mA)	log (I/A)	V (mV)	I (mA)	log (I/A)
-920	-0.0658	-1.1818	-595	0.0845	-1.0731
-895	-0.0300	-1.5229	-570	0.1878	-0.7263
-870	-0.0215	-1.6676	-545	0.424	-0.3726
-845	-0.0172	-1.7645	-520	0.827	-0.0825
-820	-0.0134	-1.8729	-495	1.525	0.1833
-795	-0.0116	-1.9355	-470	2.92	0.4654
-770	-0.0096	-2.0177	-445	4.86	0.6866
-745	-0.0070	-2.1549	-420	7.07	0.8494
-720	-0.0042	-2.3767	-395	10.04	1.0017
-695	-0.0010	-3.0000	-370	13.28	1.1232
-670	0.0037	-2.4318	-345	16.90	1.2279
-645	0.0181	-1.7423	-320	20.90	1.3201
-620	0.0311	-1.5072			
$i_{\text{corr}} = 0.00000$		$b_a = 120.59935$ mV	$b_c = 52.19858$ mV		
B = 15.83935		Error= 289.07 %			

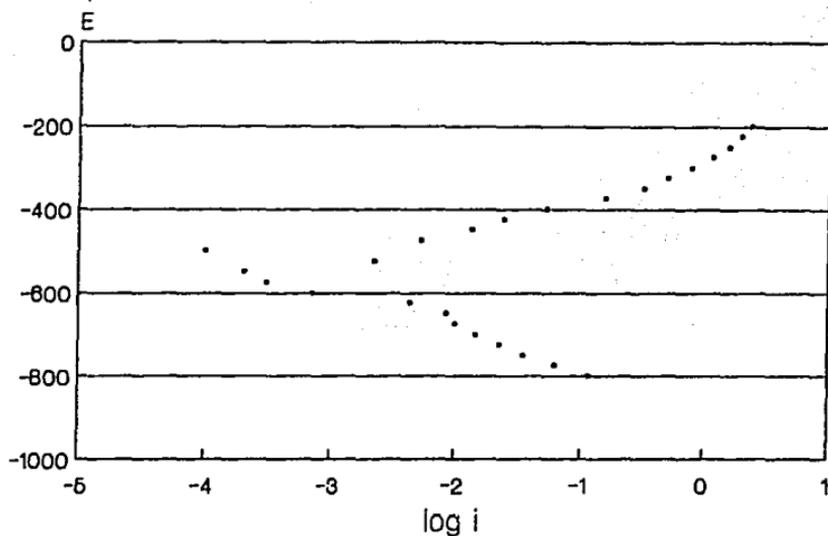
## 4.3.7 Prueba con electrodo sin pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M Area = 1  $\text{cm}^2$  $E_{\text{corr}} = -640$  mV (lectura a los 3 minutos)

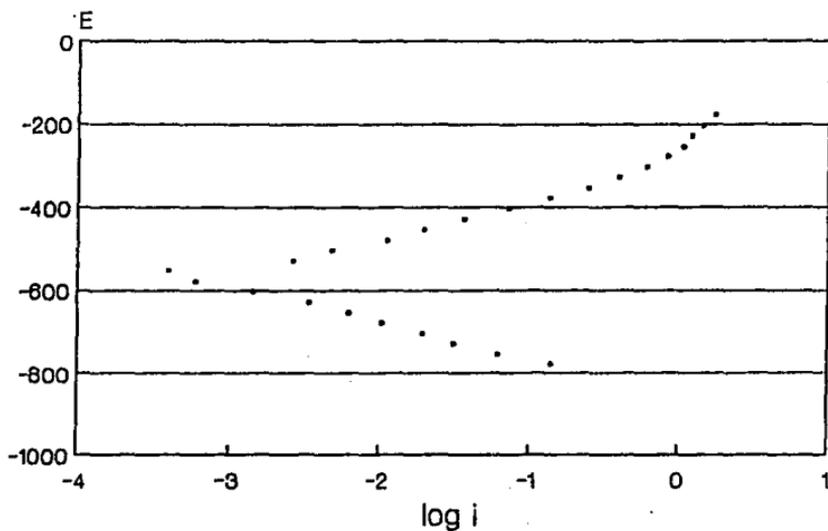
Barrido Catódico			Barrido Anódico		
V (mV)	i (mA)	log (i/A)	V (mV)	i (mA)	log (i/A)
-940	-0.077	-1.1135	-615	0.1390	-0.8569
-915	-0.0378	-1.4225	-590	0.336	-0.4737
-890	-0.0274	-1.5622	-565	0.683	-0.1656
-865	-0.0195	-1.7099	-540	1.308	0.1166
-840	-0.0153	-1.8153	-515	2.27	0.3560
-815	-0.0118	-1.9281	-490	3.61	0.5575
-790	-0.0092	-2.0362	-465	5.36	0.7292
-765	-0.0055	-2.2596	-440	7.42	0.8704
-740	-0.0018	-2.7447	-415	9.99	0.9996
-715	0.0028	-2.5528	-390	13.02	1.1146
-690	0.0109	-1.9626	-365	16.27	1.2114
-665	0.0256	-1.5918	-340	19.62	1.2927
-640	0.0568	-1.2456			

 $i_{\text{corr}} = 126.40384$  mA  $b_a = 131.95291$  mV  $b_c = 316.46006$  mVB = 40.48852 Error = 87.709 %  $\text{mpy}_a = 1.70987$

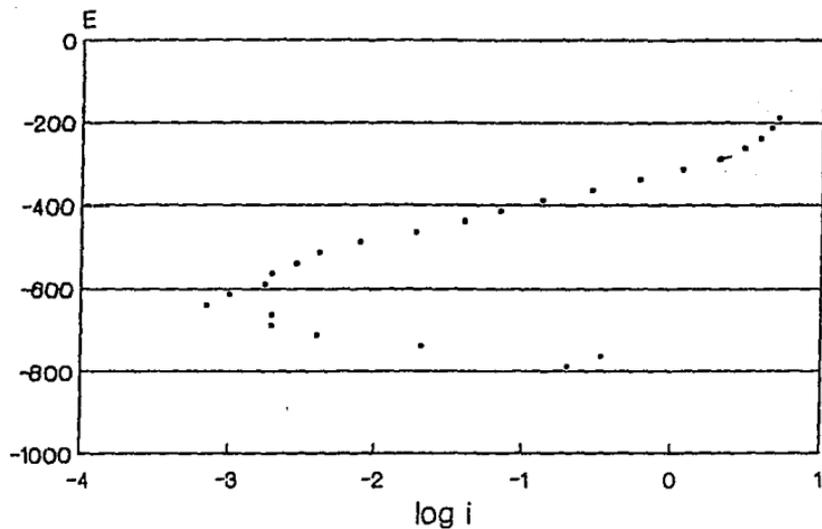
Gráfica 4.3.1. Conducta de Tafel. Electrodo Pavonado vs ECS

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M Area =  $1\text{cm}^2$   $E_{\text{corr}} = -500\text{mV}$ 

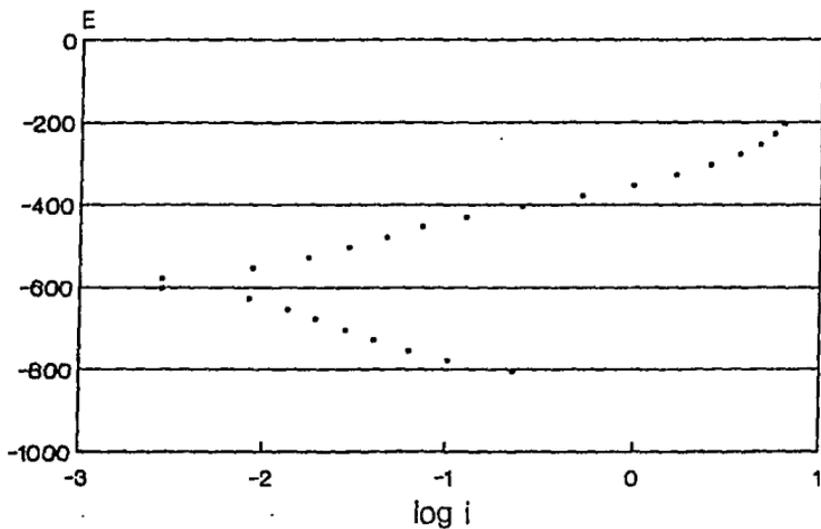
Gráfica 4.3.2. Conducta de Tafel. Electrodo Pavonado vs ECS.

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M Area =  $1\text{cm}^2$   $E_{\text{corr}} = -480\text{mV}$ 

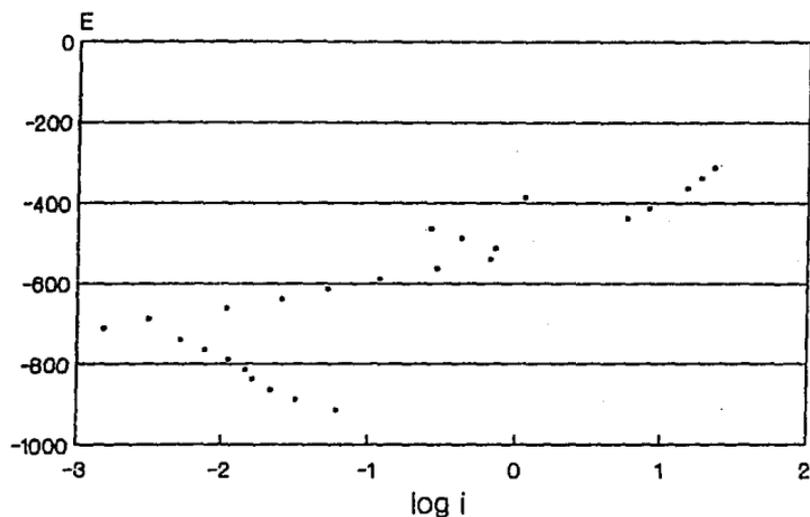
Gráfica 4.3.3. Conducta de Tafel. Electrodo Pavonado vs ECS.

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M Area =  $1\text{cm}^2$   $E_{\text{corr}} = -490\text{mV}$ 

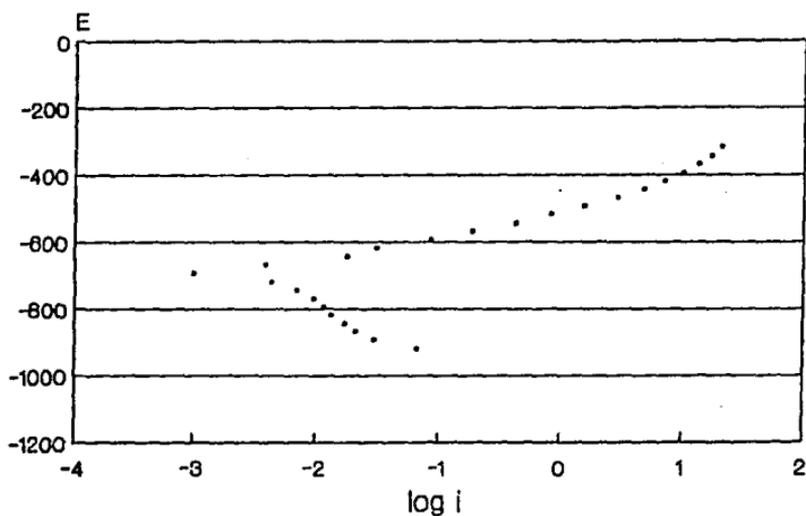
Gráfica 4.3.4. Conducta de Tafel. Electrodo Pavonado vs ECS.

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M Area =  $1\text{cm}^2$   $E_{\text{corr}} = -505\text{mV}$ 

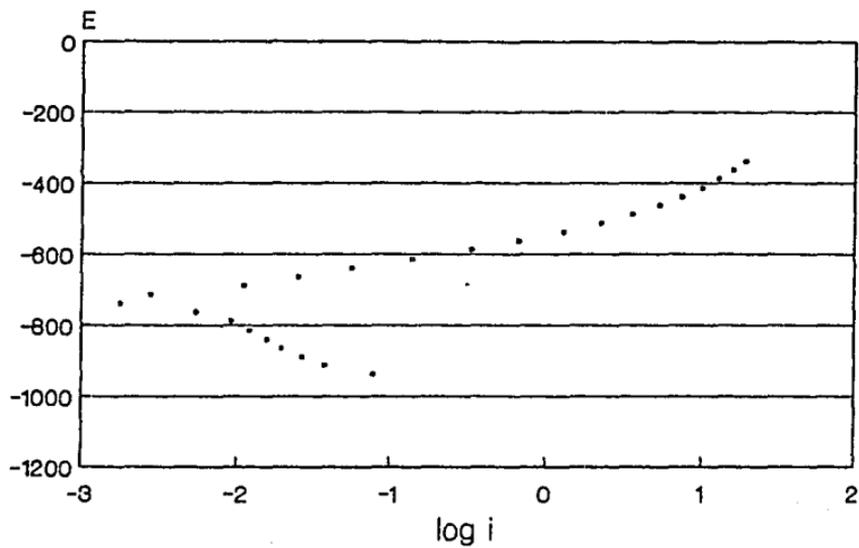
Gráfica 4.3.5. Conducta de Tafel. Electrodo Sin Pavonar vs ECS.

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M Area =  $1\text{cm}^2$   $E_{\text{corr}} = -615\text{mV}$ 

Gráfica 4.3.6. Conducta de Tafel. Electrodo Sin Pavonar vs ECS.

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M Area =  $1\text{cm}^2$   $E_{\text{corr}} = -620\text{mV}$ 

Gráfica 4.3.7. Conducta de Tafel. Electrodo Sin Pavonar vs ECS.

Electrolito:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M Area =  $1\text{cm}^2$   $E_{\text{corr}} = -640\text{mV}$ 

#### 4.4 Técnica Electroquímica de Impedancia Faradaica

Se aplicó un barrido de frecuencia de 5 Hz a 90 mHz, debido a que en el intervalo de 10 KHz a 5 Hz el comportamiento permaneció lineal en el diagrama de Bode .

Número de Pasos = 60

Amplitud de la señal excitadora = 100 mV (0.08VRMS)

Resistencia externa de referencia = 1000 ohms

CR interfase = 10 000 ohms

Electrodo Auxiliar = Grafito Electrodo de Referencia = ECS

Electrodo de Trabajo = Acero Pavonado Area = 1.1766 cm<sup>2</sup>

Los valores de velocidad de corrosión se calcularon de igual manera que se calcularon para Rp y Tafel, con la diferencia de que se consideró como Rp al valor obtenido de la diferencia entre (R-2+R-1) - (R-1).

(Ver gráfica 4b)

#### 4.4 Resultados

Tabla 3. Valores de  $i_{corr}$  (A/cm<sup>2</sup>),  $i_{corr aj}$  (A/cm<sup>2</sup>), velocidad de corrosión (mpy) y de  $mpy_{aj}$  determinados por Impedancia Electroquímica.

Lectura a:	0 horas	5 horas	10 horas	22 horas	28 horas
$i_{corr}$	= 4.029 E-5	1.5994 E-4	3.101 E-5	2.073 E-5	3.493 E-5
mpy	= 1.86 E-5	7.387 E-5	1.432 E-5	9.57 E-6	1.613 E-5
$i_{corr aj}$	= 1.2087E-3	4.797E-3	9.304E-4	6.221E-4	1.0481E-3
$mpy_{aj}$	= 5.582E-4	2.2155E-3	4.297E-4	2.873E-4	4.840E-4

A continuación se muestran los diagramas obtenidos experimentalmente y simulados por los paquetes Sheila Corrosor TM y Equivct.Pas TM respectivamente.

Figura 4.4.1 Diagrama de Nyquist correspondiente a las 0 horas

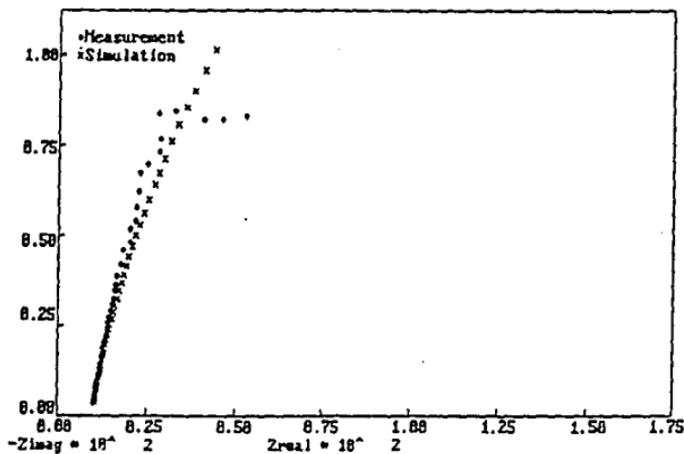


Figura 4.4.2. Diagrama de Bode correspondiente a las 0 horas

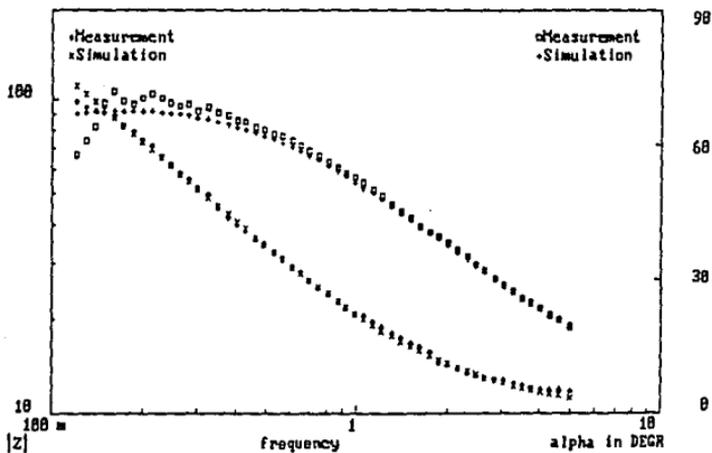


Figura 4.4.3. Diagrama de Fase correspondiente a las 0 horas

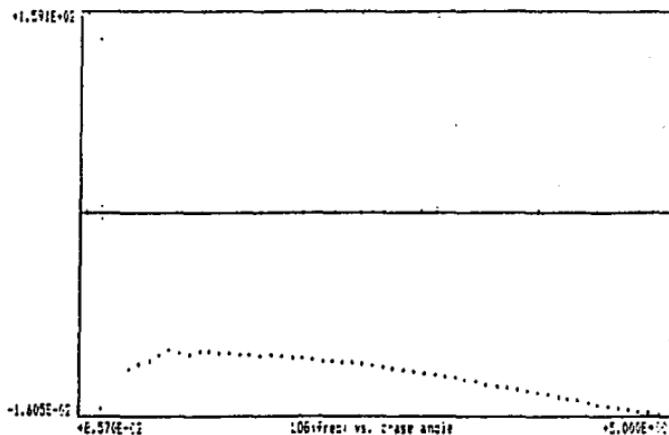


Figura 4.4.4. Diagrama de Nyquist correspondiente a las 5 horas

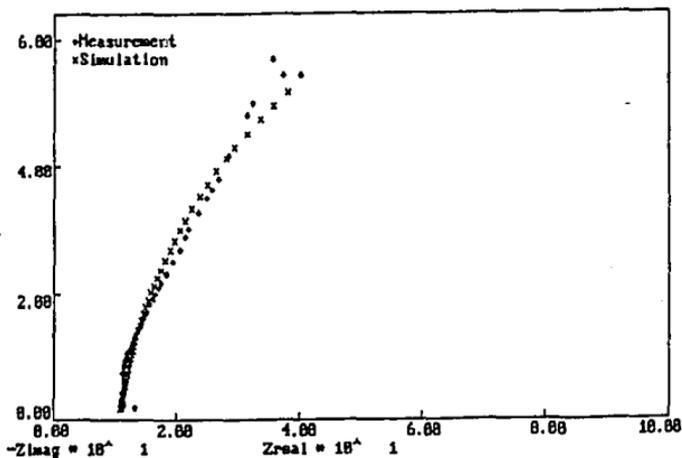


Figura 4.4.5. Diagrama de Bode correspondiente a las 5 horas

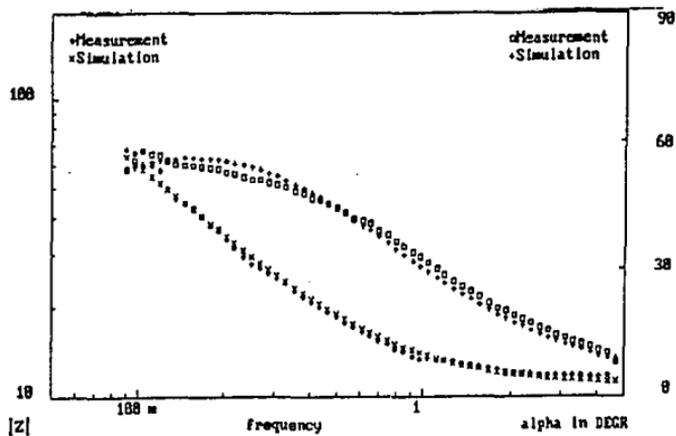


Figura 4.4.6. Diagrama de Fase correspondiente a las 5 horas

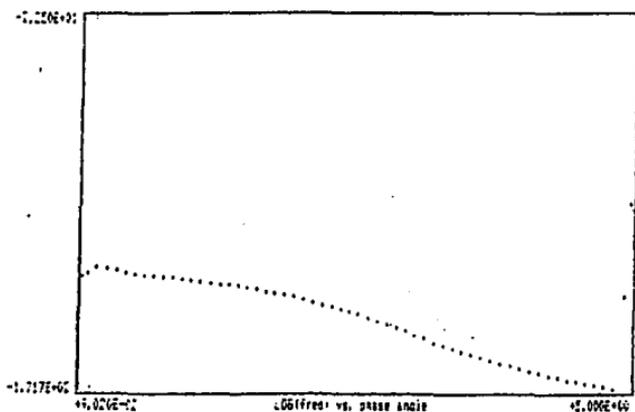


Figura 4.4.7. Diagrama de Nyquist correspondiente a las 10 horas

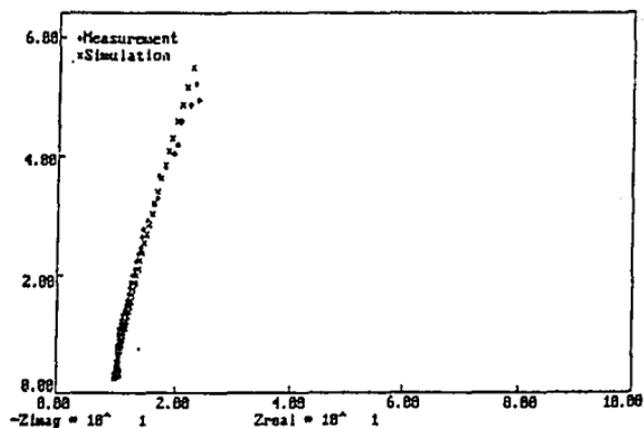


Figura 4.4.8. Diagrama de Bode correspondiente a las 10 horas

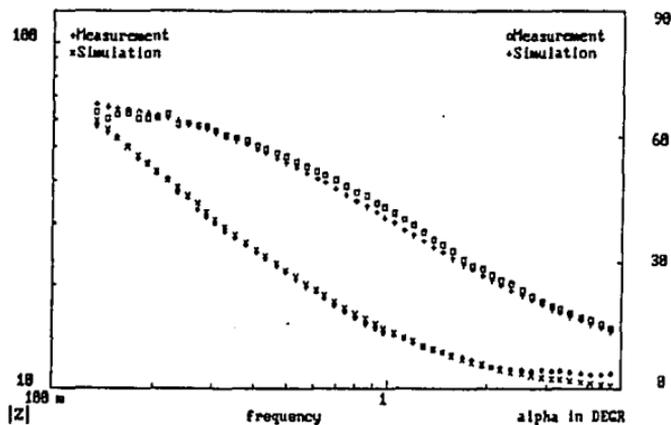


Figura 4.4.9. Diagrama de Fase correspondiente a las 10 horas

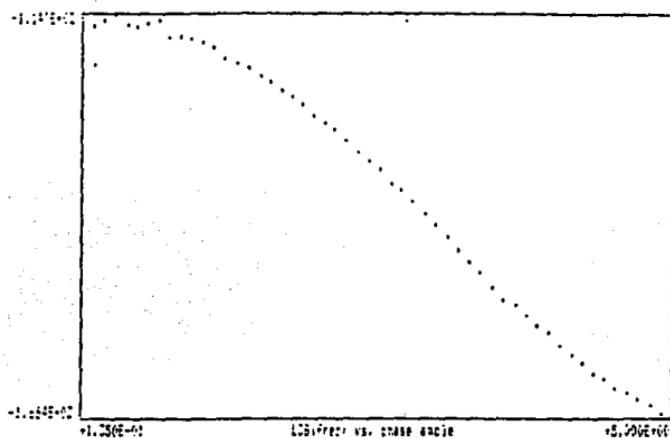


Figura 4.4.10. Diagrama de Nyquist correspondiente a las 22 horas.

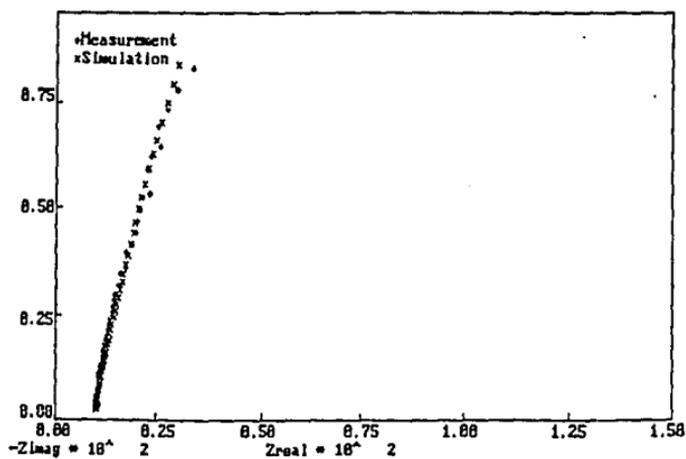


Figura 4.4.11. Diagrama de Bode correspondiente a las 22 horas

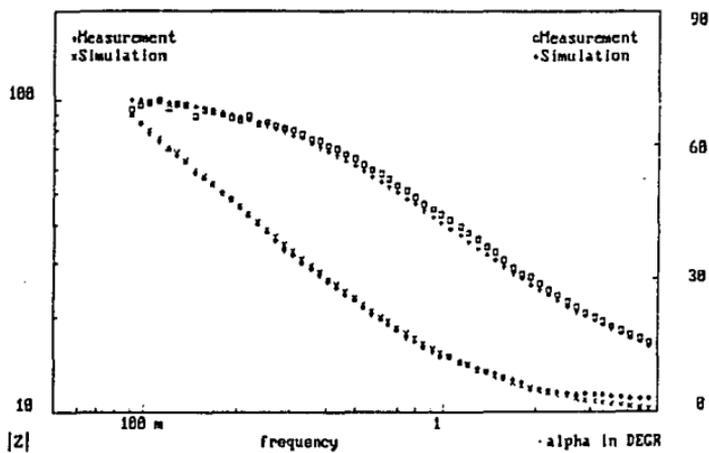


Figura 4.4.12. Diagrama de Fase correspondiente a las 22 horas

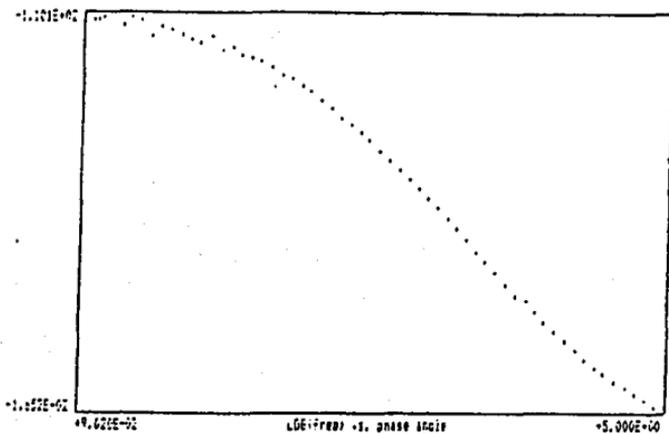


Figura 4.4.13. Diagrama de Nyquist correspondiente a las 28 horas

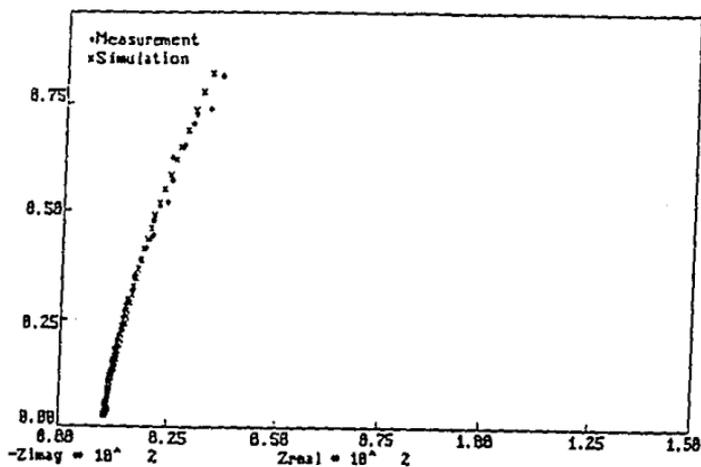


Figura 4.4.14. Diagrama de Bode correspondiente a las 28 horas

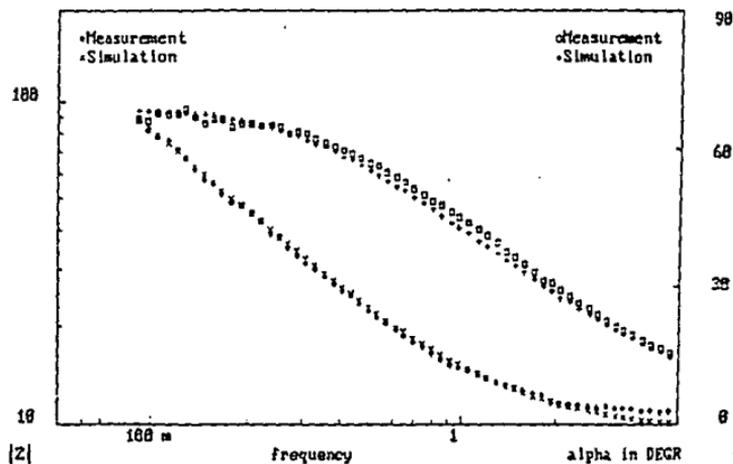
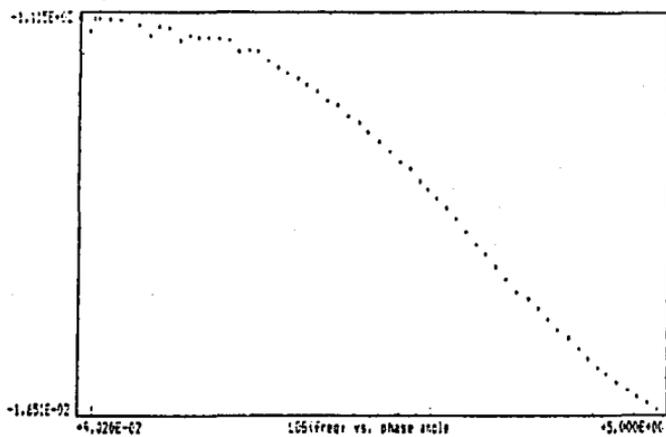


Figura 4.4.15. Diagrama de Fase correspondiente a las 28 horas



## CAPITULO V

### ANALISIS DE RESULTADOS

#### **Análisis Bibliográfico y de Mercado**

El pavonado es un recubrimiento que forma parte integral del metal base, teniendo como una cualidad la de resistencia al desgaste. Posee buena resistencia a la abrasión y es difícil de desprender. El proceso de pavonado en sí, no permite fragilización por presencia de hidrógeno, lo cual permite que piezas sujetas a esfuerzos puedan ser tratadas. Los cambios dimensionales resultados de la oxidación son mínimos lo que permite tratar igualmente piezas de precisión.[1]. Por tal motivo es preferido, entre otras muchas aplicaciones, para recubrimiento de piezas sinterizadas, las cuales son porosas y generalmente de dimensiones muy específicas.

Este último párrafo se refiere a la parte que no se trató en este trabajo, pero que sin duda es indispensable mencionar. No se trató por una simple razón, y ésta es porque sus propiedades mecánicas ya se conocen desde hace más de cuarenta años. A pesar de esto, lo que se refiere a mecanismos de corrosión, técnicas de control de calidad y producción, los conocimientos son pocos, tradicionales y hasta empíricos en algunos casos. Para fundamentar lo mencionado se llevó a cabo una profunda revisión bibliográfica y un estudio de mercado, los cuales permitieron una visión más clara de la situación actual del proceso de pavonado, tanto en México como a nivel mundial. Contrariamente a lo que se dice respecto a que este proceso tiende a desaparecer, se encontró a

través de los artículos publicados al respecto que tanto, Japón como China y Estados Unidos, están investigando últimamente al respecto. Entre las investigaciones que llama la atención fue la de que Yang en 1991 (Capítulo II) desarrolló un nuevo método para pavonar acero a temperatura a medio ambiente mediante el uso de óxido de selenio. Esto revela que el proceso de pavonado se sigue innovando. Se han obtenido patentes recientes de trabajos acerca de estudios sobre el pavonado como la de Luecke y Dorsett en 1989 lo que confirma que todavía se puede investigar más al respecto. Como se puede ver en el capítulo II, las últimas publicaciones datan de 1992.

En lo que toca a México, el 7.5% de la galvanoplastia en Fe es de pavonado. Investigando un poco más se encontró que la producción de sales para pavonar oscila entre 600 a 1000 Kg mensuales por fabricante, mientras que su precio anda entre N\$4.00 y N\$ 6.90 Kg dependiendo la empresa fabricante.

### **Análisis de los Resultados Experimentales**

Este trabajo tuvo la intención de ser práctico y dar un enfoque global de la situación actual del pavonado. Sin embargo, en lo que se refiere a esta parte de análisis de resultados experimentales hay que mencionar que se emplearon varias técnicas electroquímicas tradicionales ( Peso, Rp, Tafel ) y una considerada nueva (Impedancia Electroquímica ), debido a que en la actualidad el control de calidad que se aplica en la industria a metales pavonados se limita

a inspección visual y en muy pocos casos se aplica la prueba de cámara de niebla salina. Las técnicas aquí empleadas fueron escogidas con el objeto de poder compararas y determinar cuál es la más adecuada para estudiar los fenómenos de corrosión que afectan al recubrimiento de pavonado sobre acero. Como se menciona al principio de este trabajo de investigación, las condiciones en que se probaron las muestras pavonadas trataron de simular atmósferas urbanas-industriales donde la presencia de iones sulfato llega a ser considerable.

Tomando como punto de comparación la velocidad de corrosión se obtuvieron los siguientes datos:

Tabla 4. Comparación de Velocidades de Corrosión según Técnicas de Pérdida de Peso, Rp, Tafel e Impedancia Electroquímica (Ajuste a 30 días)  
(Valores promedio para muestras pavonadas)

Técnica Empleada	$i_{corr a}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Velocidad Corrosión (mpy)
Pérdida de Peso	-----	5.1208626
Rp	0.0006697	0.0003083
Tafel	0.00000	0.00000
Impedancia Faradaica	0.0017212	0.0007949

De esta tabla se observa claramente una diferencia considerable entre las velocidades de corrosión calculadas por pérdida de peso y las velocidades de corrosión calculadas por Rp, Tafel e Impedancia Faradaica. A simple vista sería difícil saber cuál técnica está más apegada a la realidad, sin embargo a través

de observación física de la técnica de pérdida de peso se pudo apreciar que el recubrimiento de pavonado de las plaquitas expuestas resistió únicamente un día, lo cual confirma la velocidad de corrosión calculada por la técnica de pérdida de peso y en cierta forma descarta los valores de  $i_{mpy}$  obtenidos por Tafel y  $R_p$ . Podría pensarse entonces que tal vez las técnicas electroquímicas sean válidas para calcular las velocidades de corrosión al inicio de la prueba. Sin embargo, éstas dejan de serlo en el momento en que la capa de pavonado se rompe. (Ver fig.7)

Para tratar de explicar estas diferencias es necesario recordar los mecanismos de corrosión mostrados a través de las reacciones de disolución anódica descritas en el capítulo I, las cuales describen fenómenos de adsorción, y en los fundamentos teóricos de las técnicas de Tafel y  $R_p$ . En estos casos podría pensarse que la densidad de corriente de corrosión está determinada por el proceso de reducción de oxígeno, el cual está controlado por difusión, provocando por tanto, cierta incoherencia con los resultados por pérdida de peso.

La técnica de impedancia electroquímica caería igualmente en este problema, sin embargo además de poder darnos resultados en términos de velocidades de corrosión, resultó bastante útil y poderosa para mostrar el comportamiento de la capa pavonada en presencia de iones sulfato. El circuito eléctrico equivalente obtenido por el paquete Equivcrt.Pas de Boukamp fue un  $R(RQ)$  (Ver fig. 8), conocido comúnmente como circuito de Randles en honor a

su descubridor[15] . Mediante los diagramas de fase obtenidos se pudo confirmar la presencia de un solo capacitor, debido a que se presentó un mínimo en el diagrama únicamente, y no de dos como podría suponerse por estar compuesta la capa de pavonado por una capa barrera y una capa porosa (Capítulo I, Fig.1 ). Esto podría deberse a que la capa interna debe ser sumamente delgada, mientras que la capa porosa es gruesa. Pero para explicar un poco mejor el mecanismo de corrosión que aquí ocurre, Kucera y Mattison [9] proponen que dicho mecanismo se da en dos partes: la primera, llamada de iniciación, en donde la presencia de inclusiones y de pequeñas partículas sólidas sobre la superficie son factores importantes que provocan el inicio de la corrosión del metal. El polvo es promotor de adsorción de humedad y de  $\text{SO}_2$  presentes en la atmósfera, lo que da como resultado la formación de un electrolito corrosivo en la superficie del metal. A esta etapa donde se han formado pequeños puntos anódicos rodeados de áreas anódicas prosigue la etapa de propagación donde el  $\text{SO}_2$  actúa como estimulante, ya que se adsorbe y se oxida en la capa de óxido formando  $\text{SO}_4^{2-}$ . En las celdas de corrosión, el sulfato se deposita en las partes anódicas dando origen a las redes sulfatadas, las cuales crecen y forman celdas de corrosión más grandes.(Fig.1). Igualmente se incrementa la conductividad de la película superficial, lo que incrementa la corriente en las celdas electroquímicas, por tanto, la velocidad de corrosión . El  $\text{SO}_4^{2-}$  acelera la disolución anódica del Fe debido a que provoca un rango ácido de pH.

Figura 7. Intervalo de validez probable para las técnicas electroquímicas en un sistema Fe-SO<sub>2</sub> para el cálculo de velocidad de corrosión.

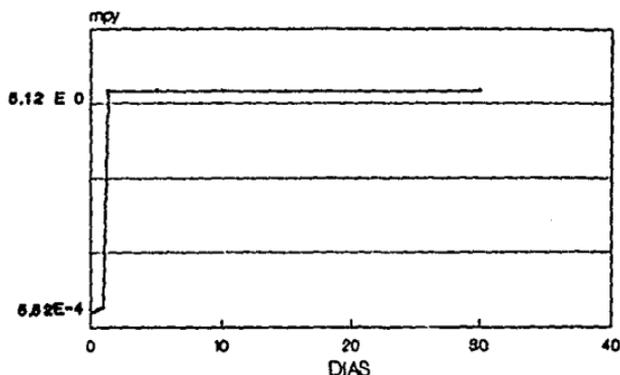


Tabla 5. Comportamiento de R-1, R-2 y Q de un circuito R(RQ) vs Tiempo, determinado por Impedancia Electroquímica.

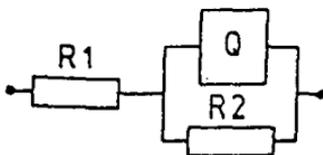
Lectura a:	0 horas	5 horas	10 horas	22 horas	28 horas
R-1 =	11.297	10.782	9.4654	9.433	9.2848
R-2 =	634.023	151.778	827.528	1244.267	734.8652
Q =	0.011508	0.025799	0.020198	0.018813	0.018847
n =	0.90097	0.92454	0.8912	0.88753	0.89106
Chi-Sqrd=	2.63E-3	2.84E-3	1.68E-3	1.35E-3	1.75E-3

(NLLS Fit) (Ver gráficas 5.1,5.2,5.3)

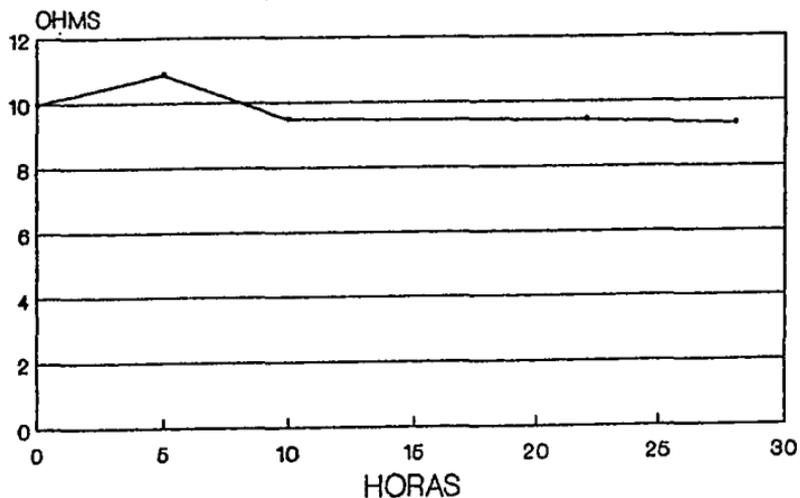
Mediante observación física durante la prueba de Impedancia Electroquímica, se pudo apreciar claramente, de manera análoga a la prueba por Pérdida de Peso, un rompimiento de la capa de pavonado a partir de 22 horas aproximadamente de haber sido inmersa la probeta a estudio en el electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M. Hay que mencionar que este rompimiento fué localizado, es decir, se formó una picadura en una zona previa aparentemente en buen estado.

Esto se refleja en los valores de los componentes del cicuito equivalente; R-1 representa, por sus valores, la resistencia del electrolito; R-2 representa a su vez la resistencia de la película a la transferencia de electrones, mientras que Q, o mejor dicho C por el valor de n, actúa como capacitor de la doble capa. Por los resultados obtenidos se puede apreciar que la resistencia R-2 muestra un incremento paulatino hasta el punto correspondiente a las 22 horas ya que luego decrece. Esto puede deberse al rompimiento del recubrimiento que se mencionó anteriormente.

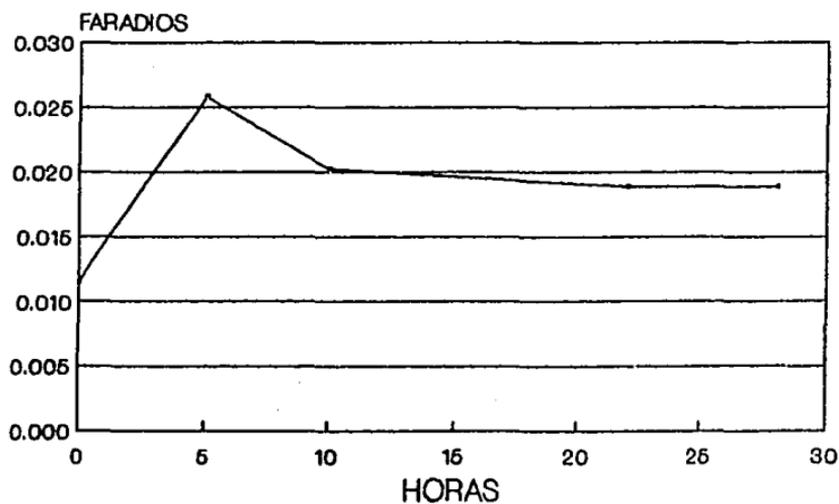
Figura 8. Circuito R ( R Q )



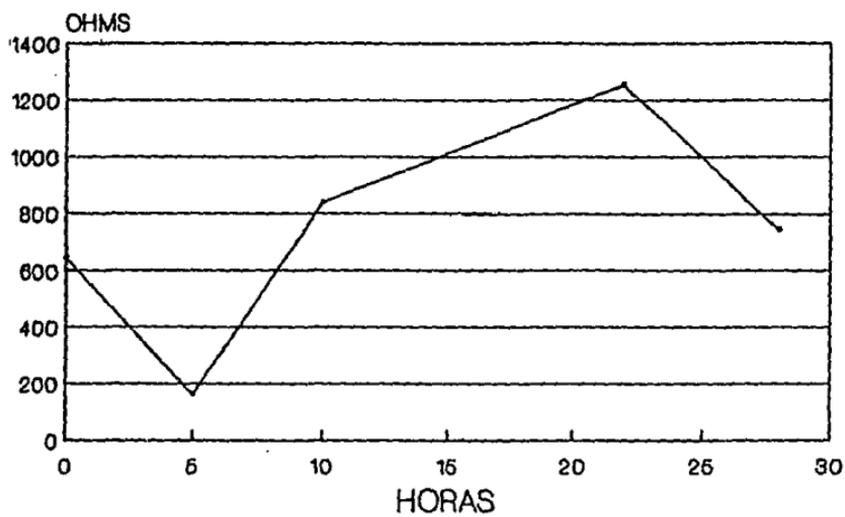
Gráfica 5.1 Impedancia Electroquímica. Variación de R-1 vs tiempo



Gráfica 5.2 Impedancia Electroquímica. Variación de Q vs tiempo.



Gráfica 5.3 Impedancia Electroquímica. Variación de R-2 vs tiempo.



**Conclusiones:**

- La situación de investigación científica y de mercado acerca del pavonado sigue vigente, aunque a nivel industria se dice que va decreciendo su uso, provocado por la introducción de mejores recubrimientos.
- Se comprobó una vez más que la resistencia a la corrosión del pavonado no es alta, sin embargo debido a sus características, el pavonado puede servir de base para otras pinturas o como acabado final de piezas porosas, o de piezas con dimensiones muy específicas, siempre y cuando no estén expuestas a medios muy corrosivos.
- Las técnicas electroquímicas empleadas tuvieron serias limitantes para determinar velocidades de corrosión confiables. Podría decirse que son útiles para seguir el proceso de deterioro de la capa pavonada, pero no para determinar su velocidad de corrosión. Sin embargo la técnica de Impedancia Electroquímica demostró ser poderosa y útil en el sentido de poder seguir el comportamiento del recubrimiento de pavonado a través de los componentes del circuito eléctrico equivalente propuesto. Esta técnica tiene además una ventaja práctica, ya que se puede decir que es portátil y mucho más rápida que la técnica de Pérdida de Peso. Cada prueba de Impedancia toma desde 15 minutos hasta varias horas para llevarse a cabo; esto dependiendo del tipo de prueba, material o condiciones que se requieran.

**CAPITULO VI****BIBLIOGRAFIA****1.- Burns & Bradley .**

Protective Coatings for Metals

3a. ed. 1967, U.S.A

**2.- Hiscox -Hopkins**

El Recetario Industrial, Edit. GGili,

Barcelona, 1985, España.

**3.- Gabe D. R.**

Fundamentos del Tratamiento y Protección de  
Superficies Metálicas.

Edit. Alhambra, 1972, España.

**4.- Genescá J.; Rodríguez C.; Hernández L.S.; Uruchurtu J**

Mariaca L.

"Evaluación de la Corrosividad Atmosférica de  
Estaciones de Ensayo de México (Proyecto MICAT)"

Corrosión AMIC

Vol. 3, Núm. 7, 45-51, Dic. 1992, México

**5.- s/a**

Corrosion in the Automotive Industry

ASM Handbook

Vol 13, 9a. Ed. 1992, 1011-1018, U.S.A.

- 6.- Nelson, J., PPG Industries, Inc.  
Corrosion by Alkalies and Hypochlorite  
ASM Handbook  
Vol 13, 9a. Ed., 1992, 1174-1178, U.S.A.
- 7.- Ayala Román Verónica.  
Mecanismos de Envejecimiento de Aluminio en Atmósfera Marina.  
Tesis de Licenciatura, Facultad de Química. UNAM, 1993, México
- 8.- Prentice, G.  
Electrochemical Engineering Principles  
Edit. Prentice Hall Int. Series, 1991, U.S.A.
- 9.- Mansfeld, F.  
Corrosion Mechanisms  
Edit. Marcel Dekker, Vol 28, 1987, U.S.A.
- 10.- Fontana, M.  
Corrosion Engineering  
Edit. McGraw Hill, 1987, Singapore
- 11.- Hladky K., Callow L.M.  
Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction.  
British Corrosion Journal,  
Vol.15, No. 1, 1980, England
- 12.- Victori L.  
Técnicas Potencioestáticas: Su Aplicación en el Laboratorio .  
Revista Iberoamericana Corrosión y Protección  
Depto. Química Analítica del Inst. Químico de Sarriá, Barcelona, España

## 13.- Genescá, J.

Métodos Electroquímicos para la Determinación de la Velocidad  
de Corrosión .

Cuaderno Posgrado Metalurgia,

Facultad de Química, UNAM, 1989, México

## 14.- Van Valkenburgh, Nooger &amp; Neville.

Electricidad Básica

Edit. C.E.C.S.A., 6a ed., Vol.4, 1977, México

## 15.- Boukamp, B.

Equivalent Circuit. Dept. of Twente UTSSC

Dept. of Chemical Technology, 1989, Holanda

## 16.- Perry R., Chilton C.

Biblioteca del Ingeniero Químico

Edit. McGraw Hill, 5a ed., Vol. VI, 1986, México