



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**PROTECCIÓN ANTICORROSIVA DE ACERO
GALVANIZADO Y ALEACIONES ALUMINIO-ZINC CON
SOLUCIONES DE CROMATO**

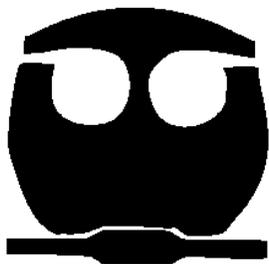
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

KARINA CRUZ HERNÁNDEZ



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:

Presidente	Prof. Juan Genescá Llongueras
Vocal	Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Secretario	Prof. Carlos Rodríguez Rivera
1er. Suplente	Prof. Marco Antonio Talavera Rosales
2º. Suplente	Prof. Ricardo Orozco Cruz

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

ASESOR TÉCNICO:

M. en I. Edgar Onofre Bustamante

SUSTENTANTE:

Karina Cruz Hernández

AGRADECIMIENTOS

Es difícil plasmar en unas pocas palabras mi agradecimiento hacia todas las personas que han compartido las numerosísimas horas de trabajo necesarias para concluir éste trabajo. Por ello, en las próximas líneas voy a tratar de expresarles mi gratitud, en el convencimiento de que sus aportaciones han hecho más fácil el camino.

En primer lugar a mis padres: Irene y Ramón por todo su cariño y paciencia. Gracias por tu comprensión, dedicación y amor mamá, porque donde quiera que estés sé que estas conmigo en todo. A ti papá porque aunque muchas veces no estuvieras de acuerdo con mis decisiones me apoyaste y me dejaste cometer mis propios errores.

Del mismo modo a mi familia: Roberto. Por tu amor incondicional, tu apoyo y comprensión en todos los aspectos de mi vida en el tiempo que llevamos juntos.

También a mis hermanos: Betty, Ramón y Norma. Por la vida que hemos compartido.

Agradezco a mis amigos: Amiel, por toda una vida juntas y hacer más agradables los momentos difíciles.

Raymundo, Héctor, Efrén, Angie, Eduardo, Felipe, Juan, César, Alejandra, Omar, Javier, Max, Laura, Marisol, Fredii. Por su amistad, por compartir su vida conmigo y hacerla más amena.

Quiero dar las gracias a mis profesores: Por todas sus enseñanzas además de las académicas y porque de diferentes maneras me ayudaron a conseguir mis metas.

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Francisco J. Rodríguez: Por su tiempo, entrega y constante trabajo en el desarrollo y dirección de esta tesis.

A Edgar Onofre y a Antonio Olvera: Por su orientación, tiempo, apoyo, los acertados consejos, la amistad y los conocimientos que siempre han compartido conmigo.

Al profesor Carlos Rodríguez: Por la ayuda, consejos y cooperación durante mi estancia en el Laboratorio de Corrosión.

Finalmente 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.

INDICE

Resumen

Introducción

I. Objetivos

II. Antecedentes teóricos

II.1 Corrosión atmosférica

II.1.1 Factores que afectan la corrosión atmosférica.

II.1.1.1 Humedad relativa del aire.

II.1.1.2 Humectación visible de la superficie metálica.

II.1.1.3 Tiempo de humectación (TDH).

II.1.1.4 Contaminantes.

II.1.1.5 Temperatura.

II.1.2 Ensayos de corrosión atmosférica.

II.1.3 Tipos de atmósfera.

II.2 Recubrimientos

II.2.1 Recubrimientos metálicos

II.2.1.1 Electrodeposición

II.2.1.2 Chapeado

II.2.1.3 Metalización

II.2.1.4 Cementación

II.2.1.5 Inmersión en Caliente

II.2.1.5.1 Acero galvanizado

II.2.1.5.2 Acero galvalume®

II.2.2 Recubrimientos orgánicos

II.2.2.1 Pinturas

II.2.2.2 Lacas

II.2.2.3 Plásticos

II.2.2.4 Elastómeros

II.3 Preparación de la superficie metálica.

II.3.1 Tratamientos de conversión química

II.3.1.1 Cromatizado

II.3.1.2 Fosfatizado

II.3.1.3 Pavonado

II.4 Técnicas de evaluación de velocidades de corrosión

II.4.1 Curvas de polarización

II.4.2 Resistencia a la polarización (R_p)

II.4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE ó EIS)

III. Metodología experimental

III.1 Cromatizado

III.1.1 Preparación de la solución

III.1.2 Tiempo de inmersión en la solución

III.2 Evaluación electroquímica

III.2.1 Potenciometría

III.2.2 Resistencia a la polarización

III.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

III.3 Exposición a diferentes atmósferas

III.3.1 Corrosión en atmósfera marina

III.3.2 Corrosión en atmósfera rural

III.4 Adherencia

III.4.1 Pull-Off

III.4.2 n-metil pirrolidona

IV. Resultados y análisis

IV.1 Cromatizado

III.1.1 Tiempo de inmersión en la solución

IV.2 Evaluación electroquímica

IV.2.1 Potenciometría

IV.2.2 Resistencia a la polarización

IV.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

- IV.3 Exposición a diferentes atmósferas
 - IV.3.1 Corrosión en atmósfera de alta humedad
 - IV.3.2 Corrosión en atmósfera rural
 - IV.3.3 Corrosión en niebla salina

- IV.4 Adherencia
 - IV.4.1 Pull-Off
 - IV.4.2 n-metil pirrolidona

- IV.5 Inspección visual y análisis químico

V. Conclusiones

Bibliografía

- Anexo 1** Hoja técnica del barniz transparente polyform de la serie 11000
- Anexo 2** Norma ISO para estaciones de ensayo
- Anexo 3** Hoja de datos para soluciones y recubrimientos de conversión por cromato.
- Anexo 4** Microscopía electrónica de barrido

Protección Anticorrosiva de Acero Galvanizado y Aleaciones Aluminio-Zinc con Soluciones de Cromato.

La corrosión es un fenómeno que produce pérdidas económicas. Para contrarrestar esto se utilizan recubrimientos metálicos que actúan como protección anticorrosiva. Entre ellos están el galvanizado y aleaciones de aluminio- zinc para proteger el acero.

Cuando se requiere de una mayor protección se utiliza pintura después de un tratamiento de conversión química como el fosfatizado, pavonado (acabado estético, considerado como tratamiento de conversión química desde 2004), fluotitanatura, fluorozircanatura, tratamientos a base de tierras raras (cerio) o cromatizado para promover la adherencia de la pintura. El principio de los métodos de recubrimiento electrolítico o químicos, también denominados galvánicos consiste en depositar por vía electroquímica, finas capas de metal sobre la superficie de una pieza sumergida en una solución de agua con iones metálicos o electrolito, al conectar una fuente externa de corriente directa. Las capas formadas generalmente son de un espesor entre 1 y 100 μm . El metal que constituye la capa se encuentra en el electrolito en forma de iones. También existen métodos de recubrimiento sin corriente externa o químicos, basados en procesos de oxidación o reducción (Tratamientos de Conversión Química), en ellos las capas de recubrimiento se depositan sobre una superficie metálica o no metálica con ciertas propiedades, para darle características que ésta por sí misma no tiene, o bien, para fabricar ciertas piezas con determinada presentación en el acabado.

La presente tesis tiene el objetivo de evaluar la protección que proporciona el cromatizado (proceso Cronak –Tratamiento de Conversión Química-) sobre acero galvanizado y acero con una aleación de aluminio- zinc llamada galvalume®, además de la aplicación de una capa de barniz de poliuretano transparente. La evaluación se realizó por medio de exposición a diferentes atmósferas (rural, marina y niebla salina) de placas de acero galvanizado y galvalume® con el tratamiento de conversión química (cromatizado) y otras con el tratamiento de conversión química y una capa de 50 – 70 μm de película seca de barniz de poliuretano transparente además de la medición de la corrosión por medio de técnicas electroquímicas (potenciometría, resistencia a la polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica).

Las pruebas de exposición atmosférica muestran que la protección anticorrosiva aumenta conforme aumenta el tiempo de inmersión de las placas en la solución cromatante, sin embargo, las pruebas electroquímicas junto con la inspección visual, el análisis químico y las pruebas de adherencia muestran que el tiempo óptimo de inmersión en la solución cromatante es de 30 segundos, ya que después de ese tiempo vuelve a disminuir dicha protección.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es la degradación físico-química que sufren los materiales en presencia de un electrolito. Esta degradación puede ser provocada por la atmósfera, o las condiciones del propio proceso, cuando se trata de metales en la industria.

La corrosión de los metales es el origen principal de las fallas en estructuras metálicas. El control de la corrosión se basa en la práctica de actuar sobre el propio medio o ambiente del metal. El control sobre el medio ambiente significa reducir la humedad, alcalinidad, minimizar bacterias, añadir sustancias inhibidoras, etc.; puesto que lo que determina la intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera es su composición química. El dióxido de azufre (SO₂) y el cloruro de sodio (NaCl) son los agentes corrosivos más comunes en la atmósfera, el NaCl se incorpora en la atmósfera desde el mar, lejos de éste, la contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y núcleos de población, siendo el SO₂ proveniente de la combustión de sólidos y líquidos que contienen azufre el contaminante principal por su frecuencia de incidencia sobre el proceso corrosivo. En el control de la corrosión sobre el metal, existen varios elementos que protegen la superficie metálica de los agentes corrosivos, entre los cuales se encuentran las pinturas, plásticos, los tratamientos de conversión química y los recubrimientos metálicos. Los tratamientos de conversión química son utilizados con fines protectores y sirven como base para una buena adherencia para un posterior pintado o barnizado y así dar un aspecto más agradable. Los recubrimientos metálicos también protegen al sustrato metálico y son un tratamiento básico para evitar la corrosión.

En esta tesis se estudia la protección proporcionada por un tratamiento de conversión química (cromatizado), las propiedades de adherencia al metal y la protección que proporciona al metal un barniz de poliuretano transparente en dos tipos de sustrato: acero galvanizado y acero con una aleación aluminio-zinc (galvalume®)*, esto se realiza por medio de técnicas electroquímicas y mecánicas, simulando diferentes atmósferas en el laboratorio, entre ellas la atmósfera marina con un proceso acelerado a través de una solución salina (niebla salina), atmósfera de alta humedad utilizando un desecador con una humedad relativa superior al 80% y la exposición a la atmósfera de ciudad universitaria (considerada como rural).

* Galvalume es una marca registrada por Bethlehem Steel

OBJETIVOS

Determinar el comportamiento del acero galvanizado en comparación con el galvalume® con un tratamiento de conversión química (cromatizado) mediante técnicas electroquímicas en laboratorio, así como el tiempo óptimo de inmersión en la solución cromatante.

Determinar el comportamiento del acero galvanizado en comparación con el acero galvalume® con un tratamiento de conversión química (cromatizado) y una capa de barniz de poliuretano transparente en exposición a diferentes atmósferas (marina y rural), simuladas en laboratorio.

Determinar el comportamiento del acero galvanizado en comparación con el acero galvalume® con un tratamiento de conversión química (cromatizado) y una capa de barniz de poliuretano transparente mediante técnicas electroquímicas en laboratorio.

Evaluar el comportamiento del acero galvanizado y galvalume® comparativamente en adherencia: metal - recubrimiento (barniz de poliuretano transparente) cuando se le aplica el tratamiento de conversión química (cromatizado), mediante pruebas de adherencia mecánica (“Pull-Off”) y química (n-metilpirrolidona).

Caracterizar la morfología de la película de conversión así como su composición química por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

II. Antecedentes teóricos

II.1. Corrosión atmosférica

La acción de la atmósfera sobre los metales constituye uno de los mayores problemas planteados por la corrosión. Las pérdidas directas e indirectas motivadas por la corrosión atmosférica son enormes, lo que es lógico si se tiene en cuenta que la mayoría de los equipos y construcciones metálicas operan al aire libre. Cualquier ahorro que se consiga por medio de un mejor conocimiento de los factores que influyen en la corrosividad de las atmósferas representa una considerable suma de dinero.

A temperatura ambiente y en una atmósfera perfectamente seca la corrosión metálica progresa a velocidad infinitesimal, pero, adquiere especial importancia sobre superficies humedecidas. El mecanismo es electroquímico. La magnitud de la corrosión depende fundamentalmente del tiempo durante el cual la superficie aparece húmeda, lo cual implica una combinación de factores: lluvia, humedad relativa, temperatura, condiciones de exposición, contaminación atmosférica (cloruro de sodio –NaCl- y dióxido de azufre –SO₂- principalmente), composición del metal, propiedades del óxido formado, etc. [4]

II.1.1 Factores que afectan la corrosión atmosférica.

II.1.1.1 *Humedad relativa del aire.* El valor de la humedad relativa (HR) sirve de referencia para saber lo cerca o lejos que está la atmósfera del estado de saturación y puede expresarse como la relación (en por ciento) entre la presión parcial de vapor de agua en el aire (P_{H_2O}) y la presión de saturación del aire en vapor de agua (P_s) a la misma temperatura; esto es, $HR = 100 \times P_{H_2O} / P_s$.

Son hechos experimentales bien comprobados que la velocidad de corrosión de los metales aumenta al incrementarse la HR. Aunque en términos absolutos esta velocidad puede seguir siendo muy pequeña, experimenta una súbita y notable elevación a partir del 60% de HR, especialmente si la atmósfera está contaminada.

A cada metal le corresponde una humedad crítica, rebasada la cual la corrosión se intensifica enormemente en una atmósfera contaminada. Este nivel crítico depende de la concentración del contaminante ^[4].

II.1.1.2 *Tiempo de humectación (TDH)*. La corrosión avanza principalmente durante los períodos de humectación visible de la superficie metálica. A menudo se admite un paralelismo entre número de horas de humectación y grado de corrosión. Por tanto, tiene una enorme trascendencia práctica conocer el “tiempo de humectación”.

Es difícil precisar cuál de los fenómenos: lluvia, rocío o niebla, es más perjudicial desde el punto de vista de la corrosión. La lluvia, aunque sea el que de modo más manifiesto moja la superficie metálica, puede no ser el de peores consecuencias al limpiarla de polvo y contaminantes, eliminando así una de las causas intensificadoras de la corrosión atmosférica. Por esta razón, las gotas de rocío y las minúsculas de niebla que no “lavan” la superficie metálica pueden ejercer a veces, un papel más importante que la propia lluvia, siempre, claro está, que los períodos de humectación sean del mismo orden.^[4]

II.1.1.3 *Contaminantes*. El *cloruro de sodio* (NaCl) y el *dióxido de azufre* (SO₂) son los principales contaminantes corrosivos en la atmósfera. El primero es un contaminante “natural” y llega a la atmósfera proveniente del mar (atmósfera marina). El SO₂ se encuentra en el aire, y es originado principalmente por la combustión de combustibles fósiles. Los niveles más altos de contaminación sulfurosa se registran en las áreas industriales (atmósfera industrial) y en las grandes ciudades (atmósfera urbana). El grado de contaminación salina depende de la distancia al mar. Más allá de unos pocos cientos de

metros del borde del mar, la salinidad y la velocidad de corrosión suelen decaer ostensiblemente. Las partículas de polvos en suspensión en la atmósfera, en conjunción con la humedad, forman celdas de corrosión por aireación diferencial en la superficie. A través de la absorción de SO_2 también pueden acelerar la corrosión en la zona de contacto con el metal.

Otro tipo de contaminantes que pueden estar presentes en ciertas atmósferas son los vapores de ácidos orgánicos de tipo alifático (fórmico, acético, propiónico, etc.), originados por degradación de algunas maderas, plásticos, gomas y pinturas, y constituyen otra fuente de corrosión atmosférica. En atmósferas húmedas concentraciones muy bajas de estos compuestos, hasta de 0.1 partes por millón (ppm) resultan agresivas para algunos metales. [25]

Otros contaminantes, como el ozono y el ácido clorhídrico pueden afectar también la velocidad de corrosión de los materiales estructurales [5].

II.1.1.4 *Temperatura*. Un cambio de temperatura afecta directa e indirectamente a la corrosión de un metal en la atmósfera. Al subir la temperatura aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas pero, al mismo tiempo, se acelera la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, descendiendo la concentración de oxígeno y de otros gases corrosivos disueltos en ella e incluso pueden producirse cambios en las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión [4].

II.1.2 *Ensayos de corrosión atmosférica*.

En general, los ensayos de corrosión pueden clasificarse dentro de dos grandes grupos. Los que estudian a escala de laboratorio el fundamento de los procesos de corrosión y protección –ensayos de laboratorio y acelerados – y los que ensayan sobre el terreno metales y recubrimientos protectores – ensayos de campo y de servicio –. Mientras los

ensayos de laboratorio están encaminados, principalmente hacia el desarrollo de una teoría o estudio de un mecanismo, los ensayos acelerados se emplean fundamentalmente como control rápido de la calidad de un material determinado. Los ensayos de campo se refieren a aquellas pruebas en las que las muestras se someten a unas condiciones de exposición lo más similares posible a las que se dan en la práctica, en tanto que los ensayos de servicio, por su parte suponen la incorporación de las propias estructuras metálicas, proporcionando con ello una aproximación bastante exacta a la exposición real ^[4].

II.1.3 *Tipos de atmósferas.*

La atmósfera se clasifica con base en criterios apropiados de caracterización de la siguiente manera: Rural, Urbana, Industrial y Marina, o también a combinaciones entre ellas. ^[25]

II.2 **Recubrimientos**

Los recubrimientos ayudan a proteger los metales o aleaciones que se han logrado obtener por distintos procesos, presentan una gran variedad y usualmente se clasifican en orgánicos y metálicos. Los recubrimientos metálicos dependen de la naturaleza del par galvánico que hay entre ellos, es decir, si el recubrimiento es catódico o anódico, con respecto al metal base. Los recubrimientos orgánicos consisten en pinturas, lacas, esmaltes, aceites, ceras y betunes.

II.2.1 *Recubrimientos metálicos.*

Los recubrimientos metálicos se obtienen por diversas técnicas entre ellas electrodeposición, chapeado, metalización por proyección, cementación, depósito químico o sin corriente y la inmersión en caliente. ^[6]

II.2.1.1 *La Electrodeposición* consiste en colocar la pieza a recubrir en el cátodo de una celda electrolítica, el baño electrolítico es una solución que contiene los iones del metal a depositar cuando se aplica una corriente a través de la celda, el ánodo de la celda puede ser del metal que se va a depositar o puede ser de un metal altamente conductor que sea inerte en dicho electrolito. ^[6]

II.2.1.2 *El Chapeado* consiste en adherir un recubrimiento en forma de chapa al metal a proteger por medio de la presión de unos rodillos sobre una superficie plana. Las variables principales en este proceso son la temperatura y la presión de los rodillos. ^[6]

II.2.1.3 *La Metalización por proyección* consiste en aplicar un metal (de bajo punto de fusión) por encima de su punto de fusión al metal a proteger. Esta técnica es llevada a cabo por medio de un plasma térmico que brinda una fuente de calor controlable y no oxidante, para rociar el metal en forma de polvo que pueda ser fundido sin descomponerse con una pistola de metalización. ^[11]

II.2.1.4 *En la Inmersión en caliente* un metal líquido es aplicado a un metal base y puede hacerse de manera continua o por lotes. La formación de una capa aleada es una parte integrante del proceso así la adhesión es en general muy fuerte. La desventaja del proceso es el control del espesor, el cual se vuelve difícil de controlar cuando se requieren espesores delgados. Entre los cuales se encuentran el galvanizado y el galvalume®. ^[6]

II.2.1.4.1. *El Galvanizado* es un proceso mediante el que se obtienen recubrimientos de zinc sobre hierro o acero por inmersión en un baño de zinc fundido a una temperatura aproximada de 450°C. El galvanizado es el resultado de un proceso físico-químico que consigue una verdadera unión entre el hierro y el zinc, consiguiendo de este modo que el material férreo adquiera unas propiedades superficiales equivalentes a las del zinc, lo que

une una mejor resistencia ante determinados medios corrosivos con las características mecánicas del material base. [11]

II.2.1.4.2. *El Galvalume®* es un recubrimiento en el que se tiene aluminio-zinc sobre hierro o acero, este recubrimiento tiene una composición de 55% de aluminio, 43.3% de zinc, y 1.6% de silicio. Esta protección tiene la resistencia química del aluminio a elevadas temperaturas y el poder protector, por el papel de protección catódica ejercida por el zinc.

El acero recubierto con aluminio-zinc presenta gran adherencia debido a la formación de la capa de difusión $Al_{13}Fe_4$, muy frágil. Por este motivo interesa que la citada capa tenga el mínimo espesor. Este espesor se controla adicionando al aluminio líquido algo de silicio. Para la realización de esta capa de protección es fundamental aplicar al acero base un tratamiento térmico de recocido. Una vez que el acero se encuentre a elevada temperatura, se introduce en el baño de metal protector a 600°. [11]

II.2.2 *Recubrimientos Orgánicos.*

Los recubrimientos orgánicos tienen el papel de aislar del medio ambiente al metal base. Puede ser un aislamiento eléctrico, resistir al calor y otorgar algo de resistencia a las altas temperaturas, siendo a su vez estable e inerte.

Los recubrimientos orgánicos más utilizados son: pinturas, lacas, plásticos y elastómeros. [6]

II.2.2.1 *Pinturas.* La pintura es una suspensión que, al aplicarse sobre una superficie, en forma de capas finas, por evaporación o por reacción se convierte en una capa más o menos impermeable que aísla al objeto recubierto del medio exterior. Las pinturas ejercen distintos tipos de protección sobre los objetos metálicos: *Carácter aislante.* Cuando se limita al efecto barrera que ejerce debido a la impermeabilidad a la sustancias del medio que rodea la superficie pintada; *Inhibidor.* Cuando algún componente de la pintura actúa formando

una película de material que adsorbido físicamente o quimisorbido, dificulte el contacto metal - medio ambiente; *Protección catódica*. Cuando algún componente de la pintura es electroquímicamente más activo que el metal protegido y se corroe más fácilmente en el medio ambiente protegiendo el metal base.^[11]

Un sistema de pintado bien escogido y aplicado correctamente protegerá al metal durante muchos años, los elementos que deciden esencialmente el éxito o fracaso del procedimiento son: la calidad de la *preparación de la superficie*, la elección del sistema de pintado adecuado según el medio ambiente y el correcto proceso de pintado. Frecuentemente se usan los pretratamientos (tratamientos de conversión química), con el fin de asegurar un buen anclaje del sistema de pintado.^[3]

II.2.2.2 *Lacas*. La diferencia entre pinturas y lacas consiste en que las pinturas contienen pigmentos, mientras que las lacas son soluciones orgánicas que pueden o no tener pigmento, las cuales ya han reaccionado previamente y se secan al evaporarse el disolvente, dejando al soluto en forma de una película superficial. Las lacas se pueden aplicar para una protección adicional de la superficie o para fines decorativos.^[6]

II.2.2.3 *Plásticos*. Los recubrimientos plásticos son aquellos que tienen naturaleza orgánica, pero que no se depositan por medio de un vehículo o disolvente. En esta categoría entran dos productos particulares: recubrimientos por laminados metal-plástico y recubrimientos de polímeros por descargas luminiscentes.^[6]

II.3 Preparación de la Superficie Metálica

Para producir un recubrimiento de alta calidad es de gran importancia la preparación de la superficie del metal base de acuerdo a los requerimientos del material dependiendo del uso que se le vaya a dar. Para ello se requiere de una preparación adecuada del metal, entre los

procedimientos usuales para la preparación de la superficie se encuentran: limpieza, decapado y los tratamientos de conversión química.

II.3.1 *Limpieza.*

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. Para producir un recubrimiento de alta calidad es de gran importancia la preparación de la superficie del metal base.

Generalmente la preparación de superficies para recubrimientos se lleva a cabo por dos métodos: desengrasado y decapado. 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. ^[11]

II.3.1.1 *Desengrasado.* El desengrasado es el procedimiento general para eliminar las impurezas de tipo orgánico. Según el tipo de tratamiento empleado existen tres básicamente: disolventes orgánicos, pirogenación y soluciones alcalinas. ^[11]

II.3.1.1.1 *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.

II.3.1.1.2 *Pirogenación.* Consiste en la combustión de los productos orgánicos y se puede conseguir ya sea por aplicación de llama directa o a través de un horno en donde se emplea primero una zona oxidante con elevada temperatura en donde se calcina los restos orgánicos y luego una reductora en donde se eliminan los óxidos formados previamente.

II.3.1.1.3. *Soluciones alcalinas.* Cuando las grasas y los aceites industriales tienen un origen animal, los baños alcalinos de desengrase se emplean para saponificar estos productos. La saponificación de los ésteres sólo 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.

II.3.1.2 *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 tres procedimientos: el químico, electroquímico y el mecánico.

II.3.1.2.1 *Decapado químico.* 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 potasio 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.

II.3.1.2.2 *Decapado electroquímico.* 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.

II.3.1.2.3 *Decapado mecánico*. Cuando el óxido se elimina por procedimientos mecánicos no es necesario un desengrase previo ya que suelen ser decapados más profundos los que se logran, y estos métodos suelen ser el arenado y el granallado.

Arenado. 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.

Granallado. 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 útiles, tales como 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. ^[11]

II.3.2 *Tratamientos de Conversión Química*

Muchos metales tienen una tendencia natural a formar películas de óxidos relativamente estables sobre su superficie. Estas películas pueden ser protectoras en ciertas condiciones específicas. Esto es una manifestación de la pasividad, por ello, la pasivación es un método simple para proteger algunos metales contra la corrosión y tiene tres aplicaciones principales: estabilizar las películas de óxidos existentes frente a una posterior oxidación atmosférica, minimizar el manchado en atmósferas industriales o donde el aspecto sea importante, mejorar la adhesión de la pintura y lacas al suministrar rugosidad al metal.

La pasividad puede obtenerse de diferentes maneras a) química: originada por la adsorción de un metal u óxido metálico que forma una película superficial estable, en los Tratamientos de Conversión Química se recubre un metal base a partir de una solución acuosa del metal a depositar; b) anódica o electroquímica: esta se produce, cuando el óxido metálico se forma bajo condiciones controladas, de manera que la película formada sea adherente e impermeable, o puede conseguirse por un tratamiento posterior. ^[6]

Entre los tratamientos de conversión química más utilizados se encuentran el cromatizado, fosfatizado; el pavonado y tratamientos a base de tierras raras se han propuesto como tratamientos alternativos.

II.3.2.1 *Cromatizado*

El cromatizado consiste en la formación de una película mixta de metal-óxido de cromo, la cual se comporta de manera pasiva. La composición de la película es indeterminada, pero se aproxima a $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ o a la de $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4$, y frecuentemente es amarilla y de diferentes tonos de anaranjado. La formación de una película de cromatos se inicia por la disolución de la capa superficial (metal u óxido), y para asegurarse de una disolución uniforme, la solución de cromatos contiene un anión activo de halogenuros o de sulfatos.

El proceso es adecuado para una serie de metales como Aluminio, Cobre, Zinc, Magnesio, y Plata sobre los cuales se puede desarrollar una película de 0.1-0.001mm. de espesor, y puede o no complementar las películas pasivas existentes. [6]

Los tratamientos de cromatos se pueden aplicar a piezas coladas de zinc para prevenir el empañado gris en atmósferas industriales y disminuir la formación del óxido voluminoso en atmósferas marinas. [5] El cromatado se efectúa generalmente por inmersión en la solución de cromato y las composiciones de los baños contienen dos constituyentes básicos: iones de cromo hexavalente y un ácido mineral. [6]

El tratamiento mejor conocido es el proceso “cronak”, basado en el dicromato de potasio (200 g/L de $K_2Cr_2O_7$; 5-6 ml/L de H_2SO_4), las soluciones ácidas de este tipo se emplean en el intervalo de pH de 1 - 4, y a medida que aumenta el pH baja la velocidad de disolución del zinc y disminuye la velocidad del cromatado. La película formada por este baño es un cromato básico de cromo de fórmula general $Cr_2O_3.CrO_3.xH_2O$, con un espesor de aproximadamente 0.0005mm y requiere de un tiempo de reposo de 12 a 24 horas. [5]

El mecanismo de dicha reacción es el siguiente:

a) El zinc se disuelve por el ácido dicrómico, aumentando así el pH cerca de la superficie: $Zn + 2H_2Cr_2O_7 \rightarrow Zn^{2+} + 2HCr_2O_7^- + H_2$.

b) La elevación del pH hace que se precipite algo de hidróxido, y el ion cromato se hace más estable: $HCr_2O_7^- + 3H_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3 + OH^-$
 $HCr_2O_7^- + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 3H^+$.

c) Sobre la superficie metálica se forma una película de cromato de cromo básica:



II.3.2.2 Fosfatizado

Los tratamientos de fosfatos se emplean en especial como capa de fondo para la pintura, y por sí mismos se usan para la protección contra la corrosión. La mayor aplicación del fosfatado es a los sustratos de acero, sin embargo existen importantes aplicaciones para el zinc, en especial para recubrimientos galvanizados y aluminio.

El tratamiento más simple de fosfatado emplea el ácido fosfórico diluido caliente, para superficies de hierro y acero, pudiendo ser precedido por un tratamiento previo con cromatos. Los primeros fosfatados se hacían con el fosfato de zinc, biofosfato de manganeso y aceleradores de cobre o nitratos, reduciendo el tiempo de proceso de treinta a cinco minutos. Después de un tratamiento con fosfatos, los recubrimientos hay que enjuagarlos para quitarles todos los fosfatos solubles; pero para evitar el ataque de la película, el agua de enjuague debe tener muy pocos cloruros y sulfatos (<250 ppm).

Los recubrimientos más gruesos no son necesariamente más protectores que los más delgados, ambos tienen aplicaciones diferentes. Los recubrimientos gruesos se emplean sin sellar en ambientes de aceites o grasas, mientras que los delgados normalmente se emplean como tratamiento previo para la pintura. ^[6]

II.3.2.3 Pavonado.

El hierro cuando se expone a la atmósfera produce óxidos estables y se recubre de una capa esponjosa de color rojizo ocre, de óxido férrico (Fe_2O_3), de nulo valor protector. No obstante, cuando esta capa es de óxido ferroso-férrico (magnetita) aparece de color negro, muy impermeable a los reactivos gaseosos, opaca y adherente. En realidad en la oxidación a elevada temperatura del hierro en la atmósfera se forman tres capas de otros tantos óxidos del hierro.

Para que la oxidación genere con preferencia óxido ferroso-férrico (pavonado), óxido más protector, se deben aplicar procedimientos especiales.

Uno de los procedimientos más sencillos para producir el pavonado consiste en calentar las piezas de acero en un baño básico de sales fundidas oxidantes a la temperatura de 260-425°C. Algunas veces se emplea una mezcla de nitrato sódico y potásico para producir un recubrimiento de color azul. Las piezas de acero se sumergen unos minutos en sales fundidas y después se templean en agua. El procedimiento Bower-Barff consiste en calentar a unos 650°C durante tres horas las piezas de acero, una vez limpias en un recipiente cerrado en el que se desplaza el aire con vapor de agua sobrecalentado o con una mezcla de vapor de agua y benceno. Después de este tratamiento, el acero se enfría a 150°C y se introduce en aceite hervido, caliente, y se mantiene a esta temperatura hasta que el aceite se ha oxidado y el óxido férrico primeramente formado se ha reducido a la forma más resistente de óxido ferroso-férrico. La capa de óxido es negra, oscilando su aspecto desde el opaco a lustroso, según el previo acabado superficial del acero. Otro procedimiento empleado industrialmente en fase vapor para producir capas de magnetita, consiste en oxidar el acero en atmósfera de dióxido de carbono con pequeños porcentajes de monóxido de carbono. ^[11]

II.4 Técnicas de Evaluación de Velocidades de Corrosión.

La corrosión transcurre según un mecanismo electroquímico y consta al menos de dos reacciones parciales, una anódica de oxidación y otra catódica de reducción. A dichos procesos les corresponde una intensidad proporcional a la velocidad del fenómeno, lo cual hace posible estimar la velocidad de corrosión (usualmente expresadas en milipulgadas por año –mpy-). midiendo magnitudes eléctricas. ^[8]

II.4.1 *Curvas de polarización.*

Las curvas de polarización ponen de manifiesto la tendencia a corroerse de un metal (intensidad de corrosión), es por ello que regularmente se utilizan en evaluaciones comparativas de diferentes materiales, para tomar como referencia dichos datos y continuar de esta manera con la experimentación más adecuada de acuerdo a los resultados obtenidos en esta prueba.

Para obtener información que permita estimar la intensidad de corrosión (I_{corr}), es preciso aplicar una alteración al sistema, que rompa el estado estacionario. Esto se logra polarizando (forzando) el desplazamiento del potencial del sistema de reposo. ^[8]

II.4.2 *Resistencia a la polarización.*

La técnica de resistencia a la polarización (R_p) es usada para medir velocidades de corrosión absolutas o instantáneas. La R_p es una técnica para medir la velocidad de corrosión que puede ser llevada a cabo de manera muy rápida. También se pueden conseguir 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 para evaluar la velocidad de corrosión también es referida como una “polarización lineal” (figura II.1).

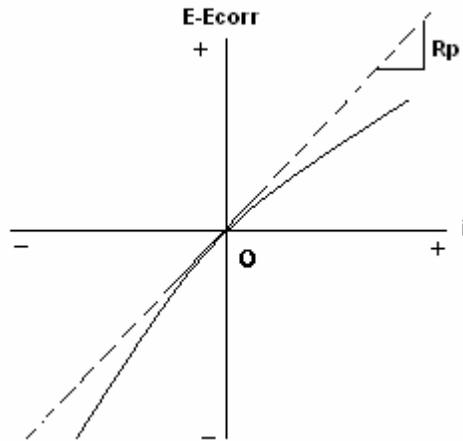


Figura II.1 Polarización lineal

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 potencial de corrosión (E_{corr}).

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la densidad de corriente (i_{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, respectivamente.

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

La medida de 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 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.

Las ventajas que tiene este método de evaluación de velocidades de corrosión son:

- Proporciona la velocidad de corrosión instantánea.
- Es un método rápido.
- Es un ensayo no destructivo. Debido a la aplicación de bajos potenciales.
- No se requiere de personal altamente especializado.
- No requiere instrumentación muy sofisticada por ello es una técnica económica.

Las limitaciones que presenta son:

- No discierne las contribuciones resistivas de cada elemento del sistema electroquímico.
- Requiere que el potencial sea estable.
- Solo se puede emplear para sistemas controlados por transferencia de carga.
- No se aprecian caídas óhmicas (depende del sistema electroquímico).^[8,9]

II.4.3 *Espectroscopia de impedancia electroquímica.*

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.

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

Una importante ventaja de esta técnica, 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 EIS puede emplearse un voltaje alrededor de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 10 kHz a 0.01 Hz.

Cuando se usan métodos de corriente directa (CD) como la polarización lineal, es 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 II.2), conocido como circuito de Randles.

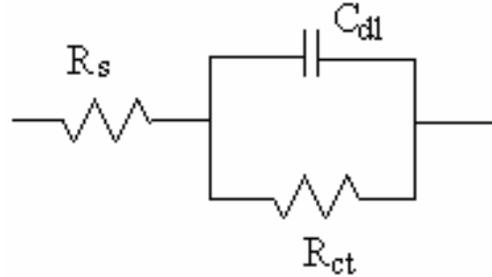


Figura II.2 Circuito equivalente de Randles

La tabla II.1 muestra las distintas componentes eléctricas y su dependencia de la frecuencia (f), para sistemas en los cuales se tienen recubrimientos, estos muestran comportamientos capacitivos que normalmente pueden 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 que puede ser 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 II.1 Relaciones funcionales para cada componente eléctrico

La impedancia $Z(\omega)$ puede ser vista operacionalmente como una resistencia dependiente de la frecuencia, de la misma manera 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.

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 II.3) es la representación del módulo y el ángulo con la frecuencia, además de que los procesos que contribuyen en poco a la impedancia también pueden ser discernibles.

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

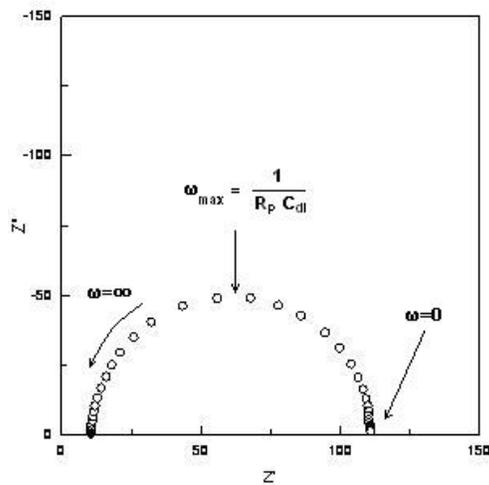


Figura II.3. Diagrama de Niquist para un sistema de corrosión simple.

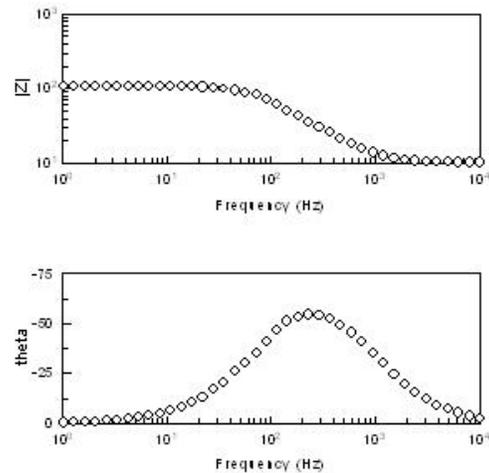


Figura II.4. Diagrama de Bode en el cual se muestra el ángulo de fase y Z como una función de la frecuencia

Las ventajas que tiene este método de evaluación de velocidades de corrosión son:

- Proporciona información mecanística, revela el número y tipo de procesos parciales.
- No perturba el sistema (sobre todo a frecuencias altas).
- Sistemas altamente resistivos (útil para concreto y pintura).
- También es útil en corrosión localizada.

Las limitaciones que presenta son:

- Resultados difíciles de interpretar.
- Instrumentación cara. [8,9]

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III. Metodología Experimental

Se realizaron curvas de potencial contra tiempo de inmersión (en la solución del tratamiento de conversión química) para la determinación del tiempo de inmersión óptimo, así como una evaluación por medio de resistencia a la polarización e impedancia electroquímica en inmersión continua (R_p e EIS), además se evaluó la adherencia para la caracterización del comportamiento del acero galvanizado y galvalume®. Por último se realizó la evaluación en diferentes atmósferas: en una atmósfera rural y de alta humedad durante un año y en atmósfera marina (niebla salina).

Selección de materiales.

Se seleccionaron con base en la fácil y económica obtención de dichos metales entre los disponibles en el comercio (Acero Galvanizado y Galvalume®). El acero galvanizado se ha empleado en ambientes agresivos como protección contra la corrosión. Hace algunos años, los fabricantes de galvalume® propusieron su uso como opción al acero galvanizado dado que se pensaba que este material tendría las bondades del aluminio y el zinc. Incluso se propuso que el zinc que contenía el galvalume, serviría para mantener activo al aluminio.

Preparación de placas.

Se cortan con una cizalla en piezas de 2 x 2 x 0.1 cm., 4 x 4 x 0.1 cm., 10 x 7.5 x 0.1 cm. y 10 x 15 x 0.1 cm. se lavan en su totalidad con agua y detergente comercial, y se desengrasan con acetona. Se dejan secar en una superficie limpia en el laboratorio.

III.1 Cromatizado

II.1.1 *Preparación de la solución*

Se preparó una solución según el proceso Cronak con una composición de 200 g/L de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$ - grado analítico-) y 5 mL/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4 – 95.97%) aforando con agua destilada, todo esto a temperatura ambiente.

II.1.2 *Tiempo de inmersión en la solución*

Se utilizó la solución Cronak para cromatar las placas de acero a diferentes tiempos de inmersión (0, 10, 30 y 60 segundos); se dejaron secar las placas durante veinticuatro horas. Ambos procesos se realizaron a temperatura ambiente.

II.1.3 *Pintado de placas.*

Las placas de 10 x 7.5 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química se pintaron con un barniz de poliuretano transparente *Polyform de la serie 11000* (Hoja técnica – Anexo 1-).

La aplicación de la pintura se realizó con un dosificador de recubrimiento *BYK Gardner serie AG-300*, aplicando un espesor de película húmeda de 100 micras, para después del proceso de secado de 46 horas de la película de barniz a temperatura ambiente obtener un espesor de película seca de 40 a 50 micras el cual se determinó con un medidor de espesores *Elcometer 345*.

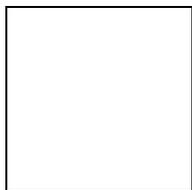
III.2 Evaluación electroquímica.

A placas de 2 x 2 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química se determinó el potencial de corrosión en una solución de cloruro de sodio al 3% en peso, con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y un electrodo auxiliar de grafito, para realizar las

curvas de potencial contra tiempo de inmersión y Resistencia a la polarización. A otras placas de 2 x 2 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química se les realizaron pruebas de Impedancia. A placas de 10 x 7.5 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química y la aplicación de barniz se les realizaron pruebas de Impedancia en Inmersión Continua.

III.2.1 Potenciometría.

Esta prueba se realizó en placas de 2 x 2 x 0.1 cm. con un potencióstato-galvanostato VIMAR PG-2EV a los diferentes tiempos de inmersión en la solución Cronak La variación del potencial del sistema a través del tiempo (placa de acero galvanizado o galvalume® y solución Cronak), se registró con el fin de establecer el momento en el cual se alcanza la estabilidad y determinar con base en esto, cuál es el tiempo óptimo de inmersión en la solución Cronak para los metales en estudio. El sistema utilizado es el mostrado en la fotografía III.1 teniendo un área efectiva de exposición de 0.785 cm².



Fotografía III.1 Sistema electroquímico para monitoreo de E vs t y Resistencia a la polarización

III.2.2 Resistencia a la Polarización

Esta técnica se realizó en placas de 2 x 2 x 0.1 cm. con un potencióstato-galvanostato VIMAR PG-2EV, de acuerdo a la norma ASTM G-102. El arreglo del sistema para esta prueba es el mismo que el mostrado anteriormente en la foto 1. Antes de llevar a cabo la polarización, el potencial del sistema se registra a intervalos de 30 segundos hasta alcanzar la estabilidad (E_{reposo}), tanto en el medio agresivo (NaCl al 3 % en peso) como en la solución del tratamiento de conversión (cromatizado), una vez obtenido el potencial de reposo, se aplica un sobrepotencial de ± 20 mV con respecto al E_{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 0.785 cm^2 .

El valor de R_p fue calculado de la siguiente manera:

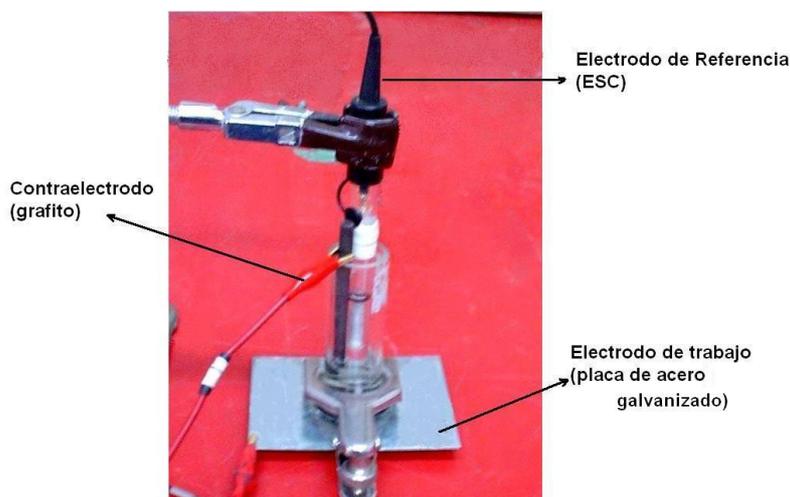
$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{mV}{\frac{mA}{\text{cm}^2}} = \frac{mV * \text{cm}^2}{mA} = \Omega * \text{cm}^2$$

III.2.3 Impedancia

Esta técnica se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM G-3 en placas de 10 x 7.5 x 0.1 cm., utilizando el mismo arreglo mostrado anteriormente en el inciso III.2.1, pero la prueba se realizó con la ayuda de un programa de cómputo y un instrumento capaz de generar polarizaciones a altas y bajas frecuencias (GillAC). El arreglo del sistema es similar al utilizado en R_p pero para las pruebas en inmersión continua se utilizó un dispositivo

diferente mostrado en la fotografía II.2 el cual permite que la muestra se encuentre en contacto permanente con la solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso.

Las condiciones de esta prueba fueron un intervalo de frecuencias de 10 kHz a 0.01Hz, es decir seis décadas de frecuencia; una amplitud de potencial de 10 mV; y 10 puntos por década de frecuencia. Para la inmersión continua el periodo de prueba fue de dos semanas, las mediciones se realizaron todos los días exceptuando los fines de semana (sábado y domingo). El tratamiento de los datos obtenidos se realizó mediante el programa ZVIEW.



Fotografía III.2 Sistema electroquímico para pruebas de inmersión continua

III.3 Exposición a Diferentes Atmosferas

Exposición en atmósfera rural. Las placas de 10 x 7.5 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química y la aplicación de barniz se colocaron en estaciones de ensayo (armadas de acuerdo a las normas ISO –Anexo 2-) colocadas en la azotea del edificio E de la Facultad de Química. De acuerdo a estudios realizados por el Dr. Juan Genescá y Prof. Carlos Rodríguez (Facultad de Química –UNAM-) se tiene una atmósfera rural con base en el manual MICAT^[10]. La evaluación de las placas pintadas se realizó basándose en las normas ASTM D 610 y ASTM D 714 de oxidación y ampollamiento respectivamente.

Exposición en atmósfera de alta humedad. Las placas de 2 x 2 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química se colocaron en un desecador con una humedad relativa (HR) de 83% y 27°C de acuerdo a la norma ASTM E-104. La evaluación de las placas se realizó basándose en la norma ASTM D 610 de oxidación.

Exposición en niebla salina (atmósfera marina). Las placas de 10 x 7.5 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química y la aplicación de barniz se colocaron en un equipo de niebla salina con una humedad relativa (HR) de 95%, una solución de trabajo al 5% en sal y 36°C de acuerdo a la norma ASTM B-117. La evaluación de las placas se realizó a las 72 horas.

III.4 Adherencia

A placas de 10 x 7.5 x 0.1 cm. después del tratamiento de conversión química y aplicación de una capa de barniz transparente se les realizaron pruebas de adherencia: mecánica (“Pull-Off”) y química (n-metil-pirrolidona).

III.4.1 “Pull-Off” (Ensayo de tracción)

Esta prueba de adherencia se realizó con placas de 10 x 7.5 x 0.1 cm., previo tratamiento de conversión y aplicación de barniz, con un probador de adherencia portátil *Elcometer 106* de acuerdo a la norma ASTM D-4541 de la siguiente manera:

Se selecciona un área plana de la placa, la cual se limpia con un poco de acetona para garantizar que dicha área esté libre de grasa o cualquier otra sustancia, además se realiza

una abrasión con lija número 400 o inferior para propiciar una mejor adherencia con la pieza metálica por adherir (“dolly” –pieza metálica de área conocida-) a la cual se le realiza el mismo procedimiento. Se aplica una gota de adhesivo instantáneo marca *Top* a la “dolly”, se esparce por toda la superficie, se ejerce presión durante un minuto para adherir a la placa metálica y se deja secar durante 24 horas (el tiempo puede variar dependiendo del tipo de adhesivo).

Después de dejar secar el adhesivo se corta el área delimitada por la “dolly” y se coloca el medidor de adherencia, la fuerza se aplica en forma vertical, a una velocidad no mayor a 1 N/mm² (MPa) ó 150 lb/in², el tiempo de la prueba no deberá de exceder de los 100 segundos.

Cuando se presenta la falla del recubrimiento (desprendimiento), se registra el valor de la fuerza aplicada y se reporta el % de área desprendida del sustrato, en caso de no desprenderse en su totalidad el área delimitada por la “dolly”, incluso se puede extrapolar el valor de la fuerza aplicada para un 100% de área desprendida.

III.4.2 n-metil-pirrolidona

Esta prueba de adherencia se realizó a placas de 4 x 4 x 0.1 cm., previo tratamiento de conversión y aplicación de barniz, de acuerdo a la propuesta de Van Ooij ^[11] con N-metil-pirrolidona de la siguiente manera:

Se limpia la placa para garantizar que dicha área esté libre de grasa o cualquier otra sustancia con un poco de acetona.

Se introduce la placa en un recipiente con N-metil-pirrolidona a 70°C.

Cuando se presenta la falla del recubrimiento (desprendimiento), se registra el tiempo en el que se produjo y se reporta. Esta magnitud está relacionada con la adherencia y se conoce como tiempo de retención.

III.5. Inspección visual y análisis químico

El análisis de la superficie de las placas de 2 x 2 x 0.1 cm después de ser sometidas al cromatizado, se realizó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM-35C adaptado a un espectrómetro de Rayos-X de energía dispersa, para determinar 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 (técnica –Anexo 4-).

RESULTADOS Y ANÁLISIS

IV. Resultados y Análisis

IV.1 Cromatizado

III.1.1 Tiempo de Inmersión en la Solución

Diversos autores han publicado información sobre los tratamientos de cromatizado, sin embargo, la información más completa en el uso de soluciones cromatantes ha sido presentada por Burns ^[1], él presenta una tabla (Anexo 3) en la que muestra los diferentes comportamientos de dichas soluciones de acuerdo a diferentes metales base y diferentes rangos de temperatura y tiempo. Con base en estos resultados se decidió trabajar en un rango de 0 a 60 segundos para la optimización del proceso de cromatizado con el método Cronak.

IV.2 Evaluación Electroquímica

IV.2.1 Potenciometría

El potencial de corrosión nos da una relación de las reacciones óxido-reducción entre el metal y el electrolito y en este caso se espera un potencial más negativo debido al tratamiento de conversión química, esto se confirma en las pruebas electroquímicas realizadas.

Las figuras IV.1 a y b y las tablas IV.1 a y b muestran las gráficas de potencial vs tiempo de inmersión para muestras de acero galvanizado y galvalume® con tratamiento de conversión evaluadas en una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso. En la curva (a) se puede observar que el potencial de reposo en el acero galvanizado es más negativo cuando se incrementa el tiempo de inmersión del tratamiento de conversión química.

De la misma manera se puede observar (en la figura b) que los potenciales de reposo para las muestras de galvalume® son menos negativos a menor tiempo de inmersión, pero disminuyen con mayor tiempo de exposición en la solución cromatizante.

Acero Galvanizado

t inmersión (seg)	E (mV)
0	-1040
10	-1059
30	-1067
60	-1064

Tabla IV.1 a Potencial de corrosión Vs tiempo de inmersión en acero Galvanizado

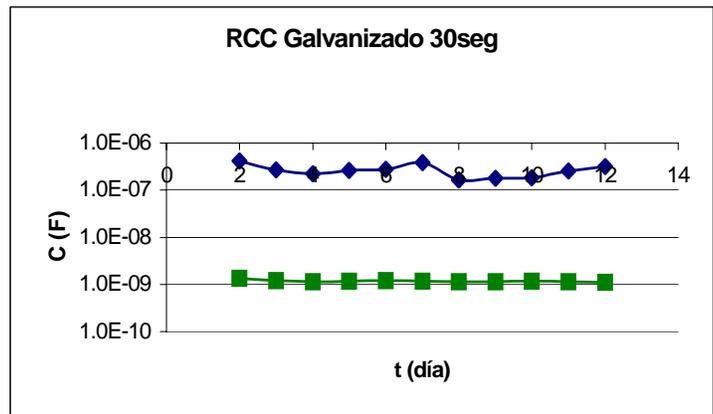


Figura IV.1 a Curva de potencial vs tiempo de inmersión en acero galvanizado.

Acero Galvalume

t inmersión (seg)	E (mV)
0	-1002
10	-1010
30	-1016
60	-1011

Tabla IV.1 b Potencial de corrosión Vs tiempo de inmersión en acero Galvalume

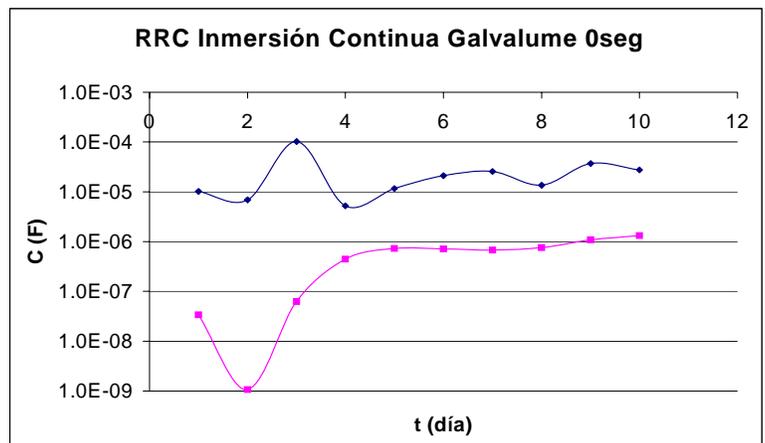


Figura IV.1 b Curva de potencial vs tiempo de inmersión en acero galvalume.

El potencial de corrosión tiene su menor valor (es más negativo) con un tiempo de inmersión de 30 segundos en ambos metales (acero galvanizado y galvalume®). Este parámetro junto con la prueba de resistencia a la polarización resulta útil para determinar el comportamiento de la velocidad de corrosión, por lo que de acuerdo a estos resultados a 30 segundos se tiene una mayor protección contra la corrosión en ambos metales.

IV.2.2 Resistencia a la Polarización

La resistencia a la polarización es inversamente proporcional al valor de corrosión por lo que obtener valores altos de R_p en una evaluación es favorable. En el caso de la evaluación de acero galvanizado y galvalume®, se espera que el galvalume® presente mayores valores que el acero galvanizado en las mediciones de R_p por la presencia del aluminio en la superficie de este acero; también se espera que el tratamiento de conversión química mejore ese comportamiento y esto se vea aun más a los 30 segundos de inmersión en la solución cromatante, tal como se pudo observar en las curvas de polarización.

La figura IV.2 muestra las gráficas de Resistencia a la polarización vs tiempo de inmersión analizados en una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso. En estas curvas se puede observar que la resistencia aumenta hasta un valor máximo y luego disminuye; el tiempo al cual se obtuvieron los valores más altos de R_p para ambos metales es a 30 segundos que fue de $2517 \Omega/\text{cm}^2$ y de $33161 \Omega/\text{cm}^2$ para el acero galvanizado y galvalume® respectivamente, los valores que presenta el galvalume® son superiores (hasta en un orden de magnitud) a los del acero galvanizado.

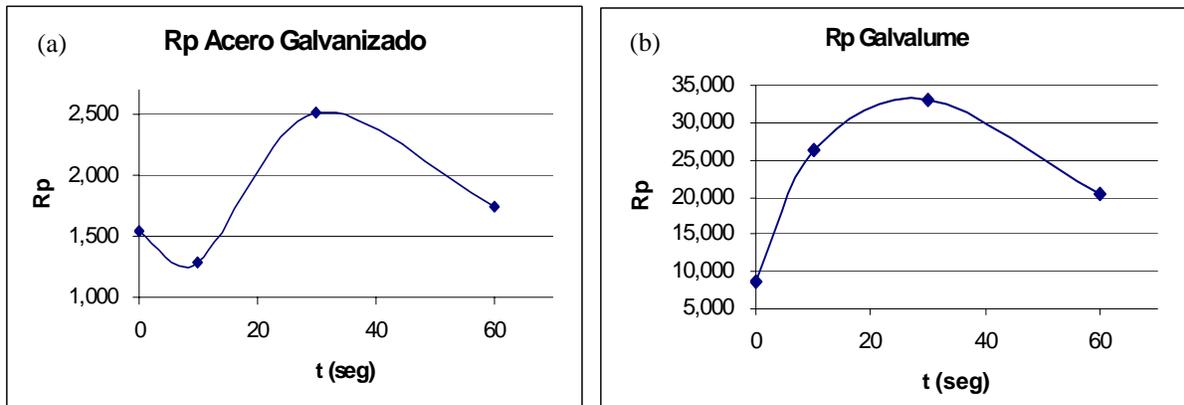


Figura IV.2 Curvas de Rp vs tiempo de inmersión para acero galvanizado (a) y galvalume (b) analizados en NaCl al 3% en peso.

La resistencia a la polarización tiene su mayor valor con un tiempo de inmersión de 30 segundos en ambos metales (acero galvanizado y galvalume®). Esto confirma que el galvalume® resiste más a la corrosión que el acero galvanizado y también que a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante se tiene una mayor protección contra la corrosión en ambos metales.

IV.2.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

IV.2.3.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las pruebas de impedancia se realizaron con una solución de cloruro de sodio al 3% en peso para muestras de acero galvanizado y galvalume® a los diferentes tiempos de inmersión en la solución cromatante. En las figuras IV.3 y IV.4 se muestran dichas gráficas.

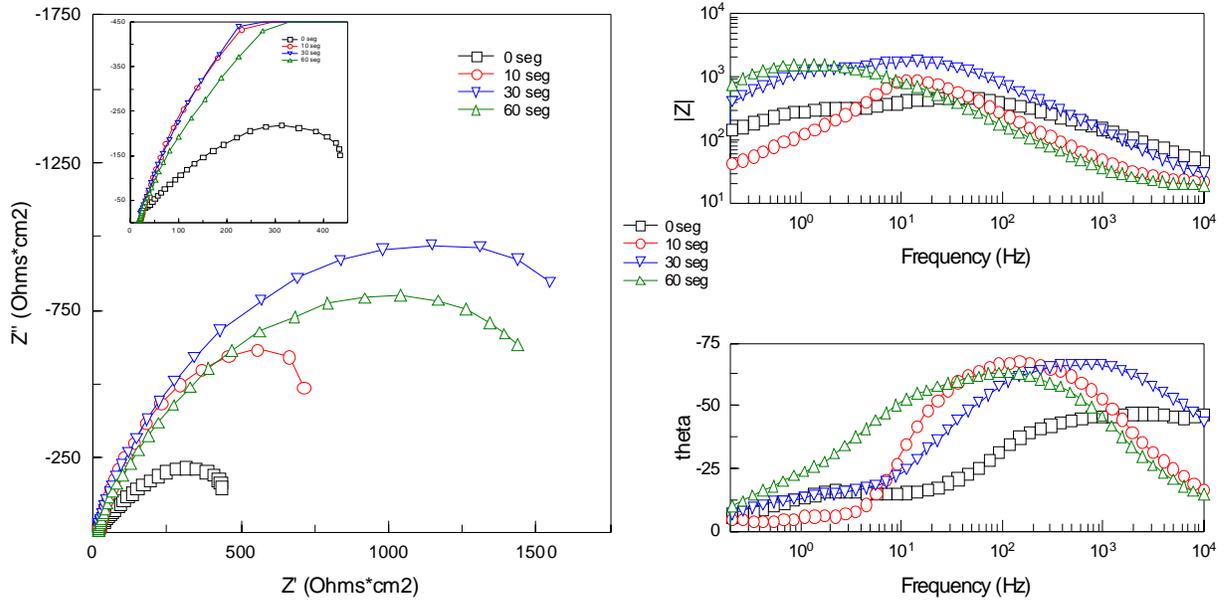


Figura IV.3. Gráfica de Impedancia de Acero Galvanizado con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión 0s, 10s, 30s y 60s.

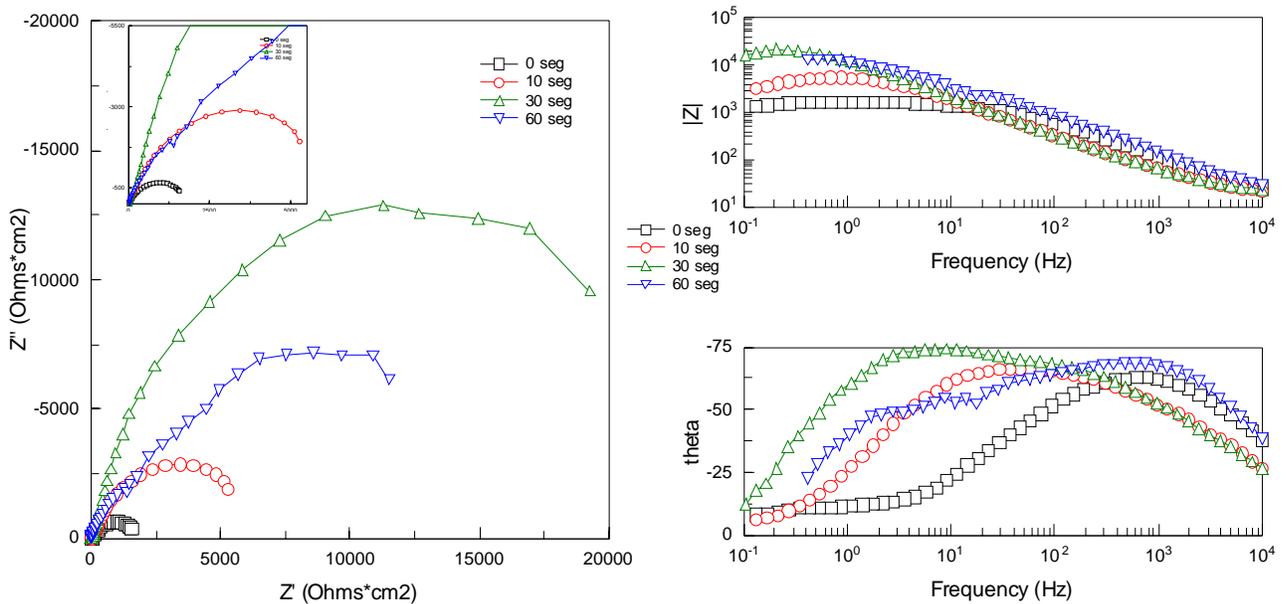


Figura IV.4. Gráfica de Impedancia de Galvalume® con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión 0s, 10s, 30s y 60s.

En esta prueba se aprecia en el comportamiento de la impedancia total del sistema que nuevamente a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante la impedancia es mayor y por ello se obtiene una mejor protección contra la corrosión, la cual es mayor para el galvalume® que para el acero galvanizado. Esto se aprecia más fácilmente en las gráficas de R_p vs tiempo de inmersión en la solución cromatante figura IV.5 (a) y (b) donde también se observa que la protección contra la corrosión es mayor en un orden de magnitud en el galvalume® que en el acero galvanizado.

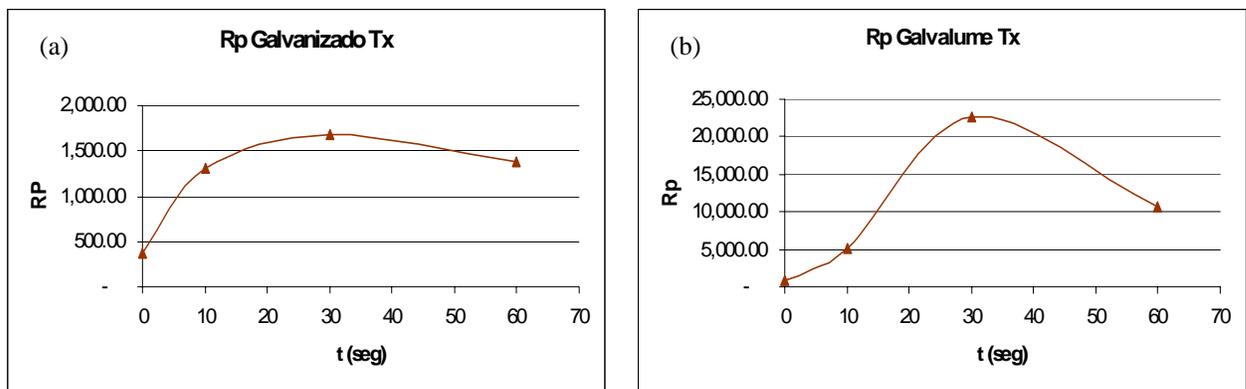


Figura IV.5. Gráficas de R_p vs tiempo de inmersión en la solución cromatante de acero galvanizado (a) y galvalume® (b).

IV.2.3.2 Inmersión continua en NaCl al 3 % en peso

Las pruebas de impedancia a inmersión continua que se muestran a continuación son para el tratamiento que presentó la mayor resistencia a la polarización y la mejor adherencia, el cual fue para el tiempo de inmersión de 30 segundos en la solución cromatante.

Estas pruebas se llevaron a cabo por dos semanas exceptuando los fines de semana; las placas se pintaron con un barniz transparente después del tratamiento de conversión química. Como se observa en las figuras IV.6, IV.7, IV.8 y IV.9 para acero galvanizado y galvalume® respectivamente, sin tratamiento y con tratamiento a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante y teniendo un espesor promedio de $54 \pm 5 \mu\text{m}$ de película seca de barniz transparente.

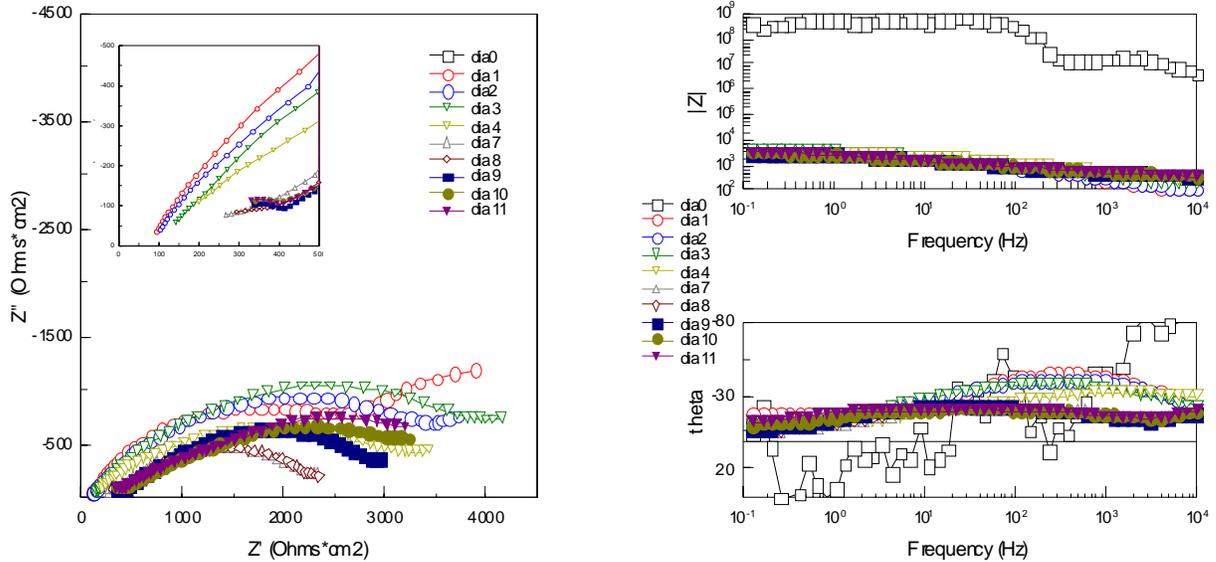


Figura IV.6. Gráfica de Impedancia en inmersión continua en NaCl al 3% en peso de Acero Galvanizado sin cromatizado.

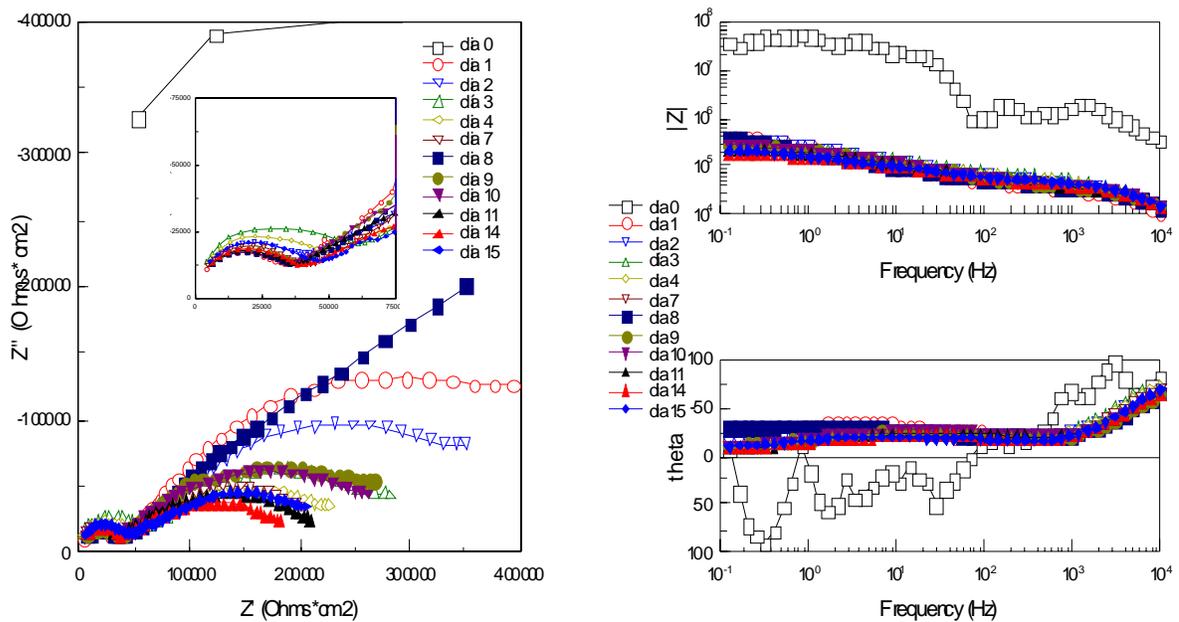


Figura IV.7. Gráfica de Impedancia en inmersión continua en NaCl al 3% en peso de Acero Galvanizado con cromatizado a 30s de inmersión en la solución cromatante.

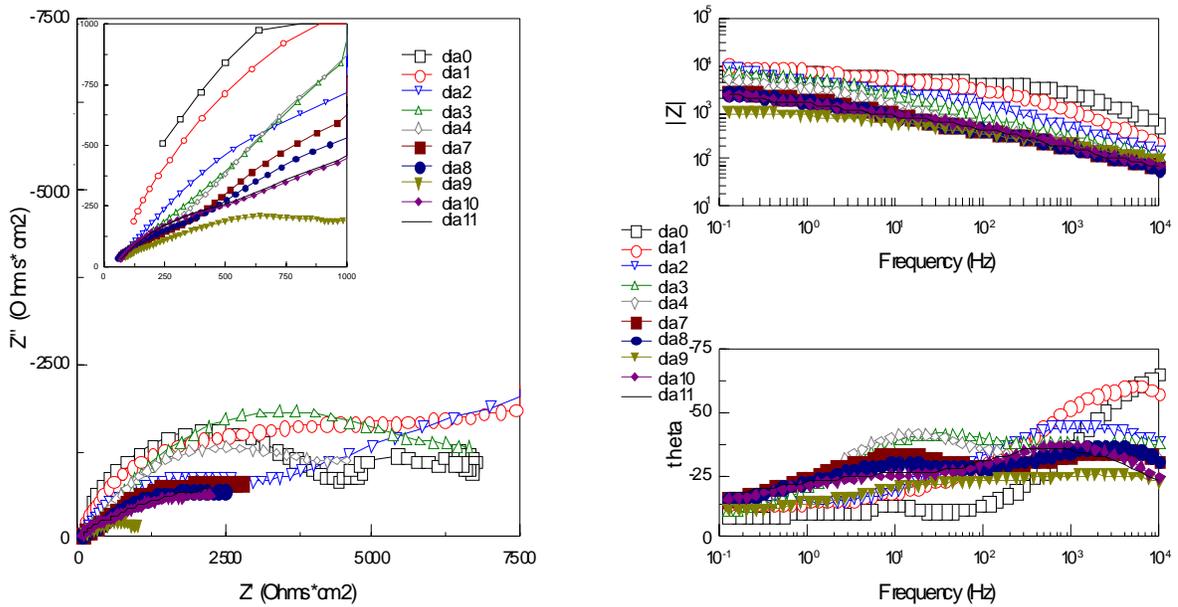


Figura IV.8. Gráfica de Impedancia en inmersión continua en NaCl al 3% en peso de Galvalume® sin cromatizado.

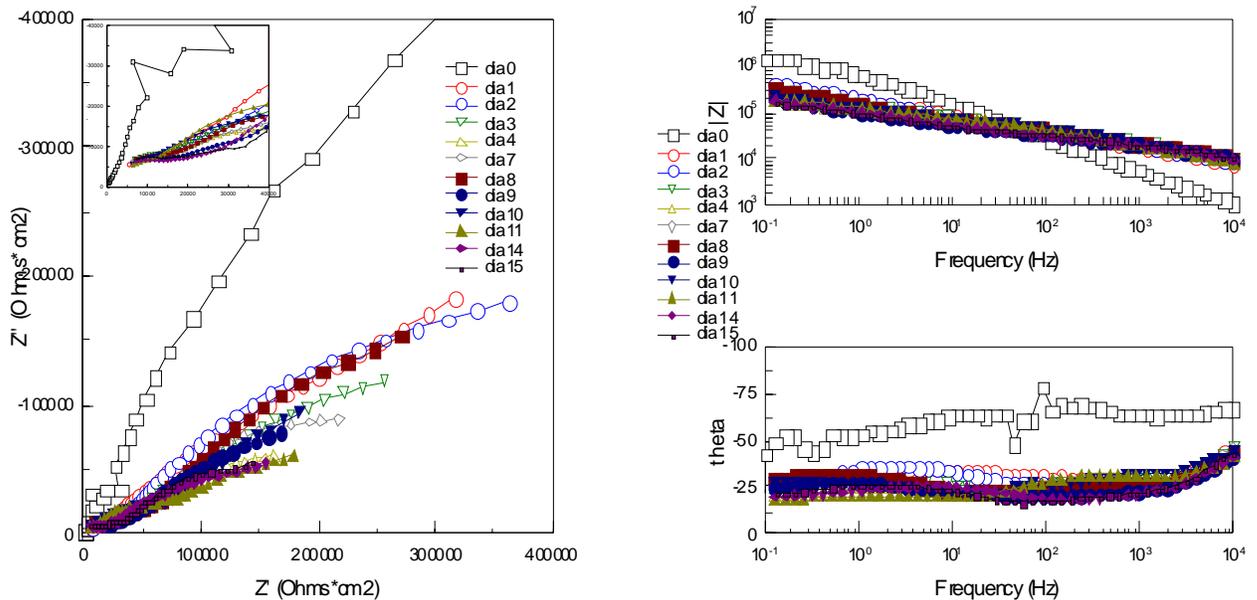


Figura IV.9. Gráfica de Impedancia en inmersión continua en NaCl al 3% en peso de Galvalume® con cromatizado a 30s de inmersión en la solución cromatante.

En esta prueba se aprecia en el acero galvanizado sin cromatizado que al inicio de la prueba (día cero) se tiene un comportamiento disperso, el cual puede deberse a que aún no inicia la humectación de la superficie y hay control resistivo, aún así se presenta un valor de impedancia de $4.1E8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo cual implica que se tienen propiedades anticorrosivas buenas; a partir del primer día y hasta el final de la prueba se obtuvieron valores de entre $1.9E3$ y $3.3E3$ lo cual dice que el recubrimiento es malo o tiene una gran porosidad y por ello disminuye el valor de la impedancia.

En el caso de la muestra con cromatizado, al inicio se presenta un valor de impedancia de $4.5E7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, posteriormente y hasta el final de la prueba se obtuvieron valores de entre $1.4E5$ y $2.1E5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ lo cual demuestra que aunque desde el primer día se aprecia que el recubrimiento falla, se obtiene un valor de impedancia más cercano al inicial, esto implica que el tratamiento de conversión junto con la capa de barniz incrementan la protección contra la corrosión.

El incremento en el valor de la impedancia sin cromatizado va desde $3.3E3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta $2.1E5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ con cromatizado, esto se le puede atribuir únicamente al cromatizado.

En los resultados para galvalume® con y sin tratamiento de conversión se puede observar que tiene prácticamente el mismo comportamiento, en donde se aprecia que en las muestras sin cromatizado al inicio de la prueba (día cero) se tiene un comportamiento disperso, el cual puede deberse a la falta de humectación de la superficie y al control resistivo, aún así se presenta un valor de impedancia de $6.6E3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, aquí a diferencia de las muestras de acero galvanizado se está obteniendo un valor menor de impedancia y a partir del primer día y hasta el final de la prueba se obtuvieron valores de entre $8.3E2$ y $4.6E3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ lo cual muestra que aunque el recubrimiento es malo, los valores de impedancia aun después de la humectación de la superficie son muy cercanos.

Para la muestra con cromatizado, al inicio de la prueba se presenta un valor de impedancia de $3.7E5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a partir del primer día y hasta el final de la prueba se obtuvieron valores de entre $1.1E5$ y $1.6E5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo cual demuestra que aunque el recubrimiento falla a partir del primer día, se obtiene un valor de impedancia mayor que en la muestra sin tratamiento.

El tratamiento de conversión junto con la capa de barniz incrementan la protección contra la corrosión, también en el caso del galvalume éste incremento es atribuible solamente al cromatizado.

La calidad del recubrimiento no es buena, sin embargo, en este trabajo no se están evaluando las propiedades del recubrimiento, el interés de este trabajo es evaluar la capacidad del tratamiento de conversión para complementarse con la pintura para promover la adherencia y la protección contra la corrosión. En ambos metales se obtienen valores de impedancia total mayores en las muestras con tratamiento hasta en 2 órdenes de magnitud, lo cual puede deberse al tratamiento de conversión (un orden) y al recubrimiento (el segundo), estos resultados coinciden con los de R_p y se aprecian más claramente en la figura IV.10 (a) y (b) para el acero galvanizado y en la figura IV.11 (a) y (b) para el galvalume® en donde también se puede observar, que aunque el comportamiento es el mismo y el valor de R_p disminuye desde el primer día, cuando se tiene el tratamiento de conversión, se tienen valores de R_p mayores en dos órdenes de magnitud.

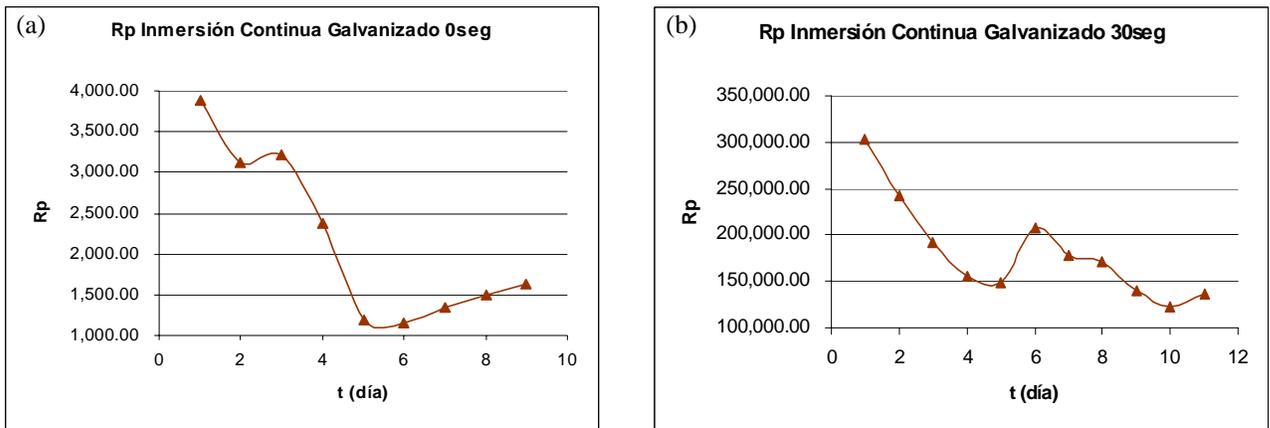


Figura IV.10. Gráfica de R_p vs tiempo de inmersión en NaCl al 3% en peso de acero galvanizado sin cromatizar (a) y a 30segundos de inmersión en la solución cromatante (b) ambas con una capa de barniz transparente.

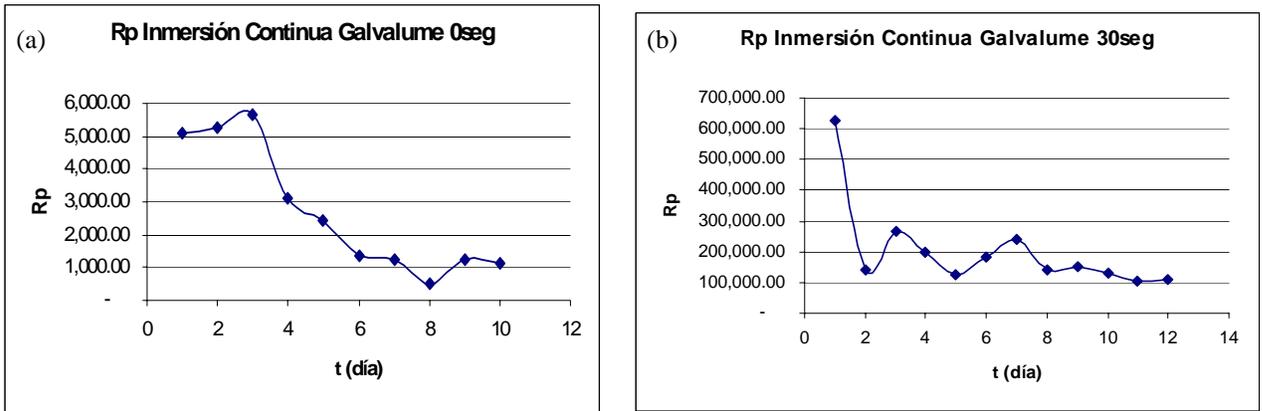


Figura IV.11. Gráfica de Rp vs tiempo de inmersión en NaCl al 3% en peso de galvalume® sin cromatizar (a) y a 30segundos de inmersión en la solución cromatante (b) ambas con una capa de barniz transparente.

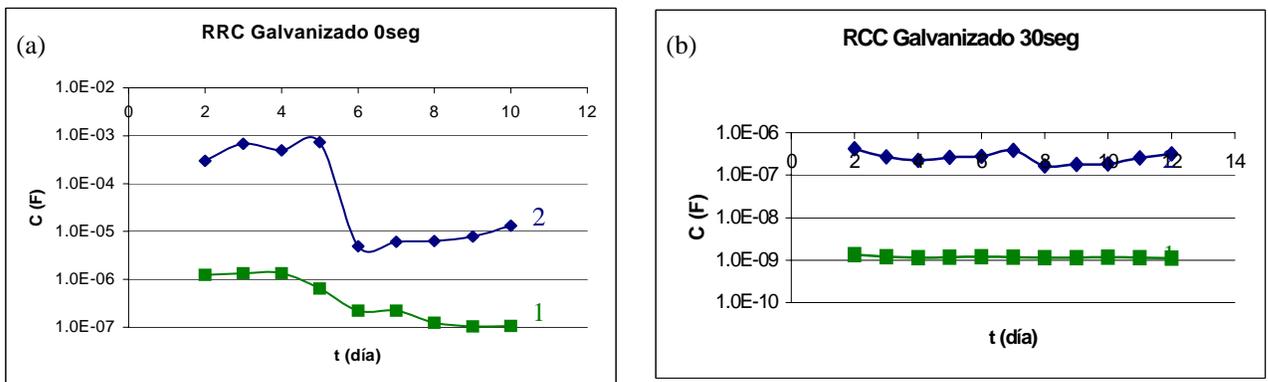


Figura IV.12. Gráfica de Capacitancia vs tiempo de inmersión en NaCl al 3% en peso de acero galvanizado sin cromatizar (a) y a 30segundos de inmersión en la solución cromatante (b) ambas con una capa de barniz transparente.

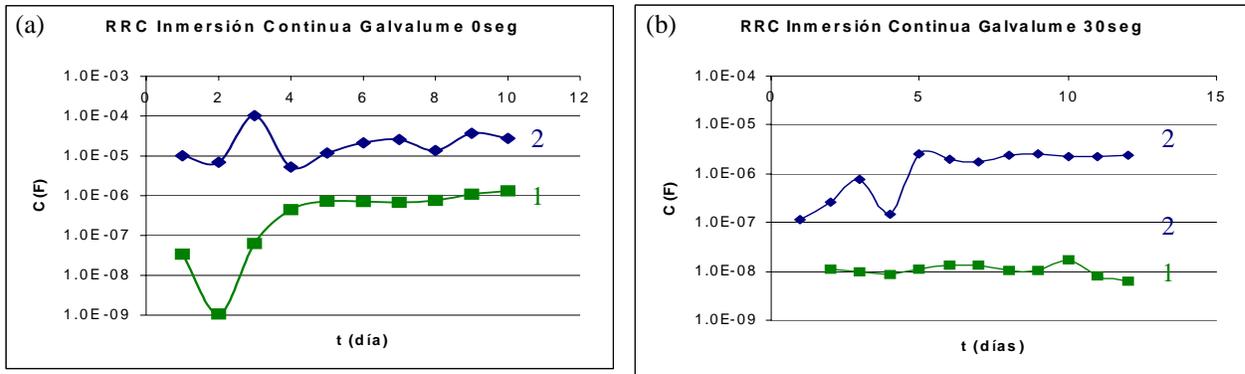


Figura IV.13. Gráfica de Capacitancia vs tiempo de inmersión en NaCl al 3% en peso de galvalume® sin cromatizar (a) y a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante (b) ambas con una capa de barniz transparente.

En la figura IV.12 y IV.13 (a) y (b) se aprecia que la capacitancia de la primera constante de tiempo (correspondiente al recubrimiento) en ambos metales disminuye cuando no están cromatizadas las muestras y aumenta cuando la placas están cromatizadas, lo cual es deseable ya que esto representa un aumento en la protección contra la corrosión; en el caso de la segunda constante de tiempo (correspondiente al efecto de la doble capa) se ve el mismo efecto y queda confirmado que el tiempo de inmersión óptimo en la solución cromatante es de 30 segundos.

IV.3 Exposición a diferentes atmósferas

El exponer las probetas a diferentes atmósferas proporciona información representativa ya que aunque es un proceso discontinuo (por los periodos de humectación en el caso de la atmósfera rural), es la misma forma en la que se exponen los materiales a la corrosión en la industria. En el caso de la evaluación de acero galvanizado y galvalume, se espera que el galvalume® presente mayor resistencia a la corrosión que el acero galvanizado; también se espera que el tratamiento de conversión química mejore ese comportamiento y esto se vea

aun más a los 30 segundos de inmersión en la solución cromatante, tal como se pudo observar en las pruebas electroquímicas.

IV.3.1 Corrosión en atmósfera de alta humedad

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión química y la influencia del tiempo de inmersión en la solución cromatante se realizó la exposición en atmósfera de alta humedad simulada en el laboratorio; dichos resultados se muestran en la tabla IV.2 y sus respectivas fotografías en la figura IV.14 y IV.15 para el acero galvanizado y galvalume® respectivamente.

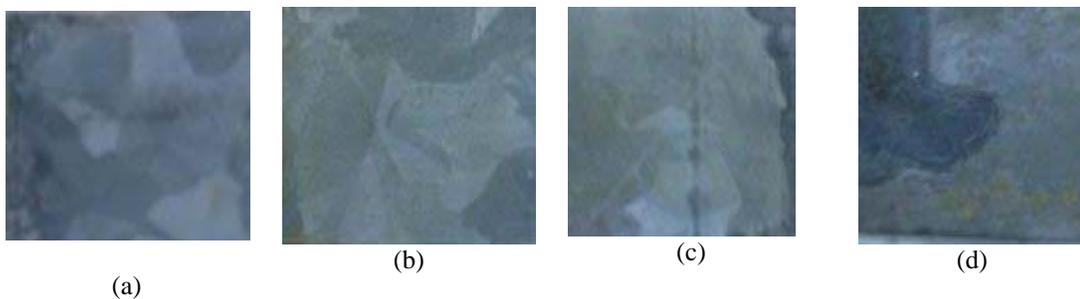


Figura IV.14. Fotografías de Acero Galvanizado con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y (d) 60s. Después de un año de exposición a una atmósfera de alta humedad.

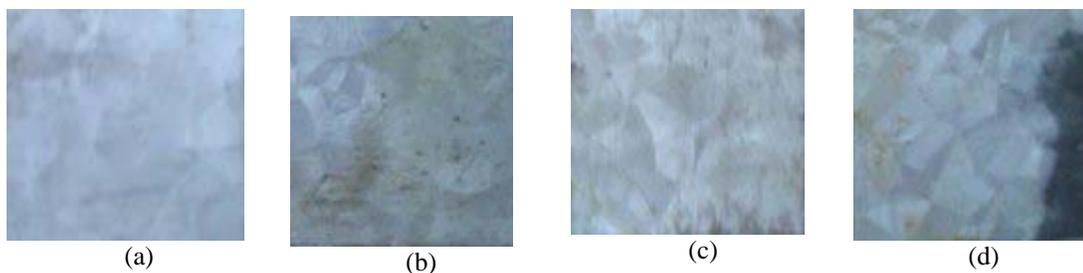


Figura IV.15. Fotografías de Galvalume® con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y (d) 60s. Después de un año de exposición a atmósfera de alta humedad.

Muestra		Acero Galvanizado				Galvalume®			
Tiempo de inmersión (s)		0	10	30	60	0	10	30	60
A 0 meses de exposición	de Grado Herrumbre	0	0	0	0	0	0	0	0
A 3 meses de exposición		16	10	3	1	16	3	1	0.3
A 6 meses de exposición		50	33	16	10	33	16	10	3
A 12 meses de exposición		>50	50	33	16	50	33	16	10

Tabla IV.2 Exposición en Atmósfera de alta humedad de acero galvanizado y galvalume® después del tratamiento cromatizante.

Se reporta el grado de herrumbre en porcentaje de acuerdo a la norma D610.

Esta prueba muestra que el tratamiento de conversión química incrementa la resistencia a las condiciones de atmósfera de alta humedad simulada en laboratorio para ambos materiales, además se aprecia que la resistencia es mayor en el galvalume® que en el acero galvanizado.

IV.3.2 Corrosión en atmósfera rural

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión química, la influencia del tiempo de inmersión en la solución cromatante y la protección que proporciona el barniz transparente mediante la exposición en atmósfera rural se obtuvo un espesor promedio de $60 \pm 5 \mu\text{m}$ de película seca el cual nos permite tener una mayor certeza en las mediciones; dichos resultados se muestran en la tabla IV.3 y sus respectivas fotografías en la figura IV.16 y IV.17 para el acero galvanizado y galvalume® respectivamente.

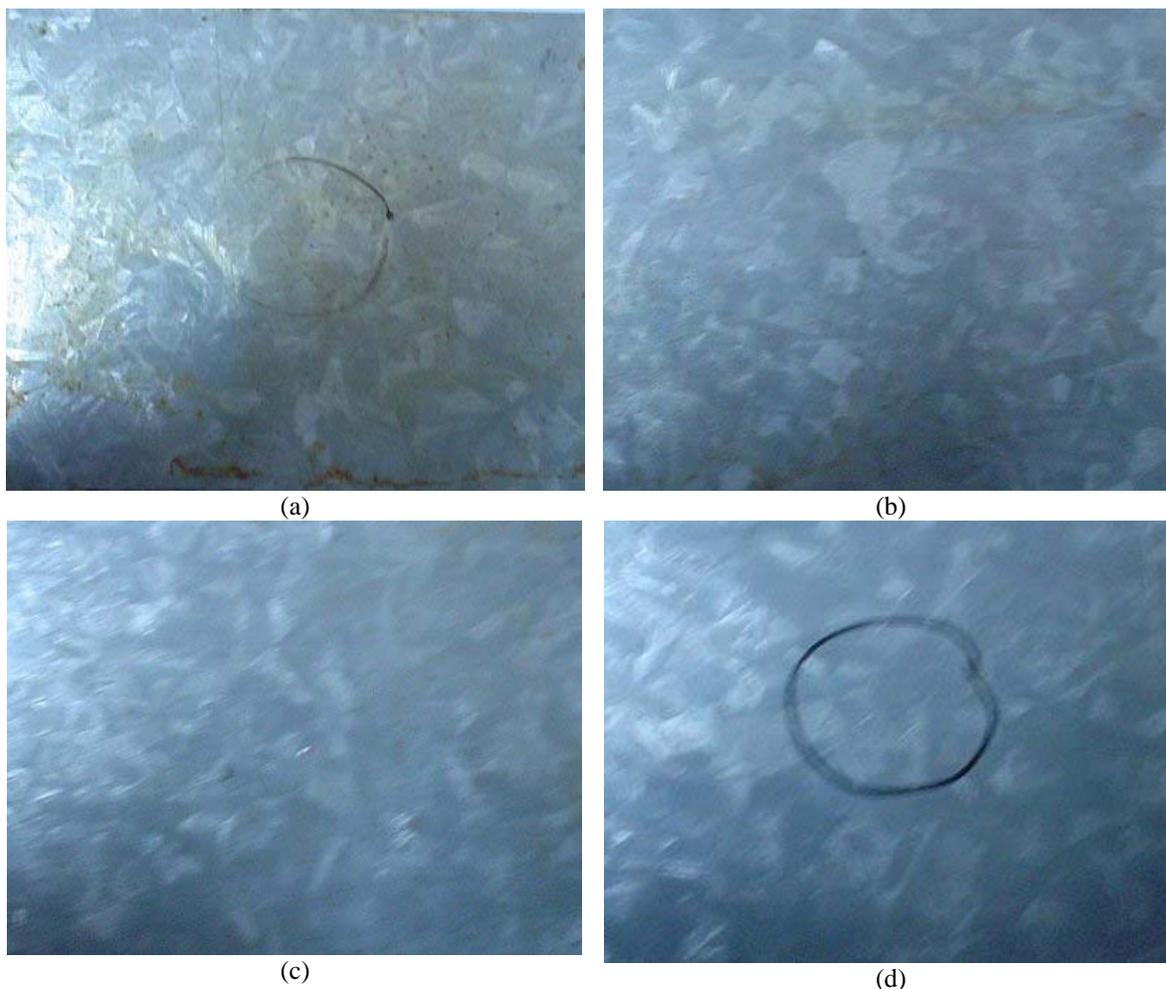
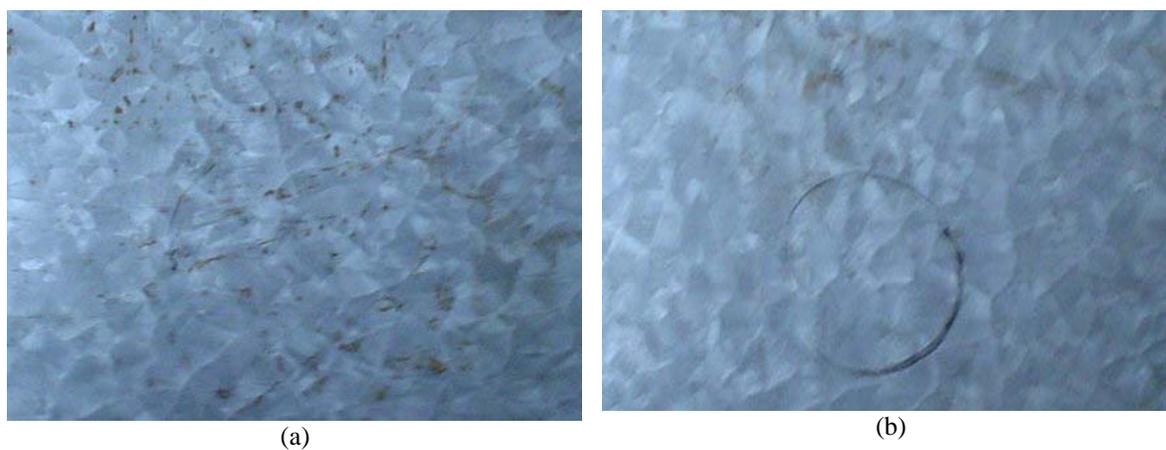


Figura IV.16. Fotografías de Acero Galvanizado con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y (d) 60s. Después de un año de exposición a una atmósfera rural.



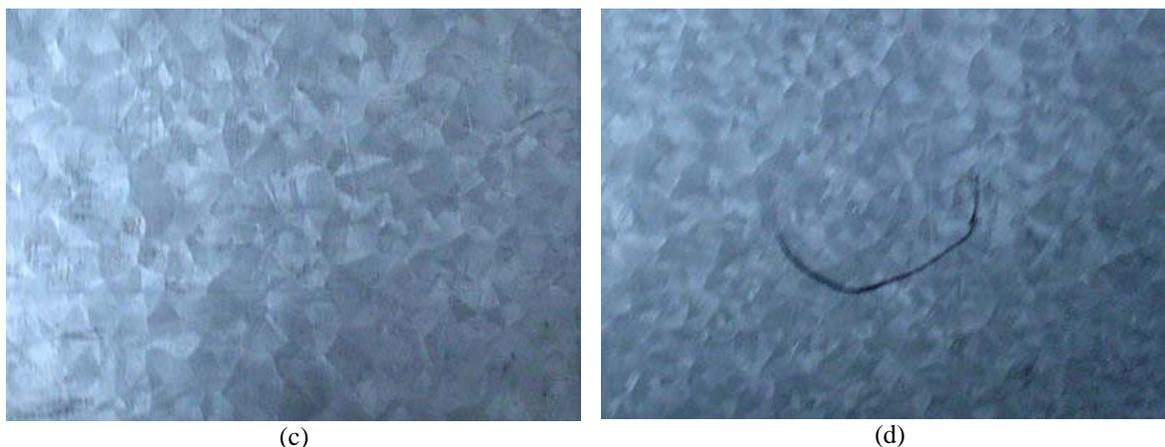


Figura IV.17. Fotografías de Galvalume® con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y (d) 60s. Después de un año de exposición a una atmósfera rural.

Muestra	Acero Galvanizado				Galvalume®			
	0	10	30	60	0	10	30	60
Tiempo de inmersión (s)	0	10	30	60	0	10	30	60
A 0 meses de exposición	0 y 0	0 y 0	0 y 0	0 y 0	0 y 0	0 y 0	0 y 0	0 y 0
A 3 meses de exposición	3 y 6F	0.3 y 0	1 y 6F	0 y 0	0.3 y 0	0.3 y 0	0.1 y 0	0 y 0
A 6 meses de exposición	16 y 6F	1 y 0	10 y 6F	0 y 0	10 y 0	0.3 y 0	0.1 y 0	0 y 0
A 12 meses de exposición	16 y 6F	1 y 0	10 y 6F	0 y 0	10 y 0	0.3 y 0	0.1 y 0	0 y 0
Espesor (μm)	60	64	65	62	57	55	60	58

Tabla IV.3 Exposición en Atmósfera Rural de acero galvanizado y galvalume® después del tratamiento cromatizante y la aplicación de una capa de barniz.

El primer valor corresponde al porcentaje del grado de herrumbre de acuerdo a la norma D610 y el segundo al tamaño de ampollamiento y densidad de acuerdo a la norma D 714.

Esta prueba muestra que el tratamiento de conversión química junto con la capa de barniz de poliuretano incrementa la resistencia a la corrosión a condiciones de atmósfera rural para ambos materiales, además se aprecia que la resistencia es mayor en el galvalume® que en el acero galvanizado. Se puede observar también que después de los 6 meses ya no existe incremento en el daño a las placas en ambos materiales. El cambio principal ocurrió en los primeros 6 meses (de junio a noviembre), después de esto se estabilizan y deja de existir el incremento en la corrosión de las probetas (de diciembre a junio). Esto puede deberse a las condiciones climáticas en el Distrito Federal, usualmente de junio a noviembre es el

periodo de lluvias y éste fue el periodo en que se presentó el mayor deterioro en ambos metales, lo cual indica que las placas tuvieron alta humectación en esos meses. De diciembre a junio se presentó la estabilización de los metales debido a que en este periodo deja de llover y esto permite que las placas se sequen y deje de avanzar la corrosión.

En ambas pruebas de exposición a la atmósfera (de alta humedad y rural) se aprecia que el tratamiento de conversión química aumenta la protección conforme aumenta el tiempo de inmersión en la solución cromatante.

IV.3.3 Corrosión en niebla salina (atmósfera marina)

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión química y la protección que proporciona el barniz transparente se realizó la exposición en atmósfera de niebla salina a probetas con 30 segundos de inmersión en la solución cromatante, se obtuvo un espesor promedio de $60 \pm 5 \mu\text{m}$ de película seca el cual permite tener una mayor certeza en las mediciones; dichos resultados se muestran en la figura IV.18 y IV.19 para el acero galvanizado y galvalume® respectivamente.



(a)



(b)

Figura IV.18. Fotografías de Acero Galvanizado a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante (a) antes y (b) después de la prueba de niebla salina.

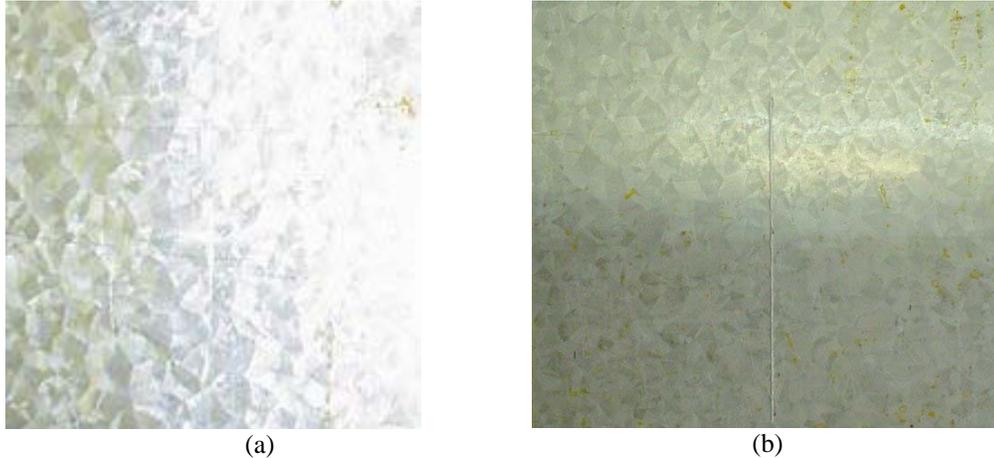


Figura IV.19. Fotografías de Galvalume® a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante (a) antes y (b) después de la prueba de niebla salina.

Esta prueba muestra que el tratamiento de conversión química junto con la capa de barniz de poliuretano incrementa la resistencia a las condiciones de una atmósfera de niebla salina para ambos materiales, además se aprecia que la resistencia es mayor en el galvalume® que en el acero galvanizado.

IV.4 Adherencia

Para evaluar el efecto del tratamiento de conversión química, la influencia del tiempo de inmersión en la solución y la protección que proporciona el barniz transparente se les realizaron pruebas de adherencia: mecánica (“Pull-Off”) y química (n-metil-pirrolidona); en ambos métodos se utilizó un espesor medio (50-70 μ m) de película seca el cual nos permite tener una mayor certeza en las mediciones. Ambas pruebas se realizaron por duplicado y se reporta el resultado promedio.

IV.4.1 “Pull-Off” (Ensayo de tracción)

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión química, la influencia del tiempo de inmersión en la solución cromatante y la protección que proporciona el barniz transparente sobre la adherencia, esto se determinó por el método mecánico de adherencia (“Pull-Off”) para el cual se obtuvo un espesor promedio de $64 \pm 5 \mu\text{m}$ de película seca el cual permite tener una mayor certeza en las mediciones; dichos resultados se muestran en la tabla IV.4.

Muestra	Acero Galvanizado				Galvalume®			
	0	10	30	60	0	10	30	60
Tiempo de inmersión (s)	0	10	30	60	0	10	30	60
Presión (lb in ⁻²)	20	61	70	31	89	37	61	51
Presión (MPa)	0.1	0.3	0.4	0.2	0.5	0.2	0.4	0.3
Espesor (μm)	59	66	63	68	66	63	63	64
Desprendimiento (%)	100	100	98	98	90	95	98	98

Tabla IV.4 Adherencia mecánica (“Pull Off”) en acero galvanizado y galvalume®.

Esta prueba muestra que el tratamiento de conversión química no incrementa la adherencia del barniz al metal (en el caso del galvalume®), sin embargo, se determinó que los mejores valores de adherencia se presentan en las muestras en que el tratamiento de conversión tiene un tiempo de inmersión de 30 segundos y también que la adherencia es mayor en el acero galvanizado que en el galvalume®.

IV.4.2 n-metil pirrolidona

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión química, la influencia del tiempo de inmersión en la solución cromatante y la protección que proporciona el barniz transparente sobre la adherencia, se utilizó el método químico de adherencia (n-metil pirrolidona) para el cual se obtuvo un espesor promedio de $68 \pm 5 \mu\text{m}$; dichos resultados se muestran en la tabla IV.5.

Muestra	Acero Galvanizado				Galvalume®			
	0	10	30	60	0	10	30	60
Tiempo de inmersión (s)	0	10	30	60	0	10	30	60
Tiempo de Retención (min)	3.33	2.26	3.00	1.56	11.14	5.44	6.28	3.33
Espesor (μm)	67	70	68	70	68	65	68	66
Desprendimiento (%)	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla IV.5 Adherencia química (n-metil pirrolidona) en acero galvanizado y galvalume®.

Esta prueba confirma que los mejores valores de adherencia se obtuvieron para las muestras en que el tratamiento de conversión tiene un tiempo de inmersión de 30 segundos y también que la adherencia es mayor en el galvalume® que en el acero galvanizado; sin embargo también en esta prueba se determinó que el tratamiento de conversión química no incrementa la adherencia del barniz al metal (en ambos metales sin cromatizar).

IV.5. Inspección Visual y Análisis Químico

El análisis de la superficie de las placas después de ser sometidas al cromatizado, se realizó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), para determinar 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.

En el análisis de las micrografías del acero galvanizado (figura IV.19) se puede observar que al tiempo cero (a) la matriz es uniforme con porosidad en algunas zonas y ligeros agrietamientos superficiales, a 10 segundos de inmersión (b) se observa una película no uniforme del cromatizado, a 30 segundos de inmersión (c) se observa una película un poco más uniforme y homogénea; y a 60 segundos de inmersión (d) se observa una película aunque un poco mas gruesa aparentemente, es menos uniforme que la de 30 segundos, a pesar de que conforme se incrementa el tiempo del tratamiento de conversión aumenta

también el tamaño de la película en la placa en la que se observa mayor uniformidad sobre la superficie metálica es a 30 segundos.

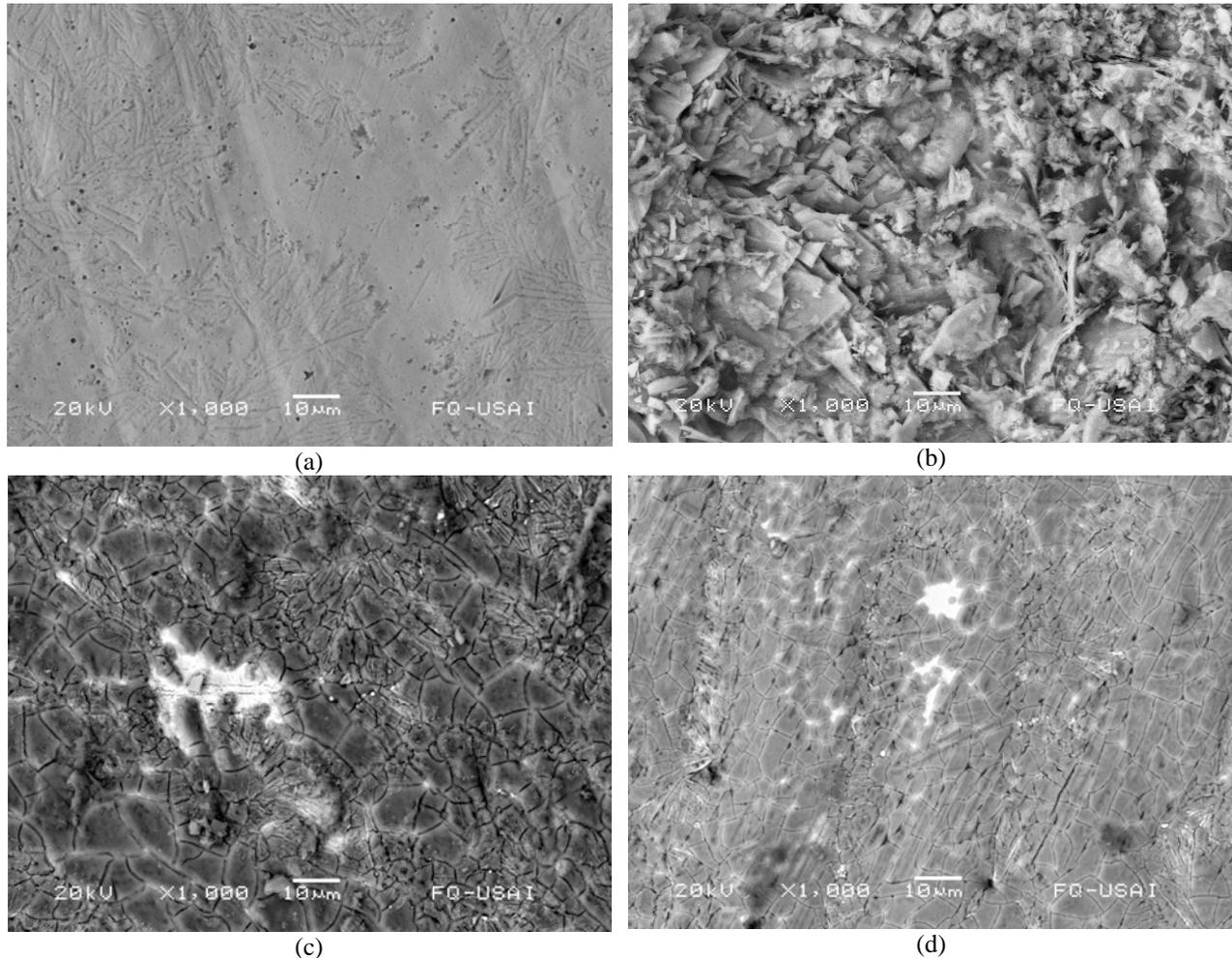


Figura IV.19. Resultados de las micrografías analizadas en el MEB de Acero Galvanizado con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y (d) 60s. Todas las imágenes tienen un aumento x1000.

En el análisis de las micrografías del galvalume (figura IV.20) se puede observar que al tiempo cero (a) la matriz es uniforme; a 10 segundos de inmersión (b) se observa la formación de una película no uniforme y con muchas porosidades; a 30 segundos de inmersión (c) se observa una película un poco más homogénea, con un tamaño de grano más fino y uniforme; y a 60 segundos de inmersión (d) se observa una película aunque un poco mas gruesa es menos uniforme que la de 30 segundos, como en el caso del acero

galvanizado conforme se incrementa el tiempo del tratamiento de conversión aumenta también el tamaño de la película en la placa y en la que se observa mayor uniformidad sobre la superficie metálica es a 30 segundos.

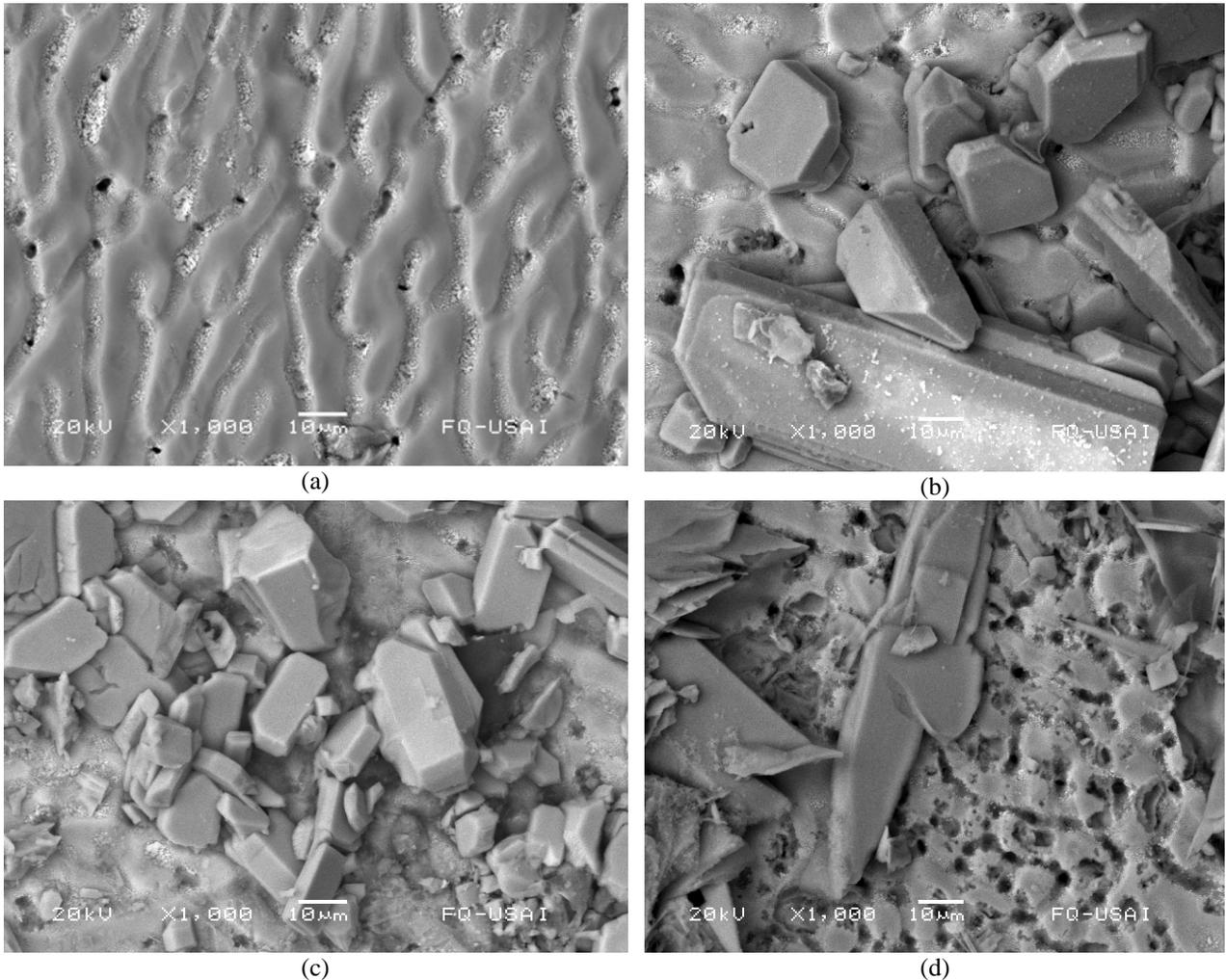


Figura IV.20. Resultados de las micrografías analizadas en el MEB de Galvalume® con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y 60s. Todas las imágenes tienen un aumento x1000.

Aunque a tiempos de inmersión mayores se pudiera obtener una película que cubriera la superficie completa del sustrato, esto no implicaría que se adquiriera una mayor protección contra la corrosión.

A 10 segundos de inmersión en la solución cromatante							
Acero Galvanizado				Galvalume®			
Área de Reacción		Matriz		Área de Reacción		Matriz	
Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico
C	35.64	C	37.46	C	24.79	C	23.52
O	30.89	O	7.75	O	20.53	O	9.40
Al	0.92	Al	1.17	Al	27.47	Al	46.63
K	7.83	K	1.93	K	7.67	K	1.38
Cr	7.53	Cr	1.60	Cr	7.03	Cr	1.17
Fe	0.66	Fe	0.00	Fe	0.00	Fe	0.00
Zn	16.52	Zn	50.09	Zn	12.55	Zn	17.91
Total	100.00		100.00	Total	100.00		100.00
A 30 segundos de inmersión en la solución cromatante							
Acero Galvanizado				Galvalume®			
Área de Reacción		Matriz		Área de Reacción		Matriz	
Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico
C	27.18	C	28.78	C	18.66	C	22.65
O	27.13	O	10.64	O	15.27	O	6.89
Al	0.73	Al	1.39	Al	27.17	Al	45.33
K	8.68	K	3.17	K	10.80	K	1.97
Cr	8.22	Cr	2.42	Cr	10.21	Cr	1.92
Fe	0.00	Fe	0.00	Fe	0.00	Fe	0.00
Zn	28.06	Zn	53.61	Zn	17.89	Zn	21.24
Total	100.00		100.00	Total	100.00		100.00
A 60 segundos de inmersión en la solución cromatante							
Acero Galvanizado				Galvalume®			
Área de Reacción		Matriz		Área de Reacción		Matriz	
Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico
C	28.20	C	31.17	C	16.28	C	21.56
O	21.08	O	9.62	O	35.01	O	3.42
Al	1.13	Al	2.21	Al	9.03	Al	49.41
K	10.03	K	2.03	K	17.38	K	1.13
Cr	8.71	Cr	1.49	Cr	16.23	Cr	1.14
Fe	0.00	Fe	0.00	Fe	0.00	Fe	0.00
Zn	30.86	Zn	53.47	Zn	6.07	Zn	23.34
Total	100.00		100.00	Total	100.00		100.00

Tabla IV.6. Resultados del Análisis Cualitativo elemental de las placas de acero galvanizado y galvalume®.

El análisis cualitativo elemental de ambos metales se muestran en la tabla IV.6, este análisis se realizó en el área de formación de la película (área de reacción) y en un área donde no se aprecia a dicho aumento formación de película (matriz) para ambos metales y a los diferentes tiempos de inmersión en la solución cromatante.

La mayor concentración de Cromo (Cr) se encuentra en donde se lleva a cabo la reacción, en esta prueba se puede apreciar claramente que existe una mayor presencia de cromo en la superficie del galvalume® (aleación Al-Zn) que sobre la superficie del acero galvanizado (Zn), lo cual puede influir en la disminución de la velocidad de corrosión.

Este análisis muestra que el contenido de cromo es mayor en las placas a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante (que fue el tiempo al que se observó una película más uniforme), tanto en el área de reacción, como en la matriz, porque aunque se presenta un porcentaje mayor en las placas a 60 segundos de inmersión en el área de reacción, en la matriz disminuye, esto implica mayor homogeneidad en las placas a 30 segundos de inmersión y por lo tanto una mejor protección contra la corrosión.

CONCLUSIONES

- El acero galvanizado presenta mayor corrosión que el galvalume® en las pruebas de Rp en cloruro de sodio al 3% en peso, con y sin tratamiento de conversión, a temperatura ambiente y sin agitación.
- Las pruebas electroquímicas (potenciometría, Rp y EIE) demostraron que el tiempo óptimo de inmersión en la solución cromatante es de 30 segundos tanto para acero galvanizado como para galvalume®.
- El galvalume® en comparación con el acero galvanizado tuvo un mejor comportamiento ante la corrosión bajo las condiciones de las diferentes atmósferas (rural, de alta humedad y niebla salina). En atmósfera de alta humedad se utilizaron placas con y sin tratamiento de conversión química; en atmósferas rural y de niebla salina además se aplicó una capa de barniz transparente de poliuretano.
- El tratamiento de conversión química no incrementa la adherencia del barniz al metal (para ambos metales), sin embargo, en las placas con tratamiento de conversión la mejor adherencia se presentó para las placas con 30 segundos de inmersión en la solución cromatante.

- El análisis cualitativo elemental de ambos metales muestra que el contenido de cromo es mayor en las placas a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante (que fue el tiempo al que se observó una película más uniforme) y que esta es mayor en la superficie del galvalume® que sobre la superficie del acero galvanizado, lo cual puede influir en la disminución de la velocidad de corrosión.

Bibliografía

Libros

1. Burns R. M., Bradley W.W., **Recubrimientos Protectores de los Metales**, Ediciones Interciencias Madrid, España, 1964.
2. **Concepto de Manejo de Residuos Peligrosos e Industriales para el Giro de la Galvanoplastia**; Manual de Minimización, Tratamiento y Disposición; Comisión Ambiental Metropolitana, GTZ-Sociedad Alemana de Cooperación Técnica, TÜV ARGE –MEX, México, 1998.
3. Fancutt F., Hudson J.C., Rudram A.T.S., Stanners J.F., **Protección por Pintura de Estructuras Metálicas**, Editorial Blume, España 1971.
4. Feliu Sebastian, Morcillo Manuel, **Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera**, Ediciones bellaterra sa, España, 1982.
5. Feliu Sebastian, Morcillo Manuel, **Corrosión y Protección Metálicas II**, RAYCAR S.A., España, 1991.
6. Gabe Dina Rufinovna, **Fundamentos del Tratamiento y Protección de Superficies Metálicas**, Editorial Alhambra, España, 1975.
7. Genescá Joan, Más allá de la Herrumbre III, **Corrosión y Medio Ambiente**, Fondo de cultura económica S.A. de C.V., México, 1995.
8. González Fernández José A., **Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas**, Consejo Superior de Investigaciones científicas, Centro de investigaciones Metalurgicas, Madrid, España, 1989.
9. Genescá Llongueras Juan, **Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**, Facultad de Química, UNAM, México, 2001.
10. MICAT-México, **Corrosividad Atmosférica**, Editorial Plaza y Valdes S.A. de C.V., México, 1999.
11. Pere Molera Solá, **Recubrimientos de los metales**, Marcombo S.A., España, 1989.

Artículos

12. López W, Rodriguez P, Avila P, Genescá J, **Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión**, Ingeniería Hidraulica en México, Enero – Abril, 1991.
13. W.J. Van Ooij, R.A. Edwards, A. Sabata, & J. Zappia, **Testing the adhesion of paint films to metals by swelling in N-methyl pyrrolidone**, Adhesion Sci Technol, Vol 7, No 8, pp 897-917 (1993)

Normas

14. Standard Practice for **Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 102-89; United State of America.
15. Standard Practice for **Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing**; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 3-89; Section 03; Volume 02; United State of America, 2003.
16. Standard Test Method for **Evaluating Degree of Blistering of Paints**; Annual Book of ASTM Standards; Designation D 714-87; United State of America.
17. Standard Test Method for **Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces**; Annual Book of ASTM Standards; Designation D 610-85; United State of America.
18. Standard Test Method for **Evaluation of Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments**; Annual Book of ASTM Standards; Designation D 1654-92; Section 06; Volume 01; United State of America, 2003.
19. Standard Practice for **Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions**; Annual Book of ASTM Standards; Designation E 104-85; United State of America.
20. Standard Practice for **Operating Salt Spray (Fog) Apparatus**; Annual Book of ASTM Standards; Designation B 117-02; United State of America.
21. Standard Test Method for **Pull-Off of Coatings Using Portable Testers**; Annual Book of ASTM Standards; Designation D 4541-02; Section 06; Volume 02; United State of America, 2003.
22. Standard Practice for **Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements**; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 106-89; Section 03; Volume 02; United State of America, 2003.

Tesis

23. Flores Cano F. J., **Evaluación Comparativa de Recubrimientos Base Zinc y Base Aluminio en Exposición Atmosférica y de Laboratorio**, Tesis de Licenciatura UNAM, México, 2003.
24. Rodríguez Urbina R., **Cromatado del Acero Galvanizado**, Tesis de Licenciatura UNAM, México, 1990.

Páginas electrónicas

25. <http://omega.ilce.edu.mx:3000>
26. <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>

ANEXO 1

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 2001No. DE REVISION
0FECHA 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 56-12-01-453.- DOMICILIO COMPLETO:
BELLAVISTA

559

SAN NICOLAS 09850
TOLENTINO.CALLE
IZTAPALAPA
DELEGACION/MUNICIPIO

No. EXT.

No. INT.
D.F.

COLONIA CODIGO POSTAL

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 11000-2142.- NOMBRE QUIMICO O CODIGO
00711
00711SM
00711M3.- FAMILIA QUIMICA
POLIURETANO ALIFATICO4.- 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 ³	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
3.- TEMPERATURA DE INFLAMACION (°C)
- 4 °C (ACETATO DE ETILO)2.- TEMPERATURA DE FUSION (°C)
N.A.
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 ₂ <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 _____ PUEDE OCURRIR _____ NO PUEDE OCURRIR <input checked="" type="checkbox"/>	
CONDICIONES A EVITAR N.D.	

Anexo 2

Norma ISO para Estaciones de Ensayo

Exposición al aire libre, sin apantallamiento de edificios próximos u otras estructuras.

Ubicación cercana a estaciones meteorológicas. En este caso la estación está cercana a la estación meteorológica del Instituto Meteorológico de Ciudad Universitaria.

Los bastidores deben durar todo el periodo de investigación.

Evitar el contacto eléctrico entre probetas mediante aisladores de porcelana.

La altura sobre el suelo de las probetas no deberá ser inferior a 0.75 m.

La inclinación de las probetas debe ser entre 30 y 45°

Las probetas mirarán al noroeste (en el hemisferio sur) o suroeste (en el hemisferio norte) salvo condiciones locales de vientos predominantes. En este caso aunque Ciudad Universitaria está en el hemisferio norte, las probetas miran al norte porque los vientos predominantes van hacia el sur.

Las probetas deben medir como máximo 150 x 100 x 3 mm en acero y 150 x 100 x 1 mm en metales no ferrosos. En este caso las probetas miden 100 x 75 x 1 mm.^[4]

Hoja de datos para Soluciones y Recubrimientos de Conversión por Cromato.[1]

Tipo	Operación	Color	Metal Base	Temperatura de trabajo (°C)	Tiempo de inmersión (seg)	Resistencia a la niebla salina (hr)
I	Soluciones de pulimentado químico de una sola inmersión que trabajan en un intervalo de pH de 0.0 (o menos) a 1.5 y que producen recubrimientos de resistencia media a la corrosión y cuyo color va del transparente lustroso al amarillo iridiscente					
I-1	Una inmersión	Tinte claro a azulado	Plaqueado de zinc y de cadmio	21-38	5-20 (hasta 16)	24-100
I-2	Una inmersión	Amarillo iridiscente	Plaqueado de zinc y de cadmio, acero galvanizado, piezas fundidas de zinc	21-38	5-20	100-200
I-2A	Una inmersión mas otra de blanqueo alcalina o ácida.	Tinte transparente a azul, iridiscente	Plaqueado de zinc y de cadmio, algunos aceros galvanizados, piezas de fundición de zinc	21-38	5-20	24-100
II	Soluciones no pulimentadoras de una sola inmersión que trabajan en un intervalo de pH de 1.0-3.5 y que producen películas de espesor medio a elevado, cuyo color va del amarillo iridiscente al bronceado, verde oscuro y negro, y que por lo general, proporcionan el máximo de protección contra la corrosión con la única excepción de las negras, estas películas, cuando aún están húmedas, pueden teñirse de rojo, verde, azul y negro con ciertos colorantes diazoicos y de alizarina.					
II-1	Una inmersión	Amarillo iridiscente a bronceado	Plaqueado de zinc y de cadmio, acero galvanizado, piezas de fundición de zinc, aluminio	16.-32	15-45 (aluminio) 10-180	100-200 (aluminio) 150-1000
II-2	Una inmersión	Verde oscuro	Plaqueado de zinc y de cadmio, acero galvanizado, piezas de fundición de zinc.	21-32	15-45	100-500
II-3	Una inmersión	Negro	Plaqueado de zinc	16-32	60-300	24-100
III	Soluciones anódicas que trabajan a pH 2.5-6.0 y 0.5-f amp/dm ² , de color que va del amarillo al negro.					
III-1	Anódica	Amarillo	Plaqueado de zinc	21-32	180-300	100-200
III-1A	Anódica, blanqueado	Transparente a ligeramente iridiscente	Plaqueado de zinc	21-32	180-300	50-100
III-2	Anódica	Negro	Plaqueado de zinc	21-32	180-300	50-100 (cerrado 100-200)

Anexo 4

Microscopía Electrónica de Barrido. ^[26]

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. En la figura A4.1 se muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido.



Figura A4.1 Diagrama teórico de un microscopio electrónico.

El equipo puede disponer de tres detectores, que son el de electrones secundarios, el de retrodispersados y el de rayos X. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados, una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X, espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

Cuando un haz de electrones, de suficiente energía interacciona con la materia, se producen diferentes señales que recogidas con detectores adecuados proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos.

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que proporciona una imagen más real de la superficie que estemos estudiando. Se les da el nombre de secundarios a los electrones que pertenecen a la propia muestra para distinguirlos de los primarios o procedentes del haz de electrones incidente, con el que se bombardea.

Cuando se captan los electrones, no se puede distinguir si un determinado electrón pertenece al propio material o procede del haz de electrones primario y ha sido retrodispersado por la muestra. Ante esta imposibilidad de distinguirlos, en la práctica se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV, y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor.

El concepto de resolución de la imagen de electrones secundarios está relacionado con la capacidad de aumentos del microscopio manteniendo una buena definición de imagen. En la actualidad, en aparatos avanzados, dicha resolución puede ser de orden de 2nm o menos, es decir, se puede distinguir con claridad dos puntos en la imagen separados por esa distancia.

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales, pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se le recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.