



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES  
ANTICORROSIVAS DE LOS TRATAMIENTOS DE  
CONVERSIÓN QUÍMICA LIBRES DE CROMO VI+  
EN ACERO 1018, COMO UNA ALTERNATIVA  
ECOLÓGICA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**P R E S E N T A :**

**ANTONIO OLVERA MARTÍNEZ**



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

<b>Presidente</b>	Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
<b>Vocal</b>	Prof. Carlos Rodríguez Rivera
<b>Secretario</b>	Prof. Edgar Onofre Bustamante
<b>1er. Suplente</b>	Prof. Carlos Rosendo Arganis Juárez
<b>2º. Suplente</b>	Prof. Ricardo Orozco Cruz

**SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Lab. de Corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Edificio "D", Facultad de Química, UNAM

**ASESOR DEL TEMA:**



---

M. en I. Edgar Onofre Bustamante

**SUSTENTANTE:**



---

Antonio Olvera Martínez

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres:

Margarita y Antonio por todo su cariño, paciencia, dedicación y esfuerzo inagotable que me han dedicado durante todos los años de mi vida, que me ha permitido cumplir muchas de mis metas.

A mi familia:

Susana, Elena, Virginia, Diana, Diego, Enrique, Julissa, Daniela, Lalo, Jessica, Sergio, Lizbeth, Fernanda y Eduardo. Por todos los momentos dichosos que he tenido en mi vida junto a ustedes, por su compañía y unión durante los momentos más difíciles de nuestras vidas.

A mis amigos:

Edith V., Juan Carlos, Blondie, Claudia, Eva, Gaby, Hugo, Ivette y Ruth. Por su amistad, compañía y consejos que hicieron más agradables todas las horas que pasé en la facultad.

A Edgar Onofre:

Por su paciencia, apoyo y confianza, ya que más que mi maestro y asesor, ha sido un gran amigo.

Al profesor Carlos Rodríguez y al Dr. Francisco J. Rodríguez:

Por todo el apoyo durante mi estancia en el Lab. de Corrosión.

A mis profesores:

Que han contribuido con mi formación académica e influido de manera positiva en mi vida.

Al apoyo otorgado por el proyecto DGAPA PAPIIT IN 115603 **"Tratamientos de Conversión Química Alternativos Libres de Cromo Hexavalente"** para la realización de este trabajo.

Dedico con especial cariño esta tesis a la memoria de Andrés Olvera y Armando Torres.  
Gracias por compartir su vida con nosotros.

*“ Lo pasado ha huido, lo que esperas está ausente, pero el presente es tuyo”*

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>BASES TEÓRICAS</b>	<b>5</b>
<b>2.1 El problema de la Corrosión</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Aspectos Generales</b>	<b>7</b>
2.2.1 Mecanismo de corrosión	8
<b>2.3 Formas de Corrosión</b>	<b>9</b>
2.3.1 Uniforme	9
2.3.2 Localizada	9
<b>2.4 Protección contra la Corrosión</b>	<b>12</b>
2.4.1 Recubrimientos	13
2.4.2 Preparación de Superficies	14
2.4.3 Tratamientos de Conversión Química	16
<b>2.5 Evaluación de la corrosión por técnicas electroquímicas</b>	<b>21</b>
2.5.1 Resistencia a la Polarización ( $R_p$ )	21
2.5.2 Impedancia Electroquímica (IE)	23
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Preparación de superficie y soluciones</b>	<b>29</b>

<b>3.2</b>	<b>Técnicas electroquímicas</b>	<b>30</b>
3.2.1	Monitoreo Potencial vs tiempo	30
3.2.2	Resistencia a la Polarización (Rp)	31
3.2.3	Impedancia Electroquímica (IE)	31
<b>3.3</b>	<b>Inspección Visual y Análisis Químico</b>	<b>32</b>
<b>3.4</b>	<b>Ensayo Mecánico ( Adherencia)</b>	<b>33</b>
3.4.1	Pull-off, Norma ASTM D 4541	33
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		<b>35</b>
<b>4.1</b>	<b>Solución Fosfatante</b>	<b>36</b>
4.1.1	Pruebas electroquímicas	36
4.1.2	Ensayo de adherencia (Pull-off)	43
<b>4.2</b>	<b>Solución de CeCl<sub>3</sub></b>	<b>44</b>
4.2.1	Pruebas electroquímicas	44
4.2.2	Efecto del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46
4.2.3	Ensayo de adherencia (Pull-off)	53
<b>4.3</b>	<b>Inmersión continua en NaCl al 3 % en peso</b>	<b>54</b>
<b>CONCLUSIONES</b>		<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>64</b>
<b>APENDICE A</b>		<b>67</b>



## RESUMEN

En la búsqueda de nuevas alternativas para reemplazar los tratamientos de conversión química basados en iones Cr en estado hexavalente se han realizado diversos estudios e investigaciones dirigidos a lograr este fin.

Una de las alternativas más conocida y utilizada es el fosfatado ó tratamiento con ácido fosfórico, sin embargo, en años recientes se han enfocado los esfuerzos en el estudio de las capacidades protectoras que proporcionan las sales de tierras raras, principalmente el  $CeCl_3$  sobre superficies de acero inoxidable, acero galvanizado y aluminio, esta sal ha mostrado buenos resultados en cuanto a la protección anticorrosiva.

Este trabajo encontró que efectivamente, la utilización de un tratamiento de conversión aumenta la adherencia (evaluación por el método de pull-off) y mejora la protección contra la corrosión (Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) e Impedancia electroquímica ) con respecto a las muestras sin tratamiento, además de que el desempeño del sistema metal – tratamiento de conversión – recubrimiento se ve beneficiado al aumentar su vida útil al verse sometido a un medio agresivo como NaCl al 3 % en peso.

Con base en la información obtenida se busca introducir estos tratamientos como una alternativa viable y menos agresiva al medio ambiente, en comparación a los tratamientos basados en Cr (VI).





## OBJETIVOS

- Determinación de los tiempos de tratamiento para acero al carbón en cada una de las soluciones de conversión química (fosfatante y  $\text{CeCl}_3$ ).
- Determinación de la concentración de cada tratamiento, que brinden las mejores características de protección anticorrosiva y adherencia sobre el sustrato metálico.
- Evaluación del grado de agresividad de cada tratamiento de conversión química sobre el sustrato metálico por medio de Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ) y monitoreo del  $E_{\text{corr}}$  como función del tiempo.
- Determinación de la resistencia a la corrosión de las muestras con tratamiento de conversión química mediante Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) en una solución de NaCl 3 % en peso.
- Caracterización de la morfología de la película de conversión así como su composición química por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).
- Evaluación de la adherencia del recubrimiento orgánico sobre la superficie metálica debida al tratamiento de conversión por el método de "Pull-off" de acuerdo a la norma ASTM D 4541.

**CAPÍTULO I**  
**INTRODUCCIÓN**



Los tratamientos de conversión química son utilizados como una preparación de superficie por ataque químico cuyo objetivo es crear un perfil de rugosidad que funcione como anclaje para los recubrimientos aumentando la adherencia de éstos además de proporcionar una protección anticorrosiva extra que permita alargar el tiempo de vida del sistema metal-recubrimiento.

En la actualidad el uso de cromatos como medio de protección contra la corrosión, ya sea empleado como inhibidor, como pigmento en la formulación de pinturas, como baños selladores del anodizado, además de su uso como tratamiento de conversión química, es el más utilizado en la industria. Sin embargo, el impacto ambiental y a la salud humana, debido a la naturaleza tóxica de los residuos de los tratamiento de conversión química por cromo hexavalente, han motivado la búsqueda de nuevas y mejores alternativas de menor agresión al medio ambiente para llevar a cabo la protección de los metales contra la corrosión, tratamientos como el fosfatado y la utilización de sales de tierras raras, estas últimas debido a su fuerte comportamiento como inhibidores catódicos, son solo algunas de las opciones emergentes y de mayor viabilidad para el reemplazo del Cr (VI).

Las formas más básicas de aplicar estos tratamientos involucran la completa inmersión de las piezas metálicas en un baño que contenga, ya sea la solución fosfatante o sales de tierras raras, a temperatura ambiente. No obstante, es necesario largos periodos de tiempo de exposición del material en estas soluciones para obtener un grado aceptable de protección.

Es por esto que es necesario buscar las condiciones óptimas de estos tratamientos a fin de reducir los tiempos de exposición y aumentar el grado de protección, si bien no igual al del cromo, sí lo suficientemente aceptable para permitir el reemplazo de este último como tratamiento de conversión química.

**CAPÍTULO II**  
**BASES TEÓRICAS**



## 2.1 El problema de la Corrosión

Desde que la sociedad necesitó la fabricación de nuevos y mejores materiales, el hombre ha buscado la forma de protegerlos, ya que de forma natural estos tenderán a regresar a su estado inicial como óxidos<sup>2</sup>.

Este fenómeno de degradación es inevitable y solo se puede intentar disminuir sus efectos, por tal motivo ha sido necesario buscar nuevas formas de proteger los materiales, las herramientas y las máquinas que el hombre ha manufacturado, una de estas formas principales de degradación en materiales metálicos, es la corrosión.

Si consideramos las pérdidas económicas debidas a la corrosión que han sido reconocidas desde hace mucho tiempo en países industrializados, en donde se estima que cerca de un 3% del PIB es gastado cada año a través de egresos relacionados con la corrosión, mientras que en un país subdesarrollado esa cifra se eleva al 6% del PIB y la cual es responsable de que de 1/4 a 1/3 de la producción mundial de acero se dedique a la reposición de las estructuras metálicas deterioradas, será comprensible la constante preocupación por tratar de contenerla y en lo posible evitarla<sup>7</sup>.

Nuestro país, como otros en vías de desarrollo, cuenta ya con una infraestructura enorme en la que los gastos asociados a este fenómeno pueden ser incluso mayores que la cifra antes mencionada. Por ello, es importante resolver aquellos problemas que tienen que ver con el deterioro metálico a causa de la corrosión ya que, finalmente, el perjuicio más desafortunado relacionado con la corrosión es aquel en el que la seguridad de seres humanos y su medio ambiente se encuentra en riesgo.



## 2.2 Aspectos Generales

La corrosión se define de forma general, como la degradación de un material debido al medio ambiente que lo rodea<sup>1,6</sup>. Esta definición, sin embargo, no aclara el tipo de medio en el cual se lleva a cabo esta degradación, pero sí engloba una amplia gama de medios tales como el agua, aire, dióxido de carbono, líquidos orgánicos, sales fundidas, etc., además de algunos ambientes menos comunes que pueden causar corrosión como son: las nubes de neutrones, luz ultravioleta, fragmentos de fisión nuclear y rayos gama<sup>11</sup>.

Para facilitar su valoración y estudio se pueden clasificar los procesos de corrosión según criterios muy variados: por el mecanismo de ataque, según el medio corrosivo, en función de la morfología, de acuerdo a los factores mecánicos que inciden en el proceso, etc.

De entre las clasificaciones mostradas en la tabla 1 la primera columna es la más común<sup>8</sup>.

<b>Mecanismo</b>	<b>Medio agresivo</b>	<b>Morfología</b>	<b>Acciones físicas simultaneas</b>
— Corrosión química o seca) — Corrosión electroquímica o húmeda.	— Atmosférica — De estructuras sumergidas y enterradas — Por gases calientes — Por sales fundidas — Por ácidos	— Uniforme — Galvánica — Selectiva — Por picaduras — Intergranular — Fragilización por hidrógeno — Figurante bajo tensión — Exfoliante — En resquicios	— Erosión-corrosión — Corrosión bajo tensión — Corrosión por cavitación — Corrosión por fricción — Corrosión-fatiga

Tabla 1 Clasificación de la corrosión basados en diferentes criterios



## 2.2.1 Mecanismo de corrosión

### 2.2.1.1 Corrosión seca

En la oxidación directa o seca, que sucede a temperaturas elevadas, la formación de iones metálicos tiene lugar en toda la superficie, en la intercara metal/productos de corrosión y difunden, al igual que los electrones liberados, en dirección a la intercara externa productos de corrosión/atmósfera, donde se generan los aniones agresivos,  $OH^-$  en unos casos,  $SO_4^{-2}$  o  $Cl^-$  en otros, etc., que difunden en sentido contrario. La reacción se produce en el lugar de encuentro, normalmente en la intercara externa, debido al volumen relativamente menor de los cationes, estos difunden a mayor velocidad que los aniones.

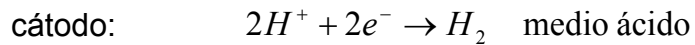
### 2.2.1.2 Corrosión húmeda

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, y es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar. La corrosión más frecuente siempre es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación sobre la superficie metálica de multitud de zonas anódicas y catódicas; el electrolito es, en caso de no estar sumergido o enterrado el metal, el agua condensada de la atmósfera, para lo que la humedad relativa deberá ser del 80%.

El proceso de disolución de un metal en un ácido es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica revela la existencia de infinitos cátodos, mientras que en los ánodos se va disolviendo el metal. A simple vista es imposible distinguir entre una zona anódica y una catódica, dada la naturaleza microscópica de las mismas (micropilas galvánicas). Al cambiar continuamente de posición las zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve totalmente.



Las reacciones que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas son las siguientes:



## 2.3 Formas de Corrosión

La corrosión se suele clasificar de acuerdo a la forma en que se manifiesta, es decir, a la apariencia del material corroído a continuación se mencionan algunas de sus características principales.

### 2.3.1 Uniforme

Cuando la superficie del metal se corroe en una forma casi uniforme se dice que la corrosión es de tipo "superficial". Es la forma más benigna o menos peligrosa y por tanto la que menos accidentes provoca, pues el material se va gastando gradualmente extendiéndose en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y su penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo permite evaluar fácilmente y con bastante exactitud la vida de servicio de los materiales expuestos a él.

### 2.3.2 Localizada

Por otro lado, la corrosión localizada es un fenómeno que se manifiesta por anomalías que crecen rápidamente hacia el interior del material y que pueden generar daños catastróficos. Así algunas dependen de factores de forma, de posición y que a continuación se describen.

#### 2.3.2.1 Intergranular

La microestructura de metales y aleaciones está conformada por granos y delimitados por fronteras de grano. La corrosión intergranular es un ataque localizado a lo largo de estas fronteras o en las inmediaciones de las mismas, mientras que el seno del grano





puede permanecer sin daño por largos periodos de tiempo. Esta forma de corrosión está usualmente relacionada con efectos de segregación química ( impurezas que tienen tendencia a acumularse en los límites de grano) o fases específicas precipitadas en dichos límites. Estas precipitaciones pueden producir una reducción en la resistencia a la corrosión en las zonas adyacentes.

El ataque es frecuentemente relacionado a la segregación de elementos específicos o a la formación de compuestos en el límite de grano, la corrosión ocurre debido a un ataque preferencial en el límite de grano ó en las zonas adyacentes en las cuales se ha perdido el elemento necesario para una adecuada resistencia a la corrosión, estas zonas actúan como regiones anódicas con respecto al resto del grano. El ataque generalmente progresa a lo largo del límite de grano y en un caso severo, el grano entero puede ser removido debido al completo deterioro de sus fronteras, en cualquier caso las propiedades mecánicas de la estructura se verán seriamente afectadas.

#### 2.3.2.2 *Crevice*

La corrosión por hendiduras es un tipo de corrosión que se presenta en espacios confinados o hendiduras que se forman cuando los componentes están en contacto estrecho. Para que se presente la corrosión por hendidura, la hendidura debe ser muy cerrada, con dimensiones menores a un milímetro. Aunque no se han definido los límites de la brecha, es conocido que este tipo de corrosión no se presenta en espacios más grandes

#### 2.3.2.3 *Filiforme*

La corrosión filiforme es una forma de ataque en la cual el proceso de corrosión se manifiesta formando filamentos y representa un tipo particular de socavamiento anódico. Usualmente se produce en ambientes húmedos y es más común debajo de películas orgánicas aplicadas sobre acero, aluminio, magnesio y zinc (acero galvanizado). A veces, se desarrolla en aceros desnudos sobre los cuáles se han depositado accidentalmente pequeñas cantidades de sales contaminantes. También se ha observado en delgados electrodepositos de estaño, plata, oro y debajo de pinturas



de conversión como los fosfatos. Los filamentos formados por los productos de corrosión muestran una amplia variedad de configuraciones desde las nodulares (caso del aluminio) a los muy finos y bien definidos observados debajo de las lacas transparentes aplicadas sobre acero. El ancho de los filamentos va desde 0,05 hasta 0,5 mm y, en condiciones de laboratorio, pueden crecer a una velocidad prácticamente constante (entre 0,01 y 1 mm) durante largo tiempo. Para su desarrollo, la corrosión filiforme requiere una humedad ambiental relativamente alta, > 55% a temperatura ambiente; su velocidad puede ser acelerada efectuando un corte en la película que llegue hasta el sustrato metálico y manteniendo luego la muestra a una humedad relativa mínima del 70 al 85%. Ciertas propiedades de la película, como adhesión a la superficie metálica, también tienen efecto sobre la extensión y el carácter del ataque.

Muchas investigaciones sobre pinturas condujeron a reducir la corrosión filiforme del acero; así, los productos de conversión a base de fosfatos, acompañados por un lavado previo del metal con soluciones de cromato y agua destilada, son capaces de proveer protección pero no de eliminarla totalmente. Una de las cuestiones más importantes en el caso de la corrosión filiforme es por qué el proceso tiene lugar en forma de filamentos en vez de áreas circulares.

Hasta el presente no existe una explicación concreta pero parece que la limitada disponibilidad de oxígeno y de agua que difunden a través del recubrimiento es uno de los factores determinantes.

#### 2.3.2.4 *Picadura*

Las picaduras son una forma de corrosión localizada en la que el ataque está confinado a muchas cavidades pequeñas en la superficie del metal. Las cavidades que se forman pueden variar en cantidad, tamaño y forma. Las picaduras pueden contribuir de manera importante a una falla general, en componentes sujetos a esfuerzos muy altos, dando como consecuencia la falla por corrosión bajo tensión.



El picado se puede presentar en varios metales y aleaciones, pero los aceros inoxidable y las aleaciones de aluminio son susceptibles en especial a este tipo de degradación.

#### 2.3.2.5 *Bajo Esfuerzos*

El agrietamiento por corrosión y esfuerzos es una falla corrosiva en la que se forman las grietas de un componente bajo la acción combinada de esfuerzos mecánicos y un medio ambiente agresivo. Los esfuerzos y el medio ambiente agresivo se unen para ocasionar una falla súbita.

Por lo general los requisitos para que se presente la corrosión son dos:

- Un metal o aleación susceptibles. Aceros de alta resistencia, latones y aceros inoxidable, y aleaciones comunes de aluminio, acero, fierro, etc.
- Un medio ambiente específico. Por lo general un ambiente húmedo o salado, por lo general un ambiente lleno de iones específicos (iones de cloruro, iones de amonio, etc.)

## 2.4 **Protección contra la Corrosión**

Diferentes formas de combatir el proceso de corrosión han sido utilizados por largo tiempo, algunos con más éxito que otros. Así, el uso de inhibidores (catódicos, anódicos o mixtos de acuerdo al tipo de reacción sobre la que actúan) es de gran importancia para disminuir la velocidad de corrosión sobre estructuras metálicas inmersas o en contacto con medio electrolíticos. Estos inhibidores por lo general son utilizados en pequeñas cantidades y en sistemas cerrados. Otra forma de protección contra la corrosión y que también es ampliamente usada es la protección catódica, este método es capaz de mantener una estructura inmune a la corrosión por largos periodos, pero requiere de una fuente de energía continua y del consumo de otros materiales (ánodos de sacrificio) con el fin de proteger el sistema de interés. Sin embargo, este método requiere de tres componentes básicos para su funcionamiento: electrodos (ánodo y cátodo), una unión eléctrica entre ellos y un medio electrolítico.



Por esto último es imposible proteger de esta manera, aquellas estructuras que no cumplan con estos tres componentes, es así que la necesidad de proteger estas estructuras nos obliga a buscar otras alternativas, una de ellas son los recubrimientos protectores que proveen una barrera física contra la corrosión.

#### 2.4.1 Recubrimientos

Los recubrimientos se utilizan para aislar el metal del medio agresivo. Existen recubrimientos metálicos y no-metálicos que se pueden aplicar al metal por proteger, sin una modificación notable de la superficie metálica.

##### 2.4.1.1 *Recubrimientos no-metálicos*

Podemos incluir dentro de éstos las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas. Grasas, ceras y aceites empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal.

Los recubrimientos orgánicos de materiales plásticos: Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.

##### 2.4.1.2 *Recubrimientos metálicos*

Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etcétera.

Por inmersión en metales fundidos: Zinc (galvanizado en caliente), aluminio (aluminizado), etc.

Por proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora. Metalizaciones al zinc, aluminio, estaño, plomo, etc.

Reducción química (sin paso de corriente). Por ese procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc.



## 2.4.2 Preparación de Superficies

El más importante requerimiento para la tecnología de películas protectoras es la limpieza de la superficie metálica en donde se aplicará el recubrimiento.

La naturaleza física y química de la superficie metálica tiene un importante efecto sobre la calidad del recubrimiento ya sea metálico, orgánico ó inorgánico.

La presencia de grasa, aceite, productos de corrosión, polvo y otros materiales extraños afectan la adherencia, continuidad y en general la durabilidad de los recubrimientos. Se puede decir entonces que para producir un recubrimiento de alta calidad es de suma importancia la preparación de la superficie del metal base<sup>9</sup>.

Hay dos pasos generales en la preparación de superficies para recubrimientos. Ambos tienen como objetivo primero remover sustancias orgánicas como grasas y aceites, y el segundo materiales inorgánicos tales como productos de corrosión, polvo o materiales minerales.

### 2.4.2.1 *Desengrasado*

El desengrasado es el procedimiento general para eliminar las impurezas de tipo orgánico. Según el tipo de tratamiento empleado existen tres básicamente.

**Pirogenación.** Consiste en la combustión de los productos de corrosión y se puede conseguir ya sea por aplicación de flama directa o a través de un horno en donde se emplea primero una zona oxidante en donde se calcina los restos orgánicos y luego una reductora en donde se eliminan los óxidos formados previamente.

**Disolventes orgánicos.** Este proceso se basa en la solubilidad que presentan algunos productos grasos en disolventes orgánicos. Se emplea principalmente para piezas pequeñas , ya que este proceso se encarece para grandes piezas. Los disolventes más usados son el tricloroetileno y el percloroetileno.

**Soluciones alcalinas.** Cuando las grasas y los aceites industriales tenían un origen animal, los baños alcalinos de desengrase se empleaban para saponificar estos productos.



La saponificación de los ésteres solo tiene lugar en medios alcalinos fuertes.

Con el empleo de aceites y grasas minerales, de carácter no saponificable, se ha debido prestar más atención al efecto tensoactivo que al saponificable.

#### 2.4.2.2 Decapado

Una vez eliminados los residuos grasos de la superficie de la pieza, se procede a la eliminación de los óxidos metálicos mediante el decapado. En casos especiales ambos procedimientos se realizan simultáneamente.

El decapado puede efectuarse por dos procedimientos: el químico y el mecánico.

El decapado por vía química puede ser a su vez dividido en: medio ácido, básico y electrolítico.

Para el decapado químico en medio ácido se utilizan generalmente ácidos inorgánicos. Los más empleados son el clorhídrico y el sulfúrico, aunque a veces se emplea el fluorhídrico y el fosfórico. La elección de uno u otro se realiza en función del costo y la duración del baño.

El decapado por medio básico consiste de disoluciones alcalinas de permanganato de potásico que es usado como ablandador de la cascarilla metálica antes de un decapado ácido, de modo que el proceso de disolución es más completo y se eliminan los residuos de óxido.

En el caso del decapado electroquímico, el material actúa como ánodo o cátodo, dentro de un baño electrolítico, lo cual representa ventajas por la velocidad de operación y la eliminación de los óxidos. Los baños son análogos a los del decapado ácido, aunque se prescinde de agentes espumantes.

Por lo que concierne al decapado mecánico el óxido se elimina por procedimientos mecánicos. No es necesario un desengrase previo ya que suelen ser decapados más profundos los que se logran.



Una forma de lograr este decapado es por medio de la utilización de un chorro de arena, la cual elimina el óxido superficial debido a la energía que las partículas de arena llevan. La acción decapante de este método produce un aumento en la resistencia a la fatiga y contribuyen a eliminar las tensiones , con lo que se mejora la adherencia posterior. El tratamiento puede realizarse en cabinas para poder recuperar el abrasivo. Con el chorreado húmedo, el grado de eliminación es menos drástico que con el seco.

Existe otro método de decapado mecánico en el cual es utilizado un chorro de perdigones o granallado, este es un método de trabajo en frío, por el cual las fuerzas de compresión son inducidas en la capa de superficie expuesta de los objetos metálicos, por medio del choque de una corriente de perdigones, dirigida a la superficie del metal. A pesar de que el martilleo por perdigones limpia la superficie que está siendo tratada, esta función es accidental, ya que su propósito primario es el de aumentar la resistencia a la fatiga.

El proceso tiene otras aplicaciones provechosas, tales como de descargar la fuerza de tensión que contribuye al agrietamiento, la formación y consolidación de las piezas metálicas y la aceptación de la adherencia para cualquier tratamiento posterior.

#### 2.4.3 Tratamientos de Conversión Química

La conversión química o electroquímica es una modificación de la superficie metálica, en la cual se propicia la formación de una película de productos de corrosión, siendo esta película formada, parte integral de la superficie metálica. Los tratamientos de conversión química proveen una barrera de aislamiento de muy baja solubilidad en su medio ambiente, sirviendo principalmente a dos propósitos, proteger contra la corrosión y proporcionar una superficie de anclaje para las pinturas.

Los tratamientos de conversión de superficies comprenden la obtención de películas protectoras ya sea por inmersión, aspersion o aplicación con brocha. Las capas formadas por estos métodos son principalmente fosfatos, cromatos y óxidos ó combinaciones de estos, es decir, productos de corrosión formados bajo condiciones controladas.



A través de la variación de las condiciones de formación de dicha capa, sobre todo la composición del baño, es posible obtener una variación en las propiedades de la misma.

Los metales para los cuales el tratamiento de conversión química superficial tiene marcado interés comercial es el acero, además de aleaciones de aluminio, zinc y magnesio.

#### 2.4.3.1 Fosfatado

El fosfatado es un tratamiento de superficies metálicas que consiste en proveer una capa de cristales de fosfato metálico insolubles los cuales se adhieren fuertemente al material base. La capa puede proporcionar resistencia a la corrosión, pero no es lo suficientemente protectora por sí sola, por lo que se le utiliza como base para la impregnación de aceites, lacas y terminados de pintura<sup>13,14</sup>.

Las soluciones de fosfatados actuales contienen uno o más de los fosfatos de hierro, manganeso o zinc en ácido fosfórico diluido. Estas pueden contener los fosfatos de metales alcalinos y alcalinotérreos y una variedad de aceleradores.

Los tiempos típicos del proceso varían de menos de un minuto a varios minutos.

El fosfatado comercial es generalmente complejo pero es posible definir las reacciones generales que tienen lugar durante la depositación de las capas de fosfato.

Los procesos convencionales para la formación de las capas de fosfato se basan en la reacción del ácido fosfórico libre en la solución que reacciona con la superficie del hierro:

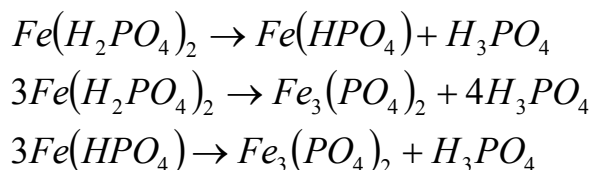


Así se produce el fosfato de hierro primario que es soluble y se libera hidrógeno. La reducción del ácido fosfórico ocurre en la interfase metal solución.





Como los fosfatos primarios de hierros, manganeso y zinc se disocian (hidrolizan) rápidamente en soluciones acuosas se producen los fosfatos metálicos secundario y terciario menos soluble de acuerdo a las siguientes reacciones:



Entre las ventajas que presenta este tratamiento se encuentran:

- Mejora la adherencia de pinturas
- Retrasa el efecto de la corrosión debajo de otros recubrimientos
- Aumenta la resistencia al desgaste
- Proporciona un mejor acabado
- Puede ser utilizado para aceros, aceros galvanizados, hierros y aluminio

#### 2.4.3.2 Sales de Tierras Raras ( $CeCl_3$ )

Para el caso de las tierras raras y en particular a las sales de Cerio su uso ha sido orientado en mayor medida al uso como inhibidor catódico<sup>10,11</sup>, y no como tratamiento de conversión.

Las primeras investigaciones sobre las capacidades de protección como tratamiento de conversión fueron realizadas por Hinton a mediados de los 80's, Hinton propuso que las reacciones catódicas generan una alcalinización local que precipita los óxidos de cerio cerca de estas zonas formando la capa protectora<sup>16, 17,20</sup>.

De acuerdo con esto, el mecanismo de acción de las tierras raras está basado en el bloqueo de las zonas o áreas catódicas del sustrato metálico, reduciendo la velocidad



de las reacciones catódicas y por consecuencia la de las anódicas asociadas al proceso de corrosión.

Asimismo el papel que juega el tipo de anión del compuesto de Ce es determinante en el grado de protección que se proporciona al sustrato metálico<sup>18</sup>, siendo de igual importancia la concentración de Ce presente en la solución. McAdam y Hinton determinaron que el cloruro y nitrato de Ce eran las dos sales en las cuales se perdía la menor cantidad de metal del sustrato debido al tratamiento y de estas dos el cloruro de cerio es la que brindaba la mayor protección contra la corrosión<sup>21</sup>.

M. A. Arenas y J. J. Damborenea<sup>22,23</sup> concluyeron que los depósitos de Ce, que forman una película protectora de color amarillo sobre el acero galvanizado, son debidos al  $Ce(OH)_3$ , además de que el tiempo de inmersión en la solución de  $CeCl_3$  proporciona una capa rica en Ce, pero de composición variable, estando esta capa compuesta principalmente de una mezcla de productos de Ce, tales como óxidos ó hidróxidos de  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ , no encontrando la presencia de  $Ce^{4+}$  en la superficie de la película formada.

Los diferentes mecanismos propuestos en la literatura demuestran que no se ha comprendido completamente la forma de actuar de estas sales sobre la corrosión.

Se han propuesto dos mecanismos para la precipitación de cerio sobre la superficie metálica:

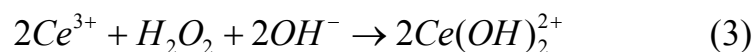
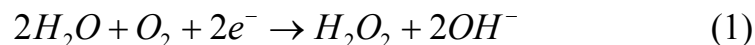
El primero sugiere que el pH se incrementa de manera local causada por la reducción del oxígeno molecular disuelto que permite la precipitación de  $Ce(OH)_3$  ( figura 1) seguido de la oxidación de éste sobre el sustrato metálico.

Un segundo mecanismo supone la oxidación de  $Ce^{3+}$  a  $Ce(OH)_2^{2+}$  en la solución antes de la precipitación. El proceso sin embargo es lento debido a la baja concentración de oxígeno ( $\sim 10^{-5}$  M en condiciones ambientales normales).

La conversión química del sustrato se conoce que será más rápida cuando es adicionado peróxido de hidrógeno a la solución acuosa de sales de  $Ce^{3+}$  ( $CeCl_3$ ).



La deposición de Ce ocurre rápidamente en los sitios catódicos debido al fuerte incremento local del pH que es producido por la reducción de  $H_2O_2$ .<sup>15</sup>



Sin embargo, es aceptado el incremento en la protección contra la corrosión que proporcionan este tratamiento, como lo demuestran los estudios realizados por Chen Wang<sup>19</sup> sobre acero inoxidable 304 en el cual las densidades de corriente son reducidas hasta en un 50 %, siendo este último una prometedora alternativa como reemplazo de los tratamientos convencionales por cromo, pero si bien esto es cierto, no se ha investigado suficientemente si este tratamiento es capaz de mejorar la adherencia de pinturas que es uno de los propósitos básicos de los tratamientos de conversión.

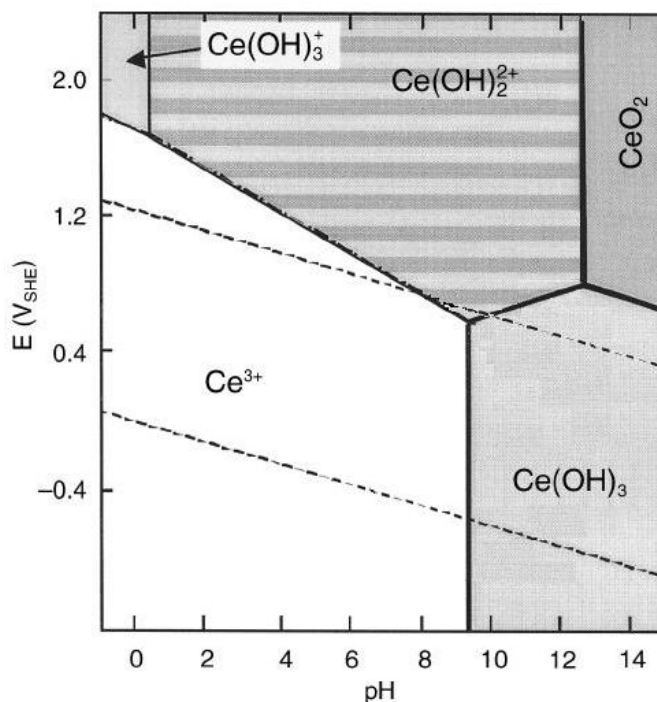


Figura 1 Diagrama de Pourbaix para Cerio



## 2.5 Evaluación de la corrosión por técnicas electroquímicas

### 2.5.1 Resistencia a la Polarización ( $R_p$ )

La técnica electroquímica de resistencia a la polarización ó  $R_p$  es usada para medir velocidades de corrosión absolutas o instantáneas, usualmente expresadas en milipulgadas por año (mpy). La resistencia a la polarización es una técnica para medir la velocidad de corrosión que puede ser llevada a cabo de manera muy rápida. También se pueden obtener a partir de ella excelentes correlaciones o comparaciones entre las velocidades de corrosión obtenidas por medio del método de pérdida de peso y  $R_p$ . Esta técnica electroquímica para evaluar la velocidad de corrosión, también es referida como una “polarización lineal”.

El método de resistencia a la polarización está basado en la solución algebraica de las ecuaciones de Tafel para las respectivas reacciones de oxidación y reducción.

$$E = a - b_c \log(i) \quad \text{catódica}$$

$$E = a + b_a \log(i) \quad \text{anódica}$$

La resistencia a la polarización se define como la pendiente de una gráfica de polarización lineal en las proximidades del  $E_{\text{corr}}$ .

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la  $i_{\text{corr}}$  está relacionada con la  $R_p$  por la ecuación de Stern-Geary

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

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

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

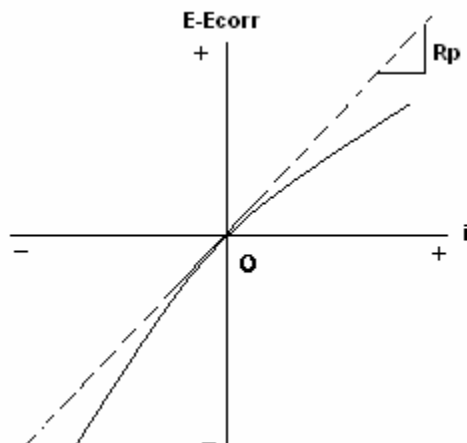


Figura 2 Polarización lineal

La determinación de la  $R_p$  se lleva a cabo normalmente en las proximidades de  $E_{corr}$  ( $\pm 10 - 30$  mV) a una velocidad de barrido de  $0.1$  mV/s.

Cabe aclarar que la medida de la  $R_p$  experimental contiene contribuciones de distintas resistencias óhmicas, como la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia del electrolito.

Los factores que pueden influir en las medidas de la  $R_p$  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 provocar histéresis en las curvas de polarización afectando los valores de  $R_p$ , adsorción de los productos formados en el proceso de la disolución anódica, presencia de inhibidores, etc.

Entre las ventajas que presenta este método de evaluación de velocidades de corrosión son:

- La posibilidad de conocer la velocidad de corrosión instantánea.
- La rapidez en las medidas.
- Debido a la aplicación de bajos potenciales la superficie de la pieza no sufre cambios significativos por lo que se considera un ensayo no destructivo.



y algunas de las desventajas que presenta son:

- No discierne las contribuciones resistivas de cada elemento del sistema electroquímico.
- Solo se puede emplear para sistemas controlados por transferencia de carga.
- No se aprecian caídas óhmicas (depende del sistema electroquímico).

### 2.5.2 Impedancia Electroquímica (IE)

Las medidas de la velocidad de corrosión por métodos de corriente directa usualmente involucran la aplicación de pequeñas señales de corriente directa (CD), ya sea voltaje o corriente con la finalidad de alterar la superficie metálica y así obtener una respuesta de voltaje o corriente, según sea el caso, a fin de obtener una medida de la velocidad de corrosión<sup>4</sup>.

La espectroscopia de impedancia electroquímica o simplemente impedancia electroquímica (IE), es un método de bajo campo ya que aplica potenciales en un intervalo de 10 a 30 mV.

Una importante ventaja de esta técnica (IE) , es la posibilidad de usar señales de pequeña amplitud, que no representan una perturbación significativa del material en el que se harán las mediciones. Para llevar a cabo una medición de IE puede emplearse un voltaje alrededor de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 0.01 Hz a 10 kHz.

Cuando son usados métodos de corriente directa (CD) como la polarización lineal, son generalmente para obtener valores de resistencias totales de un sistema electroquímico, es decir, la resistencia a la polarización ( $R_p$ ). Cuando se usa una señal de AC sobre un sistema sencillo de corrosión, la respuesta es un poco más compleja que la de un simple resistor. Así este método es capaz de discernir cada una de las contribuciones resistivas del sistema.



De esta forma aparece , un elemento capacitivo  $C_{dl}$  (doble capa) que es debido a la separación de cargas entre el electrolito y la superficie metálica, y que está presente en todos los sistemas electroquímicos, además existe una resistencia que es debida a la solución ( $R_s$ ), que también estará presente de manera constante.

La combinación de estos tres componentes conforman un circuito eléctrico equivalente sencillo, que puede representar de manera análoga un sistema real de corrosión, los cuales pueden simular la misma respuesta que el sistema metal electrolito, figura 3, conocido como circuito de Randles.

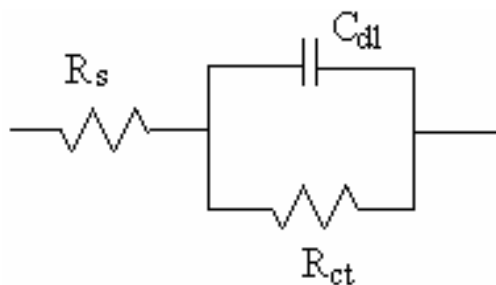


Figura 3 Circuito equivalente de Randles

La tabla 2 muestra las distintas componentes eléctricas y su dependencia o no de la frecuencia ( $f$ ), para sistemas en los cuales se tienen recubrimientos, estos exhiben comportamientos capacitivos que pueden normalmente ser observados a altas frecuencias ( $10^3$ - $10^5$  Hz), mientras que si el metal se expone a un electrolito a través de los defectos presentes en el recubrimiento, la corrosión del metal inicia y se presenta una respuesta observada a bajas frecuencias ( $10^{-3}$ - $10^1$  Hz).



Componente	Corriente vs Voltaje	Reactancia
Resistor	$E = IR$	$\chi_R = R$
Inductor	$E = L \frac{dI}{dt}$	$\chi_L = 2\pi fL$
Capacitor	$I = C \frac{dE}{dt}$	$\chi_C = \frac{1}{2\pi fC}$

**Tabla 2 Relaciones funcionales para cada componente eléctrico**

### 2.5.2.1 Concepto de Impedancia

La impedancia  $Z(\omega)$  puede ser vista operacionalmente como una resistencia dependiente de la frecuencia. Al igual que una resistencia óhmica, es definida como una relación potencial/corriente. Sin embargo en el caso de la impedancia, se considera a un potencial  $E(\omega)$  y una corriente  $I(\omega)$  dependientes de la frecuencia:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)}$$

De esta manera la impedancia es una generalización del concepto de resistencia, cuyo caso particular es la relación entre potencial y corriente directos ( $\omega \rightarrow 0$ ). Dado que usualmente se trabaja con funciones periódicas de  $E(\omega)$  e  $I(\omega)$  tales como seno y coseno, estos pueden ser considerados como vectores. Por lo tanto la impedancia, el cociente de estas funciones, es también un vector y puede expresarse tanto en coordenadas cartesianas como en polares. En el primer caso la impedancia se expresa utilizando la nomenclatura de los números complejos como:

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

Donde  $Z'$  y  $Z''$  son respectivamente la componente real y la componente imaginaria de la impedancia y “j” es el número imaginario.





Las representaciones gráficas de los datos de impedancia más usadas se basan en estas definiciones. El diagrama de Nyquist (figura 4), diagrama de Argand o diagrama complejo es una representación de la componente imaginaria vs la componente real.

Este diagrama tiene la ventaja de presentar un panorama global del comportamiento de la impedancia y de resaltar el proceso predominante. Sin embargo, presenta la desventaja de no incluir explícitamente la dependencia con la frecuencia, y de ocultar a simple vista los procesos no predominantes en la impedancia. El diagrama de Bode (figura 5) es la representación del modulo o el ángulo con la frecuencia, además de que los procesos que contribuyen en poco a la impedancia también pueden ser discernibles.

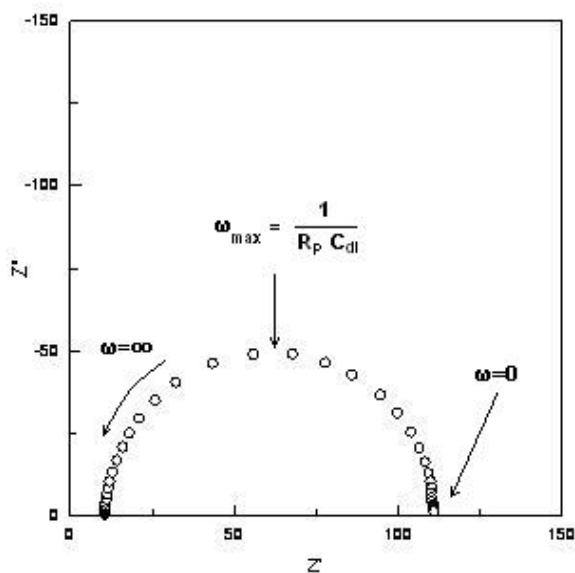


Figura 4 Diagrama de Nyquist para un sistema de corrosión simple

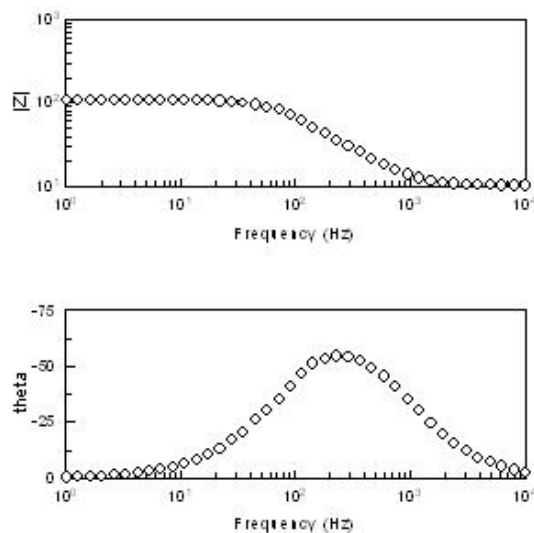


Figura 5 Diagrama de Bode en la cual se muestra el ángulos de fase y Z como una función de la frecuencia

## **CAPÍTULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**



El acero sobre el cual se realizaron los diferentes tratamientos y pruebas fue un acero AISI 1018 con la siguiente composición química nominal mostrada en la tabla 3

No. SAE	C	Mn	P <sub>max</sub>	S <sub>max</sub>	No. AISI
1018	15-0,20	0,60-0,90	0,040	0,050	1018

**Tabla 3 Intervalos de composición química para acero 1018**

A continuación se muestra la matriz experimental llevada a cabo para la realización de este trabajo.

	Acero al carbón 1018									
	Fosfato				Ce Cl <sub>3</sub>			Ce Cl <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
	100 %	1:2	1:5	1:10	10 g/L	1 g/L	0.1 g/L	10 g/L	1 g/L	0.1 g/L
Rp Placa en soluciones Fosfatante y CeCl <sub>3</sub>	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Rp Placa + tratamiento en NaCl al 3 % en peso	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Impedancia Placa + Tratamiento en NaCl al 3% en peso	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Impedancia * Tratamiento + Recubrimiento en NaCl al 3% en peso	-	-	*	-	-	-	-	-	-	*
Pull-Off Tratamiento + Recubrimiento	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DRX	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
MEB	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

**Tabla 4 Matriz experimental de las pruebas realizadas para la elaboración de este trabajo**

\*Para el caso de esta evaluación de la placa con tratamiento + recubrimiento, esta prueba solo se llevó a cabo sobre las soluciones que presentaron los mejores resultados de Resistencia a la polarización (Rp) y adherencia (método de pull-off).



### 3.1 Preparación de superficie y soluciones

Para las pruebas consistentes en Rp, Impedancia Electroquímica, DRX y MEB se utilizaron placas de 2x2 cm , las placas utilizadas en la prueba de adherencia (pull-off) fueron de 10x15 cm. Todas las placas recibieron una preparación de superficie consistente en los siguientes pasos:

- Desengrase por medio de una solución detergente y posterior enjuague con agua destilada
- Abrasión mecánica por medio de lija 600
- Lavado en solución detergente y posterior enjuague con agua destilada
- Secado con acetona

El tiempo de cada tratamiento de conversión fue determinado a partir de las curvas de E vs tiempo. Una vez hecho esto, las placas fueron sometidas al tratamiento en condiciones de inmersión estática. Posteriormente fueron enjuagadas con agua destilada y secadas con acetona, todo realizado a temperatura ambiente.

Las soluciones utilizadas para el tratamiento de fosfatado fueron preparadas a partir de una solución comercial de nombre PROTEC, la cual indicaba que desengrasaba, desoxidaba y fosfataba, esta solución fue utilizada al 100 % y posteriores diluciones 1:2, 1:5 y 1:10 en volumen utilizando agua destilada ( la recomendación del fabricante era de diluciones hasta de 1:20 ).

Por lo que corresponde al  $CeCl_3$  se utilizaron concentraciones de 0.1, 1 y 10 gramos por litro , usando como solvente una solución de NaCl 0.1 M como electrolito soporte y con la respectiva adición o no de 3 mL de  $H_2O_2$  por cada litro de solución preparada como agente oxidante, esto con el fin de favorecer la precipitación de Ce sobre la superficie del acero, la preparación de estas soluciones está basado en lo reportado en diferentes artículos<sup>15-23</sup> y en la utilización de esta sal ( $CeCl_3$ ) como inhibidor catódico<sup>11</sup>.



### 3.2 Técnicas electroquímicas

Las valores de los potenciales de todas las pruebas están referidas al electrodo de calomel saturado (ESC). La evaluación de las placas tratadas en la solución de NaCl no se realizó inmediatamente después de recibido el tratamiento, sino que se evaluó después de 24 horas.

#### 3.2.1 Monitoreo Potencial vs tiempo

Una vez llevada a cabo la preparación de superficie, las placas fueron expuestas en las diferentes soluciones (fosfatante y  $\text{CeCl}_3$ ). La variación del potencial del sistema a través del tiempo (placa de acero y solución de tratamiento respectiva), se registró con el fin de establecer el momento en el cual se alcanza la estabilidad y determinar con base en esto, el tiempo de tratamiento necesario, de igual forma este mismo procedimiento se llevó a cabo para las placas ya con tratamiento. El sistema utilizado es el mostrado en la foto 1 teniendo un área efectiva de exposición de  $1 \text{ cm}^2$ .

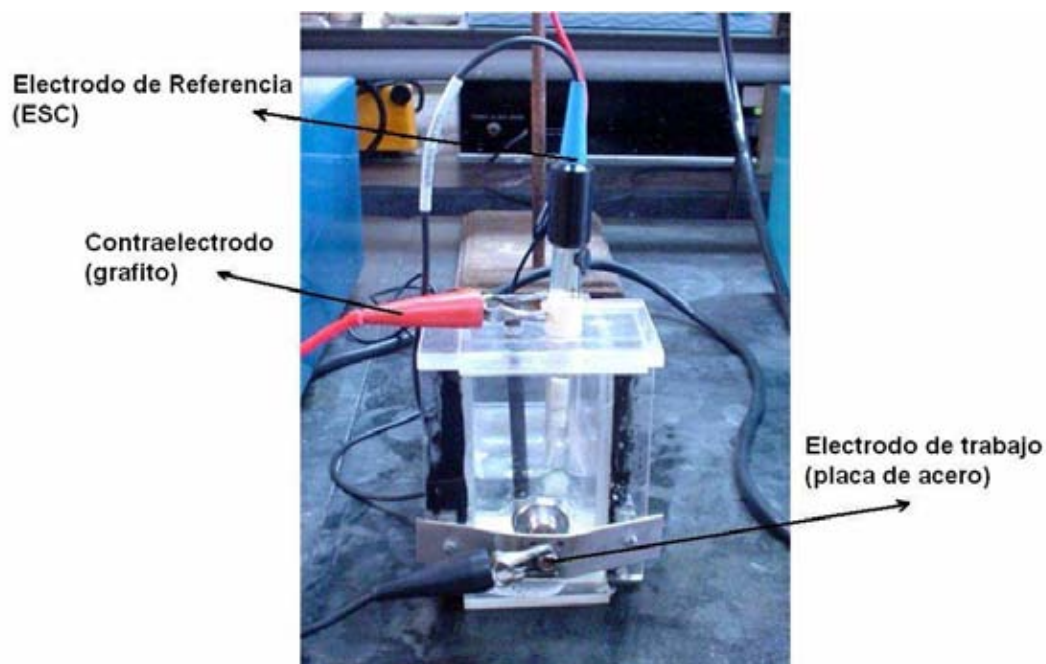


Foto 1 Sistema electroquímico para monitoreo de E vs t y Resistencia a la polarización



### 3.2.2 Resistencia a la Polarización ( $R_p$ )

Esta técnica se realizó en un potenciostato-galvanostato VIMAR PG-2EV . El arreglo del sistema para esta prueba es el mismo que el mostrado anteriormente. Antes de llevar a cabo la polarización, el potencial del sistema es registrado a intervalos de 30 segundos hasta alcanzar la estabilidad ( $E_{\text{reposo}}$ ), tanto en el medio agresivo (NaCl al 3 % en peso) como en cada una de las soluciones de tratamiento de conversión (fosfato y  $\text{CeCl}_3$ ) para las distintas concentraciones, una vez obtenido el potencial de reposo , se aplica un sobrepotencial de  $\pm 20$  mV con respecto al  $E_{\text{reposo}}$  primero en sentido catódico y después en sentido anódico, se registra la salida de corriente después de 15 a 20 segundos tiempo en el cual se espera que el sistema se estabilice nuevamente, el área total de la placa de acero en contacto con la solución fue de  $1 \text{ cm}^2$  .

El valor de  $R_p$  fue calculado de la siguiente manera:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{mV}{\frac{mA}{cm^2}} = \frac{mV * cm^2}{mA} = \Omega * cm^2$$

### 3.2.3 Impedancia Electroquímica (IE)

Esta técnica se llevó a cabo utilizando el mismo arreglo , pero la prueba se realizó con la ayuda de un sistema de cómputo y un instrumento capaz de generar polarizaciones a diferentes frecuencias (GillAC). El arreglo del sistema es similar al utilizado en  $R_p$  pero para las pruebas de inmersión continua se utilizó un dispositivo diferente mostrado en la foto 2 el cual permite que la muestra se encuentre en contacto permanente con la solución de NaCl.

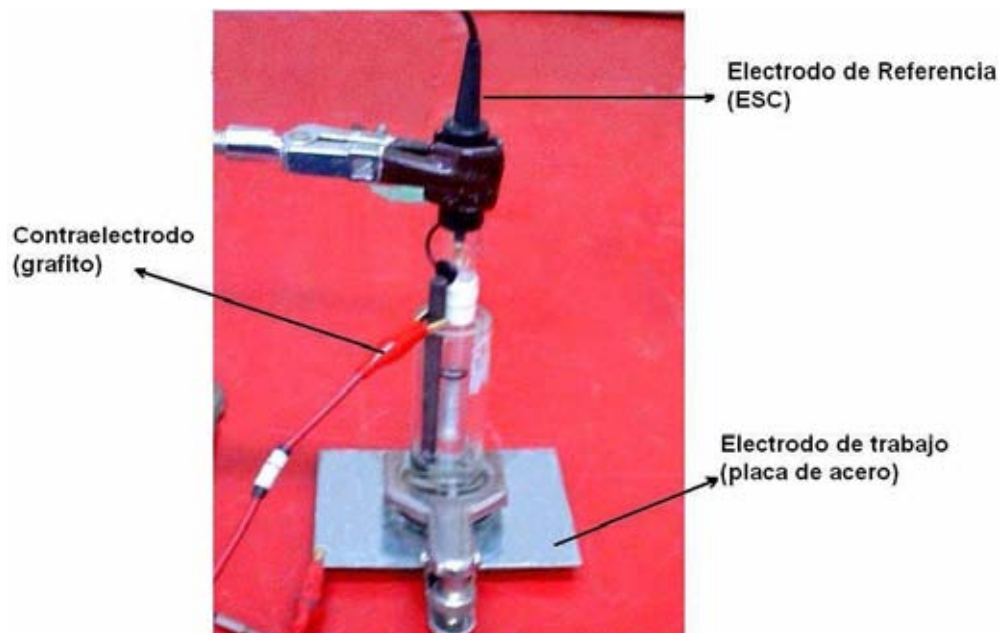


Foto 2 Sistema electroquímico para pruebas de inmersión continua

Las condiciones de esta prueba fueron un intervalo de frecuencias de 0.01Hz a 10 kHz, es decir seis décadas de frecuencia, una amplitud de potencial de 10 mV y 10 puntos por década de frecuencia. Para inmersión continua el periodo de prueba fue de dos semanas exceptuando los fines de semana. El tratamiento de los datos obtenidos se realizó por medio del software denominado ZVIEW.

### 3.3 Inspección Visual y Análisis Químico

El análisis de la superficie de las placas una vez que fueron sometidas a los tratamientos, ya sea de fosfatado o  $CeCl_3$ , se realizaron por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), a fin de terminar las características morfológicas de la película protectora formada debido al tratamiento, así como el respectivo análisis químico para conocer los elementos y sus porcentajes presentes en diferentes zonas del sustrato metálico.



El análisis químico por medio de Difracción de Rayos X (DRX), se realizó para determinar la composición de la película protectora, no de forma elemental como en MEB, sino para determinar los compuestos, ya sea óxidos o hidróxidos, formados sobre el sustrato metálico.

### **3.4 Ensayo Mecánico ( Adherencia)**

#### 3.4.1 Pull-off, Norma ASTM D 4541

Una vez que las placas recibieron los respectivos tratamientos de conversión fueron sometidas a un proceso de pintura. La cual se realizó utilizando un barniz transparente 11000 cuya hoja técnica se presenta en el Apéndice A.

Para llevar a cabo el control del espesor de pintura se utilizó una cuchilla BYK GARDNER SERIE AG-4300 ( foto 3) aplicando un espesor de película húmeda de 100 micras para obtener una capa uniforme de pintura de 40 a 50 micras. Un medidor de espesores denominado ELCOMETER 345 fue utilizado para cuantificar el espesor de película seca.

El ensayo de adherencia se realizó con un probador de adherencia portátil ELCOMETER 106 ( foto 4) y consiste en lo siguiente:

Selección de un área plana libre de polvo ó cualquier otra sustancia que impida la correcta adhesión. La “dolly” que es un sección metálica de área conocida será la que se adhiera a la superficie pintada por medio de un adhesivo instantáneo marca TOP , ambas superficies deberán de estar limpias, en caso de requerirlo se podrá aplicar una abrasión por medio de una lija de número 400 o inferior, esto con el fin de garantizar una perfecta adhesión entre la ”dolly” y el recubrimiento.

El tiempo de espera para llevar a cabo la prueba dependerá del tipo de adhesivo que se este utilizando, transcurrido este tiempo se procederá a cortar el área delimitada por la “dolly”, una vez hecho esto se colocara el medidor de adherencia, la fuerza aplicada





será en forma vertical, a una velocidad no mayor a 1 MPa/s ó 150 lb/in<sup>2</sup>, el tiempo de la prueba no deberá exceder los 100 segundos.

Una vez que se ha presentado la falla del recubrimiento el valor de la fuerza aplicada se registra y se reporta el % de área desprendida del sustrato, en caso de no desprenderse en su totalidad el área delimitada por la “dolly”.

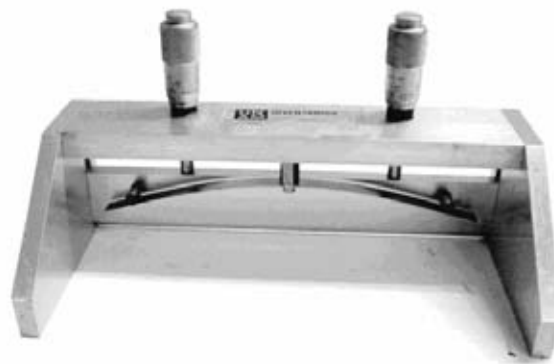


Foto 3 Instrumento para controlar los espesores de película húmeda y seca



Foto 4 Probador de adherencia portátil ( método del Pull-off)

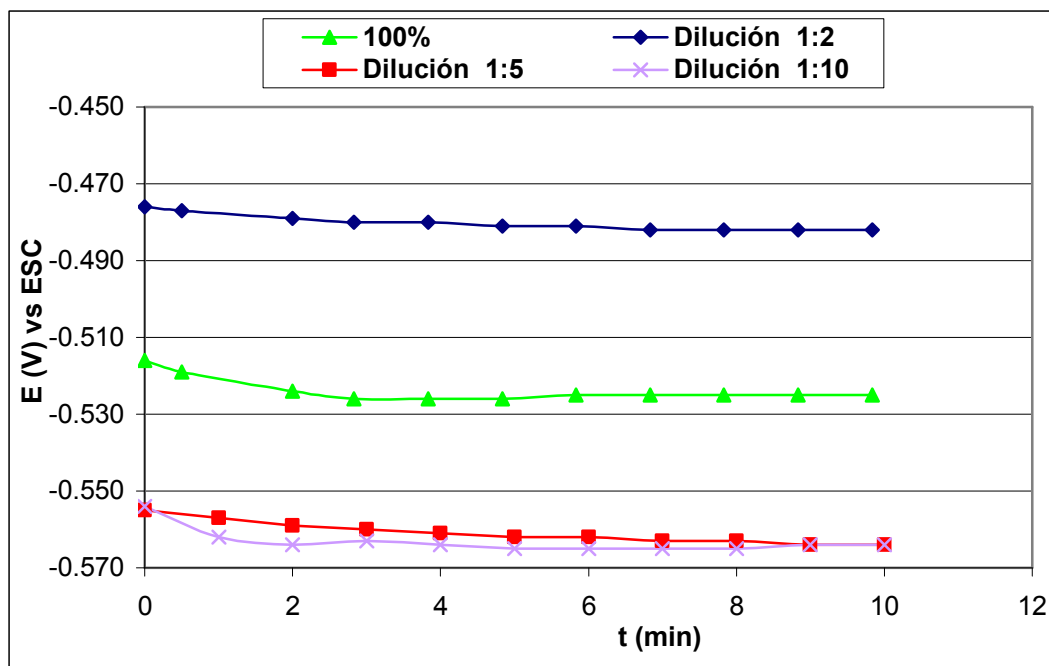
**CAPÍTULO IV**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 4.1 Solución Fosfatante

### 4.1.1 Pruebas electroquímicas

De los resultados obtenidos para este tratamiento de conversión, es posible confirmar que el tiempo especificado por el fabricante de la solución fosfatante de 10 minutos como tiempo de tratamiento, es adecuado, ya que se observa en la gráfica 1, que el  $E_{corr}$  del acero al carbón como función del tiempo para cada una de las distintas diluciones de solución fosfatante no presenta una variación significativa, de hecho se observa que después de 7 u 8 minutos el  $E_{corr}$  prácticamente permanece constante.

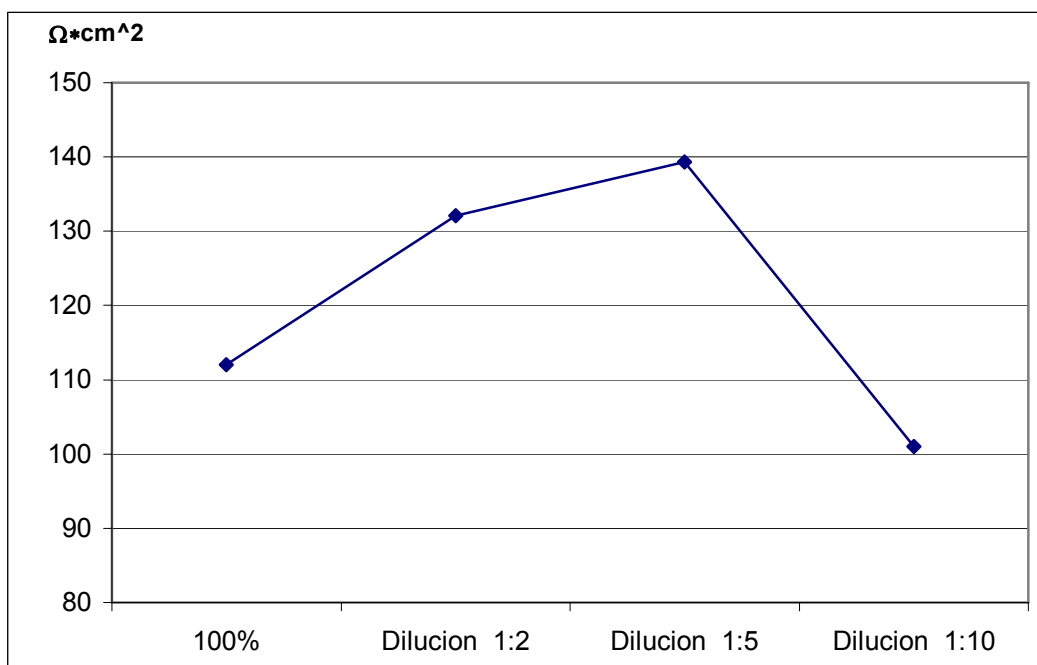


Gráfica 1 Potenciales como función del tiempo para las soluciones fosfatantes

En la gráfica 2 se muestra el comportamiento de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) para acero al carbón en las diferentes soluciones fosfatantes, en la cual los valores de  $R_p$  se encuentran en un intervalo de 100 a 150 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Estos valores son pequeños debido a la naturaleza ácida de la solución (ácido fosfórico), la cual el fabricante



reporta con un valor de pH igual a 1( los valores de pH para las distintas diluciones fueron medidos y son mostrados en la tabla 5 ), este ácido atacará el sustrato metálico provocando Rp bajas que se traduce como un mayor ataque al sustrato, lo que representa una velocidad de corrosión alta sobre el sustrato metálico debido al tratamiento. Este comportamiento se observa en la gráfica 1 ya que los potenciales de corrosión son desplazados a valores más negativos conforme la dilución de la solución fosfatante original aumenta, a si mismo se forman los fosfatos en la superficie del acero como productos de corrosión. Estos valores de Rp nos indican que el medio más agresivo es también el más diluido ( 1:10).



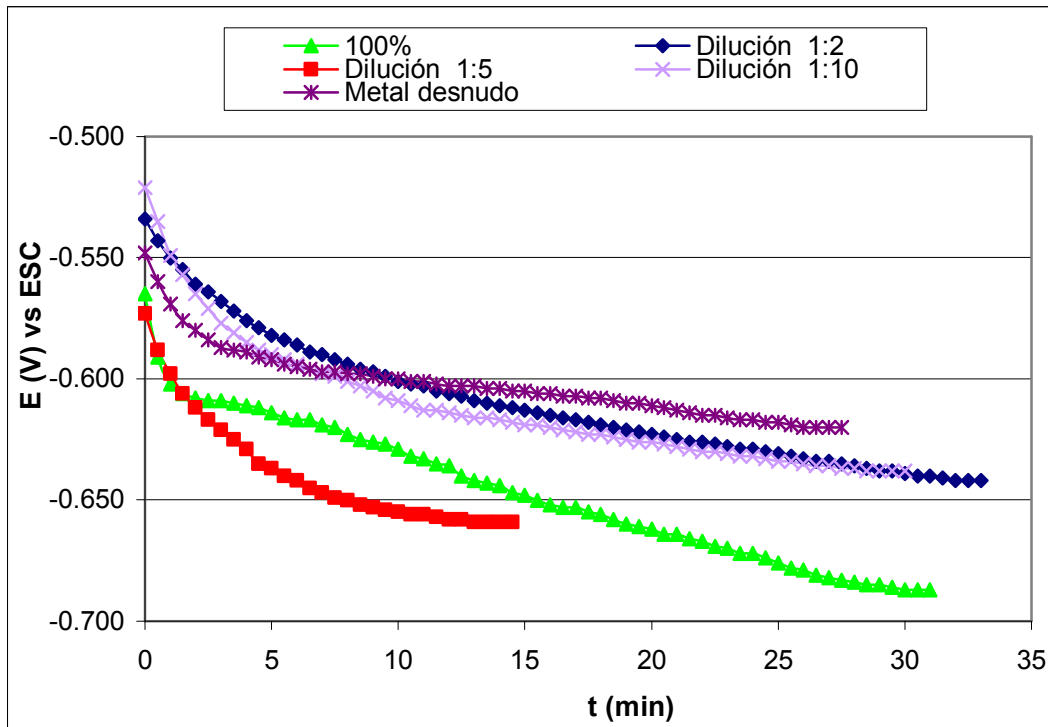
Gráfica 2 Resistencia a la polarización del acero en cada una de las soluciones fosfatantes



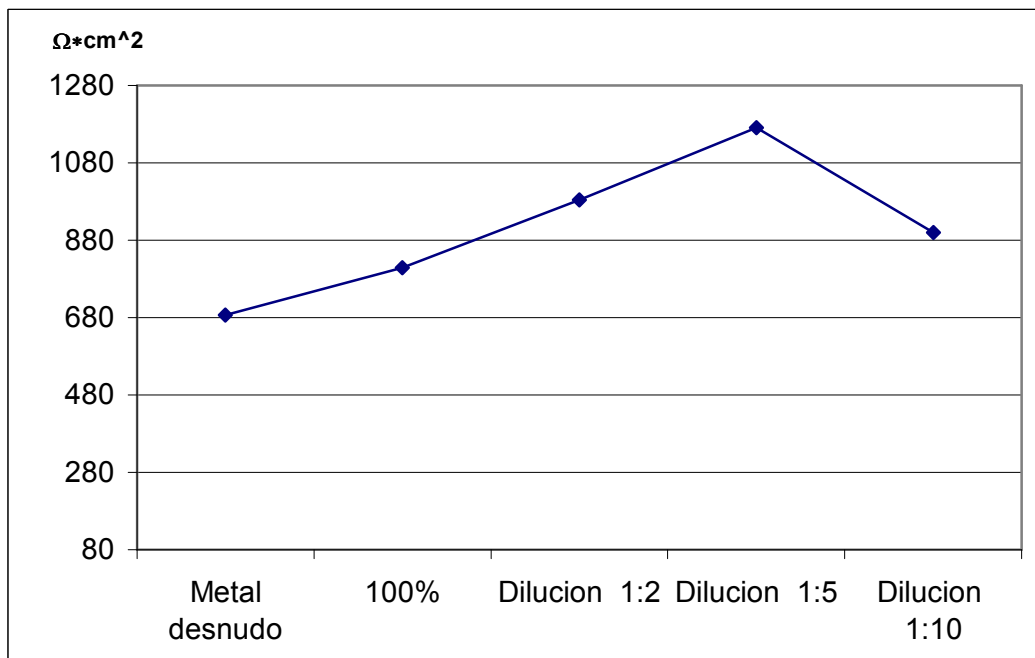
Solución fosfatante ( PROTEC)	
Dilución	pH
100 %	0.82
1:2	0.85
1:5	0.94
1:10	1.04

**Tabla 5 Valores de pH para las distintas soluciones fosfatantes**

Una vez que las placas recibieron el tratamiento de fosfatado estas fueron evaluadas en contacto con un medio agresivo ( NaCl 3 % en peso ) y se observa que la solución 1: 5 presenta valores de potencial muy estables después de 10 minutos, siendo este, un tercio del tiempo con respecto a las otras soluciones ( gráfica 3 ), lo que indica que esta solución en particular forma una película mas homogénea y estable que proporciona una mayor protección contra la corrosión, este comportamiento a su vez es claramente observado en la gráfica 4, ya que para las placas de acero al carbón tratadas en esta solución ( 1:5 ) los valores de R<sub>p</sub> son mayores con respecto al del metal sin tratamiento que se encuentra en un valor de 680 Ω\*cm<sup>2</sup> en NaCl al 3 % en peso , este aumento es casi del doble ubicándose en un valor 1200 Ω\*cm<sup>2</sup>, aquí es preciso mencionar que si bien las demás soluciones brindan cierto grado de protección el valor máximo se logra con la solución 1: 5 siendo esta relación con respecto al volumen.



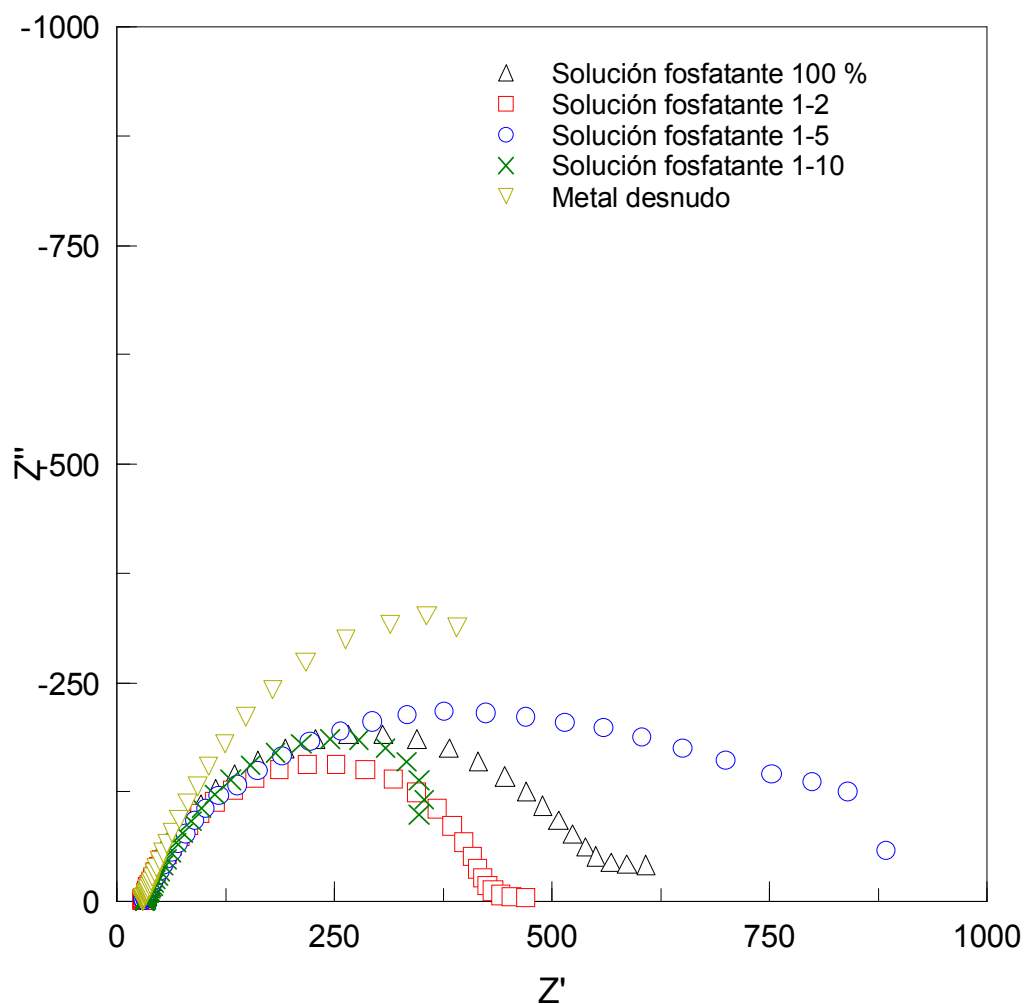
Gráfica 3 Potenciales como función del tiempo para placas tratadas en contacto con NaCl 3 % en peso



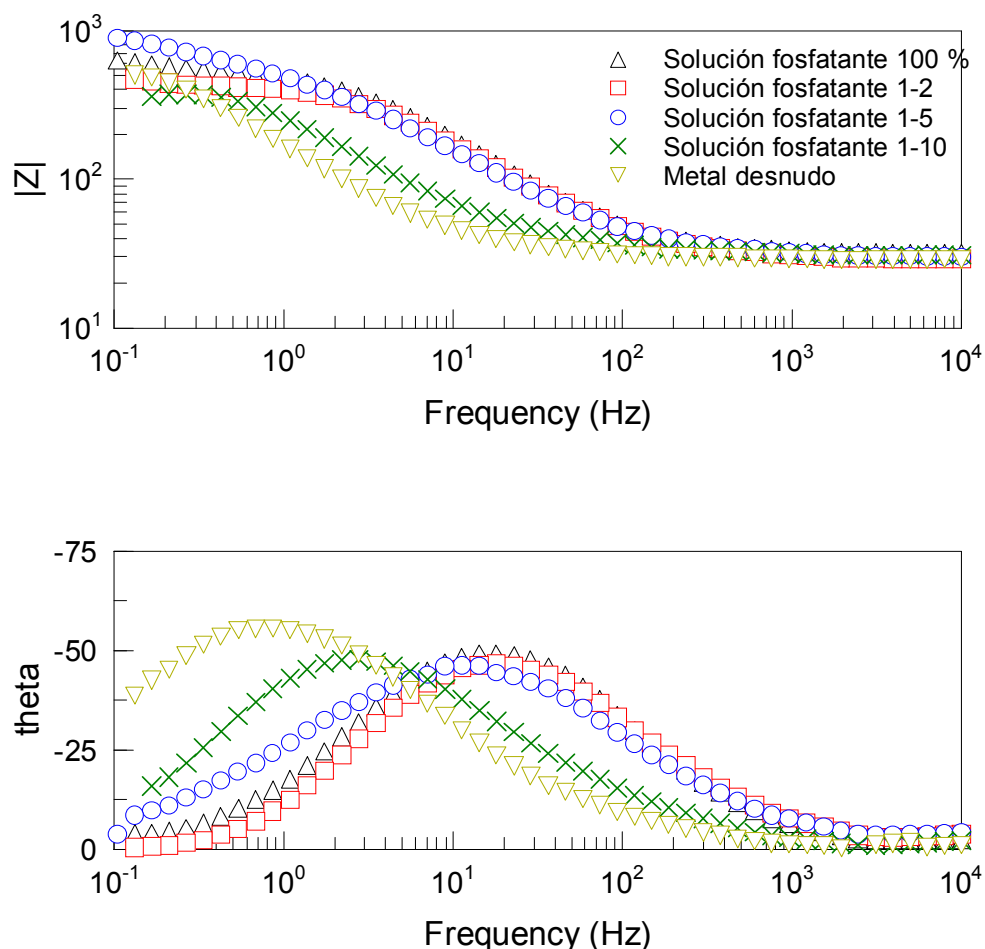
Gráfica 4 Rp del acero fosfatado evaluados en una solución de NaCl 3 % en peso



Con respecto a los resultados obtenidos mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica ( EIE ) realizados bajo las mismas condiciones, se corroboran los resultados obtenidos por resistencia a la polarización ( $R_p$ ), si bien no son exactamente los mismos valores, es apreciable que la solución 1: 5 muestra un valor de  $900 \Omega \cdot \text{cm}^2$  que sigue siendo mayor que el registrado para las otras concentraciones (gráfica 5 y 6).



Gráfica 5 Diagrama de Nyquist para acero fosfatado evaluado en una solución de NaCl 3 % en peso



Gráfica 6 Diagrama de Bode para acero fosfatado evaluado en una solución de NaCl 3 % en peso

Aunque el análisis visual microscópico no revela la presencia de una película de fosfatos de hierro, sí se observan diminutas porciones ricas en fósforo ( foto 4 ), el análisis químico revela que en estas zonas la cantidad de P es alta. Un mapeo sobre la muestra que presentó mayor  $R_p$  ( foto 5), es decir, la solución 1:5 muestra que existe depósitos ricos en P sobre el sustrato pero no en cantidad suficiente para formar una película. La mejor distribución y la mayor cantidad de estas pequeñas zonas pueden explicar la mayor protección contra la corrosión que presentan las muestra tratadas con esta solución en particular.



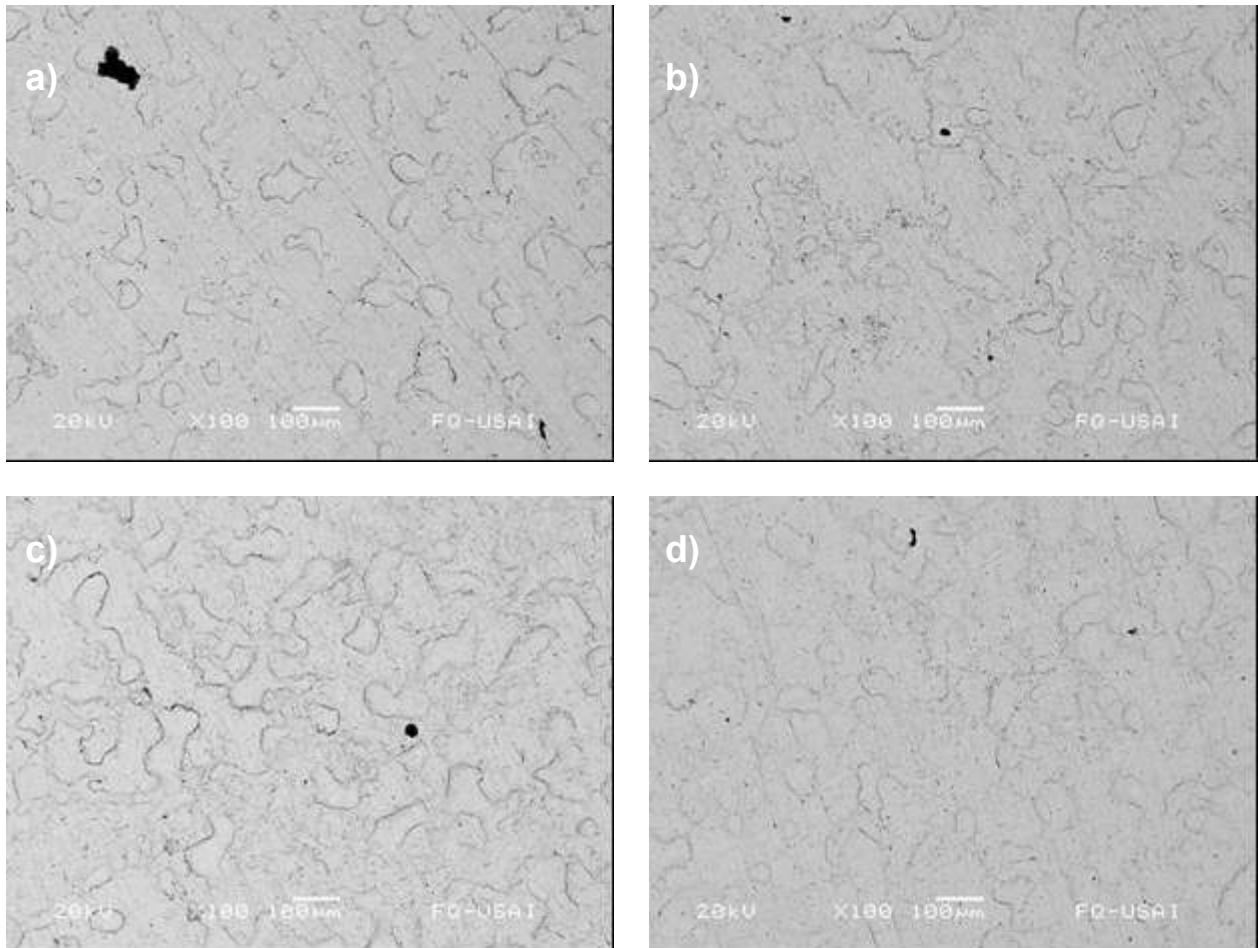


Foto 5 Imágenes de MEB de acero al carbón 1018. Tratadas con solución fosfatante.

a) solución al 100 %, b) solución 1:2 , c) Solución 1:5 y d) Solución 1:10 todas en volumen

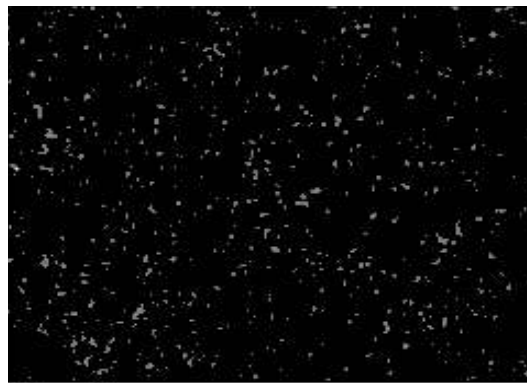


Foto 6 Mapeo de P sobre una muestra de acero al carbón tratada con solución fosfatante 1:5



#### 4.1.2 Ensayo de adherencia (Pull-off)

Una vez que las placas de acero al carbón fueron sometidas a la evaluación electroquímica, también se evaluó la adherencia por medio del ensayo pull-off de acuerdo a la norma ASTM D 4541. Si bien es cierto que los tratamientos de conversión química buscan crear una barrera física que evite ó disminuya en lo posible la corrosión, es de especial interés mejorar la adherencia de los recubrimientos sobre las superficies metálicas.

Los resultados de la prueba de adherencia se muestran en la tabla 6, en donde el tratamiento que logra una mejor adherencia es el 1:5, con un valor promedio de 2.25 MPa, ciertamente casi todas las soluciones están en el mismo intervalo de valores, excepto la solución 1:2 en la cual los valores de adherencia son bajos (1.4 MPa en promedio) ya que para el metal sin tratamiento se obtienen valores de adherencia de 2 MPa, pero la diferencia radica en los porcentajes de el área en la cual se presento la falla de adherencia, ya que para la solución 1:5 el porcentaje de área de la falla es de apenas 15 % mientras que para las demás soluciones algunos valores superan el 90 % del área total evaluada. Aquí encontramos que la fuerza necesaria para desprender el recubrimiento superó la propia adherencia del adhesivo, esto nos indica nuevamente que la unión recubrimiento-tratamiento de conversión es mejor a esta concentración.

Solución Fosfatante 100 %			
	Mpa	lb/in <sup>2</sup>	% área de falla
1	2.1	300	90
2	2	290	65

Solución Fosfatante 1:5			
	Mpa	lb/in <sup>2</sup>	% área de falla
1	2.5	363	15
2	2	290	10

Solución Fosfatante 1:2			
	Mpa	lb/in <sup>2</sup>	% área de falla
1	1.5	246	40
2	1.3	188	75

Solución Fosfatante 1:10			
	Mpa	lb/in <sup>2</sup>	% área de falla
1	2	290	75
2	1.8	260	96

Tabla 6 Esfuerzo requerido para desprender el recubrimiento del sustrato metálico



## 4.2 Solución de $\text{CeCl}_3$

### 4.2.1 Pruebas electroquímicas

Por lo que corresponde a la solución de  $\text{CeCl}_3$  sin la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  los pH a los cuales se trabajaron fueron ácidos ubicados en un intervalo de 6-5 de acuerdo a la concentración de  $\text{CeCl}_3$ , además es necesario aclarar que al adicionar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  estos valores disminuyen hasta valores de  $\text{pH} = 4$  ( tabla 7).

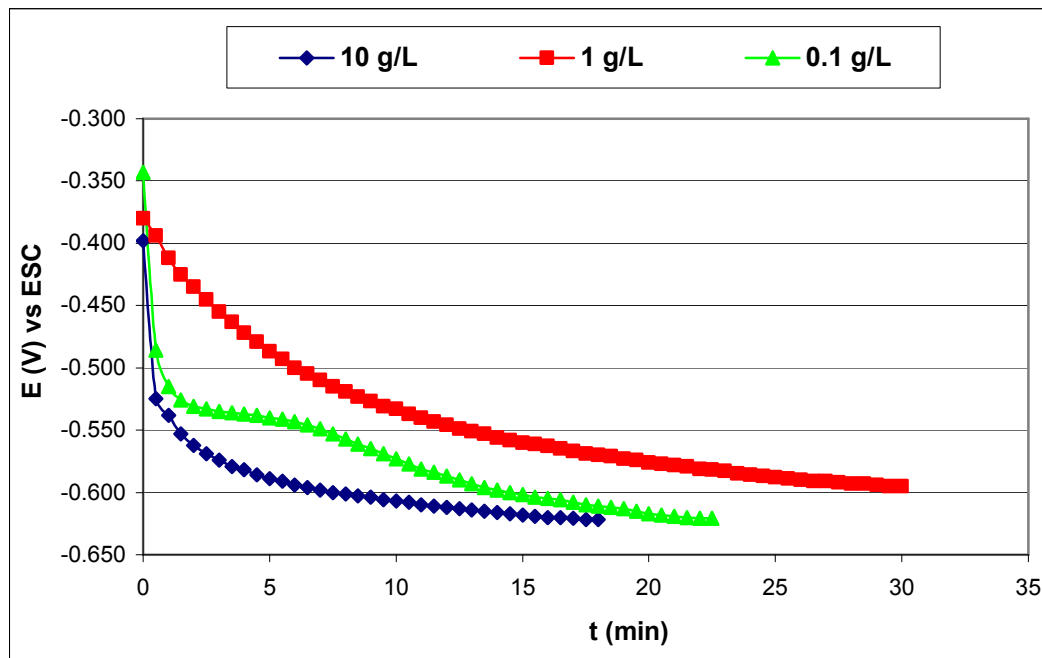
CeCl <sub>3</sub>		CeCl <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *		CeCl <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * sol. residual	
(g/L)	pH	(g/L)	pH	(g/L)	pH
0.1	6.23	0.1	5.53	0.1	4.01
1	6.04	1	5.23	1	3.93
10	5.72	10	4.83	10	3.77

**Tabla 7 Valores de pH para las distintas soluciones de  $\text{CeCl}_3$**

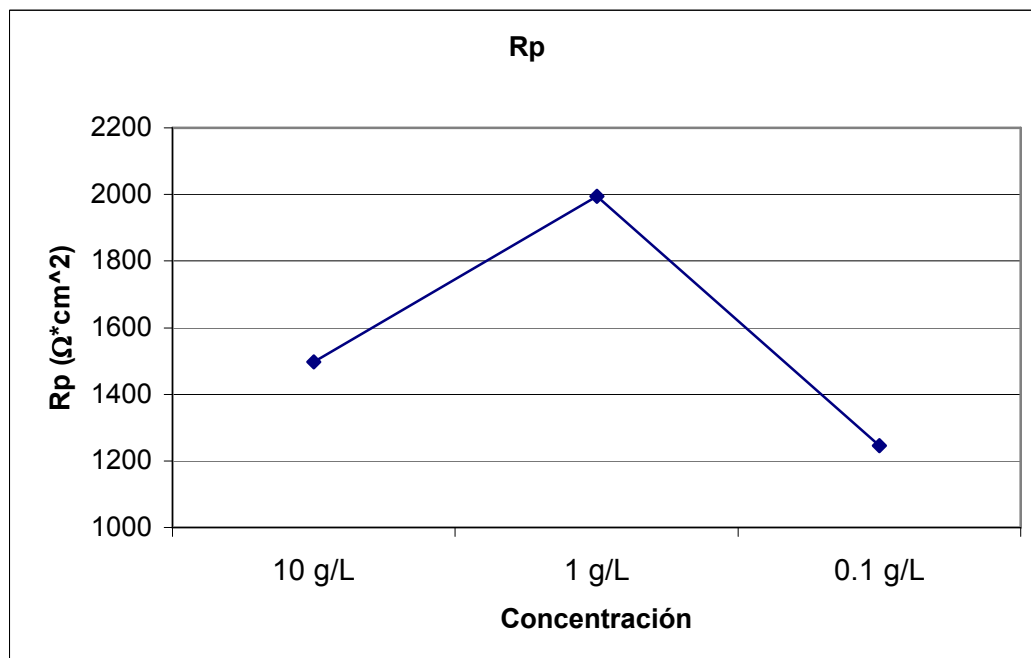
\*Contenido de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por litro de solución: 3 mL

Se encontró también, que el tiempo de tratamiento es demasiado prolongado, ya que para lograr una estabilidad en el potencial se requerían de más de 15 minutos ( gráfica 7) y los valores de  $R_p$  son muy altos ( gráfica 8 ) comparados con los obtenidos en las soluciones fosfatantes, para el caso de las soluciones a 10 g/L y 0.1 g/L de  $\text{CeCl}_3$  los valores son de 1500 y 1250  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  respectivamente, mientras que para el caso de la solución de 1 g/L de  $\text{CeCl}_3$ , el valor de  $R_p$  alcanza los 2000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , lo que nos indica que la solución de  $\text{CeCl}_3$  no ataca significativamente el sustrato metálico, comportamiento ya observado en la gráfica 7 en donde la estabilidad se logra a tiempos mayores y el potencial de corrosión es menos negativo para esta última concentración.

Sin embargo hay que aclarar que la película formada sobre el sustrato metálico es debida a la precipitación de óxidos y/o hidróxidos de Ce y no como en el caso del fosfatado, que se forma a partir de la corrosión del metal base.



Gráfica 7 Potenciales como función del tiempo para las soluciones de  $\text{CeCl}_3$

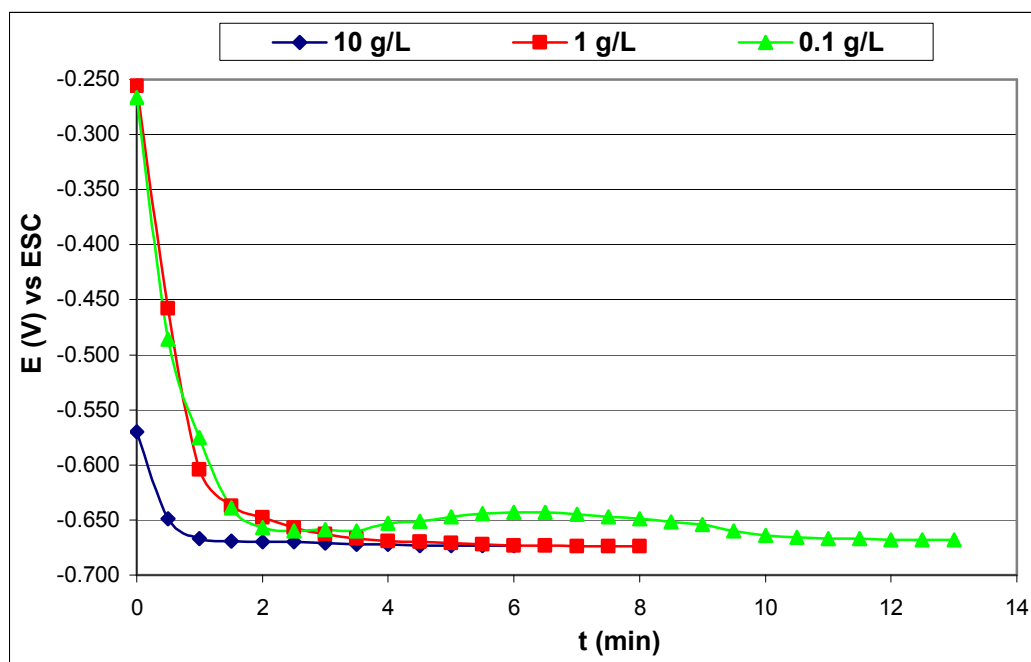


Gráfica 8 Resistencia a la polarización del acero en contacto con las soluciones de  $\text{CeCl}_3$

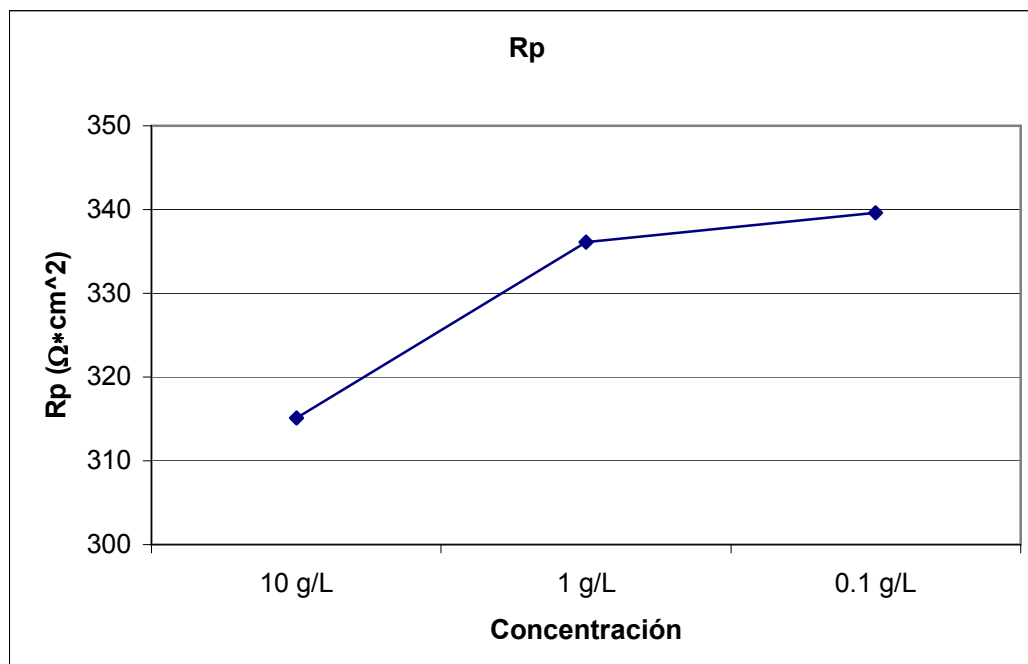


#### 4.2.2 Efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Un cambio evidente en el comportamiento del  $E_{corr}$  como función del tiempo, se muestra a continuación, debido a la adición de peróxido de hidrógeno a cada una de las distintas concentraciones de CeCl<sub>3</sub>. La reducción significativa del tiempo del tratamiento debido al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( gráfica 9 ) a poco más de dos minutos para tener potenciales estables nos muestra claramente este efecto, esta vez sin embargo la solución que tarda más tiempo en estabilizarse es la de 0.1 g/L de CeCl<sub>3</sub> . La disminución de los valores de Rp en un intervalo de entre 310 y 350  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ( gráfica 10 ), hace evidente una mayor rapidez de las reacciones que se llevan a cabo para precipitar los compuestos de cerio, con la correspondiente formación de la película protectora sobre el sustrato metálico a tiempos significativamente menores.



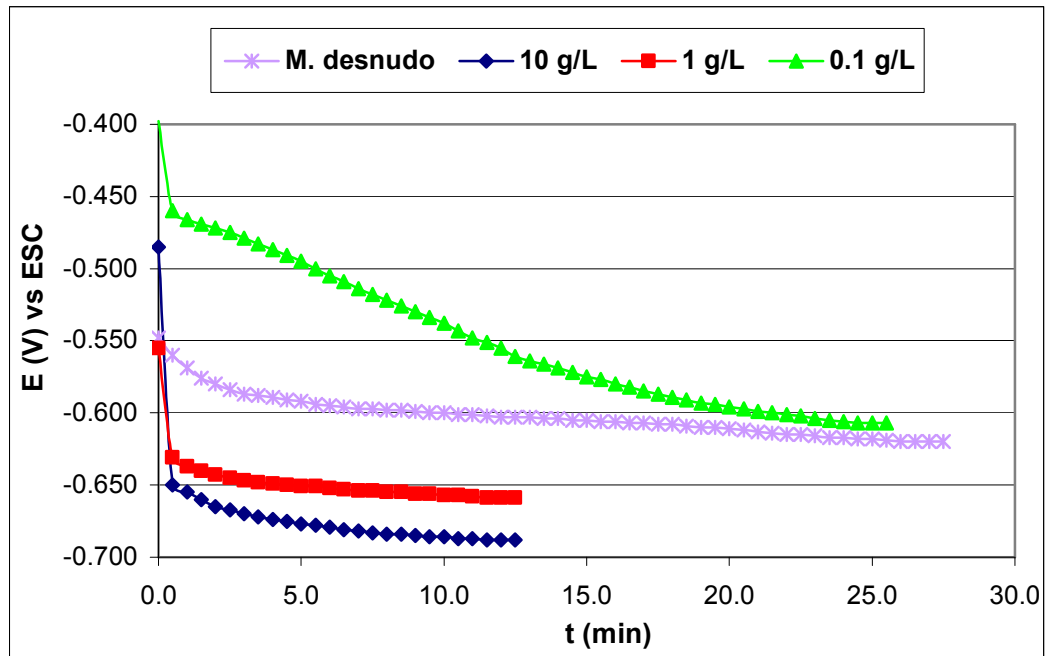
Gráfica 9 Potenciales como función del tiempo para las soluciones de CeCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



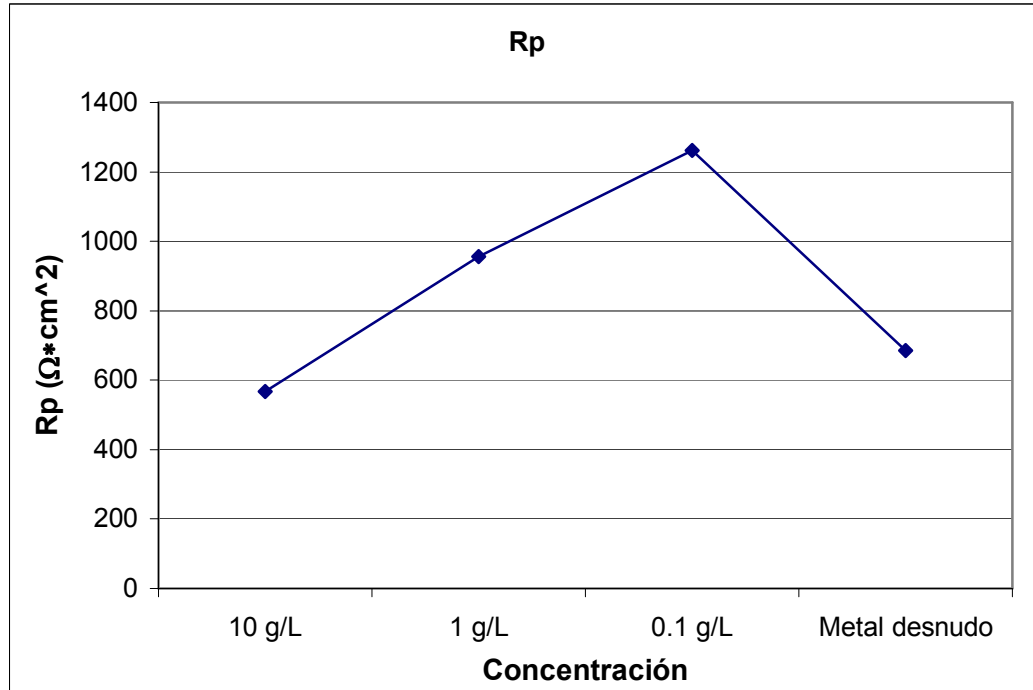
Gráfica 10 Resistencia a la polarización del acero en contacto con las soluciones de  $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

Las placas una vez tratadas con cerio y con la incorporación o no de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la solución, fueron evaluadas en una solución de  $\text{NaCl}$  al 3 % en peso, como medio agresivo, observándose que en ambos casos existe un desplazamiento del  $E_{\text{corr}}$  en sentido catódico comparado al presentado por el sustrato metálico desnudo ( gráficas 11 y 13).

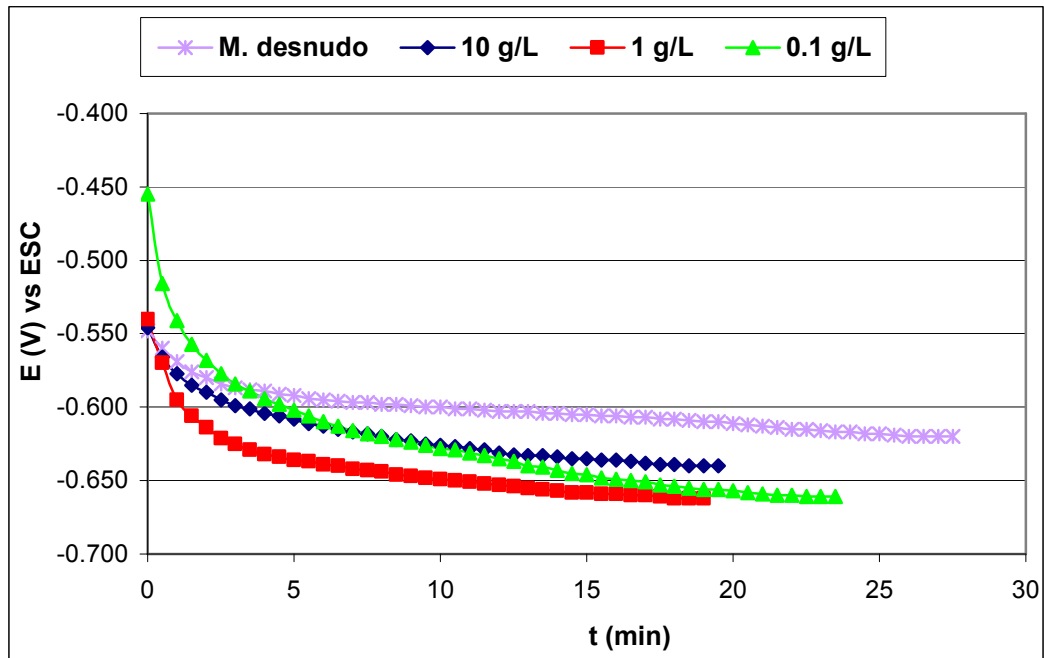
La protección contra la corrosión se incrementa en todas las muestras tratadas con la solución de cerio con ó sin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( gráficas 12 y 14), aunque todas las soluciones muestran este incremento, el más significativo se presenta en la solución de 0.1 g/L, ya que se obtiene un valor de  $R_p$  un poco mayor de  $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para ambas soluciones. Ya que el valor de  $R_p$  del metal sin tratamiento es de apenas  $500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  en la solución de  $\text{NaCl}$ , el incremento logrado en la  $R_p$  sería de mas del doble del valor del material por sí solo.



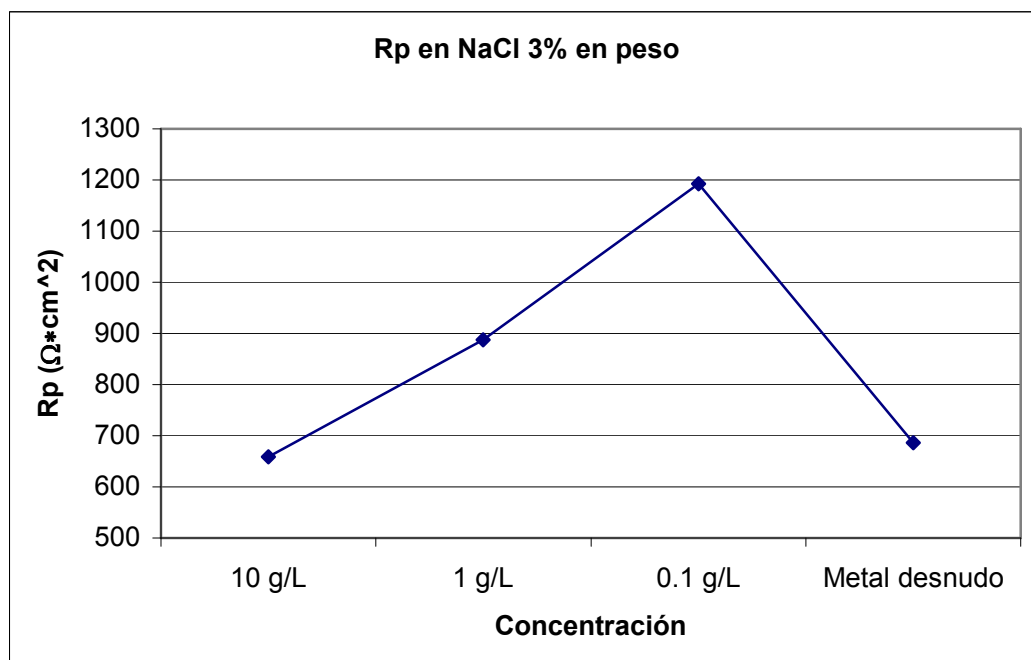
Gráfica 11 Potenciales vs tiempo para placas tratadas con  $\text{CeCl}_3$  en contacto con  $\text{NaCl}$  al 3 % en peso



Gráfica 12  $R_p$  del acero tratado con  $\text{CeCl}_3$  y evaluados en una solución de  $\text{NaCl}$  al 3 % en peso



Gráfica 13 Potenciales como función del tiempo para placas tratadas con  $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  en contacto con NaCl al 3 % en peso



Gráfica 14 Rp de acero tratado con  $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  y evaluado en una solución de NaCl 3 % en peso





El análisis por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB) mostró que en las muestras tratadas con  $\text{CeCl}_3$  a una concentración 1 g/L sin la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , existe la formación de una película, si bien no sobre toda la superficie, si lo suficiente para proteger al acero en los sitios considerados catódicos. Esta formación se presenta como manchas blancas sobre la superficie del acero. A medida que la concentración de cerio aumenta se observa la presencia de cúmulos de mayor tamaño pero de forma localizada, mostrando que no existe la formación de una película continua aún con este aumento en la concentración de  $\text{CeCl}_3$ , si bien es evidente que se precipita mayor cantidad de cerio que se observa como una película de color amarillo, es posible que la mejor dispersión se logre con la solución de 1 g/L (foto 6 b).

Un comportamiento similar ocurre con las muestras en la cual se utilizó  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pero el efecto de la dispersión de pequeños cúmulos blancos ricos en cerio, como lo demuestran los análisis químicos practicados vía MEB, es mas evidente para las placas tratadas con la solución de 0.1 g/L de  $\text{CeCl}_3$ , esto representa una mayor cobertura del sustrato metálico lo que proporciona una mejor protección contra la corrosión, como ya se observó en las gráficas de  $R_p$ , y además la modificación de la superficie para lograr un perfil de anclaje para la aplicación de un recubrimiento que es observado en estas imágenes (foto 6e) es mayor. Aun cuando existe un incremento en la concentración de  $\text{CeCl}_3$  logrando una película protectora evidente a simple vista por la coloración amarillo oro sobre la superficie metálica, los resultados electroquímicos mostraron que no proporcionan la mayor protección anticorrosiva. Ya que uno de los objetivos de este trabajo es mejorar la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato metálico por medio de la aplicación de tratamientos de conversión, y si se tienen valores de  $R_p$  similares con la adición o no de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a cada una de las distintas concentraciones de acuerdo con los resultados, se observa una rugosidad mayor para concentraciones bajas con la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y si consideramos la reducción de los tiempos de tratamiento entonces esto nos da la pauta para descartar en lo sucesivo las soluciones de  $\text{CeCl}_3$  sin  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

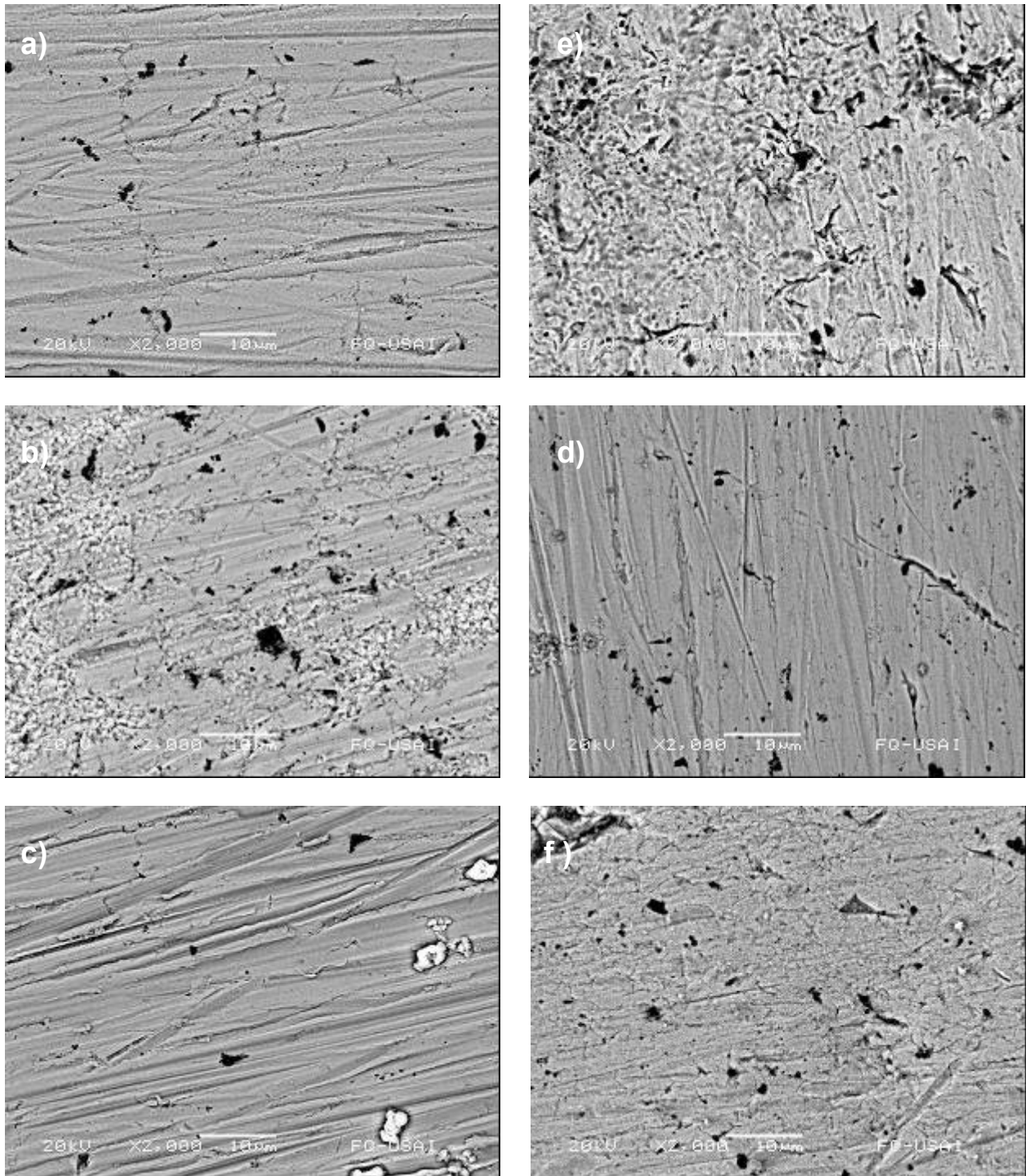
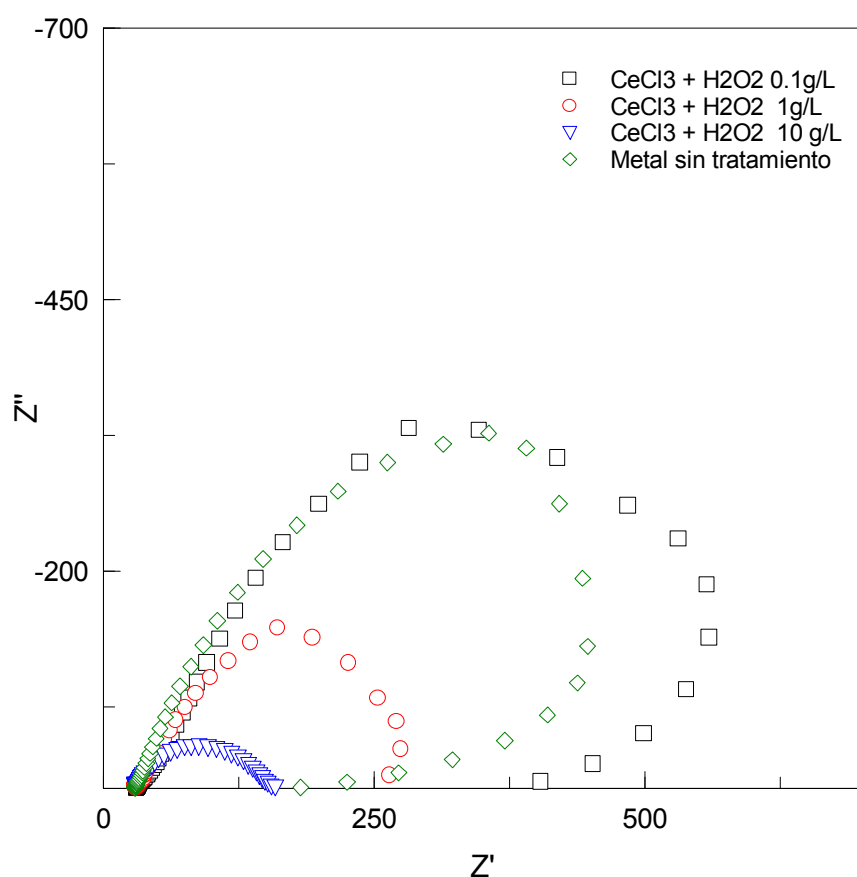


Foto 7 Imágenes de MEB de acero al carbón 1018 a 2000x. Placas tratadas con una solución de  $\text{CeCl}_3$

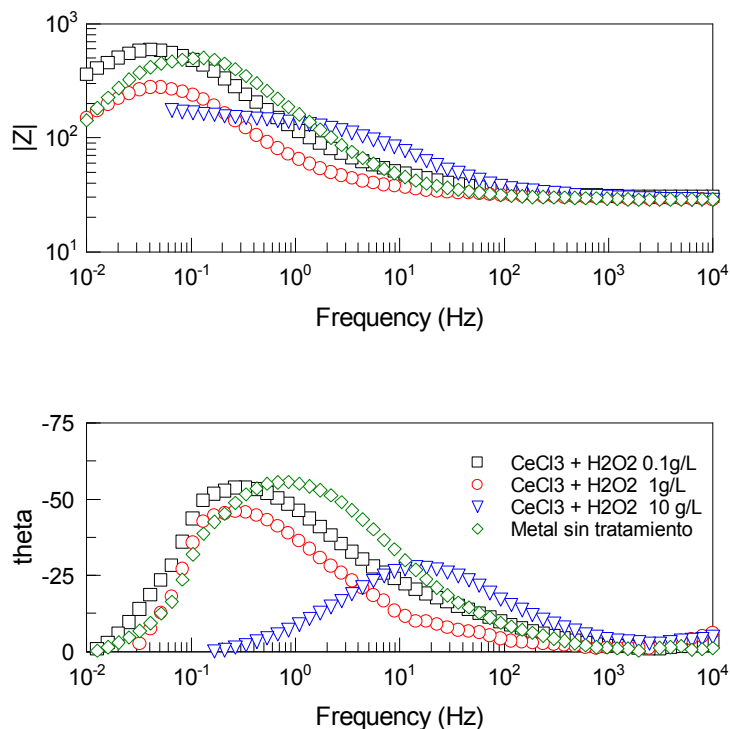
- |   |  |   |
|---|--|---|
| a) Solución 0.1 g/L,                          | b) Solución 1 g/L                            | c) Solución 10 g/L ,                          |
| d) Solución 0.1 g/L+ $\text{H}_2\text{O}_2$ , | e) Solución 1 g/L + $\text{H}_2\text{O}_2$ , | f) Solución 10 g/L + $\text{H}_2\text{O}_2$ . |



De esta forma los diagramas de impedancia obtenidos para las soluciones de  $\text{CeCl}_3$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y en la que se muestra que las soluciones de 1 y 10 g/L de  $\text{CeCl}_3$  lejos de brindar protección favorecen velocidades de corrosión más elevadas ( gráfica 15 y 16) comportamiento que se observa en la disminución de los radios de los semicírculos a valores de impedancias aproximados de 250 y 150  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  respectivamente, no así la concentración de 0.1 g/L de  $\text{CeCl}_3$  que muestra un incremento de 400  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para el metal sin tratamiento a aproximadamente 600  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .



Gráfica 15 Diagrama de Nyquist para acero tratado con  $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  evaluado en una solución de  $\text{NaCl}$  3 % en peso



Gráfica 16 Diagrama de Bode para acero tratado con  $\text{CeCl}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  evaluado en una solución de NaCl 3 % en peso

#### 4.2.3 Ensayo de adherencia (Pull-off)

Los resultados obtenidos para las placas de acero tratadas con la solución de  $\text{CeCl}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  ( 0.1, 1 y 10 g/L) muestran que para las soluciones de 1 y 10 g/L , los valores de adherencia son muy bajos (< a 1 MPa) incluso podemos apreciar que se pierde adherencia con respecto a la muestra sin tratamiento en la que los valores de adherencia son de 2 MPa ( tabla 8), en el caso de la solución de 0.1 g/L la adherencia se incrementa, aunque no de manera sustancial. Esto aunado a la protección anticorrosiva permite suponer resultados prometedores si se logra una homogeneidad en la película de cerio formada sobre la superficie del metal.



<b>0.1 g/L CeCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
	Mpa	lb/in <sup>2</sup>	% área de falla
1	2.5	363	100
2	2.1	300	95

<b>1 g/L CeCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
	Mpa	lb/in <sup>2</sup>	% área de falla
1	1	145	100
2	0.5	72.5	100

<b>10 g/L CeCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
	Mpa	lb/in <sup>2</sup>	% área de falla
1	0.5	72.5	100
2	0.5	72.5	100

**Tabla 8 Valores obtenidos para muestras tratadas con soluciones de 0.1, 1 y 10 g/L de CeCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

### **4.3 Inmersión continua en NaCl al 3 % en peso**

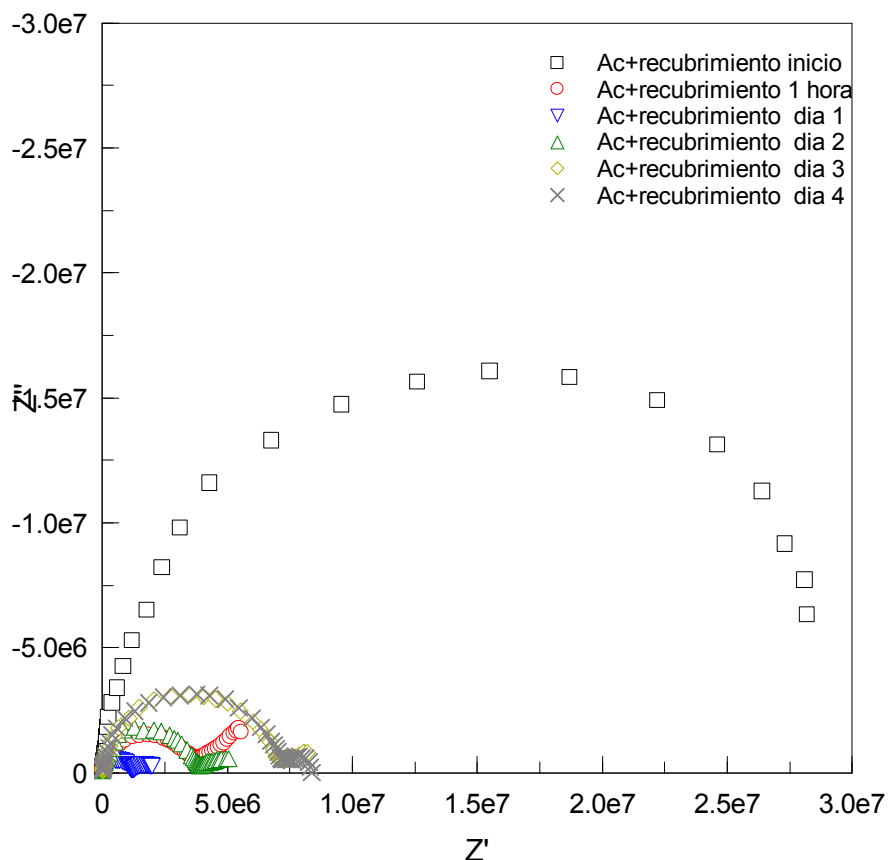
Las pruebas de inmersión que a continuación se presentan son para aquellos tratamientos que presentaron tanto la mayor resistencia a la polarización como la mejor adherencia, los cuales fueron para la solución fosfatante la relación de 1:5 en volumen y para el caso del CeCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la solución con 0.1 g/L.

Estas pruebas se llevaron a cabo por dos semanas exceptuando los fines de semana. Las placas una vez que recibieron el tratamiento de conversión fueron pintadas con un barniz transparente. Como es posible observar en la gráfica 17 y 18 para acero sin tratamiento, y teniendo espesores de película seca de entre 40 y 50 micras, se aprecia que ya para la primera hora de contacto, la pintura muestra una disminución significativa en el valor de la impedancia de 3E7 Ω\*cm<sup>2</sup> a tan solo 3.8E6 Ω\*cm<sup>2</sup>, incluso es apreciable que para el primer día los valores de impedancia disminuyen hasta de 1.2E6 Ω\*cm<sup>2</sup> lo que evidencia que el electrolito ya atravesó por completo la pintura y ahora se encuentra en contacto directo con el sustrato.

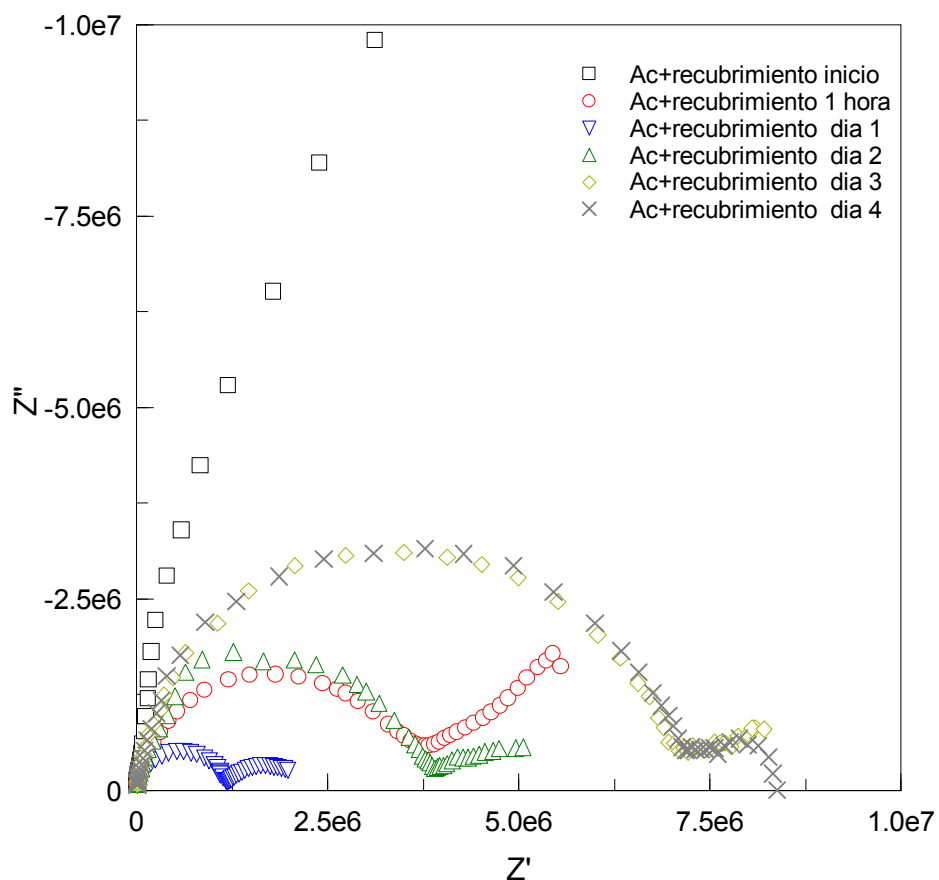


Sin embargo se aprecia a partir del segundo día un incremento en la impedancia a valores de aproximadamente  $7E6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , esto se explica con la formación de productos de corrosión sobre el sustrato metálico que actúan como una barrera física para el electrolito y que por lo tanto aumenta los valores de impedancia. Lo que salta a la vista es la calidad del recubrimiento, ya que no es buena, sin embargo, el objetivo de este trabajo no es la evaluación de las propiedades del recubrimiento, el interés principal de este trabajo se centra en la capacidad del tratamiento de conversión para complementarse con la pintura a fin de promover tanto la adherencia como la protección contra la corrosión.

Es por este motivo que esta prueba del metal sin tratamiento nos dará una pauta de la ganancia en estas dos propiedades.



Gráfica 17 Diagrama de Nyquist para acero pintado sin tratamiento. Variación de la impedancia a través del tiempo en NaCl al 3 % en peso



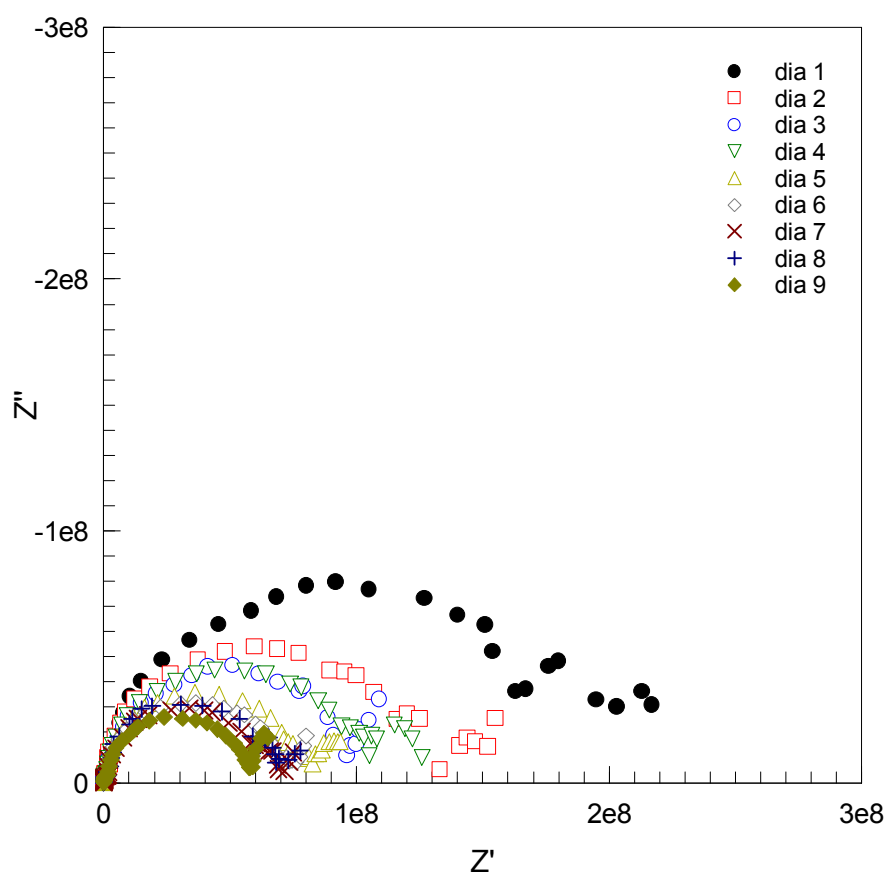
Gráfica 18 Diagrama de Nyquist para acero pintado sin tratamiento. Variación de la impedancia a través del tiempo en NaCl al 3 % en peso

Por lo que corresponde a la solución fosfatante 1:5 las gráficas 19 y 20 muestran un comportamiento similar al del acero desnudo, en cuanto a que los valores de impedancia comienzan a descender pasando de valores de  $1.8E8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $5.8E7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para el último día, pero es posible apreciar que existe un aumento en los valores de la impedancia ya que ahora los valores de la impedancia para el recubrimiento se elevan a valores de  $2E8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para el primer día y descendiendo a cerca de  $6E6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para el noveno día. Si consideramos que los espesores del recubrimiento es similar en todas las placas, entonces este aumento se podría atribuir solo al tratamiento



de conversión ya que este al unirse al recubrimiento impide de una forma más efectiva el paso del electrolito hacia el sustrato y aumenta la vida del recubrimiento.

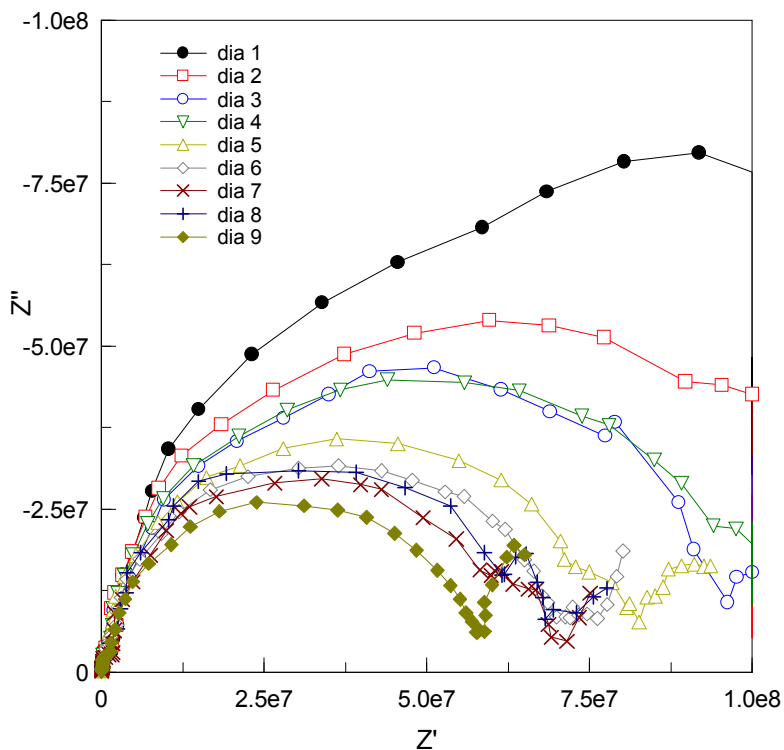
Para frecuencias bajas se observa la formación aparente de un segundo semicírculo que correspondería al tratamiento de conversión, pero que no está perfectamente definido, aunque sí indica un aumento de la resistencia total del sistema



Gráfica 19 Diagrama de Nyquist para acero fosfatado y pintado .

Variación de la impedancia a través del tiempo en NaCl al 3 % en peso



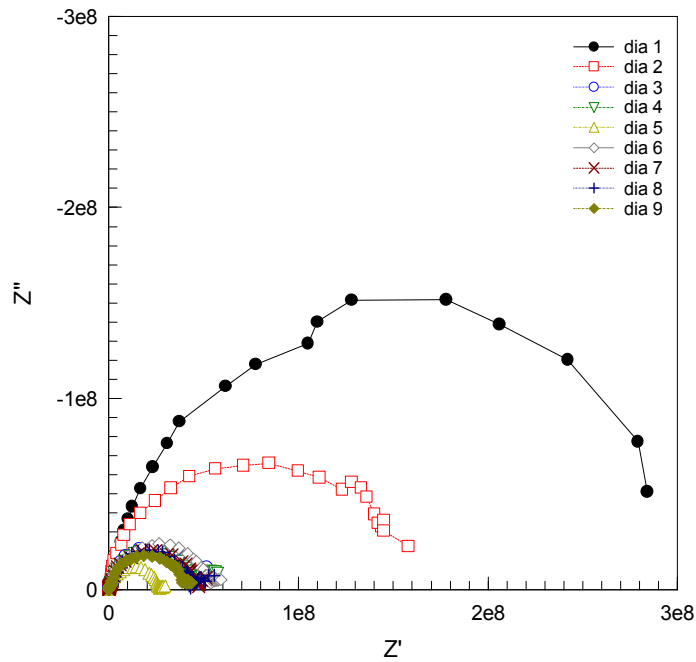


Gráfica 20 Diagrama de Nyquist para acero fosfatado y pintado.

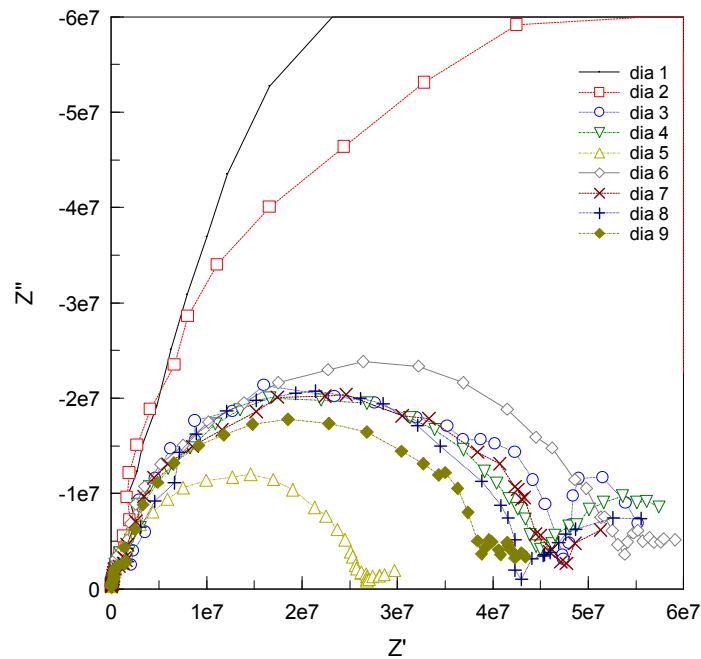
Variación de la impedancia a través del tiempo en NaCl al 3 % en peso.

En el caso del tratamiento de conversión química por medio de  $CeCl_3$  los diagramas de Nyquist muestran nuevamente un incremento de los valores de la impedancia (gráficas 21 y 22) ya que para el primer día los valores son de aproximadamente  $3E8 \Omega \cdot cm^2$  comparado con el  $2E8 \Omega \cdot cm^2$  de la solución fosfatante y el  $3E7 \Omega \cdot cm^2$  del acero sin tratamiento, por lo que el efecto del tratamiento de conversión ya es evidente.

Si bien los valores de impedancia decaen hasta  $2E7 \Omega \cdot cm^2$  para el día 5, se presenta un comportamiento similar al del acero desnudo ya que este último valor nuevamente vuelve a aumentar para ubicarse en un valor de  $4E7 \Omega \cdot cm^2$ , valor muy cercano al obtenido para el tratamiento de fosfatado.



Gráfica 21 Diagrama de Nyquist para acero tratado con  $\text{CeCl}_3$  y pintado. Variación de la impedancia a través del tiempo en NaCl al 3 % en peso.



Gráfica 22 Diagrama de Nyquist para acero tratado con  $\text{CeCl}_3$  y pintado. Variación de la impedancia a través del tiempo en NaCl al 3 % en peso.



Nuevamente este aumento en los valores de la impedancia solo son atribuibles al tratamiento de  $CeCl_3$ , aunque habría que resaltar que posiblemente la película formada sea más porosa que la de fosfato, ya que el ingreso del electrolito hacia el sustrato es más rápido lo que se aprecia por la disminución de los valores de la impedancia ya para el día 5 en comparación con la solución fosfatante.

Sin embargo, hay que tener en consideración que el tratamiento fosfatante esta basado en una solución comercial, la cual ya ha sido modificada con el uso de aditivos o agentes aceleradores de las reacciones para la formación de fosfatos, mientras que las soluciones de cerio se encuentran en las etapas iniciales de optimización de la composición del tratamiento que brinde mejor adherencia y mayor protección contra la corrosión, por lo que los resultados que se obtienen, aunque no son similares al del cromo pero si cercanos a los valores ( adherencia y  $R_p$ ) del fosfatado muestran que el uso del  $CeCl_3$  es una alternativa viable como sustituto del Cromo (VI).

**CAPÍTULO V**  
**CONCLUSIONES**



Basados en los resultados obtenidos podemos concluir lo siguiente:

- Los tiempos óptimos de tratamiento para cada una de las dos soluciones (fosfatante y  $\text{CeCl}_3$ ) son de 10 minutos, lapso en el cual la protección contra la corrosión y la adherencia se ven beneficiadas por la formación de una película protectora.
- Para el caso de la solución fosfatante la que presenta la mejor protección contra la corrosión y adherencia es la 1:5 con respecto al volumen, misma que se aprecia en los valores de  $R_p$  ( $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), y en los valores de adherencia (2.25 MPa con un área de falla de apenas el 15 %).
- El uso del peróxido de hidrógeno se justifica ya que los tiempo de tratamiento disminuyen y los valores de  $R_p$  se mantienen ( $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), mayor rugosidad aunque no de manera homogénea sobre toda la superficie sino de manera localizada, estas características se presentan a la concentración de  $\text{CeCl}_3$  más baja. Por lo que si bien el reactivo es caro la cantidad necesaria para el tratamiento es mínima. ( 0.1 g/L de  $\text{CeCl}_3$ ). Asimismo la adherencia es mayor para esta concentración de  $\text{CeCl}_3$  en comparación con las concentraciones de 1 y 10 gramos de  $\text{CeCl}_3$  por litro de solución, ya que incluso existe la pérdida de adherencia (valores < a 1 MPa) debido a la formación de la película por el tratamiento de conversión para estas últimas concentraciones.
- El uso del tratamiento de conversión ya sea fosfatado o por  $\text{CeCl}_3$  sobre acero al carbón muestra que el desempeño de un recubrimiento, evaluado en un medio agresivo (NaCl 3% en peso) se incrementa de manera considerable en comparación con un metal sin tratamiento, los valores de impedancia para inmersión continua son muy similares  $5E7$  y  $4E8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  respectivamente para el día 9 en esta evaluación, en comparación de los  $2E6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  presentado por el acero sin tratamiento. Esto habla de la buena unión entre el recubrimiento y el tratamiento de conversión lo que origina un mayor tiempo de vida tanto del



recubrimiento así como del sustrato metálico ( acero al carbón ) que se quiere proteger.

- Si bien los resultados pueden no ser espectaculares, hay que considerar las condiciones experimentales temperatura ambiente, inmersión estática y agregar que para el caso del  $\text{CeCl}_3$  la solución de tratamiento no cuenta con los aditivos y agentes aceleradores con los que cuenta la solución fosfatante, ya que por ser comercial, esta última se ha optimizado para un mejor rendimiento.
- Por lo tanto el uso de tratamiento de conversión alternativos libres de Cr (VI) son una alternativa viable ya que el costo de los reactivos se compensará por el poco impacto hacia la salud y medio ambiente tanto de la solución fosfatante como del uso del  $\text{CeCl}_3$ .



## BIBLIOGRAFÍA

### Libros

- 1 ASM Handbook Vol. 13 Corrosion, American Society for Metals, c1992
- 2 Ávila J. y J. Genescá, Más allá de la herrumbre II, La lucha contra la corrosión. FCE-SEP CONACYT, México, 1995, 102 pp.(Colección La Ciencia desde México, núm. 9).
- 3 Burns R. M. and Bradley W. W, Protective Coating for Metals, ACS , Reinhold Publishing Corporation 1967
- 4 Cottis, Robert and Turgoose, Stephen. Electrochemical Impedance and Noise. NACE International 1999.
- 5 Edwards, Joseph. Coating and surface treatment systems for metals : a comprehensive guide to selection : ASM International, [199-?]
- 6 Fontana M.G. y N.D. Greene, Corrosion Engineering, McGraw Hill, Nueva York, 1978.
- 7 González Fernández, José A. Control de la Corrosión, Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas : Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 1989
- 8 Andrade, Ma. Carmen y Feliu, Sebastián. Corrosión y Protección Metálicas. Vol. 1, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid 1991.
- 9 Molera Sola, Pere. Recubrimientos de los metales, Barcelona 1989
- 10 Sastri A. V, Modern aspects of rare earths and their complexes. Amsterdam : Elsevier, 2003.
- 11 Sastri A. V, Corrosion Inhibitors. Principles and applications. John Wiley & Sons 1998



Tesis

- <sup>12</sup> Andrade Caraveo, Ruth Virginia Química del Cerio, México, 1975 106 pp.
- <sup>13</sup> Girón Arteaga, Maria de la Luz, Fosfatado en armamento México, 2003 89 pp.
- <sup>14</sup> López López, Salvador, El fosfatado como protección anticorrosiva en materiales metálicos, México, 1989. 86 pp.

Artículos

- <sup>15</sup> André Decroly and Jean-Pierre Petitjean Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys, Surface and Coatings Technology, Volume 194, Issue 1, 20 April 2005, Pages 1-9
- <sup>16</sup> B. R. W. Hinton and L. Wilson, The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride, Corrosion Science, Volume 29, Issue 8, 1989, Pages 967-975
- <sup>17</sup> B. R. W. Hinton, Corrosion inhibition with rare earth metal salts, Journal of Alloys and Compounds, Volume 180, Issues 1-2, 25 March 1992, Pages 15-25
- <sup>18</sup> B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams and M.J. O'Keefe, Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods . Materials Characterization, Volume 54, Issue 1, January 2005, Pages 41-48
- <sup>19</sup> Cheng Wang, Feng Jiang and Fuhui Wang The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel . Corrosion Science, Volume 46, Issue 1, January 2004, Pages 75-89
- <sup>20</sup> D. R. Arnott, N. E. Ryan, B. R. W. Hinton B. A. Sexton and A. E. Hughes, Auger and XPS studies of cerium corrosion inhibition on 7075 aluminum alloy, Applications of Surface Science, Volumes 22-23, Part 1, May 1985, Pages 236-251





- 21 G. McAdam, B.R.W. Hinton and A.M. Butler *The Role of Anion in the Inhibition of Corrosion on Al Alloy with Cerium Salts.* 15<sup>th</sup> International Corrosion Congress, España 2002.
- 22 M. A. Arenas and J. J. de Damborenea *Growth mechanisms of cerium layers on galvanized steel.* Electrochemical Acta, Volume 48, Issue 24, 30 October 2003, Pages 3693-3698
- 23 M. A. Arenas and J. J. de Damborenea *Surface characterization of cerium layers on galvanized steel.* Surface and Coatings Technology, Volume 187, Issues 2-3, 22 October 2004, Pages 320-325

## **APENDICE A**



Producto: BARNIZ TRANSPARENTE 11000



Hoja: 1 De: 5

## HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD

SALUD	3
INFLAMABILIDAD	3
REACTIVIDAD	0
EQUIPO DE PROTECCION	H
RIESGO ESPECIAL	N.D.

FECHA DE ELABORACION  
07 DE SEPTIEMBRE 2001

No. DE REVISION  
0

FECHA DE REVISION  
07 DE SEPTIEMBRE 2001

### SECCION I. DATOS GENERALES DE LA EMPRESA

1.- NOMBRE DEL FABRICANTE O IMPORTADOR POLY FORM DE MÉXICO S.A DE C.V.		2.- EN CASO DE EMERGENCIA COMUNICARSE AL TELEFONO SETIQ EN LA REP. MEXICANA TEL: 018000021400 EN LA CD. DE MÉXICO Y ZONA METROPOLITANA 55591588 PLANTA POLYFORM 56-12-01-45	
3.- DOMICILIO COMPLETO: BELLAVISTA	559	SAN NICOLAS TOLENTINO.	09850
CALLE IZTAPALAPA	No. EXT.	No. INT. D.F.	COLONIA CODIGO POSTAL
DELEGACION/MUNICIPIO	LOCALIDAD O POBLACIÓN		

### SECCION II. DATOS GENERALES DEL PRODUCTO

1.- NOMBRE COMERCIAL BARNIZ TRANSPARENTE BRILLANTE 11000 BARNIZ TRANSPARENTE SEMI MATE 11000-216. BARNIZ TRANSPARENTE MATE 11000-214	2.- NOMBRE QUIMICO O CODIGO 00711 00711SM 00711M
3.- FAMILIA QUIMICA POLIURETANO ALIFATICO	
4.- SINONIMOS N.D.	5.- OTROS DATOS N.A

### SECCION III. IDENTIFICACION DE COMPONENTES

1.- NOMBRE DE LOS COMPONENTES	%	No. CAS	No. ONU	CPT.CCT o P	IPVS	GRADO DE RIESGO				
						S	I	R	ESPECIAL E.P.P	
RESINA ACRILICA	28-40%	N.D.	N.D	N.D.	N.D.	2	2	0	N.D.	F
ACETATO DE BUTILO	0-49%	123-86-4	1123	150 ppm	1700ppm	2	3	0	N.D.	H
ACETATO DE ETILO	0-14%	141-78-6	1173	400 ppm	2000ppm	3	3	0	N.D.	H
ACETATO DE METIL PROPASOL	0-20%	108-65-6	N.D.	N.D.	N.D.	3	3	0	N.D.	H
XILENO	14-56%	1330-20-7	1307	100ppm	10000ppm	2	3	0	N.D.	F
DIOXIDO DE SILICIO	1-4%	112945-52-5	N.D.	10mg/m <sup>3</sup>	N.D.	2	2	0	N.D.	H

### SECCION IV. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

1.- TEMPERATURA DE EBULLICION (°C) 77 °C (ACETATO DE ETILO) A 1 ATM. DE PRESIÓN	2.- TEMPERATURA DE FUSION (°C) N.A.
3.- TEMPERATURA DE INFLAMACION (°C) - 4 °C (ACETATO DE ETILO)	4.- TEMPERATURA DE AUTOIGNICIÓN (°C) 485°C (ACETATO DE ETILO)



Producto: BARNIZ TRANSPARENTE 11000



Hoja: 2 De: 5

**SECCION IV. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS**

5.- DENSIDAD RELATIVA 0.93-1.05 g/cc A 20°C.	6.- DENSIDAD DE VAPOR (AIRE=1) N.A.
7.- PESO MOLECULAR N.A.	8.- ESTADO FISICO, COLOR Y OLO LIQUIDO VISCOSO CON APARIENCIA LECHOSA Y OLO CARACTERISTICO
9.- VELOCIDAD DE EVAPORACION (BUTIL ACETATO=1) 4.1 (ACETATO DE ETILO)	10.- SOLUBILIDAD EN AGUA INMISCIBLE
11.- PRESION DE VAPOR mmHg 20°C 75 mmHg ( ACETATO DE ETILO) A 20° C	12.- % DE VOLATILIDAD 55-70%
13.- LIMITES DE INFLAMABILIDAD O EXPLOSIVIDAD	14.- OTROS DATOS N.D.
INFERIOR 2.00% (ACETATO DE ETILO)	
SUPERIOR 11.50% (ACETATO DE ETILO)	

**SECCION V. RIESGOS DE FUEGO O EXPLOSION**

1.- MEDIO DE EXTINCION	NIEBLA DE AGUA _____ ESPUMA <input checked="" type="checkbox"/> CO <sub>2</sub> <input checked="" type="checkbox"/> POLVO QUIMICO SECO <input checked="" type="checkbox"/> OTROS ( ESPECIFICAR ) _____			
2.- EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL	USE EQUIPO DE PROTECCIÓN ESPECIAL CON EQUIPO AUTÓNOMO DE RESPIRACIÓN.			
3.- PROCEDIMIENTOS Y PRECAUCIONES ESPECIALES EN EL COMBATE DE INCENDIO	UTILICE EQUIPO DE RESPIRACIÓN AUTÓNOMO Y COMBATA EL FUEGO A DISTANCIA SEGURA.			
4.- CONDICIONES QUE CONDUCEN A OTRO RIESGO ESPECIAL	LOS VAPORES GENERADOS SON MAS PESADOS QUE EL AIRE Y PUEDEN VIAJAR DISTANCIAS CONSIDERABLES Y ENCONTRAR UNA FUENTE DE IGNICIÓN. EVITE QUE SE ACUMULE ELECTRICIDAD ESTATICA EN LOS EQUIPOS CONECTÁNDOLOS A TIERRA FÍSICA.			
5.- PRODUCTOS DE LA COMBUSTION NOCIVOS PARA LA SALUD	DIÓXIDO DE CARBONO, MONÓXIDO DE CARBONO.			

**SECCION VI. DATOS DE REACTIVIDAD**

1.- PRODUCTO: ESTABLE <input checked="" type="checkbox"/> INESTABLE _____	2.- CONDICIONES A EVITAR TEMPERATURAS SUPERIORES A 50°C, FLAMA ABIERTA, CHISPAS.
3.- INCOMPATIBILIDAD ( SUSTANCIA A EVITAR ) ACIDOS Y ÁLCALIS.	4.- PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICION DIÓXIDO DE CARBONO.
5.- POLIMERIZACION ESPONTANEA	PUUEDE OCURRIR _____ NO PUEDE OCURRIR <input checked="" type="checkbox"/>
CONDICIONES A EVITAR N.D.	