



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“USO DE CERIO COMO TRATAMIENTO DE CONVERSIÓN EN
ACERO GALVANIZADO Y GALVALUME®”**



**TESIS DE LICENCIATURA
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
P R E S E N T A :
JORGE ALBERTO RAMÍREZ RAMÍREZ**

MÉXICO, D.F.

2007



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. Francisco Javier Rodríguez Gómez
Vocal	Prof. Marco Antonio Talavera Rosales
Secretario	Prof. Vianey Torres Mendoza
1er Sup.	Prof. Edgar Onofre Bustamante
2do Sup.	Prof. José Hernández Espinoza

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Edificio "D"

Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica

Laboratorio de Corrosión

Asesor: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Supervisor técnico: M. en I. Edgar Onofre Bustamante

Sustentante: Jorge Alberto Ramírez Ramírez

Agradecimientos y dedicatorias:

A mi padre, Julián Ramírez Bermúdez, que siempre me ha apoyado y por él he llegado hasta este momento, no tengo mejor forma de agradecerte todo tu esfuerzo sino con el mío y tomar tu ejemplo para ser la persona más íntegra y considerada que he conocido; eres mi padre, pero también eres mi mejor amigo, te amo.

A mi madre, Yolanda Ramírez Amador, que con su tiempo me enseñó que soñar y esforzarse son una poderosa combinación que genera excelentes resultados, te dedico este título que también es tuyo. Soy una muestra modesta de lo que puedes hacer, te amo.

A mi máspreciado tesoro: mi esposa Laura, quien me ayudo a recuperarme por completo, o quizá sería mejor decir, quien completó mi vida y que hoy sabe lo importante que es en la misma, te amo.

A mis amigos que compartieron y me apoyaron en todo momento, o en diferentes instantes de mi vida, desde la infancia hasta la etapa actual de mi vida, destacando a los que me acompañaron hasta en el hospital, y sé que no hay necesidad de que los indique. Rogelio, Yasmani, Ramón, Jorge Rivera, Carlos Rivera, David del Angel, Fidias, Jorge Arévalo, Chava, Christian, Vanessa, Adriana, Paola, Isis, Norma, Ruth, Claudia, Sergio y a todos en Universum.

Una dedicatoria muy especial a mi mejor amigo Rene, que aunque ya no está con nosotros, aprendí mucho más de él de lo que se piensa, te extraño...

A los profesores que todos y cada uno de ellos me deja con parte de lo que me hace ser hoy y que además se convirtieron de alguna manera en mis amigos, en especial a Rosa Elva, Silvia Pérez, Erika Martín, Cristina Rueda, Toño Huerta, Francisco Javier, Ventura, Edgar Onofre, Jesús Mena, Norma Mónica y Guillermo Salas. A todos ellos les agradezco y omití a propósito sus nombramientos por lo que ya mencioné en el segundo renglón de este párrafo.

A mi familia por completo, que siempre están presentes en mi mente y por los quienes también hago este trabajo con el mayor esmero y dedicación que me inspiran para salir adelante.

A mis primos Jorge Andrés, Guillermo, Adrián, Mario, Carmen, Nancy, Carlos, Rosalba, Malena, Martha y Alejandra que aunque estaban incluidos en mi familia convivieron muy de cerca conmigo y estoy especialmente agradecido con ellos.

“Uno de los principales objetivos del análisis teórico en cualquier disciplina del conocimiento es establecer un punto de vista desde el cual el objeto aparezca en su máxima simplicidad”

Josiah W. Gibbs (1881)

Investigador de la termodinámica.

Introducción.....	1
Objetivos.....	3

Capítulo I. Bases teóricas

1. El problema de la corrosión.....	4
1.1 Corrosión en aceros.....	6
2. Protección contra la corrosión.....	10
2.1 Inhibidores.....	11
2.1.1 Uso de sales de Cromo.....	12
2.1.2 Uso de sales de Cerio.....	14
2.2 Recubrimientos.....	15
2.3 Tratamientos de conversión química.....	16
2.3.1 Uso de sales de cromo.....	17
2.3.2 Uso de sales de tierras raras.....	18
3. Técnicas para evaluar la corrosión.....	20
3.1 Técnicas electroquímicas.....	20
3.1.1 Evaluación de potencial contra tiempo.....	20
3.1.2 Resistencia a la polarización.....	21
3.1.3 Espectroscopia de Impedancia electroquímica.....	22
3.2 Inspección visual y Microscopia Electrónica de Barrido.....	27
4. Técnicas para evaluar el tratamiento de conversión.....	28
4.1 Ensayo mecánico de adherencia.....	28
4.2 Ensayo químico de adherencia (N-metil pirrolidona).....	28

Capítulo II. Desarrollo experimental

5. Preparación de reactivos.....	32
6. Preparación de muestras.....	32
7. Evaluación electroquímica.....	33
7.1 Pruebas de Potencial contra tiempo.....	33
7.2 Pruebas de Resistencia a la Polarización.....	33

7.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	34
8. Evaluación visual y pruebas de microscopia electrónica de barrido.....	35
9. Técnicas de evaluación de tratamiento de conversión.....	36
9.1 Adherencia (Pull off).....	36
9.2 Ensayo químico.....	37
 Capítulo III. Resultados. Discusión de resultados.	
10. Técnicas electroquímicas.....	38
10.1 Pruebas electroquímicas de Galvalume®.....	38
10.2 Pruebas electroquímicas de Acero Galvanizado.....	45
11. Ensayo mecánico y ensayo químico de adherencia.....	51
12. Pruebas de inmersión continua en cloruro de sodio.....	52
12.1 Pruebas de inmersión para Galvalume®.....	53
12.2 Pruebas de inmersión para Acero Galvanizado.....	56
13. Técnicas electrónicas.....	60
 Conclusiones.....	 62
 Apéndice A.....	 64
 Apéndice B.....	 64
 Apéndice C.....	 73
 Bibliografía.....	 74

Introducción

La corrosión, un fenómeno que se presentó desde que se descubre la extracción de los metales de sus menas, es un problema de degradación natural de los materiales particularmente metálicos, que puede ser prevenido y disminuido en sus efectos. Con tal propósito, el hombre ha buscado las opciones que resulten más eficaces y convenientes en cada uno de los sistemas en donde se puede presentar la corrosión: selección de mejores materiales, uso de técnicas electroquímicas, dosificación de agentes químicos, uso de criterios termodinámicos, aplicación de recubrimientos y más. La combinación de estos se traduce en un mayor tiempo de vida útil de los materiales y, por consiguiente, en ahorro de pérdidas económicas para las empresas.

Para diversos materiales que cuentan ya con una buena resistencia a la corrosión, los recubrimientos como alternativa de protección extra, son utilizados con diversas consideraciones para un mejor y óptimo desempeño de los mismos, tales como la preparación de la superficie, en donde se requiere un buen perfil de anclaje sin sacrificar las propiedades anticorrosivas del material. Es por esto último que se hace uso de los llamados tratamientos de conversión como el cromatado, el fosfatado y recientemente el “ceriatado”; estos proporcionan dicho perfil de anclaje mencionado y además se busca, en la medida de lo posible, que mejoren la resistencia a la corrosión.

El mejor tratamiento de conversión química, y de manera adicional inhibidor de la corrosión, usado en acero galvanizado, acero al carbón y aluminio, materiales ya de por sí resistentes a la corrosión pero muy lisos en la superficie para una buena adherencia de un recubrimiento, es el cromatado. Sin embargo, el costo de este último es muy alto en términos ambientales y de salud, ya que la toxicidad de los compuestos de cromo hexavalente es muy alta ^[19 - 29], por lo que se han buscado alternativas para remplazar dicho tratamiento.

En cuanto al uso de sales de Cromo como inhibidor se ha encontrado que las tierras raras, como y en particular las sales de Cerio, son una buena opción de inhibidor catódico (al menos en el caso de aleaciones de aluminio) pues no tiene tan elevados niveles de toxicidad como los procesos en los que se encuentran involucradas las especies iónicas de cromo trivalente y cromo hexavalente.

Es por lo anterior, que el presente trabajo pretende mostrar las propiedades protectoras y de adherencia del acero galvanizado y galvalume® (material de reciente uso) al ser aplicado un tratamiento de conversión química con sales de cloruro de cerio. Para lo cual, se hará uso de las técnicas conocidas como Resistencia a la Polarización e Impedancia Electroquímica en el caso de la evaluación de la resistencia a la corrosión, y Pruebas de Adherencia conocidas como “Pull-off” y “N-Metil Pirrolidona” para observar el efecto del cerio como tratamiento de conversión química.

Objetivos

- Evaluar la utilidad de las sales de cloruro de cerio como tratamiento de conversión y el efecto en las propiedades anticorrosivas del material una vez aplicado tal tratamiento.
- Determinar el tiempo óptimo de inmersión (tratamiento de conversión) del acero galvanizado y galvalume® en cloruro de cerio a una concentración y temperatura determinadas en función de su resistencia a la corrosión.
- Evaluar las propiedades de adherencia de un recubrimiento orgánico en acero galvanizado y galvalume® con el tratamiento óptimo de conversión con Cerio.

CAPÍTULO I

Bases teóricas

1. El problema de la corrosión.

Históricamente se puede decir que la corrosión existe en nuestro planeta desde que la superficie de la tierra contaba con agentes oxidantes, y más aún cuando hubo una acumulación importante de oxígeno a partir de la ruptura de moléculas de agua en la superficie terrestre. Sin embargo, la lucha contra este fenómeno se hace presente, muchos años después, en el momento en que surge la necesidad de proteger los metales obtenidos de las menas minerales y que tienden de manera natural a volver a su estado oxidado, de mínima energía. Esto es por tanto inevitable en términos energéticos, aunque existen formas de retardar sus efectos.

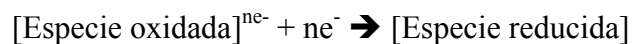
La corrosión es la reacción química y/o electroquímica que se produce en los materiales, regularmente metálicos, que los degrada inutilizándolos total o parcialmente y que tiene como repercusión pérdidas materiales, humanas parciales o totales y consecuentemente efectos económicos y sociales. Es en este sentido que la corrosión resulta muy interesante en su estudio y control puesto que representa inversión económica debido a todas las medidas virtuales que se tienen que llevar a cabo o con la falla de algún material con el consecuente costo adicional en ambos casos. Este gasto adicional representa aproximadamente el 3 % del PNB para los países industrializados y el 6% en países subdesarrollados ^[6, 8].

Aunque poco común, una de las formas más básicas de clasificar a los tipos de corrosión en: corrosión química o seca y corrosión electroquímica o húmeda. La primera consiste en la oxidación directa o seca que ocurre a altas temperaturas en ambientes gaseosos, sales fundidas o metales fundidos; donde las especies iónicas se restringen a toda la superficie del material y la capa de los productos de corrosión en donde difunden, como también lo hacen los electrones liberados, hacia la intercara externa o desde la intercara externa según sea el caso: anión o catión, los cuales reaccionan en un proceso continuo. Es sin embargo la corrosión electroquímica, en un medio iónico determinado (suelo, agua, aire con especies iónicas presentes) la más común.

Cuando ésta se presenta en los metales, se tiene una reacción general de oxidación del siguiente tipo:



consumiendo el metal y generando productos que a su vez pueden formar nuevos compuestos, como la herrumbre en el caso del hierro, con una respectiva reacción de reducción, soportando la ley de la conservación de la energía:



En el proceso de corrosión electroquímico, será condición necesaria la presencia de los elementos que lleven a cabo la conversión de energía química en eléctrica en un arreglo conocido como celda electroquímica. Tales elementos son los siguientes:

- Una zona catódica, donde se llevan a cabo reacciones de reducción de cualquier especie que sea posible acepte electrones.
- Una zona anódica, donde se llevan a cabo reacciones de oxidación de cualquier especie o material que ceda electrones, y que en el caso de la corrosión es el metal que se oxida hasta consumirse.
- Un electrolito, que es un medio continuo o semicontinuo en donde se lleva a cabo la conducción por medio de las especies iónicas presentes.
- Un contacto eléctrico entre la zona anódica y catódica que sea conductor de la corriente eléctrica y que cierre el circuito eléctricamente.

En diversas ocasiones se observa que los procesos de degradación corrosivos, un mismo material puede funcionar como cátodo, ánodo y contacto eléctrico, intercambiándose cada uno debido a las variaciones en composición en las fases presentes, particularmente en los metales. Por lo que la corrosión se presenta fácilmente y hace más complicado su control.

La eliminación o aislamiento de alguno de los elementos de la celda mencionados es el principio fundamental de la protección contra la corrosión.

1.1 Corrosión en aceros.

En la mayoría de los ambientes tanto el hierro desnudo como los diferentes tipos de acero están sujetos a la oxidación, aunque el grado de ésta dependerá de diversos factores, tales como la composición, la superficie, microestructural y el medio en el que se encuentra inmerso del metal, entre otros.

En cuanto al efecto de la composición, los metales ferrosos se clasifican en tres grandes categorías:

1. Hierros colados ordinarios, hierros forjados y aceros al carbón, los cuales no tienen elementos aleantes que detengan el mecanismo de corrosión y por lo tanto son susceptibles a la misma.
2. Aceros de baja aleación, que contienen alrededor de 2 – 3 % de elementos aleantes, comúnmente cobre, cromo y níquel; estos aceros todavía son susceptibles a presentar una velocidad de corrosión considerable, aunque esta oxidación puede ser adherente y protectora en comparación con los primeros metales ferrosos antes mencionados.
3. Aceros inoxidable, que contienen altos porcentajes de elementos aleantes, como los antes mencionados u otros, como por ejemplo el molibdeno. Los aceros de este tipo están prácticamente libres de corrosión en circunstancias apropiadas, debido principalmente a la formación de capas protectoras muy estables.

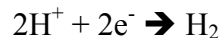
Para cualquiera de los tres anteriores, la reacción de oxidación o anódica, si se presenta, será casi siempre la del metal base, es decir el hierro:



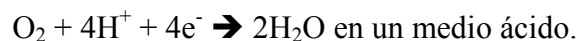
Aunque puede presentarse en competencia con otras reacciones de oxidación.

Por otra parte, se tendrá de manera muy frecuente, que las reacciones de reducción podrán ser las del agua, el hidrógeno o alguna(s) de interface(s) con un potencial de reducción más noble que el hierro.

Para el caso de la primera clasificación mencionada, suponiendo una situación ideal, en la que el aire se encuentra puro, seco y a temperatura ambiente, se formará una capa protectora delgada de óxido sobre la superficie pulida del también llamado acero dulce. Tal capa no es protectora en presencia de electrolitos y usualmente se fractura cuando se encuentra inmerso en aire, agua o suelo. La reacción anódica es la antes mostrada y en una solución deaerada la reacción catódica es:



Esta será fuertemente dependiente pH, como se puede comprobar en la ecuación de Nernst¹ es decir, se acelera en soluciones con un pH ácido, puesto que la concentración de la especie iónica H^+ será abundante y por tanto suficiente para que ocurra dicha reacción y por el contrario, en soluciones alcalinas y neutras será muy lenta debido a la falta de esta especie mencionada. En presencia de oxígeno, sin deaerar la solución, da lugar a la reacción de oxidación de esta especie, como se muestra a continuación:



¹ La ecuación de Nernst, es una relación del potencial con la temperatura, el potencial estándar, las moles involucradas en la reacción y la actividad o concentración de las especies iónicas. Se presenta regularmente como sigue:

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{ox}}{a^{red}}$$

donde: E, E^0 = potencial de reducción y de reducción estándar,

R = constante de los gases,

T = temperatura absoluta,

n = número de equivalentes intercambiados,

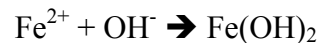
F = constante de Faraday

a_i = actividad de la(s) especie(s) oxidada(s) o reducida(s) respectivamente.

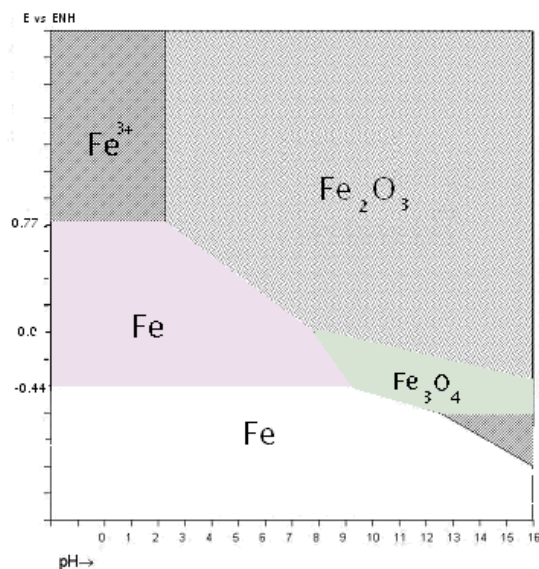
Esta ecuación se puede escribir con algunas variantes (como la actividad de las especies, que con ciertas restricciones se puede considerar como la concentración) pero la interpretación dependerá de la convención que se esté utilizando por lo que es indispensable el conocimiento y manejo de los datos en tal ecuación.

Esta es la forma más común de la reacción catódica en la mayoría de los ambientes. También es fuertemente dependiente del pH, igualmente comprobable en la ecuación de Nernst.

En combinación, ambas reacciones darán lugar a otro compuesto muy común en la degradación corrosiva del hierro y el acero. Una vez que se tiene las especies iónicas Fe^{2+} y OH^- , estas reaccionan para formar el hidróxido ferroso:



Este a su vez se oxida a hidróxido férrico Fe(OH)_3 , para que como producto final se obtenga $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que es el producto más común en la degradación corrosiva del hierro: la “herrumbre” (diagrama 1.1) [1,6,8]



1.1 Diagrama de Pourbaix del hierro, considerando únicamente especies como sustancias sólidas Fe, Fe₃O₄, Fe₂O₃ con concentración unitaria de especies iónicas y en el que el potencial se tiene contra el electrodo normal de hidrógeno.

Ahora bien, para los aceros de baja aleación, se tienen pequeñas cantidades de metales y no metales que adicionados proporcionan una mejor resistencia mecánica al metal base, en este caso hierro. Originalmente el objetivo principal fue la mejora en las propiedades mecánicas, que pueden a su vez mejorar la resistencia a la corrosión, formando capas protectoras en ambientes atmosféricos principalmente. La máxima ventaja de estos aceros es que su uso es en exposición al aire libre en atmósferas que son de tipo industrial. No presentan buenos resultados en medios acuosos con iones agresivos, ni en estructuras enterradas.

La tercera y última clasificación es la de los aceros inoxidable. Estos representan en países como Estados Unidos menos del 2 % de la cantidad total de aceros. Sin embargo, debido a que son materiales de construcción resistentes a la corrosión en la mayoría de las industrias, particularmente en la química, petrolera, de procesos, y energética, tienen una gran importancia tecnológica y económica.

Los aceros inoxidable son aleaciones de hierro con altas cantidades de cromo, níquel y/o molibdeno. El cromo previene la formación de “herrumbre” en atmósferas sin contaminantes (por lo que en inglés se le designa “stainless”). La resistencia a la corrosión es proporcionada por una capa delgada, conocida como capa pasiva, que es auto protectora en una amplia variedad de ambientes. Sin embargo, este tipo de aceros pueden presentar problemas de sensitización; en un rango de temperatura intermedio de 425 a 815 ° C los carburos de cromo, $(FeCr)_{23}C_6$, son insolubles y precipitan en los límites de grano^[1,12,13]. A temperaturas mayores de 815 ° C los carburos de cromo son solubles; abajo de 425 ° C la rapidez de difusión del carbono es muy baja para permitir la formación de carburos^[1,12,13]. Los precipitados de carburo de cromo tienen un alto contenido del metal, mientras la aleación matriz se encuentra reducida en cromo en los límites de grano, esto genera un tipo de corrosión conocida como corrosión intergranular (IGC, por sus siglas en inglés) en aceros que han sido sensitizados. Aunque el efecto del tratamiento térmico sobre la IGC sugiere la disminución de cromo en los límites de grano, la evidencia experimental directa ha sido proporcionada solo de manera reciente por microscopía electrónica de barrido.

Otro problema que pueden presentar es la corrosión por picaduras, mecanismo de degradación presente en materiales con una capa pasiva en donde se tienen defectos de la misma y que en

presencia de cloruros el problema se acrecienta a tal grado que puede resultar en una ruptura del material y en pérdidas tanto materiales como humanas.

El uso apropiado de uno u otro tipo de los metales ferrosos antes mencionados, repercutirá directamente en el tiempo de vida del material y por tanto influirá de manera importante en el aspecto económico de quien lo utilice. Por otra parte, como se vio, en muchas de las ocasiones no basta con la selección de un buen material anticorrosivo, como sería el caso de un acero inoxidable, sino que además sería necesaria la aplicación extra de algún (os) métodos de prevención y corrección de la degradación corrosiva del material, como se menciona a continuación.

2. Protección contra la corrosión

La selección del material más conveniente para un determinado sistema es la parte prioritaria de la protección contra los efectos corrosivos. Sin embargo, esto casi siempre resulta insuficiente por lo que es necesario contar con diversas formas de protección que pueden ser usadas de manera conjunta para que, con los debidos criterios, se generen resultados excelentes. Así se tendrá, por ejemplo, la protección catódica, la protección con recubrimientos y el uso de inhibidores. Cada uno con características muy particulares para su funcionamiento y mayor aprovechamiento. El primero de estos, ampliamente usado, se basa en la generación de una corriente eléctrica exterior que reduce la corrosión, pudiéndose mantener una superficie metálica en un medio corrosivo sin sufrir deterioro durante un tiempo prolongado, siempre y cuando la fuente generadora de la corriente eléctrica sea continua y los materiales que cierran el circuito (y que funcionan como ánodos) sean renovados en el tiempo que se requiera por su oxidación. El mecanismo de protección se centra en la generación de una corriente externa suficiente que, polarizando toda la superficie del elemento a proteger, elimina la tendencia de los iones metálicos de este a disolverse. Lo anterior implica el consumo por corrosión de otro material con el fin de proteger al de interés. En la práctica se puede aplicar la protección catódica (contra la corrosión en todos los tipos de suelos y medios acuosos) para metales como acero, cobre, plomo, latón, aceros inoxidables y aluminio. Con variantes que dependerán de factores como la resistividad del medio.

Los siguientes dos métodos de protección mencionados serán tratados más ampliamente a continuación debido al interés que se tiene en ellos en el trabajo presente.

2.1 Inhibidores.

De acuerdo con el glosario de términos de la Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE, por sus siglas en inglés), un inhibidor es:

- Sustancia que retarda o retiene la corrosión cuando se adiciona en bajas concentraciones a un ambiente determinado.

La información específica referente a los inhibidores de corrosión pocas veces está disponible en los libros de carácter académico, ya que estos productos en su gran mayoría son desarrollados por compañías que se dedican a comercializarlos en los diversos sectores industriales. Por consiguiente, el estudio se realiza en base al soporte técnico económico de estas comercializadoras, que obtienen un beneficio económico por cada desarrollo.

Para estudiar a los inhibidores en sus aspectos más generales, será conveniente detenerse brevemente en mencionar qué es la inhibición como medio de protección contra la corrosión y cuáles son las dos principales propuestas del mecanismo en que aquella actúa.

Durante muchos años ha existido la controversia entre los que explican la inhibición por adsorción de moléculas intactas del inhibidor en lugares en los que de otro modo empezaría la corrosión y los que atribuyen a una película de algún compuesto conocido formado por la reacción entre el metal y el inhibidor.

Existen básicamente dos teorías que explican la inhibición. La primera habla de la formación de un compuesto formado por reacción química entre el inhibidor y el metal que posteriormente es adsorbida químicamente (quimisorción) simplemente por las interacciones de este tipo. La otra habla de una adsorción debida a las interacciones electrostáticas entre el inhibidor y la superficie

a proteger. Dicha capa puede tener un espesor muy delgado (monomolecular) de inhibidor absorbido [1, 11, 12]

Los contrarios a la idea de que la película protectora de un compuesto es la causa de pasivación, sostienen que esa explicación es inaceptable porque la cantidad de inhibidor captada por el metal es menos de la necesaria, siquiera para una capa monomolecular del compuesto. Pero no hay necesidad de tener una capa monomolecular completa, si ya hay una película de óxido presente formada, puede bastar para que el inhibidor repare o refuerce tal película, en los lugares en que se mantendría el agrietamiento por tensiones internas o donde se presentaría permeabilidad por algún defecto estructural. En dichos lugares puede ser necesario formar un bloque de compuesto de varias moléculas de espesor antes de vencer la tensión interna u obturar el punto de fuga.

También es cierto que a veces no hay una diferencia marcada entre las dos teorías de la inhibición. Si el inhibidor es del tipo compuesto capaz de combinarse químicamente con el metal, entonces, en el lugar que la <<película>> sea del grueso de una molécula, da lo mismo decir película del inhibidor absorbido, que película de compuesto según el nivel a que consideremos el plano de separación entre la película y el metal base.

Ahora bien, existen varias formas de clasificar los inhibidores de corrosión, de acuerdo con diversos criterios y formas de estudio; de las cuales algunas de las más usuales son: composición química, afinidad eléctrica, mecanismo de acción.

Aunque para muchas industrias el último criterio antes mencionado es el más aceptado, ya que describe la acción realizada para la inhibición (inhibidores tales como pasivadores, convertidores de película, inhibidores de adsorción ó filmicos, neutralizantes, secuestrantes y misceláneos) en el presente trabajo se dará más énfasis, debido al interés del mismo, a la clasificación que hace referencia a la afinidad eléctrica de ellos: inhibidores catódicos, anódicos y mixtos.

Los inhibidores catódicos actúan interfiriendo la reacción catódica. Son especies iónicas con carga positiva que interactúan formando capas protectoras en los sitios activos catódicos. Son menos eficaces que los inhibidores anódicos pero más fáciles de manejar en el aspecto de la concentración, puesto que estos resultan eficaces, a diferencia de los anódicos, inclusive a bajas

concentraciones. Es por tanto que este tipo de inhibidores se prefiere para sistemas en los que se presenta ataques localizados. Algunos ejemplos importantes son las sales de zinc, los polifosfatos, las sales de magnesio, las sales de níquel y, de especial interés en este trabajo, las sales de cerio.

Los inhibidores anódicos, algunos de los cuáles son alcalinos, actúan interfiriendo en la reacción anódica, siendo muy eficaces si se añaden en cantidades suficientes. De lo contrario provocan un ataque localizado y más intenso que sin la presencia del inhibidor, puesto que la acción protectora de este es, en la mayoría de las veces, de formar una capa en los sitios activos por efecto de las cargas eléctricas de las especies iónicas presentes. Por tanto, el control del ataque corrosivo dependerá de la continuidad y la integridad de la película producida en el ánodo. Algunos ejemplos importantes de este tipo de inhibidores son los nitritos, fosfato, molibdato y, de los más eficaces, los cromatos.

Por último se tiene a los inhibidores mixtos, que actúan interfiriendo tanto en la reacción anódica como en la catódica. Muchos de estos inhibidores son de tipo orgánico, teniendo una parte con carga positiva que se adsorberá en sitios anódicos y una parte negativa que se adsorberá en sitios catódicos.

2.1.1 Uso de sales de cromo.

Como ya se mencionó, las sales de cromo son un tipo de inhibidor anódico. Su función es de pasivar a materiales como el acero; ya que es un oxidante fuerte producirá una película estable. Pero además, en casos como el del acero galvanizado o el aluminio, suele usarse sales de cromo puesto que es sabido que la pintura aplicada a estos materiales no se adhiere bien, atribuyéndose esto a factores como la grasa y principalmente a que la superficie es muy lisa para contar con un perfil de anclaje (que es la rugosidad microscópica requerida para la buena adherencia de una pintura o recubrimiento) adecuado. Un método conocido para la aplicación y uso de cromo es el proceso de Cronak, que consiste en una inmersión breve en una disolución de dicromato sódico con una dosis definida de ácido sulfúrico, que produce una película de cromo trivalente y

hexavalente, y proporciona el perfil de rugosidad requerido con una protección adicional, tanto de barrera mecánica como de inhibidor anódico ^[1,6,11].

Las sales de cromo también son las de uso más factible hablando en términos económicos. Tienen bajo costo para aplicarse en sistemas de agua y son muy utilizadas en sistemas de recirculación de enfriamiento con agua para máquinas de combustión interna, rectificadores, torres de enfriamiento y como tratamiento previo a la aplicación de algunos recubrimientos en metales. Las sales de cromato y dicromato, por ejemplo, son también los puntos de partida para la producción de un buen número de pigmentos, fungicidas y barnices.

Sin embargo, pese a las diversas ventajas que de hecho presenta el tratamiento con sales de cromo a los metales nombrados, el impacto negativo producido al ambiente por la presencia de cromo hexavalente es debido a su toxicidad (probable carcinógeno), lo que ha obligado a la búsqueda de más y mejores opciones que sustituyan el uso de estas sales. Existen legislaciones que regulan la descarga de compuestos de cromo. Es usualmente necesario convertir los iones Cr^{6+} a Cr^{3+} antes de descargar. Los compuestos de cromo hexavalente son solubles en agua y tóxicos, mientras que los compuestos de cromo trivalentes son insolubles y pueden ser removidos como lodos. Estos lodos de cromatos son clasificados como desperdicios peligrosos y deben ser monitoreados continuamente, lo que implica un costo adicional. Una legislación adicional se ha propuesto para que se limite la descarga y arrastre de cromatos en el aire, puesto que se sabe que tanto el cromo trivalente como el hexavalente son carcinógenos (Apéndice B) ^[11,12].

2.1.2 Uso de sales de cerio.

Uno de los problemas ya mencionados con el uso de sales de cromo como pre-tratamiento en la industria del acero galvanizado y como inhibidor, es su alta toxicidad, hecho que representa un peligro para la salud humana y para el medio ambiente. Una de las alternativas menos peligrosa para el ambiente y la salud que se plantea es el uso de sales de tierras raras, pero muy en particular de las de cloruro de cerio ^[20-30].

El cerio como inhibidor se ha encontrado como una buena alternativa, sin alcanzar aún la protección lograda con las sales de cromo, pero con un menor impacto en el ambiente y la salud [20 – 30]

El ión cerio trivalente, del cloruro de cerio, actúa como un buen inhibidor catódico en aleaciones de aluminio y en acero al carbón. En las primeras se ha logrado una protección corrosiva, aumentando hasta en cinco veces la resistencia a la polarización en pruebas electroquímicas, donde el material se trató previamente sumergiéndolo (inmersión continua) en solución de $CeCl_3$ a temperatura ambiente y tiempos óptimos de entre 10 y 15 minutos; en los segundos la protección se ha logrado de hasta un aumento en la resistencia a la corrosión en un orden de magnitud, con las mismas condiciones mencionadas pero con un tiempo óptimo de 10 minutos^[19,20,23,24]

2.2 Recubrimientos

Los recubrimientos consisten en capas relativamente delgadas de metales como Cr, Cd, Ni, Zn, etcétera, y/o materiales no metálicos (inorgánicos u orgánicos) como lacas, barnices, resinas, pinturas, que proporcionan una barrera entre los metales a proteger y su ambiente. Los recubrimientos metálicos son aplicados por electrodeposición, atomización en caliente, inmersión en caliente (“hot dipping”) y deposición en fase vapor. Los no metálicos se aplican o forman por spray, difusión o conversión química. El spray es usualmente seguido de cocido o calentamiento a elevadas temperaturas. Las porosidades y defectos pueden dar como resultado un ataque localizado acelerado, sobre la superficie del material, en especial si se trata de metales.

En cuanto a los recubrimientos metálicos se tienen dos tipos principalmente, los cuales se caracterizan de acuerdo a si el recubrimiento metálico es más o menos noble que el sustrato metálico a proteger. Cuando el metal es más noble que el sustrato, la corrosión se acelera de manera localizada por lo que se debe controlar los defectos, lográndolo con una deposición electrolítica en capas sucesivas. Un recubrimiento de este tipo se usa debido a su mejor resistencia a la corrosión que el sustrato metálico. Un ejemplo es el niquelado en el acero. Por el contrario, cuando se tiene un metal más activo que el sustrato las porosidades no afectarán para

lograr la protección, esta es una protección catódica, puesto que el recubrimiento actuará como ánodo. Un ejemplo de este tipo de protección es el recubrimiento de zinc en el acero (*galvanizado*)

Para la obtención de buenos resultados en la aplicación de un recubrimiento será importante la preparación de la superficie en donde inclusive en algunas ocasiones la conversión química, que servirá como un tratamiento previo para la aplicación de algún otro recubrimiento como las pinturas u otros, proporcionará una protección adicional anticorrosiva.

2.3 Tratamientos de conversión química.

Será importante para la efectividad en la aplicación de los recubrimientos la limpieza de la superficie a tratar tal como un desengrasado, que puede ser con una solución alcalina limpiadora que contenga un surfactante o con un agente emulsificante y un solvente graso, otra alternativa para desengrasar es el uso de vapor a alta presión y finalmente el desengrasado puede también ser por medio de un solvente orgánico, todos con la finalidad de eliminar impurezas que son de tipo orgánico; posteriormente, tratándose de un metal será necesario un decapado que remueva los óxidos que se pudiesen haber formado, ya sea por inmersión en un ácido inorgánico o en solución alcalina conveniente o por algún método mecánico como el chorro de arena (“sand blasting”); en algunas ocasiones será finalmente necesario un tratamiento de conversión química ^[1,11,12,13]

La conversión química es un tratamiento donde el metal reacciona con el agente químico formándose una capa delgada de productos de corrosión (difícilmente soluble y protectora anticorrosiva) sobre la superficie del metal, proporcionándole un perfil de anclaje (o rugosidad) para la mejor adherencia de los recubrimientos posteriores.

2.3.1 Uso de sales de cromo.

El uso de cromo como tratamiento de conversión química (llamado cromatado) en la industria del acero galvanizado ha sido de los más utilizados por sus excelentes resultados anticorrosivos y el perfil de anclaje proporcionado, puesto que los compuestos formados en este tratamiento son muy estables, protectores, insolubles y con características ópticas (coloración por los compuestos formados de cromo) adicionales a la protección, proporcionándole características más vistosas al material.

El cromatado es un tratamiento de conversión química que consiste básicamente en exponer la pieza a proteger en ácido crómico, dicromatos y otros aditivos como ácido fosfórico o ácido fluorhídrico. El cromatado es usado en aleaciones de aluminio, de magnesio, bronce y como pigmento en pinturas. La capa formada en este tratamiento, con espesores muy delgados y de entre $0.1 - 2.0 \text{ g/m}^2$ de compuestos de cromo hexavalente y trivalente, presenta coloraciones verde, amarilla, negro o azul pálido y una protección eficaz. El cromatado es también usado en el acero galvanizado con la finalidad de dar protección contra la oxidación durante la transportación y almacenaje. También, como ya se dijo, un método conocido para la aplicación y uso de cromato es el proceso de Cronak, que consiste en una inmersión breve en una disolución de dicromato sódico con una dosis definida de ácido sulfúrico, que produce una película de cromo trivalente y hexavalente, y proporciona el perfil de rugosidad requerido con una protección adicional, tanto de barrera mecánica como de inhibidor anódico. Por todo lo anterior, el cromatado es el tratamiento de conversión con muchas bondades que lo colocan como el tratamiento más usado tradicionalmente. Sin embargo, uno de los más grandes inconvenientes, del cual se ha hecho ya hincapié, es su agresividad al ambiente y a la salud debido a su toxicidad. Por ello es necesario buscar nuevas opciones alternativas como tratamiento de conversión, que sean menos tóxicas y cumplan con las características anticorrosivas así como de adherencia, es decir, alternativas “verdes”. Una de las opciones sugeridas debido a su utilidad como inhibidor son las sales de tierras raras, destacando las sales de cerio.

2.3.2 Uso de sales de tierras raras.

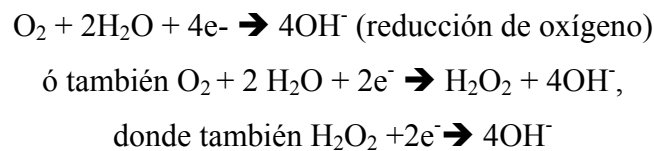
Las sales de tierras raras se han propuesto como una alternativa viable para sustitución de las sales de cromo. Aquellas, al igual que estas últimas, pueden ser utilizadas como inhibidores catódicos, lo que ha sugerido también su uso como tratamiento de conversión en materiales como aluminio, acero y acero inoxidable. En particular se ha puesto la mira en las sales de cerio y lantano para la sustitución de los baños de sales de cromo como tratamiento de conversión, encontrándose buenos resultados en la literatura^[19, 20-30]. Es entonces que el uso de sales de tierras raras como tratamiento de conversión, es una de las formas más efectivas de protección corrosiva, aunque en menor grado que en comparación con los baños de sales de cromo pero menos perjudicial para la salud y el ambiente. La manera en que estos tratamientos pueden ser aplicados es por inmersión o por electrodeposición.

Uno de los primeros en investigar el uso de lantano y cerio como tratamientos de conversión fue Hinton^[20,21,25]. Él propone que el mecanismo de protección consiste en la realización de reacciones catódicas (reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno) que generan un ambiente alcalino, conduciendo a la precipitación de óxidos correspondientes de estos elementos. Fue también Hinton junto con McAdam quienes, haciendo un estudio del efecto del anión con sales de cerio, concluyeron que las de CeCl_3 y las de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ son las que propician menos pérdidas del material en el tratamiento de conversión, y que de estas dos las de CeCl_3 son las de mejores resultados anticorrosivos^[19,23]. Por otro lado, Montemor^[27,28] y sus colaboradores investigaron el efecto del tiempo de tratamiento en la composición química y comportamiento corrosivo de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ como tratamiento de conversión química en acero galvanizado, encontrando que la composición de la película y el espesor cambian con el tiempo. El crecimiento de la capa de conversión de cerio fue acompañado por un enriquecimiento de Ce^{4+} y por el desarrollo de defectos, que decremantan la resistencia a la corrosión de los sustratos de acero galvanizado, pintado y sin pintar. Los mismos autores también reportan que los pre-tratamientos basados en $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ son ligeramente más efectivos que los de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ o $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Davenport^[27,28] y sus colaboradores también investigaron la deposición sobre aleaciones de aluminio y mostraron que el cerio es oxidado de Ce^{3+} a Ce^{4+} , y como paso final, en la disolución se formará CeO_2 con el oxígeno disuelto, en los sitios catódicos. Por otra parte, el mecanismo de inhibición sobre Zn pretratado con sales de cerio fue investigado por Aramaki^[22] quién reportó que la formación de la capa rica en cerio hidratado o hidroxilado se construye por adsorción sobre la superficie hidroxilada de zinc. El proceso conduce a la formación de una estructura de Ce_2O_3 sobre la

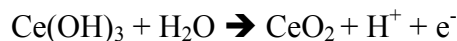
superficie de zinc, que suprime las reacciones catódicas. Finalmente, Arenas y Damborenea [26,27,28] estudiaron los mecanismos de crecimiento de la capa de cerio en acero galvanizado, concluyendo que aquella se conformaba principalmente de óxidos e hidróxidos de cerio.

Siendo diversos los mecanismos sugeridos para la formación de las capas de tierras raras se observa que aún no existe una comprensión completa de tal mecanismo. Sin embargo, en general se puede decir que existen básicamente dos mecanismos para la formación de la capa protectora de cerio:

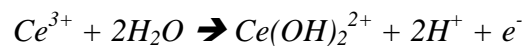
Uno sugiere que el pH aumenta de manera local causada por la siguiente reacción [20,26,27]:



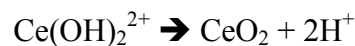
y que permiten la precipitación de hidróxido de cerio en las zonas catódicas, por medio de una reacción química, para que posteriormente se dé una oxidación dentro de la capa protectora, formando CeO_2 , de acuerdo con la reacción [18,26,27]:



El otro mecanismo propone que la deposición catódica de la capa de CeO_2 es debida a la oxidación de iones Ce^{3+} a Ce(OH)_2^{2+} acuoso, tetravalente, en la disolución, de acuerdo a la siguiente reacción [26]:



para posteriormente llevarse a cabo la siguiente reacción química [26]:



que únicamente dependerá del pH de la solución.

3. Técnicas para evaluar la velocidad de corrosión.

Uno de los parámetros más importantes, antes de cuantificar con alguna técnica el valor de la velocidad de corrosión, es el potencial de oxidación de los materiales en un medio determinado, pues es un referente del comportamiento o tendencia de un material a oxidarse, o en otras palabras, de su susceptibilidad a la corrosión.

Existen diversas técnicas que proporcionan datos referentes a la velocidad de corrosión ya sea promedio o instantánea, que dependerá de la técnica seleccionada, por medio de conversiones donde se aplican las leyes de Faraday. Tales técnicas van desde gravimétricas hasta las técnicas electroquímicas. En el presente trabajo se hará uso de dos que entran en la categoría de las segundas: resistencia a la polarización (R_p) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés).

3.1 Técnica electroquímicas

3.1.1 Evaluación del potencial contra el tiempo.

Un material inmerso en un determinado medio, donde existen especies iónicas, genera una diferencia de potencial debido a las interacciones eléctricas entre el material y los iones presentes en el medio. Esta diferencia de potencial, que es después de cierto tiempo un equilibrio dinámico, se conoce como el potencial de corrosión, que dependerá de las condiciones del medio.

Para poder establecer el potencial de corrosión del material, y tratándose de un equilibrio dinámico, será necesario monitorear el cambio de potencial con respecto al tiempo. La estabilización del potencial dependerá del sistema mismo, puesto que cada uno tendrá características específicas como el material al que se le mide dicho potencial, los iones presentes y todas aquellas variables que modifican el valor del potencial.

El establecimiento del potencial de equilibrio o de corrosión será necesario previo a realizar las técnicas electroquímicas, puesto que es el punto de partida para estas, por lo que el monitoreo de potencial contra tiempo en los equipos eléctricos, como el potenciostato, será fundamental e importante que se determine en cuanto tiempo se logra.

3.1.2 Resistencia a la polarización.

En 1957 Stern y Geary ^[10] publican un artículo en “Journal Electrochemical Society” en el que desarrollan una ecuación que se deriva de una ecuación fundamental en la electroquímica: la ecuación de Buttler y Volmer. Dicha ecuación es conocida con el nombre de estos investigadores y establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión y la resistencia del material a ser polarizado. Surge como una relación en la parte lineal entre las pendientes de Tafel y la velocidad de corrosión, siempre y cuando el control sea activacional, es decir, por transferencia de carga. Así que la ecuación de Stern y Geary es la siguiente:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

siendo

$$B = \frac{ba \cdot bc}{2.303(ba + bc)}$$

donde se tiene que la densidad de corriente (i_{corr}), con unidades de ampere sobre centímetro cuadrado, es inversamente proporcional a la resistencia a la polarización (R_p), con unidades de ohm por centímetro cuadrado, y B es la constante de proporcionalidad, con unidades de volts/decada, que relaciona las pendientes de Tafel con esta ecuación.

La ecuación de Stern y Geary es una ecuación que sirve inclusive si no se cuenta con las pendientes de Tafel puesto que estas oscilan entre los 60 y 120 mV por lo que cualquier valor asignado arbitrariamente, puede proporcionar una idea de la variación de la densidad de corriente con respecto a la resistencia a la polarización, contando así con valores comparables entre sí. También puede servir como una aproximación cuando el proceso no es activacional, como en los procesos difusivos. Cuando hay control difusional, hay una corriente límite tal que la pendiente de Tafel catódica tiende al infinito y la ecuación de Stearn y Geary queda entonces así:

$$i_{corr} = \frac{ba}{2.303R_p}$$

Experimentalmente se tiene que una vez establecido el potencial de corrosión, se realizará un barrido de potencial (aunque puede ser en corriente) alrededor de dicho potencial de $\pm 10 - 30$ mV a una velocidad que puede ser de alrededor de 0.1 mV/s ^[4]. Por lo que esta técnica es considerada de bajo campo, potenciostática, no destructiva y se conoce como la técnica de los tres puntos.

Debido a lo anterior es necesario cumplir con ciertas condiciones para el uso correcto y de interpretación de resultados de la ecuación de Stearn y Geary; como son una polarización lineal del material libre de películas resistivas y en un medio poco resistivo, puesto que la técnica de R_p engloba todas las contribuciones resistivas. Y en caso contrario es necesario y conveniente discriminar las resistencias que integren el sistema para su mejor comprensión. Para este último caso es más recomendable utilizar la técnica Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

3.1.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

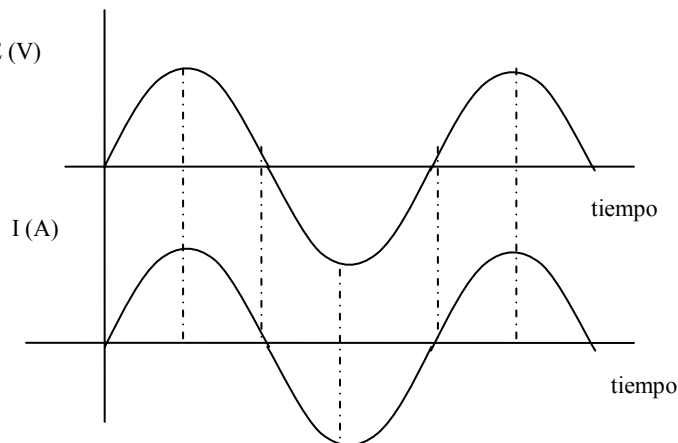
El uso de métodos de corriente directa (CD), como lo es el caso anterior descrito, sirve generalmente para la obtención de resistencias totales (R_p) de los sistemas electroquímicos, lo que además implica la limitante de considerar una corrosión uniforme. Por el contrario, el uso de corriente alterna (CA) permite la posibilidad de discriminar las contribuciones resistivas y así se tiene una técnica más compleja pero con resultados más completos en cuanto a los mecanismos involucrados se refiere. Esta técnica es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

La EIS es una técnica electroquímica en la que se registran las señales de corriente alterna, aplicando perturbaciones de potencial tipo sinusoidal de entre 10 y 30 mV, por lo que es considerado una técnica de bajo campo, con un intervalo de frecuencias suficientemente amplio (“espectro de frecuencias”) para analizar los fenómenos electroquímicos usando un análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes a tales fenómenos, los intervalos de frecuencia pueden ir desde 0.1 a $10\ 000$ Hz ^[4]. Puede sin embargo ser a la inversa, aplicar la señal de corriente alterna y registrar los valores de potencial.

Así, la EIS distingue los valores de los elementos presentes en el sistema electroquímico, como son: la presencia de una doble capa C_{dl} que eléctricamente es un elemento capacitivo, debido a la presencia de cargas entre el electrolito y los materiales inmersos en él, éste elemento puede presentarse tantas veces como recubrimientos se tengan y se pueden observar a altas frecuencias ($10^3 - 10^5$ Hz), a esta(s) capa(s) también estará asociada una resistencia(s); la resistencia del electrolito, que es debida a las interacciones iónicas como la movilidad de las especies, fuerza iónica, efectos asimétrico y electroforético, etc. Finalmente la presencia de huecos alteraría los valores de capacitancia, a los cuales se les asocia también una resistencia, y esta se puede observar a bajas frecuencias [9, 10, 13, 14]

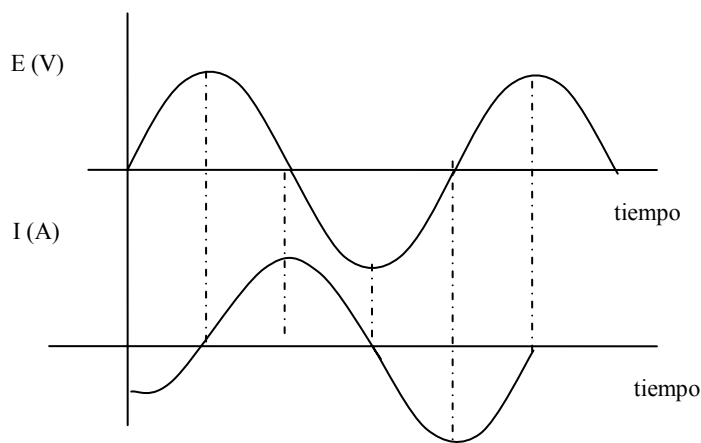
Puede haber entonces un número muy variado de combinaciones entre los elementos que conforman a un sistema electroquímico, en donde a cada uno de ellos se les puede asociar un elemento eléctrico equivalente, aunque solo uno de estos tendrá sentido físico, para así modelar los efectos que se llevan a cabo en el sistema. Por lo tanto, las relaciones prácticas para cada componente eléctrico son las que siguen:

- Resistencia E (V)



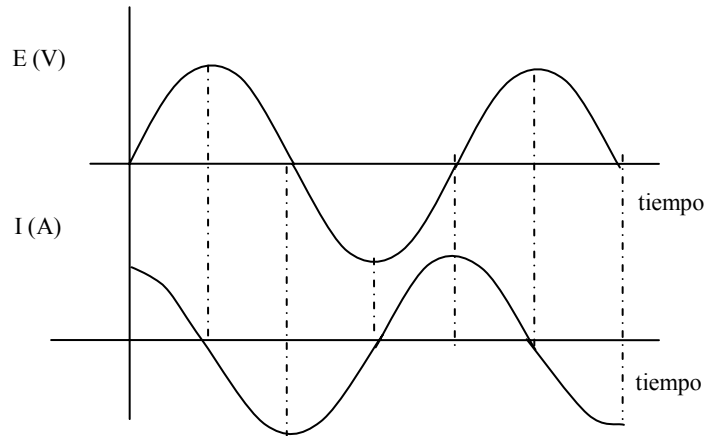
Reactancia resistiva: $X_R = R$, $E = I R$.

- Capacitor E (V)



$$\text{Reactancia capacitiva: } X_c = \frac{1}{\omega \cdot C}, \omega = 2\pi f, I = C \frac{dE}{dt}$$

- Inductor



$$\text{Reactancia inductiva: } X_L = \omega \cdot L, \omega = 2\pi f, E = L \frac{dI}{dt}$$

Entonces la respuesta en impedancia indicará qué tipo de elemento se tiene en los procesos electroquímicos.

Con el uso de corriente alterna, la ley de Ohm se ve como sigue: $V = I Z$, donde Z es la impedancia del sistema del circuito. Tal impedancia puede verse entonces como la resistencia para un circuito en donde la corriente es alterna, sin embargo aquella dependerá de la frecuencia de la señal^[2,6]

La impedancia de un sistema a cada frecuencia se define por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de voltaje, con un ángulo de fase implicado entre estos, como se ve en los gráficos anteriores, por lo que^[6,10]:

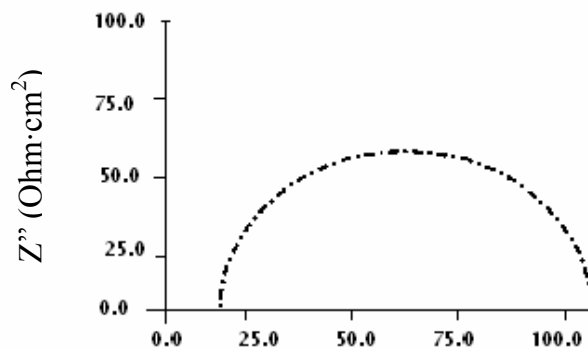
$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)}$$

Siendo entonces la impedancia una cantidad vectorial, al igual que el potencial y la corriente, se podrá expresar esta, en coordenadas cartesianas, como un número complejo de la siguiente forma [6,10].

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

Gráficamente se utilizan tres diagramas basados en las definiciones anteriores. El primero de estos diagramas es conocido como el diagrama de Nyquist (ver figura 3.1), en el que se tiene un plano de la componente imaginaria contra la componente real de la impedancia, y es, de manera práctica, cada uno de los extremos del vector norma de tal impedancia.

La información que proporciona el diagrama de Nyquist sirve para discriminar las contribuciones resistivas de cada elemento en el electrolito y con ello resaltar el proceso predominante. Por otra parte, no es posible leer de manera explícita la dependencia de los datos con la frecuencia, así como la falta de visualización los procesos no predominantes en la impedancia, para ello es necesario el segundo de los diagramas de los tres mencionados, llamado diagrama de Bode (ver figura 3.2) [3,5]



$$Z' \text{ (Ohm}\cdot\text{cm}^2)$$

Figura 3.1 Diagrama de Nyquist. Componente real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un determinado circuito.

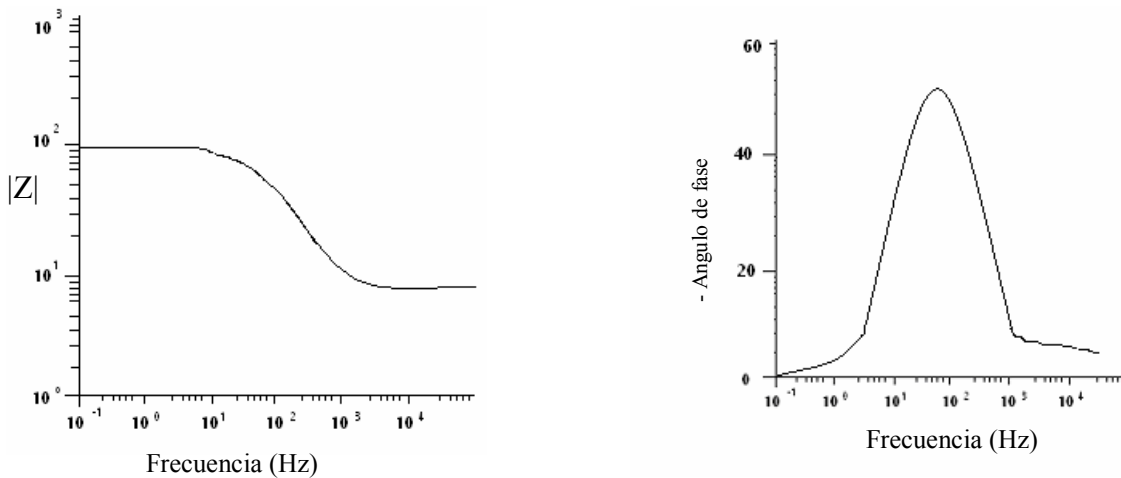


Figura 3.2 Diagrama de Bode. A la izquierda, magnitud de la impedancia total ($|Z|$) contra la frecuencia. A la derecha, ángulo de fase contra la frecuencia.

El diagrama de Bode (figura 3.2) es un gráfico del módulo y/o el ángulo con la frecuencia, en el cual es posible visualizar de manera explícita la dependencia con la frecuencia y la discriminación de los procesos no predominantes en la impedancia.

3.2 Inspección visual y Microscopía Electrónica de Barrido

El primer análisis simple que se puede realizar a los residuos generados en un sistema electroquímico es la inspección visual. Éste dará, en algunas situaciones, indicativos de los

procesos que se llevan a cabo, ya sea por la coloración, el aspecto, la distribución, la abundancia o algún otro que se conozca pueda ser resultado de dichos procesos.

Sin embargo, como se puede inferir, lo anterior resulta insuficiente en el estudio de un sistema electroquímico, y en especial si se desea ver las características morfológicas y de composición química de los residuos generados. Por lo que es conveniente el uso de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés). La microscopía óptica tiene su límite en la longitud de onda de la luz (la luz visible), hasta un aumento máximo de 1000x. Con luz ultravioleta por ejemplo, se pueden alcanzar aumentos de hasta 4000x, pero con el con un microscopio electrónico es posible alcanzar aumentos de hasta 500 000 x.

El microscopio electrónico es uno de los más recientes desarrollos (década de los setenta) en el área de la microscopia. Una de las técnicas relacionadas con aquel es el microscopio electrónico de barrido (SEM), el cual es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. El SEM permite entre otra información, orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el material eléctrico del material en observación.

La técnica de Microscopia Electrónica de Barrido forma las imágenes enfocando un haz de electrones sobre un área muy reducida de la muestra que será barrida, moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promediada.

4. Técnicas para evaluar un tratamiento de conversión

4.1 Ensayo mecánico de adherencia

Una de las pruebas realizadas para evaluar los resultados obtenidos con el tratamiento de conversión es un ensayo mecánico basado en la norma designada ASTM D 4541 – 02 [2].

El ensayo mecánico conocido también como “Pull-off” es un procedimiento para evaluar el esfuerzo de desprendimiento o adhesión de un recubrimiento en sustratos rígidos como el metal, concreto o madera. Esta prueba determina la fuerza perpendicular, en tensión, que un área de la superficie puede soportar antes de desprenderse del material de recubrimiento o también si la superficie permanece intacta a una determinada fuerza. Las fallas se presentarán a través de un plano debilitado en el sistema conformado por el dispositivo adherido para la prueba, el adhesivo, el sistema de recubrimiento, y el sustrato.

Existen cinco tipos de instrumentos y por lo tanto igual número de metodologías para llevar a cabo las pruebas de adherencia, es por tanto imperativo reportar los equipos utilizados. Las medidas de esfuerzo de la prueba de Pull – off dependerá del material pero también de los parámetros instrumentales. Los resultados obtenidos por el método y el instrumental serán diferentes para cada uno de ellos y no serán comparables usando diferentes equipos, que son diversos para la realización de las pruebas. Los diversos equipos utilizados se conocen como probadores de adherencia portátiles. Estos son capaces de aplicar una carga concéntrica y una contra carga a una sola superficie.

Los valores indicados en unidades de MPa son consideradas las estándar, aunque también se suele utilizar como referencia lb/in².

4.2 Ensayo químico de adherencia

Existen diversas pruebas para evaluar la adherencia de recubrimientos, tales, como la explicada, pull – off, pruebas de impacto, la prueba de cinta (usada por ejemplo por GM en una muestra de 100 cuadrados de 1.5 por 1.5 mm marcados en la pintura que se retiran con una cinta adhesiva,

contando finalmente el número de cuadros desprendidos) y otras. Sin embargo, todas las anteriores son pruebas mecánicas para evaluar, precisamente, las propiedades mecánicas, que desempeñan un papel importante e inclusive dominante, aunque en muchas ocasiones la adhesión no presenta altos valores de resistencia que sean reproducibles o son muy bajos para ser medidos.

Las diferencias en la química interfacial no pueden ser detectadas por las pruebas mecánicas de adherencia. Así como tampoco es posible determinar con facilidad el efecto del agua sobre la adhesión interfacial y la química. Finalmente, es difícil establecer correlaciones entre la adhesión de un sistema particular y la corrosión en el campo de las pruebas aceleradas. El conocimiento de tales correlaciones es importante para mejorar el pretratamiento de recubrimientos.

Por lo tanto se ha propuesto una prueba para estimar la adhesión de pinturas en los sustratos metálicos. La prueba se realiza con muestras inmersas en N – Metil pirrolidona (NMP), nombre con el que también se determina la prueba, a 60 ° C en el que se registra el tiempo para que la pintura sea delaminada completamente y de manera intacta.

El objetivo de la prueba es establecer la relación entre el tiempo de remoción de la pintura y los parámetros como el pretratamiento del metal, el metal base y el recubrimiento.

CAPÍTULO 2

Desarrollo experimental.

Se trabajó con dos aceros adquiridos con recubrimientos para el tratamiento y las pruebas correspondientes, los cuales son acero galvanizado y galvalume®. (Apéndice A)

Las pruebas que se realizan en los aceros se mencionan a continuación:

- Potencial contra tiempo
 - Placas desnudas en solución salina 3 % w
 - En CeCl_3 0.1M
 - En CeCl_3 0.1M + 3 mL H_2O_2 grado reactivo (30 %v) por litro de disolución
 - En solución salina 3 %w tratadas previamente en $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ *1

- Resistencia a la polarización
 - Placas desnudas en solución salina 3 % w
 - En CeCl_3 0.1M
 - En CeCl_3 0.1M + 3 mL H_2O_2 grado reactivo (30 %v) por litro de disolución
 - En solución salina 3 %w tratadas previamente en $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
 - Placas desnudas en solución salina 3 % w
 - En CeCl_3 0.1M
 - En CeCl_3 0.1M + 3 mL H_2O_2 grado reactivo (30 %v) por litro de disolución
 - En solución salina 3 %w tratadas previamente en $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

- Microscopia Electrónica de Barrido
 - Placas sin tratar (desnudas)
 - Tratadas en $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

- Pull -off
 - Placas sin tratar (desnudas)
 - Tratadas en $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

- N Metil Pirrolidona
 - Placas sin tratar (desnudas)
 - Tratadas en $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

- Pruebas de inmersión continua
 - Placas sin tratar (desnudas)
 - Tratadas en $\text{CeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

*1 Los tiempos de tratamiento de conversión se basan en diversas pruebas y trabajos publicados [14 – 24], llevados a cabo en materiales distintos al presente trabajo. Aquellos se justifican con los resultados de las pruebas de resistencia a la polarización posteriores.

1. Preparación de reactivos

El principal reactivo utilizado en el presente trabajo es la disolución de cloruro de cerio (CeCl_3) a una concentración fija de 0.1 g/L, la justificación para el uso de esta concentración se basa en estudios previos que indican las mejores eficiencias a bajas concentraciones reportadas en artículos y trabajo de tesis ^[18, 19, 22], aunque para materiales como el acero al carbono y el aluminio. Esta se preparó a partir de la dilución de soluciones de 1 y 10 g/L de CeCl_3 disuelto en electrolito de NaCl 0.1M (que sirve como electrolito soporte), disponibles en el laboratorio. Se puede adicionar 3 mL de agua oxigenada (H_2O_2) grado reactivo – treinta por ciento en volumen – por litro de disolución ^[20 – 30], dependiendo del experimento, como se muestra anteriormente para acelerar la precipitación de óxidos y/o hidróxidos de cerio.

Las disoluciones salinas se preparan de manera común disolviendo cloruro de sodio grado reactivo en agua destilada de acuerdo a la concentración que se indica.

2. Preparación de muestras

Para llevar a cabo las pruebas electroquímicas y las de microscopia se cortan placas de 2 x 2 cm que se desengrasan con solución detergente y agua común y posteriormente con agua destilada, así como un secado y desengrase total con acetona grado reactivo; todo al momento en que se realizan las pruebas. Las placas tratadas en inmersión continua en solución de cloruro de cerio con agua oxigenada consisten en sumergir las piezas, durante tiempos establecidos con pruebas realizadas previamente que muestran los tiempos óptimos de resistencia a la polarización, dejándolas reposar 24 horas en desecador.

Las pruebas de adherencia evaluadas con pull-off se llevan a cabo en placas de 10 x 7.5 cm, las pruebas de adherencia evaluadas con N Metil Pirrolidona se llevan a cabo en placas de 5 x 5 cm, ambas pruebas con los tratamientos de limpieza (desengrase) y con o sin tratamiento de conversión con cloruro de cerio antes mencionados.

3. Evaluación electroquímica

Las pruebas se llevan a cabo al menos por duplicado para cada uno de los aceros a evaluar (galvanizado y galvalume®) y en un arreglo de tres electrodos ya conocido, teniendo como electrodo de trabajo las placas correspondientes de los aceros, como contra electrodo grafito y como electrodo de referencia el electrodo de calomel ó plata /cloruro de plata, calibrando los equipos correspondientes, como se mencionará a continuación en cada una de ellas.

7.1. Pruebas de potencial contra tiempo

Llevados a cabo la limpieza y con o sin tratamiento se evalúa el tiempo en que se estabiliza el potencial, *potencial de reposo*. Este se determina con las pruebas de potencial contra tiempo llevadas a cabo en un equipo Vimar potencióstato – galvanostato PG – 2 EV y en un equipo Gill AC, calibrados de manera correspondiente con una resistencia (haciendo uso de la ley de Ohm) y una celda “dummy” (que es un arreglo simulador de un sistema electroquímico con parámetros establecidos), y tomando los tiempos de manera manual con cronómetro digital y directamente con el software del equipo Gill.

El tiempo de estabilización del potencial es indispensable para las pruebas electroquímicas posteriores.

7.2. Resistencia a la polarización

Con las consideraciones previas que se mencionan en la preparación de muestras y pruebas de potencial contra tiempo (calibración del equipo), se llevan a cabo las mediciones de resistencia a la polarización tanto en el potencióstato – galvanostato Vimar PG – 2 EV como en el Gill AC, con las calibraciones de rutina necesarias, ya indicadas.

La polarización para cada una de las mediciones de resistencia en las pruebas es de ± 10 mV con respecto al potencial de reposo en sentido catódico y posteriormente anódico, registrando las

respuestas en corriente correspondientes al estado estacionario, con lo que la resistencia a la polarización se calcula con la técnica de los tres puntos de la siguiente forma:

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

7.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Esta técnica llevada a cabo en el sistema de tres electrodos (figura 7.1) tanto para las placas sin tratamiento como para las placas con tratamiento, así como también para las placas con recubrimiento en inmersión continua (foto 1), conectado a un equipo Gill AC (calibrado como se indicó en la sección 7.1) que se programa para realizar un barrido de diez puntos por década de ± 10 mV de amplitud con frecuencias de 1×10^4 a 1×10^{-2} Hz, recomendadas según norma.

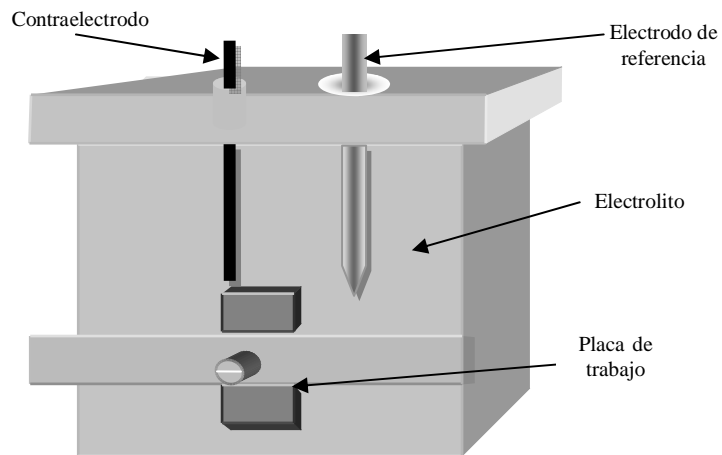


Figura 7.1 Diagrama de la celda con el arreglo de tres electrodos.

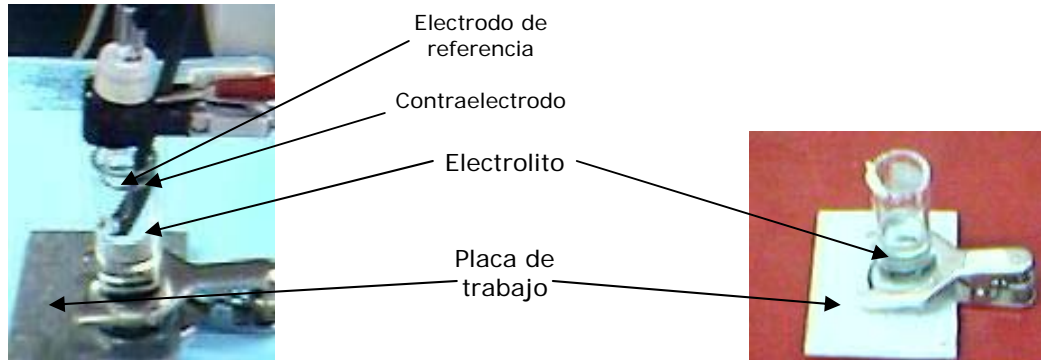


Foto 1. Dispositivo montado para las pruebas de inmersión continua para galvalume® y acero galvanizado.

La inmersión continua para las placas con recubrimiento, consistente de barniz transparente de poliuretano Polyform 11 000 (Apéndice C), del que se hablará con más detalle en cuanto a la preparación y aplicación se refiere, se lleva a cabo en un periodo de dos semanas monitoreando los cambios con espectroscopia de impedancia electroquímica en el equipo Gill AC.

4. Evaluación visual y pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido

Para observar las características físicas y químicas antes y después del tratamiento se hizo uso primeramente de una inspección visual descriptiva que nombra los detalles que pueden ser indicativos de los productos que se forman para proporcionar el perfil de anclaje y de protección corrosiva, y después de la microscopía electrónica de barrido para finalmente determinar la morfología y composición elemental de la capa de los productos de las reacciones químicas y electroquímicas, y como se afecta la capa protectora de la que ya estaban provista los aceros, así como también el sustrato mismo.

9. Técnicas de evaluación de tratamiento de conversión

9.1 Ensayo mecánico de adherencia (Pull- off)

Para llevar a cabo la prueba de Pull off, basado en la norma designada ASTM D 4541 – 02, es necesario contar con las placas de los aceros cortadas y limpias como ya se indicó aunque además se aplica una capa de pintura para evaluar la adherencia.

La pintura consiste de un barniz transparente de poliuretano Polyform 11 000 preparado con un catalizador, mezclados en relación tres a uno, más 10 % de solvente. Se controlan los espesores de película húmeda para obtener determinado espesor de película libre de humedad (película seca) con un rasador o cuchilla BYK GARDENER SERIE AG – 4300 (foto 2). Los espesores de película húmeda aplicados con el equipo mencionado son de aproximadamente 90 micras para obtener películas secas de entre 45 y 65 micras; estas últimas evaluadas con un medidor de espesores ELCOMETER 345, calibrado en cada prueba con los patrones de espesor.



Foto 2. Rasador o cuchilla BYK GARDENER SERIE AG – 4300

El equipo portátil para la realización del ensayo de adherencia es denominado ELCOMETER 106.

La prueba de adherencia se lleva a cabo con los pasos que a continuación se enlistan:

- 1) Selección de área limpia, libre de partículas que afecten la adherencia correcta, y con espesor en un rango no mayor a 100 micras.
- 2) Abrasión directa y ligera sobre la superficie seleccionada, con lija igual o menor a 400, que responda a la correcta adherencia del metal con las probetas a utilizar.
- 3) Aplicación de adhesivo epóxico de cianoacrilato, marca TOP, en las probetas de metal con área conocida, llamadas <<dolly>>, una vez que estos hayan sido limpiados con acetona, para remover residuos de pruebas anteriores que afecten la adherencia, y lijadas de igual manera que la superficie pintada.
- 4) Se deja un tiempo de reposo para la adherencia de al menos 24 horas. Posteriormente retirar la <<dolly>> cortando previamente el área delimitada. Se retira colocando el medidor de adherencia en forma vertical, aplicando la fuerza necesaria para desprender, a una velocidad no mayor a 1 MPa/s o 150 lb/in² La prueba no deberá exceder una duración mayor de 100 segundos.
- 5) Una vez desprendida la <<dolly>> se registra el valor de la fuerza y el porcentaje del área desprendida del sustrato.

9.2 Ensayo químico de adherencia

Para esta prueba será de nuevo necesaria la aplicación de la pintura, como ya se indicó, al igual que los tres primeros pasos de los numerados anteriormente. Asimismo se deja un tiempo de reposo de al menos 72 h. Por último se tienen los siguientes pasos de la prueba como tal:

- 1) En un vaso o recipiente de dimensiones convenientes para manipular la placa de acero correspondiente con las medidas especificadas, se vierte una cantidad aproximada de 50 ml de N – Metil Pirrolidona.
- 2) Se calienta la solución en un rango controlado de temperatura de entre 60 y 70 ° C.
- 3) Se introduce la placa a la temperatura de trabajo registrada, y se toman los tiempos de desprendimiento parcial o total de la pintura.
- 4) La prueba finaliza con el desprendimiento total de la pintura.

CAPÍTULO III

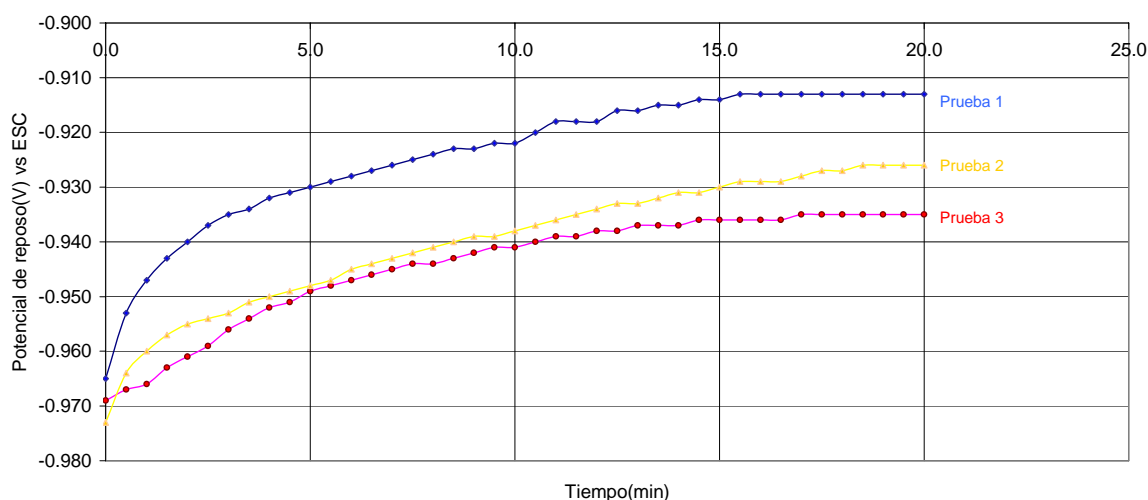
Resultados

10. Técnicas Electroquímicas

10.1 Pruebas electroquímicas para Galvalume®

Los siguientes gráficos, 10.1 y 10.2, muestran los resultados obtenidos de potencial contra tiempo de Galvalume® inmerso en solución de cloruro de cerio y cloruro de cerio más agua oxigenada para determinar el tiempo de tratamiento y comparar el efecto del agua oxigenada en lo que al valor de potencial y a la estabilización de este se refiere.

Cabe recordar que la concentración utilizada de cloruro de cerio se realizó basada en los resultados obtenidos de pruebas previas que han sido reportados en otros trabajos ^[19,25,27,29], al igual que para la concentración de agua oxigenada.



Gráfica 10.1 Comportamiento del Potencial contra Tiempo de Galvalume® expuesto en cloruro de cerio 0.1 M

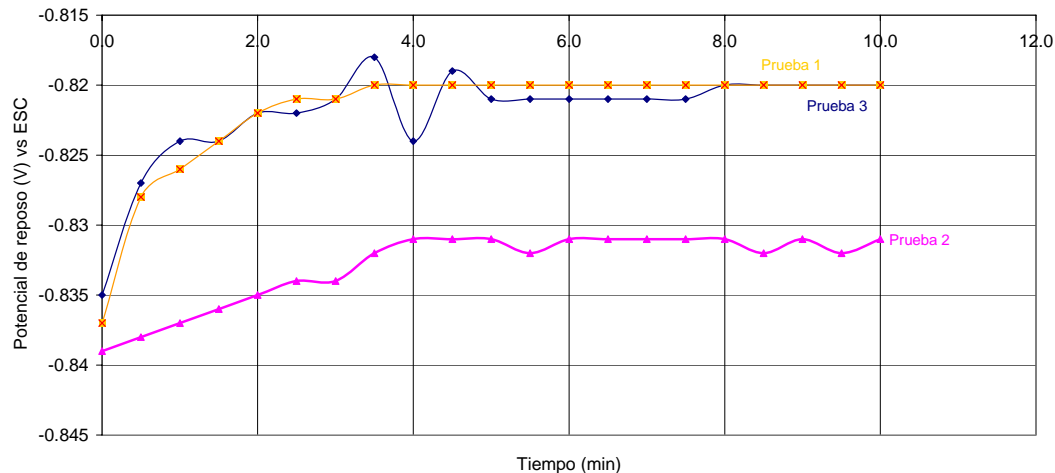
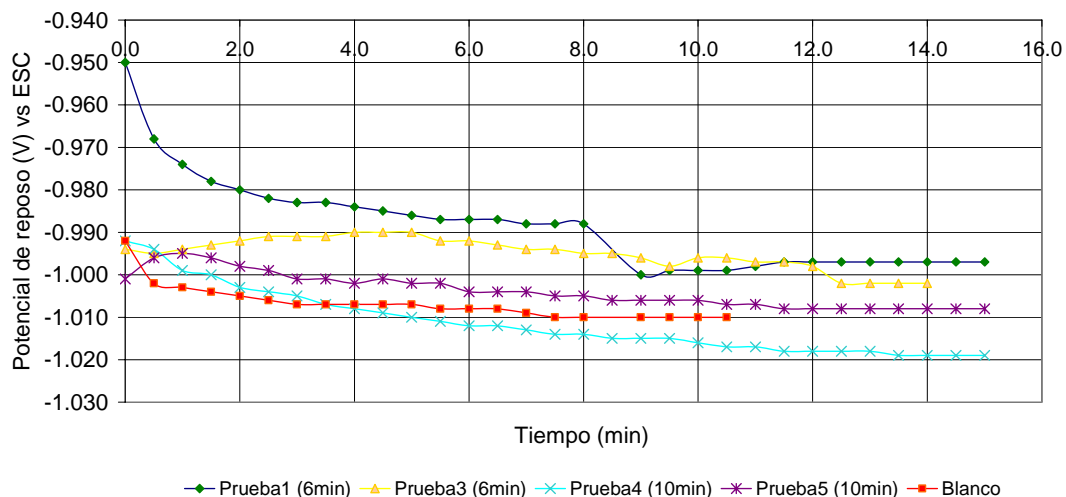


Gráfico 10.2 Comportamiento del Potencial contra Tiempo de Galvalume® expuesto en CeCl_3 con agua oxigenada.

Los tiempos de estabilización del potencial de corrosión, mostrados en los gráficos 10.1 y 10.2, decrecieron hasta prácticamente la mitad (desde un intervalo de 16 a 20 minutos a un intervalo de 7 a 10 minutos) y los potenciales se desplazaron hacia el sentido positivo (noble o anódico) una vez que se agregó el agua oxigenada. Esto indica que el agua oxigenada beneficia el proceso puesto que reduce los tiempos de inmersión para estabilizar el potencial y además reduce la corrosión, pues el valor del potencial es menor para el segundo (de aproximadamente -820 mV) caso con respecto al primero (con valor aproximado de entre -912 y -935 mV). Aunado a esto se realizaron pruebas de inmersión de galvalume® en solución salina 3% y en solución de cloruro de cerio 0.1 M teniendo como electrolito soporte cloruro de sodio para este último caso, donde se obtuvieron valores para la resistencia a la polarización de $2500 \Omega\text{-cm}^2$ y $3472 \Omega\text{-cm}^2$ respectivamente, lo que sirve como indicativo de que este segundo medio (que es el del tratamiento de conversión) es menos agresivo, no así cuando se agrega el agua oxigenada y se trata la muestra durante un corto tiempo, pues como se verá en el gráfico 10.5, se observa una disminución en la resistencia a la polarización.

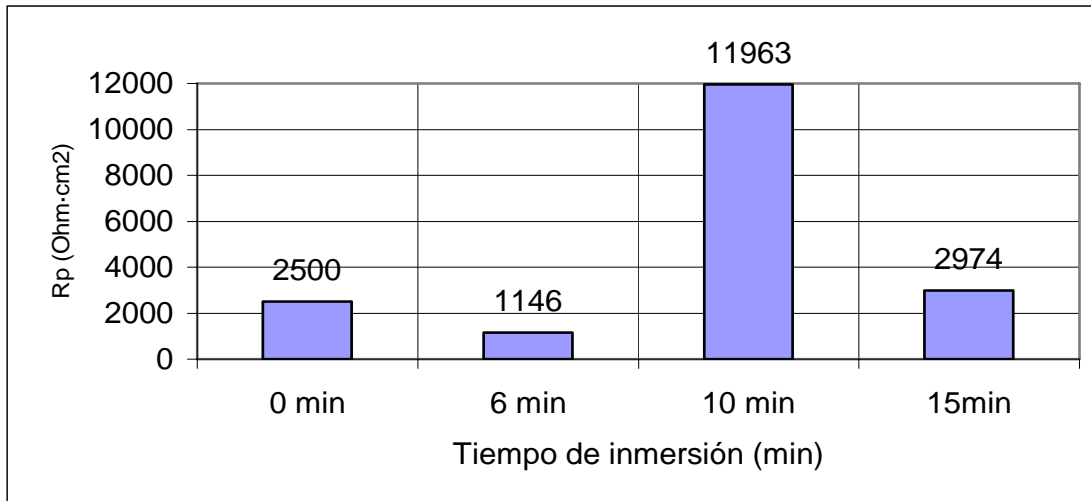
Por otra parte, el gráfico 10.3 muestra el comportamiento del potencial contra el tiempo en una disolución de prueba de cloruro de sodio al 3 % en peso, una vez que se ha aplicado el tratamiento de inmersión en cloruro de cerio y agua oxigenada, a Galvalume®, variando los tiempos de inmersión, e incluyendo un blanco para comparar.



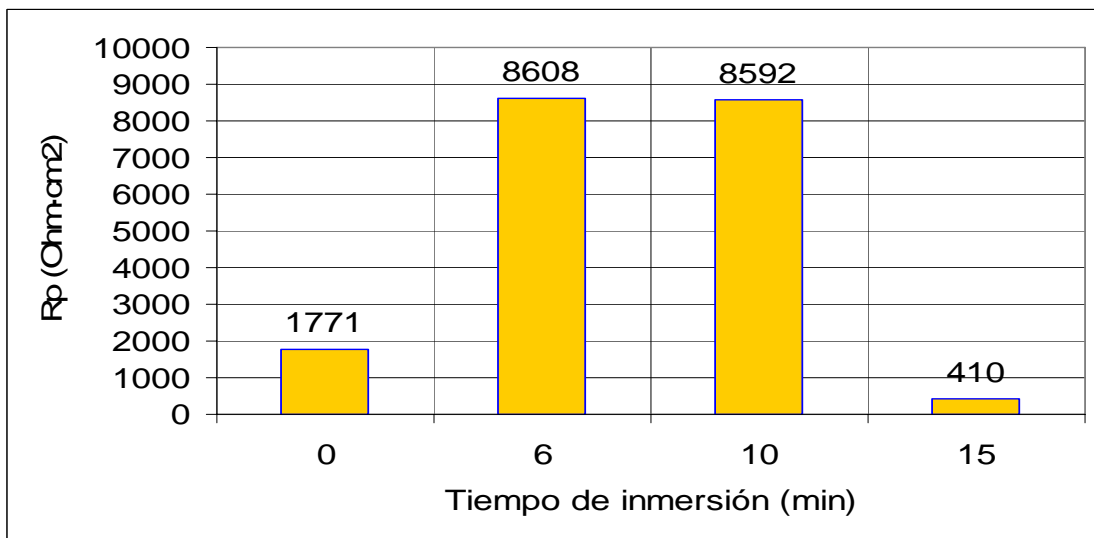
Gráfica 10.3 Comportamiento del potencial contra el tiempo de Galvalume® con tratamiento en cloruro de cerio más agua oxigenada, expuestas en solución de cloruro de sodio al 3 %w.

En este caso se tiene un aumento en los tiempos de estabilización del potencial, de un intervalo de 8 a 10 minutos a un intervalo de 12 a 14 minutos. No se observan cambios considerables en el potencial de reposo con respecto a la aplicación del tratamiento con sales de cerio cuando se expone en la solución de cloruro de sodio pues estos oscilan entre -990 y -1019 mV, inclusive para la muestra sin tratamiento (blanco). Cabe además mencionar que esto último se observa con el mismo comportamiento en las pruebas de potencial contra tiempo llevadas a cabo en el equipo Gill, por lo que no se considera necesario mostrarlas.

Una justificación de los tiempos de tratamiento de conversión en las pruebas anteriores (con resultados mostrados en 10.3) se basa en los siguientes gráficos, 10.4 y 10.5, que son de resistencia a la polarización contra el tiempo inmerso en la solución de cloruro de cerio y agua oxigenada.



Gráfica 10.4 Resistencia a la polarización promedio en función del tiempo de inmersión en CeCl_3 con agua oxigenada de Galvalume® expuesto en NaCl 3 %. Mediciones realizadas en el equipo Potenciostato Galvanostato Vimar.

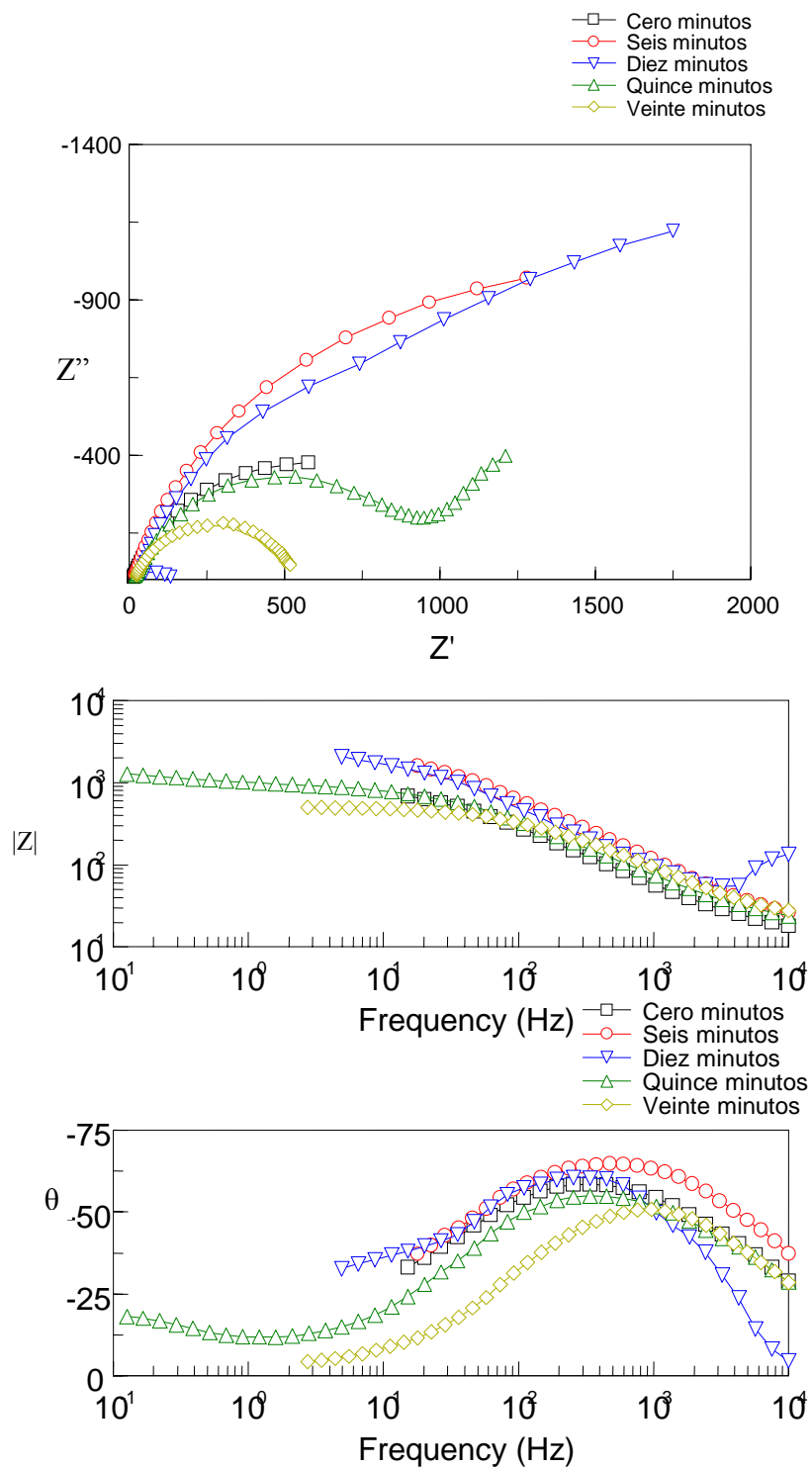


Gráfica 10.5 Resistencia a la polarización promedio en función del tiempo de inmersión en CeCl_3 con agua oxigenada de Galvalume® expuesto en NaCl 3 %. Mediciones realizadas en equipo Gill AC

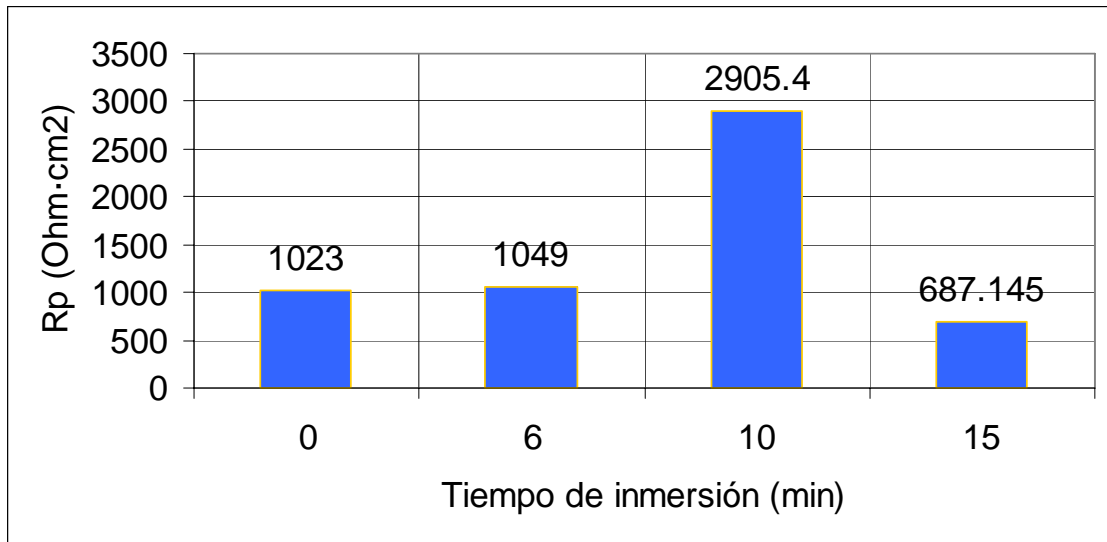
Los gráficos 10.4 y 10.5 muestran que las mayores resistencias a la polarización se presentan en 6 minutos (con valores de 1146 y 8608 $\Omega\cdot\text{cm}^2$) y 10 minutos (11903 y 8592 $\Omega\cdot\text{cm}^2$) pero con la diferencia de que mientras que para una la mayor resistencia se presenta a 10 minutos y la otra a

6 minutos. Además hay una gran dispersión en los datos de resistencia a la polarización medidos y graficados, tanto con respecto a los equipos como a los valores tomados en el promedio de las resistencias a la polarización (no mostrados), esto muy probablemente debido a las rayaduras presentadas sobre el recubrimiento del material que afectan los resultados en el sentido de que varían los valores en inclusive ordenes de magnitud, por lo que el valor discriminante será proporcionado por el resultado obtenido en la prueba de impedancia. Para finalizar, se tiene que la inmersión superior a un tiempo de 10 minutos afecta negativamente la resistencia a la polarización, disminuyéndola hasta valores muy similares para los resultados obtenidos en el equipo Vimar de 2500 y 2900 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente (Gráfico 10.4), y hasta valores inclusive menores para los resultados obtenidos en el equipo Gill: 1771 contra 410 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Gráfico 10.5).

Los últimos gráficos, de esta sección corresponden a las pruebas de EIS y muestran los valores que se utilizarán para determinar los valores considerados como reales de resistencia a la polarización. Con el debido tratamiento, es decir restando las contribuciones resistivas y realizando un ajuste circular para obtener los valores promedio de la resistencia a la polarización (gráfico 10.6) en el diagrama de Nyquist, es posible comparar los resultados de resistencia a la polarización mostrados en el gráfico 10.7.



Gráfica 10.6 Diagrama de Nyquist y Bode, respectivamente, para Galvalume® con tratamiento de conversión diversos tiempos, en CeCl_3 con agua oxigenada, expuesto en cloruro de sodio al 3% en peso



Gráfica 10.7 Resistencia a la polarización de Galvalume® contra tiempo de inmersión obtenida de EIS.

Con los datos de los diagramas y el promedio de los valores obtenidos de las pruebas se tiene un comportamiento muy similar al resultado de las lecturas de resistencia a la polarización, los valores mayores de resistencia a la polarización son de 6 minutos con $1049 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y 10 minutos con $2905 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Existe todavía mucha dispersión de datos, pero no deja dudas para indicar que la mayor resistencia a la polarización se presenta a un tiempo de tratamiento de diez minutos.

Con lo anterior se tiene que no es factible, ni correcto, asignar un valor de resistencia a la polarización puesto que existe una gran dispersión de datos que no coinciden pero que sirven para el análisis de tendencias en el comportamiento de las propiedades anticorrosivas.

Por lo que se observa, los mejores valores para la resistencia a la polarización se obtienen a un tiempo de tratamiento de diez minutos y por tanto serán estos los que se usen previos a las pruebas de adherencia para estudiar su comportamiento en las pruebas realizadas en inmersión continua.

10.2 Pruebas electroquímicas para Acero Galvanizado

Al igual que en el caso del Galvalume® se tienen 2 pares de gráficos de potencial contra tiempo. Los primeros, 10.8 y 10.9, muestran los efectos del uso del agua de oxigenada en el tratamiento de conversión. Los siguientes, 10.10 y 10.11, sirven como muestra de los efectos del tratamiento de conversión, en lo que se refiere al potencial de estabilización.

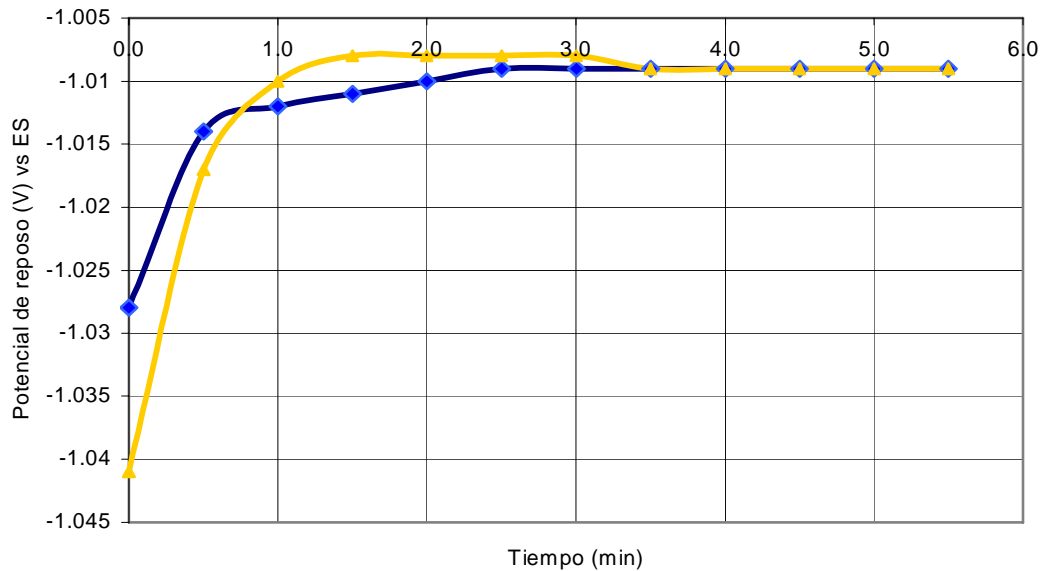


Gráfico 10.8 Potencial contra tiempo de Acero Galvanizado expuesto en cloruro de cerio 0.1 M

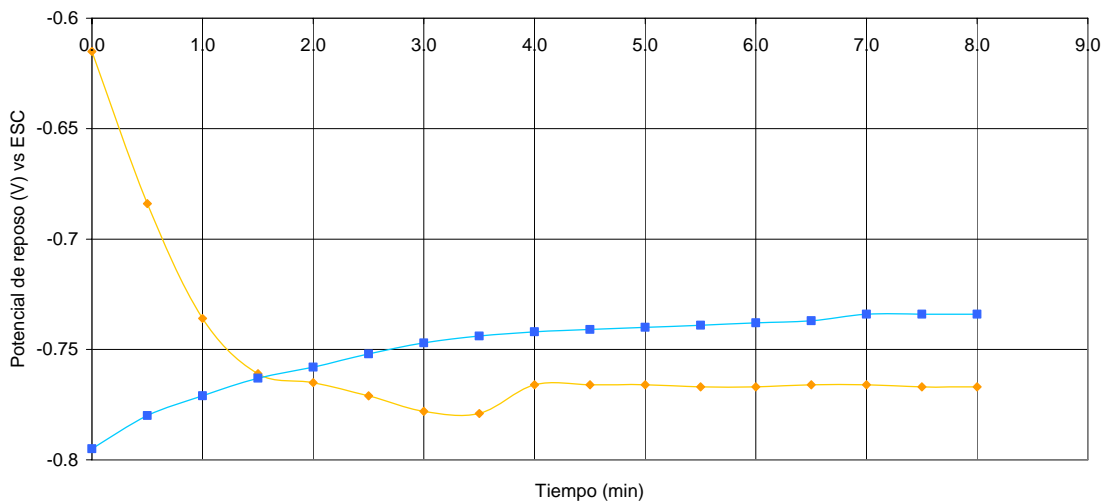


Gráfico 10.9 Potencial contra tiempo de Acero Galvanizado expuesto en CeCl_3 con agua oxigenada

Como se observa en el anterior gráfico, 10.9, comparado con el gráfico 10.8, los potenciales se desplazan anódicamente como sucedió en el caso del galvalume®, y aún de manera más notoria: de -1.009 V a aproximadamente -0.75V. Por otro lado, en lo que se refiere a la estabilización del potencial el tiempo no se ve modificado al agregar agua oxigenada, sino que prácticamente se tiene el mismo tiempo de estabilización. Lo que indica inicialmente que el agua no favorece la estabilización del potencial pero sí indica una menor agresividad del medio si observamos el valor del potencial con respecto al primero, este último fue más anódico.

Por otra parte, en los siguientes gráficos se analiza el comportamiento del potencial en función del tiempo del acero galvanizado sin tratar y una vez que ha sido tratado, obteniéndose lo siguiente:

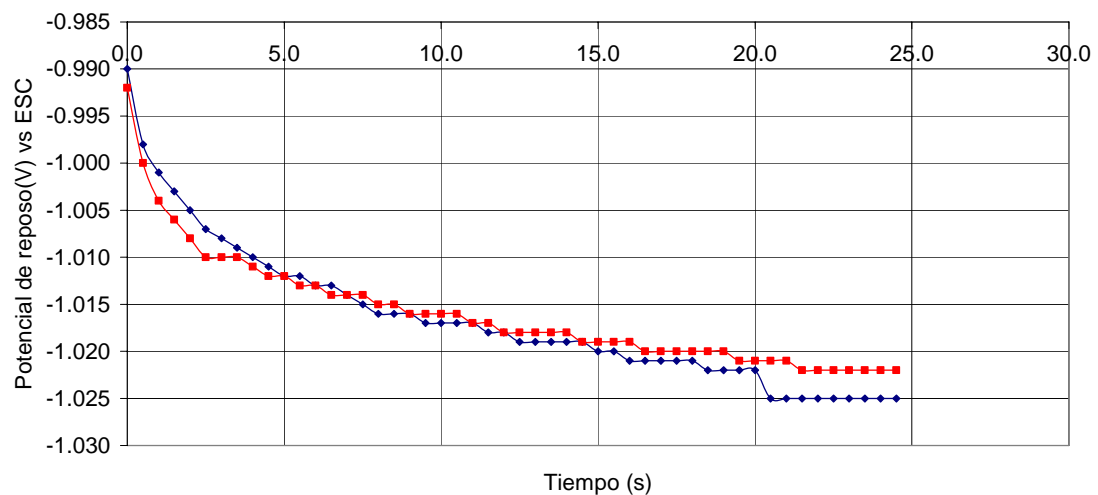


Gráfico 10.10 Comportamiento del potencial contra tiempo de Acero Galvanizado expuesto en NaCl 3 %

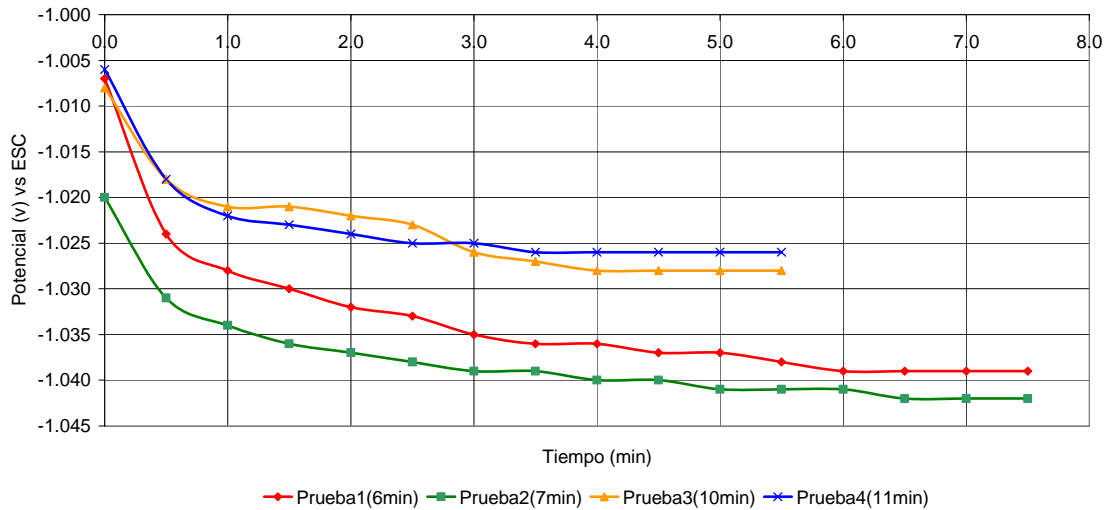


Gráfico 10.11 Comportamiento del potencial contra tiempo de Acero Galvanizado expuesto en NaCl 3 % tratado previamente en $CeCl_3$ con agua oxigenada durante 6, 7, 10 y 11 minutos respectivamente.

En el gráfico 10.11 se muestra una tendencia del potencial de corrosión con el tiempo de tratamiento, así para cada prueba se observa la disminución del tiempo de estabilización de dicho potencial una vez que se someten las muestras al tratamiento de conversión (comparando con el gráfico 10.10) hasta reducirse inclusive a menos de un cuarto del tiempo, es decir, desde un potencial de aproximadamente -1.023 V en 21 minutos hasta un potencial de aproximadamente -1.027 en 4 minutos para las muestras de 10 y 11 minutos de inmersión en cerio más agua oxigenada. Por otro lado, con respecto a los valores de potencial se observa un desplazamiento en el sentido anódico con respecto al tiempo en que se sometieron las muestras al tratamiento.

Es sin embargo, una inmersión de 10 minutos el tiempo de tratamiento más apropiado por los resultados obtenidos en resistencia a la polarización, como se ve en los siguientes gráficos, 10.12 y 10.13.

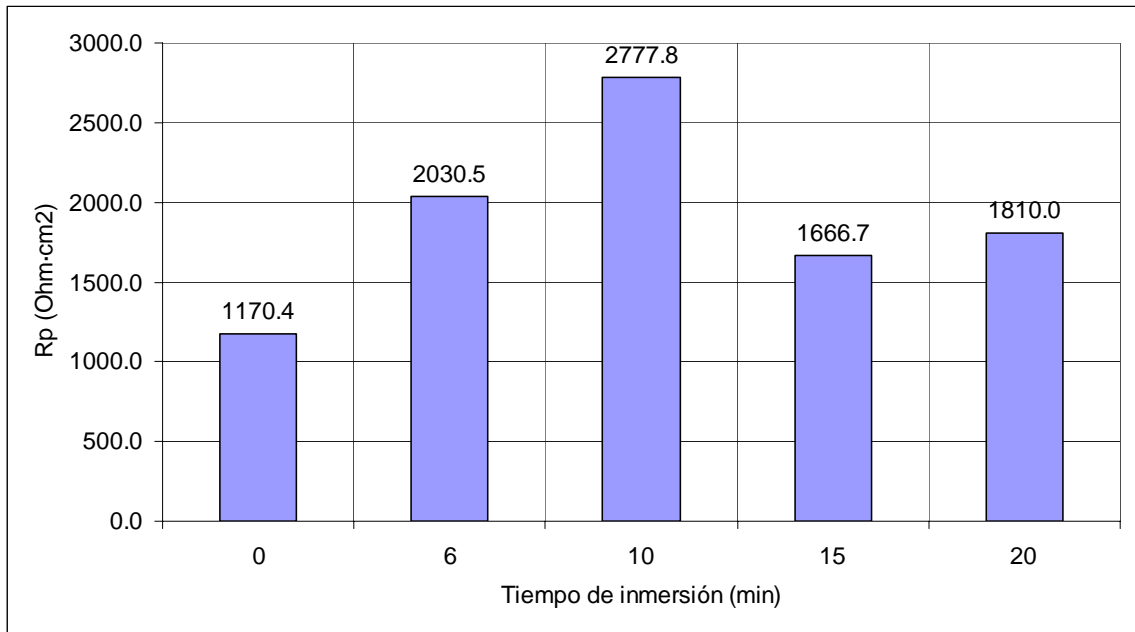


Gráfico 10.12. Resistencia a la polarización promedio en función del tiempo de inmersión en CeCl_3 con agua oxigenada de Acero Galvanizado expuesto en NaCl 3 %. Mediciones realizadas en equipo Potenciostato Galvanostato Vimar.

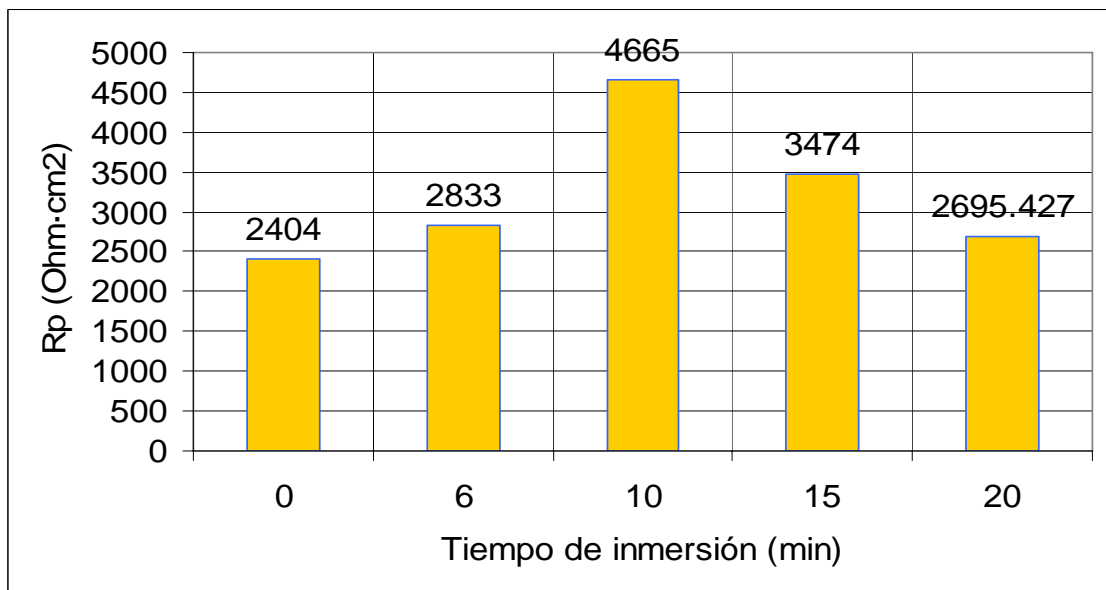
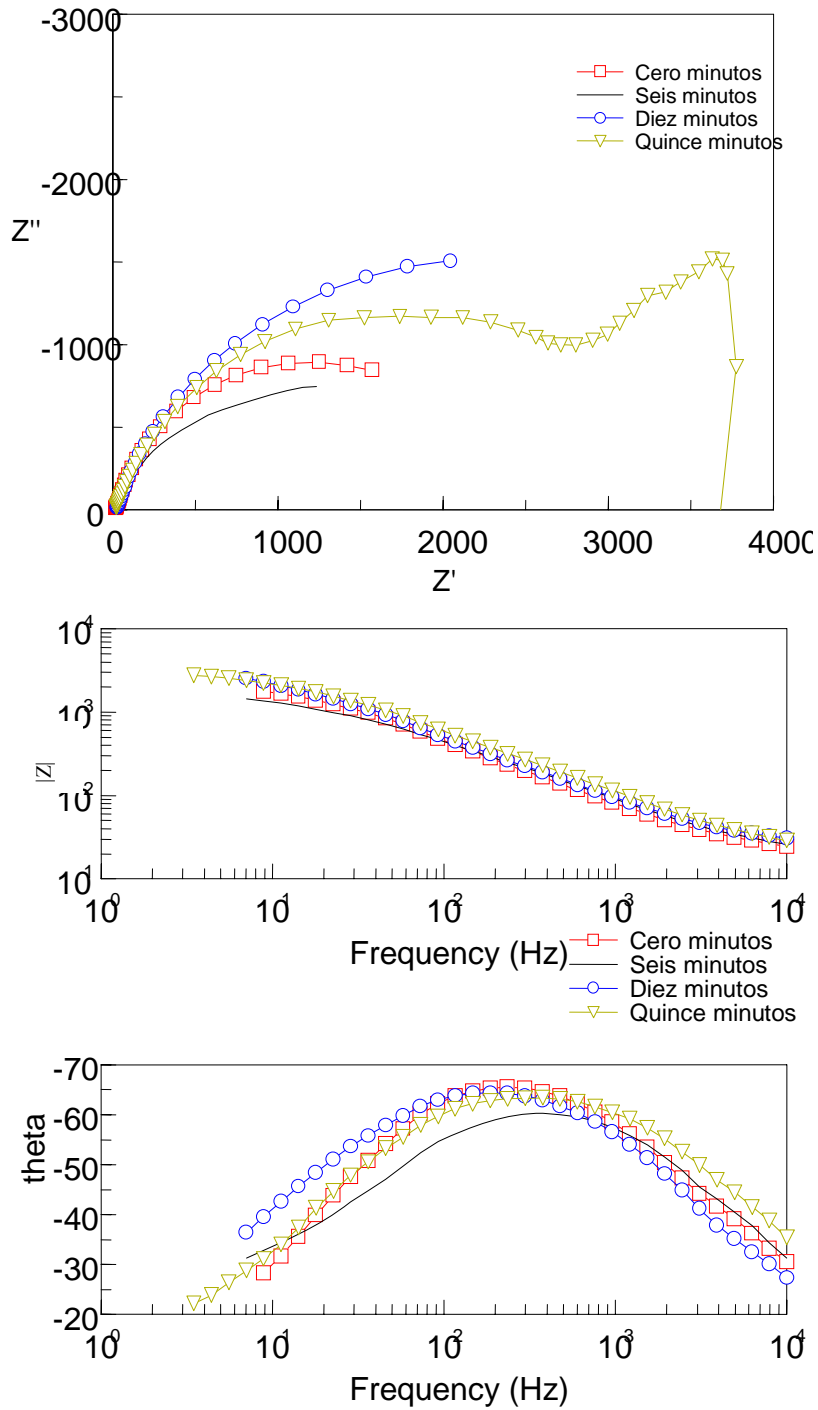
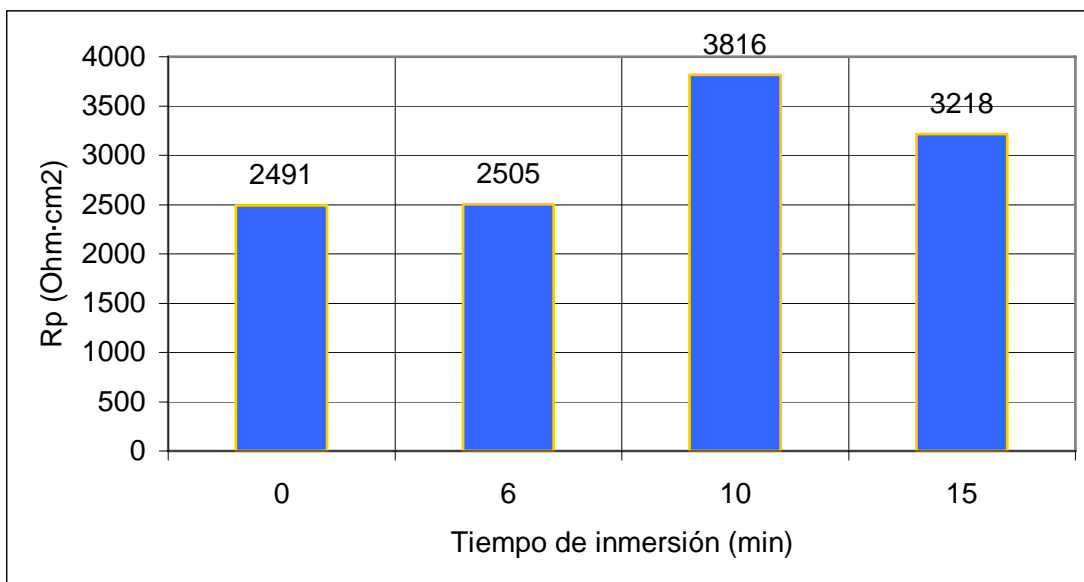


Gráfico 10.13. Resistencia a la polarización promedio en función del tiempo de inmersión en CeCl_3 con agua oxigenada de Acero Galvanizado expuesto en NaCl 3 %. Mediciones realizadas en equipo Gill AC.

Para el caso del acero galvanizado se tiene una tendencia muy clara del tiempo de inmersión con la resistencia a la polarización. Obteniéndose el mayor punto de resistencia a la polarización de la muestra expuesta en cloruro de sodio, tratada previamente 10 minutos en inmersión en Cloruro de Cerio con agua oxigenada. Aunque los valores difieren, las tendencias son similares y se corroboran con los resultados obtenidos con la técnica de EIS, cuyos gráficos se muestran a continuación.



Gráfica 10.14 Diagrama de Nyquist y Bode, respectivamente, para Acero Galvanizado con tratamiento de conversión diversos tiempos, en $CeCl_3$ con agua oxigenada, expuesto en cloruro de sodio al 3 %.



Gráfica 10.15 Resistencia a la polarización de Acero Galvanizado contra tiempo de inmersión obtenida de EIS.

Se observa que al igual que en el gráfico 10.12 de Rp contra tiempo de inmersión, la mayor resistencia a la polarización está en un tiempo de 10 minutos, y la tendencia es en aumento hasta antes de ese tiempo y decrece posterior a un tiempo de tratamiento mayor de los diez minutos. Estos valores son el resultado de un ajuste circular y un promedio de los datos graficados en el diagrama de Nyquist (gráfico 10.14) y mostrados en el gráfico 10.15.

11. Ensayo mecánico y ensayo químico de adherencia

Los resultados de las pruebas de adherencia con el ensayo mecánico y químico se muestran en la siguiente tabla 11.1 para observar y comparar las tendencias de las propiedades de adherencia para Galvalume® y Acero Galvanizado. Cabe recordar que las pruebas realizadas se llevaron a cabo en muestras con tiempos de tratamiento de diez minutos en ambos materiales y un blanco para comparar. Los espesores de película seca obtenida son de 53.9 μm y 56.4 μm promedio sin y con tratamiento respectivamente para Acero Galvanizado; 70.3 μm y 80 μm promedio sin y con tratamiento respectivamente para Galvalume®.

Material	No.	Prueba de Pull – off	Porcentaje de área de falla	Prueba de NMP
Galvalume®	Bco. 1	90 lb/in ²	100 %	27 minutos inmerso
	Bco. 2	80 lb/in ²	100 %	
	1	60 lb/in ²	100 %	9 minutos inmerso
	2	36 lb/in ²	100 %	
Acero Galvanizado	Bco. 1	80 lb/in ²	100 %	22 minutos inmerso
	Bco. 2	80 lb/in ²	100 %	
	1	90 lb/in ²	100 %	30 minutos inmerso
	2	100 lb/in ²	100 %	

Tabla 11.1 Valores de esfuerzo para la adherencia en muestras en prueba de Pull – off y tiempo de inmersión en N –Metil Pirrolidona (NMP) para desprender el recubrimiento aplicado.

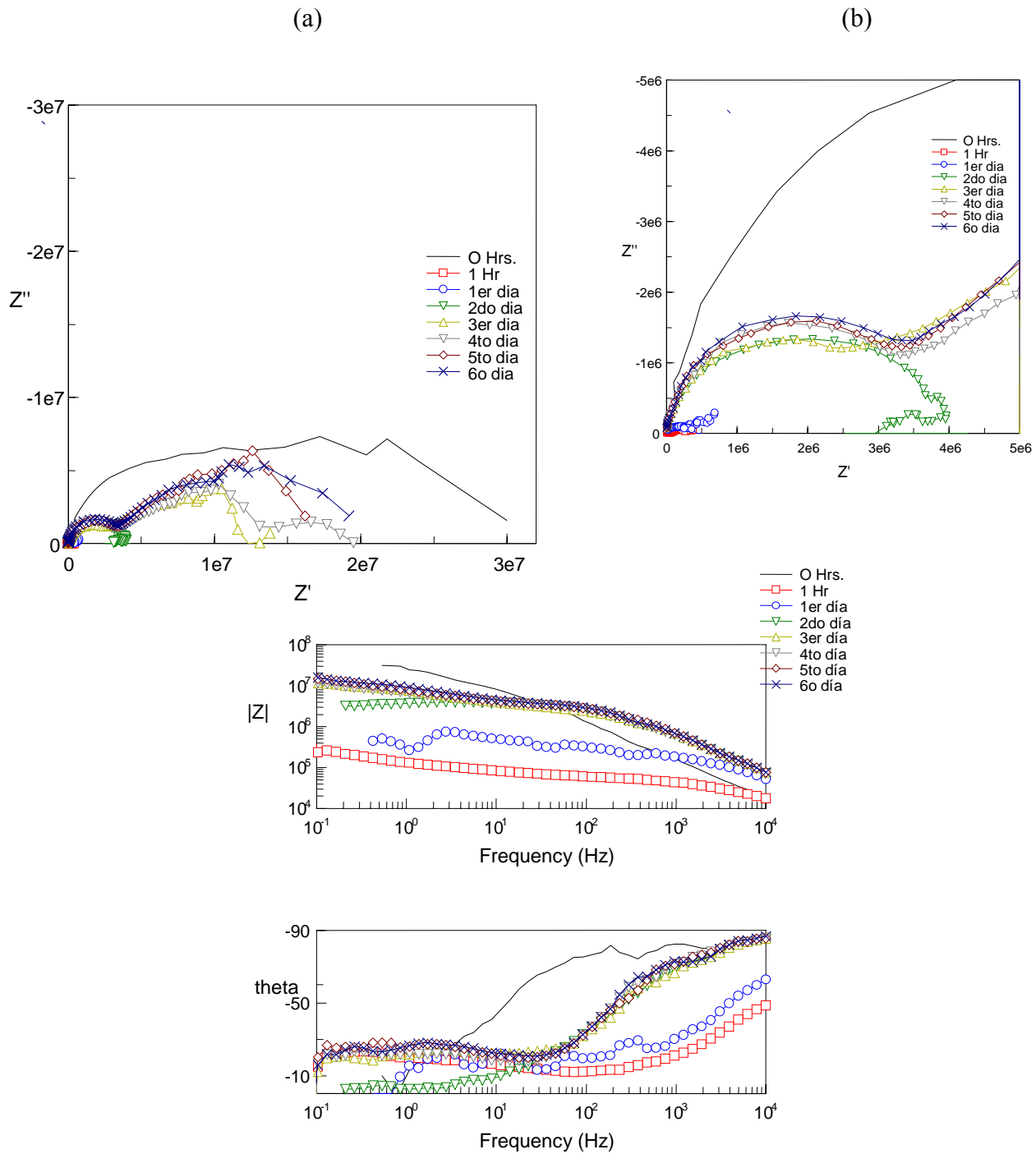
Para el caso de Galvalume® se tiene una disminución en la adherencia (con el ensayo de Pull – off y corroborado con el ensayo de N – Metil Pirrolidona) del blanco con respecto a la muestra cuando se le ha aplicado el tratamiento con CeCl₃ con agua oxigenada. Con respecto al Acero Galvanizado se obtiene un comportamiento totalmente contrario con lo que sucede con el Galvalume®, es decir, se ve acrecentado el valor de la adherencia (evaluada y corroborada como ya se dijo) de las muestras sin tratamiento con respecto a las que se trataron en CeCl₃ con agua oxigenada. Sin embargo los valores numéricos obtenidos son muchos menores de los esperados para el Acero Galvanizado, ya que la variación de estos no es mayor del 15 %.

12. Pruebas de inmersión continua en cloruro de sodio

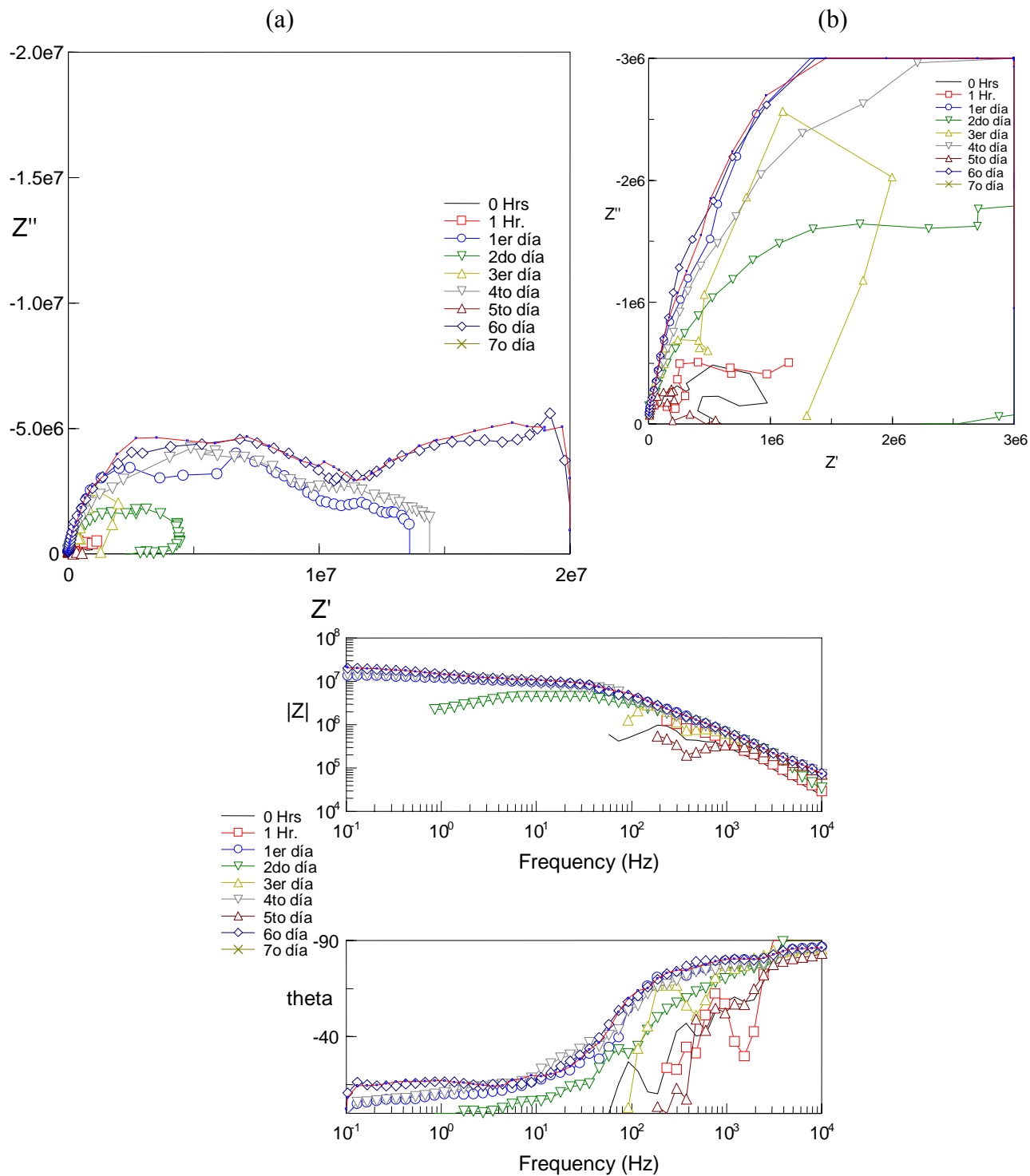
Las pruebas presentadas a continuación se realizaron para las muestras de Galvalume® y Acero Galvanizado con los mejores resultados obtenidos en cuanto a la resistencia a la polarización se refiere. Se pintan las placas con el barniz ya especificado y con los espesores de película de entre 60 y 70 µm para el primer material mencionado, y de 53 a 56 µm para el segundo.

12.1 Pruebas de inmersión para Galvalume®

Los gráficos presentados a continuación, gráfico 12.1 y gráfico 12.2, corresponden a las pruebas de inmersión continua para Galvalume® durante un periodo de dos semanas, monitoreando regularmente solo en días hábiles con EIS. Los resultados de las pruebas pertenecen a la muestra sin tratamiento previo (blanco) y la muestra con un tiempo de tratamiento de diez minutos inmersa en CeCl_3 con agua oxigenada, puesto que estas placas fueron las que presentan las mejores propiedades anticorrosivas.



Gráfica 12.1 Diagramas de Nyquist y Bode, respectivamente, para Galvalume® sin tratamiento (blanco); inmersión continua en solución salina 3 %. (a) Diagrama de Nyquist con los ejes ajustados a la escala mayor. (b) Diagrama de Nyquist con los ejes ajustados para visualizar los valores más pequeños de las pruebas a 1 y 24 horas. Los espesores del recubrimiento son de 60 micras en promedio.



Gráfica 12.2 Diagramas de Nyquist y Bode, respectivamente, para Galvalume® tratado en $CeCl_3$ con agua oxigenada; inmersión continua en solución salina 3 %.(a) Diagrama de Nyquist con los ejes ajustados a la escala mayor. (b) Diagrama de Nyquist con los ejes ajustados para visualizar los valores más pequeños de las pruebas a 1 y 24 horas. Los espesores del recubrimiento son de 60 micras en promedio.

En esta serie de gráficos (12.1 y 12.2) se observa la impedancia más alta para el primer monitoreo de la prueba sin tratamiento (aproximadamente $3.1E7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y que disminuye cerca de un orden de magnitud con respecto a la primera hora de monitoreo (alrededor de $3.75E6 \Omega \cdot \text{cm}^2$), o sea de contacto con el electrolito. Los siguientes tres días de monitoreo los valores de impedancia se ven en aumento hasta llegar a casi el valor inicial de dicho monitoreo, al menos en orden de magnitud (con valor cercano a $2.7E6 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Esto se puede deber a que se establezca una capa de productos de corrosión que sea protectora y que genere una resistencia que sirve como protección conjunta con la capa de recubrimiento del Galvalume®. Por otro lado se tiene que para la muestra tratada con CeCl_3 y agua oxigenada (gráfico 12.2), se obtiene la menor impedancia para el primer monitoreo (con valor aproximado de $5E5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), lo que indica una permeabilidad de la pintura que permite el contacto del electrolito con el sustrato metálico; posteriormente se observa un aumento progresivo en el valor de la impedancia y el mayor valor para el séptimo día de monitoreo (cercanamente a $2.2E7 \Omega \cdot \text{cm}^2$), lo que indica que se forman productos de corrosión que pueden solo atribuirse al tratamiento de conversión y que se pueden tratar de óxidos u hidróxidos de cerio. Lo que implica que al formarse dichos productos se suma al recubrimiento para proteger de forma más efectiva del paso de electrolito, aumentando también el tiempo de vida dicho recubrimiento.

12.2 Pruebas de inmersión para Acero Galvanizado

Los siguientes gráficos 12.3 y 12.4 corresponden a las pruebas de inmersión continua en cloruro de sodio durante dos semanas monitoreando igualmente solo en días hábiles la muestra de acero galvanizado sin tratamiento de conversión (blanco) y la muestra tratada durante diez minutos en cloruro de cerio con agua oxigenada, esto debido a que, como en el caso del galvalume®, estas placas tratadas presentan los más altos valores de resistencia a la polarización.

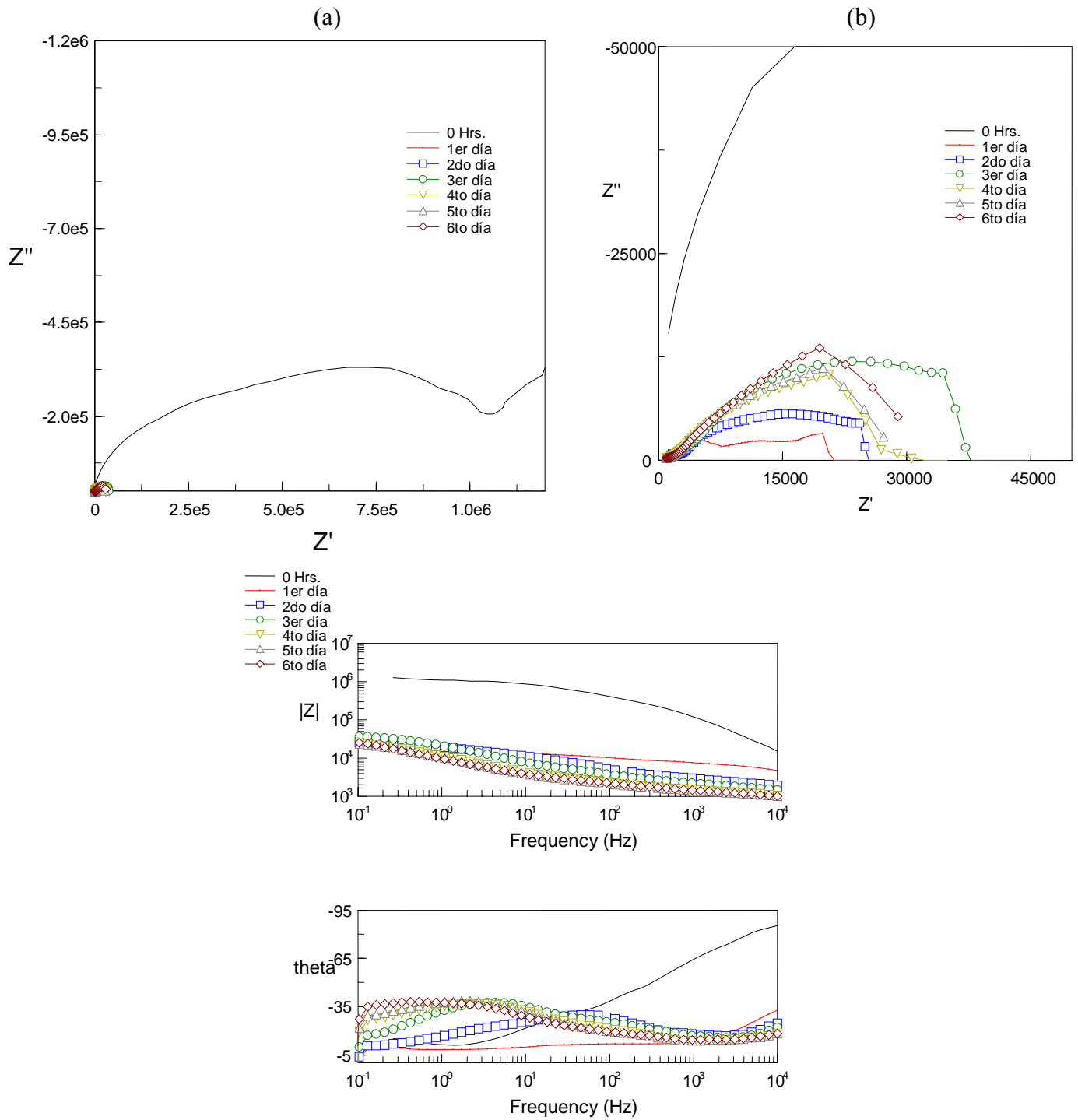


Figura 12.4 Diagramas de Nyquist y Bode, respectivamente, para Acero Galvanizado sin tratamiento; inmersión continua en solución salina 3 %.(a) Diagrama de Nyquist con los ejes ajustados a la escala mayor. (b) Diagrama de Nyquist con los ejes ajustados para visualizar los valores más pequeños de las pruebas. Los espesores del recubrimiento son de 54 micras en promedio.

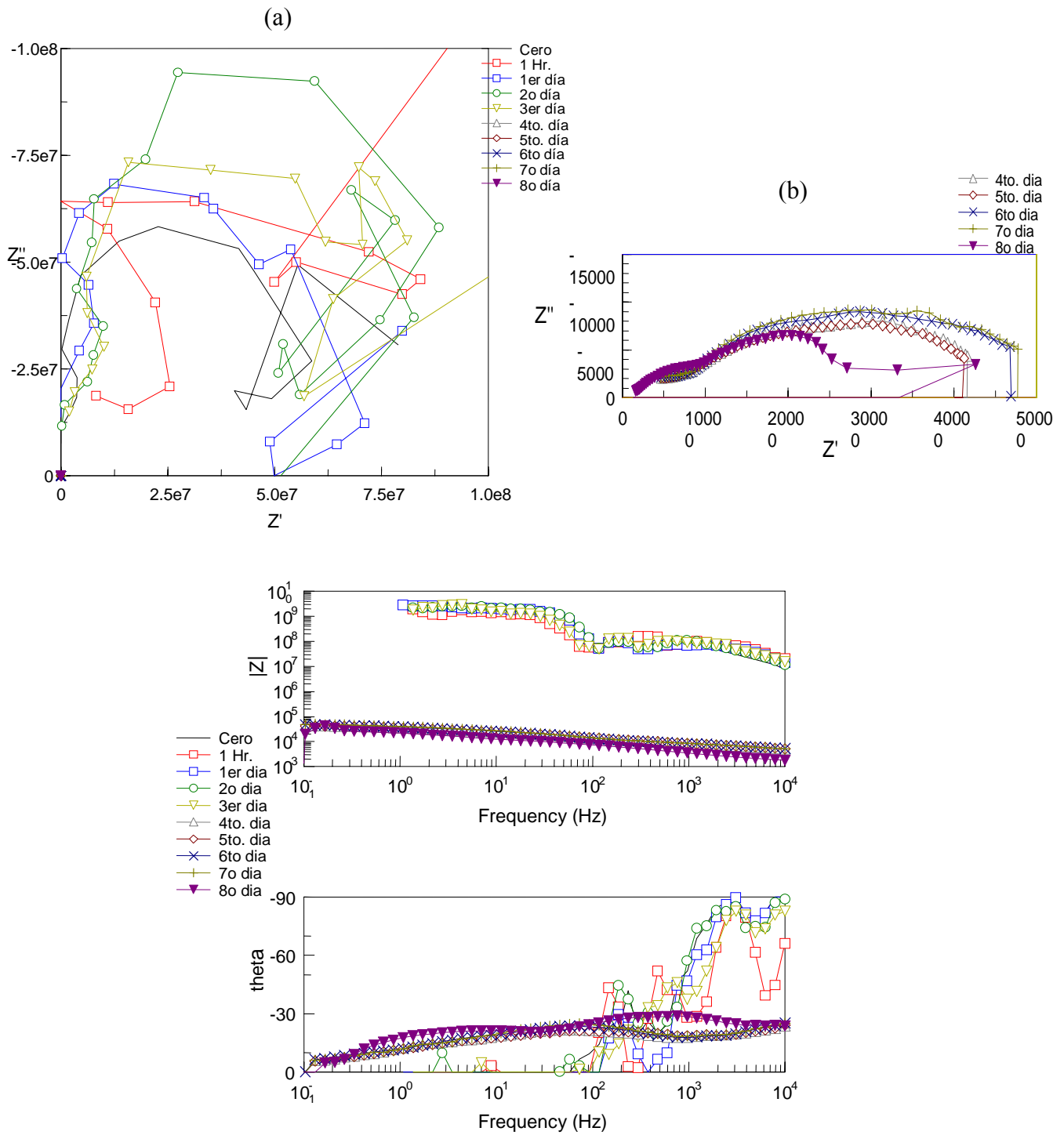


Figura 12.5 Diagramas de Nyquist y Bode, respectivamente, para Acero Galvanizado tratado en $CeCl_3$ con agua oxigenada; inmersión continua en solución salina 3 %. (a) Diagrama de Nyquist con los ejes ajustados a la escala mayor. (b) Diagrama de Nyquist con los ejes ajustados para visualizar los valores más pequeños de las pruebas. Los espesores del recubrimiento son de 56 micras en promedio.

Primero hay que mencionar que existe una gran dispersión de datos en los puntos graficados en el diagrama de Nyquist, figura 12.5, en los que se descarta que el equipo este descalibrado puesto que este se revisa antes del comienzo de las pruebas diarias; por lo que el registro tan disperso es posiblemente atribuible a una alta resistividad de la capa de recubrimiento que no permite el contacto con el electrolito, produciendo registros muy dispersos como se ve en los primeros monitoreos. Por el contrario, a partir del cuarto día, los registros en los diagramas son claros en cuanto a la forma de los semicírculos, a la impedancia y al ángulo.

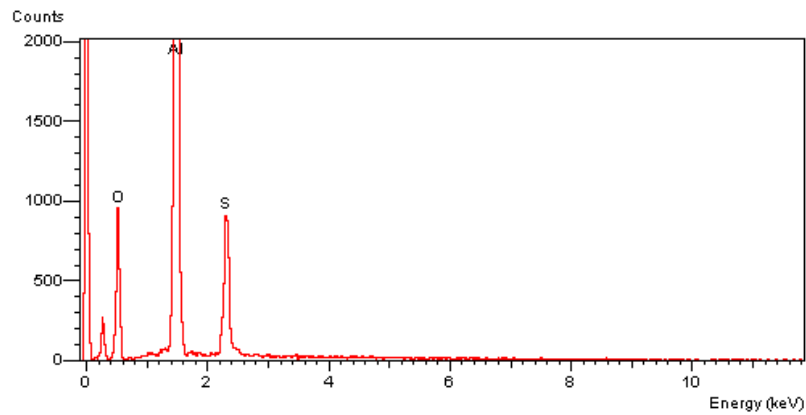
Segundo, en este caso se tiene que para la muestra sin tratar de Acero Galvanizado en inmersión continua en cloruro de sodio (blanco) el valor mayor de impedancia es para el primer monitoreo, es decir, cuando al principio de la prueba se pone en contacto la placa con el electrolito, y corresponde a un valor superior aproximado de $1E6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Éste disminuye al primer día de exposición, evidenciando que se ha producido el contacto directo de la muestra de acero con el electrolito (hasta aproximadamente $2E4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y aumenta ligeramente hasta no más de $4E4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, volviendo a bajar y a aumentar en un intervalo del mismo orden de magnitud y hasta aproximadamente $3E4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Por último para la muestra de Acero Galvanizado tratada en cloruro de cerio y agua oxigenada (gráfico 12.5) se observa un alto valor inicial de impedancia en comparación con el blanco, del orden de $1E8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, y crece hasta el segundo día de monitoreo donde se alcanza un valor de un orden de magnitud mayor, $1E9 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Posteriormente al tercer día decrece el valor de impedancia sin que tal decrecimiento sea mayor a un orden de magnitud, para que en días posteriores aumente hasta casi el mismo valor que con respecto al blanco (3 o $4E4 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Hay que hacer hincapié en que el tiempo real de monitoreo es más prolongado para la muestra tratada porque ésta presenta mayores impedancias. Lo que lleva a lo siguiente: mientras que para la muestra blanco se observa un decaimiento en el valor de impedancia para el primer día, para la muestra tratada se tiene un decaimiento considerable hasta el cuarto día, pero que se mantiene por un tiempo más prolongado. Lo anterior probablemente solo pueda deberse al tratamiento, puesto que los espesores de pintura son del mismo orden de magnitud.

13. Técnicas electrónicas

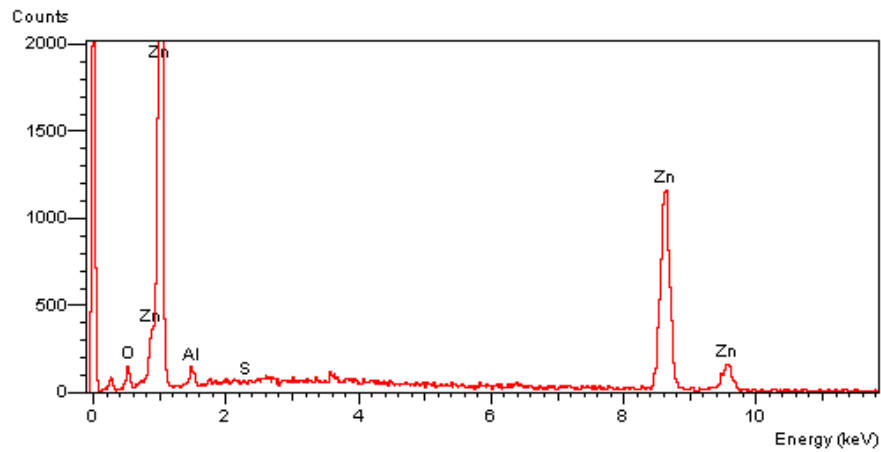
Habiendo observado los comportamientos anteriores es necesario realizar un análisis de los productos formados por el tratamiento, que se pueden tratar muy posiblemente de óxidos o hidróxidos de cerio. Por lo que se llevaron a cabo pruebas de microscopia electrónica de barrido, que aunque a simple vista presentan una ligera coloración amarilla, no será suficiente para concluir la presencia de estos productos de corrosión y no solo eso, sino que según las pruebas no existe presencia de Ce de acuerdo a los siguientes resultados:

Galvalume®



Elmt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
Al K	ED	47.20	68.41
Zn K	ED	52.80	31.59
Total		100.00	100.00

Acero Galvanizado



Elmt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
Al K	ED	1.01	2.41
Zn K	ED	98.99	97.59
Total		100.00	100.00

Los resultados anteriores pueden ser debidos a que no se detecta la presencia de cerio ya que probablemente se tienen capas de espesores muy delgadas para ser detectadas por medio del microscopio electrónico de barrido (del orden de amstrongs); sin embargo los efectos han sido claros en las pruebas electroquímicas que se han realizado a lo largo del presente trabajo.

Conclusiones

Con respecto a Galvalume® se puede concluir que, a pesar de lo que pudiese afectar las rayaduras del material (puesto que la capa protectora de recubrimiento se raya con facilidad) se pueden analizar tendencias que indican lo siguiente:

- El tiempo óptimo de tratamiento de conversión es de diez minutos puesto que presenta las mejores resistencias a la corrosión, sin embargo no es factible de utilizar si se observan los resultados de adherencia ya que indica una completa disminución de la misma.
- Por otra parte, sin considerar la adherencia, la resistencia a la polarización se mejora notablemente, por lo tanto disminuirá la corrosión una vez aplicado el tratamiento.
- En cuanto al efecto del agua oxigenada se tiene que ésta cambia la rapidez para estabilizar el potencial de corrosión, hasta la mitad, y lo desplaza en sentido positivo.
- En cuanto a su viabilidad económica, se sabe que por los resultados obtenidos en las pruebas realizadas, las concentraciones de la sal de cerio son bajas para los fines de protección extra anticorrosiva. Sin mencionar que el agua oxigenada produce un efecto positivo, de disminución en los tiempos para que se estabilice el potencial.
- Continuando con el punto anterior, una de las recomendaciones que se puede dar es la utilización de una concentración menor de agua oxigenada puesto que todo parece indicar que el tratamiento es mejor cuando aquella disminuye, como se ha realizado en otros trabajos ^[14-24], en los que la concentración de agua es menor pues se ha trabajado con agua oxigenada grado comercial (3%), para el caso de ambos materiales.

En las pruebas de inmersión continua se refuerza lo anterior, el cerio resulta un buen inhibidor de la corrosión. Sin embargo es deseable un tratamiento que mejore principalmente las propiedades de adherencia, por lo que en estas concentraciones de $CeCl_3$ y H_2O_2 no resulta factible para tales efectos.

Con respecto a Acero Galvanizado se tiene lo siguiente:

- Igualmente los mejores resultados para el tratamiento de conversión en lo que a resistencia a la polarización se refiere se obtienen a diez minutos de inmersión en CeCl_3 y H_2O_2 . Además, contrario al Galvalume®, el Acero Galvanizado tiene un aumento en la adherencia que probablemente se puede mejorar variando alguna de las condiciones del tratamiento, como la concentración de agua oxigenada, como ya se dijo, puesto que aunque la adherencia no aumenta los valores que se pudiese desear, estos no decrecen.

- El agua oxigenada será indispensable en caso que se desee el uso de este tratamiento, debido a que aunque no promueve una disminución aparente del tiempo para estabilizar el potencial, éste se desplaza anódicamente lo que indica que los productos de corrosión funcionan para este material como se indica en la literatura: inhibidores catódicos por la presencia de Ce^{3+} . Esto se refuerza con las pruebas realizadas de resistencia a la polarización e impedancia, donde los valores de resistencia aumentan. Aunado a lo anterior, como recomendación, será importante realizar pruebas con concentración menor de agua oxigenada para observar los efectos, que se esperaría arrojaran mejores resultados basados en la hipótesis de que la formación de productos de corrosión se da mejor a una baja concentración, por lo que se ve termodinámicamente en el diagrama de Pourbaix.

- En cuanto a la concentración del cloruro de cerio, siendo el reactivo que resulta más costoso, muestra resultados positivos para esta concentración que es baja y por tanto hasta donde se ve factible de utilizar, hablando en términos económicos y en términos de salud puesto que como se ha hecho hincapié es menos tóxico que los tratamiento de cromo que a como dé lugar se tienen que sustituir (ver Apéndice B).

APÉNDICE A

Composición y datos técnicos.

Galvalume® AZ 60: 55 %w Al – 1.6 %w Si – Zn.
23.49 µm espesor, 8.45E-3 g/cm² masa.

Galvanizado G90:
19.76 µm espesor, 1.24E-2 g/cm² masa.

APENDICE B

SIGMA-ALDRICH

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD

Fecha de actualización 02/01/2006
Versión 1.5

Sección 1 - Información sobre el Producto y la Compañía

Nombre del producto **CERIUM(III) CHLORIDE, ANHYDROUS, BEADS,**
-10 MESH, 99.99+%
Referencia 429406
Marca ALDRICH
Compañía Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V.
Dirección Calle 6 Norte No. 107
Toluca MEX 50200 MX
Teléfono de Información 01-800-007-5300
Técnica
Fax 01-800-712-9920

Sección 2 - Composición/Información sobre los Ingredientes

Nombre de la Sustancia Ns CAS SARA 313
CERIUM(III) CHLORIDE, ANHYDROUS, 7790-86-5 No
BEADS,-10 MESH
Fórmula CeCl₃
Sinónimos Cerium(III) chloride * Cerium trichloride *
Cerous chloride
Número RTECS: FK5075000

Sección 3- Identificación de Riesgos

INSTRUCCIONES DE URGENCIA

Irritante

Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.

CLASIFICACIÓN HMIS/NFPA

SALUD: 2

INFLAMABILIDAD: 0

REACTIVIDAD: 1

CLASIFICACIÓN NFPA

SALUD: 2

INFLAMABILIDAD: 0

REACTIVIDAD: 1

Para más información sobre toxicidad, por favor, acuda a la Sección 11

Sección 4 - Primeros Auxilios

EXPOSICIÓN ORAL

En caso de ingestión, lavar la boca con agua si el sujeto está consciente. Llamar al médico.

INHALACIÓN

En caso de inhalación, sacar al sujeto al aire libre. Si no respira, administrar respiración artificial. Si respira con dificultad, administrar oxígeno.

EXPOSICIÓN DÉRMICA

En caso de contacto, lavar inmediatamente la piel con jabón y abundante cantidad de agua.

EXPOSICIÓN OCULAR

En caso de contacto, enjuagar inmediatamente los ojos con abundante cantidad de agua durante 15 minutos por lo menos.

Sección 5 - Medidas en Caso de Incendio

TEMPERATURA DE AUTOIGNICIÓN

N/D

INFLAMABILIDAD

N/D

MEDIOS DE EXTINCIÓN

Adecuado: Agua pulverizada. Dióxido de carbono, polvo químico seco o espuma apropiada.

CONTRA INCENDIOS

Equipo de Protección: Usar un aparato respiratorio autónomo y ropa protectora para evitar el contacto con la piel y los ojos.

Riesgos Específicos: Emite humos tóxicos en caso de incendio.

Sección 6 - Medidas en Caso de Accidente

PROCEDIMIENTO(S) DE PRECAUCIÓN PERSONAL

Usar un aparato respiratorio autónomo, gafas protectoras contra productos químicos, botas de goma y guantes de goma fuertes

MÉTODOS DE LIMPIEZA

Barrer, meter en una bolsa y conservar para su posterior eliminación. Evitar el levantamiento de polvo.

Ventilar el local y lavar el lugar donde se haya derramado el producto una vez retirado por completo.

Sección 7 - Instrucciones de Manipulación y Almacenamiento

MANIPULACIÓN

Exposición del Usuario: No inhalar el polvo. Evitar el contacto con los ojos, la piel o la ropa. Evitar la exposición prolongada o repetida.

ALMACENAMIENTO

Adecuado: Mantener herméticamente cerrado.

REQUISITOS ESPECIALES

Higroscópico.

Sección 8 - Controles de Exposición / PPE

CONTROLES DE INGENIERÍA

Ducha de seguridad y baño ocular. Es obligatorio un sistema mecánico de escape de humos.

EQUIPOS DE PROTECCIÓN PERSONAL

Respiratorio: Usar respiradores y componentes autorizados y aprobados bajo estándares de gobierno tales como NIOSH (US) o CEN

(EU). Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a dust mask type N95 (US) or type P1 (EN 143) respirator.

Mano: Guantes compatibles resistentes a los productos químicos.

Ojo: Gafas protectoras contra productos químicos.

MEDIDAS GENERALES DE HIGIENE

Lavarse cuidadosamente después de la manipulación

Sección 9 - Propiedades Físico/Químicas

Aspecto Estado Físico: Sólido

Color: Blanco

Propiedad	Valor	A Temperatura o Presión
-----------	-------	-------------------------

Peso Molecular	246.48 AMU	
----------------	------------	--

Punto de Fusión /Rango	882 °C	
------------------------	--------	--

de Punto de Fusión Saturado		
-----------------------------	--	--

Densidad	3.92 g/cm ³	
----------	------------------------	--

Compuestos Orgánicos

Volátiles

Sección 10 - Estabilidad y Reactividad

ESTABILIDAD

Estable: Estable.

Condiciones a Evitar: Humedad

Materiales a Evitar: Agentes extremadamente oxidantes, Ácidos fuertes.

PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN PELIGROSOS

Productos de Descomposición Peligrosos: Se desconoce la naturaleza de los productos de la descomposición.

POLIMERIZACIÓN PELIGROSA

Polimerización Peligrosa: No se producirá.

Sección 11 - Información Toxicológica

VÍA DE EXPOSICIÓN

Contacto con la Piel: Provoca irritación de la piel.

Absorción Cutánea: Puede ser nocivo en caso de absorción por la piel

Contacto con los Ojos: Provoca irritación de los ojos.

Inhalación: Puede ser nocivo en caso de inhalación. El producto irrita las membranas mucosas y el tracto respiratorio superior.

Ingestión: Puede ser nocivo en caso de ingestión.

SIGNOS Y SÍNTOMAS DE LA EXPOSICIÓN

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

DATOS DE TOXICIDAD

Oral

Rata

2111 mg/kg

LD50

Intravenoso

Rata

6262 UG/KG

LD50

Observaciones: Hepáticos: Hepatitis (necrosis hepatocelular)

difusa

Oral

Ratón

5277 mg/kg

LD50

Intraperitoneal

Ratón
97849 UG/KG
LD50
Intraperitoneal
Cerdo de Guinea
104 MG/KG
LD50
Observaciones: Conducta: Somnolencia (depresión general de la actividad) Conducta: Anorexia (humanos)
Conducta: Debilidad muscular
Subcutáneo
Rana
211 MG/KG
LD50

Sección 12 - Información Ecológica

Ningunos datos disponibles.

Sección 13 - Consideraciones sobre el Deshecho

MÉTODO ADECUADO PARA EL DESHECHO DE LA SUSTANCIA O PREPARADO

Para la eliminación de este producto, dirigirse a un servicio profesional autorizado. Disolver o mezclar el producto con un solvente combustible y quemarlo en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador. Observar todos los reglamentos estatales y locales sobre la protección del medio ambiente.

Sección 14 - Información para el Transporte

DOT
Nombre de Embarque: Ninguno
No Peligroso para el Transporte: Esta sustancia se considera no peligrosa para el transporte IATA
No peligroso para el Transporte Aéreo: Non-hazardous for air transport.

Sección 15 - Información sobre Regulaciones

CLASIFICACIÓN ADICIONAL EU

Símbolo de Peligro: Xi
Indicación de Peligro: Irritante
R: 36/37/38
Frasas de Riesgo: Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.
S: 26-36

Frasas de Seguridad: En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. Úsele indumentaria protectora adecuada.

CLASIFICACIÓN Y TEXTO DE ETIQUETA US

Indicación de Peligro: Irritante
Frasas de Riesgo: Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.
Frasas de Seguridad: En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. Usar guantes y protecciones para la cara y los ojos adecuados.

INFORMACIÓN REGLAMENTARIA DE EE.UU.

SARA INCLUIDO EN LISTA: No

PRODUCTO DE INVENTARIO TSCA: Si

INFORMACIÓN REGLAMENTARIA DE CANADÁ

Clasificación WHMIS: Este producto se ha clasificado de acuerdo con los criterios del peligro del CPR, y el MSDS contiene toda la información requerida por el CPR.

DSL: Si

NDSL: No

Sección 16 - Otras Informaciones

AVISO LEGAL:

Para el uso de R&D solamente. No para las drogas de prescripción, la casa o otras aplicaciones.

GARANTÍA

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. Sigma-Aldrich Inc., no responderá por ningún dano

SIGMA-ALDRICH

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD

Fecha de actualización 02/01/2006

Versión 1.5

Sección 1 - Información sobre el Producto y la Compañía

Nombre del producto **SODIUM DICHROMATE DIHYDRATE, 99.995%**

Referencia 483060

Marca ALDRICH

Compañía Sigma-Aldrich Quimica, S.A. de C.V.

Dirección Calle 6 Norte No. 107

Toluca MEX 50200 MX

Teléfono de Información 01-800-007-5300

Técnica

Fax 01-800-712-9920

Sección 2 - Composición/Información sobre los Ingredientes

Nombre de la Sustancia Ns CAS SARA 313

SODIUM DICHROMATE DIHYDRATE 7789-12-0 Si

Fórmula Na₂Cr₂O₇·2H₂O

Sinónimos Chromic acid (H₂Cr₂O₇), disodium salt, dihydrate

(9CI) * Sodium dichromate dihydrate

Número RTECS: HX7750000

Sección 3- Identificación de Riesgos

INSTRUCCIONES DE URGENCIA

Oxidante Altamente tóxico (definición americana) Extremadamente tóxico (definición europea) Peligroso para el medio ambiente

Puede causar cáncer. Puede provocar alteraciones genéticas hereditarias. Puede hacer disminuir la fertilidad. Riesgo durante el embarazo de efectos adversos para al feto. En contacto con productos combustibles puede provocar un incendio. Asimismo nocivo en contacto con la piel. Asimismo tóxico por ingestión. Asimismo muy tóxico por inhalación. Provoca quemaduras. Puede provocar sensibilización en caso de inhalación o contacto con la piel.

Asimismo tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación. Muy tóxico para organismos acuáticos, puede provocar efectos adversos de larga duración en el ambiente acuático.

Calif.Prop. 65 cancerígeno Órgano(s) diana: Rinones Hígado

CLASIFICACIÓN HMIS/NFPA

SALUD: 3*

INFLAMABILIDAD: 0

REACTIVIDAD: 0

CLASIFICACIÓN NFPA

SALUD: 3

INFLAMABILIDAD: 0

REACTIVIDAD: 0

* peligros crónicos adicionales presentes.

Para más información sobre toxicidad, por favor, acuda a la Sección 11

Sección 4 - Primeros Auxilios

EXPOSICIÓN ORAL

En caso de ingestión, lavar la boca con agua si el sujeto está consciente. Llamar inmediatamente al médico.

INHALACIÓN

En caso de inhalación, sacar al sujeto al aire libre. Si no respira, administrar respiración artificial. Si respira con dificultad, administrar oxígeno.

EXPOSICIÓN DÉRMICA

En caso de contacto con la piel, lavar con abundante cantidad de agua durante 15 minutos por lo menos. Quitar la ropa y el calzado contaminados. Llamar al médico.

EXPOSICIÓN OCULAR

En caso de contacto con los ojos, enjuagar con abundante cantidad de agua durante 15 minutos por lo menos. Separar los párpados con los dedos para asegurar el buen enjuague de los ojos. Llamar al médico.

Sección 5 - Medidas en Caso de Incendio

MEDIOS DE EXTINCIÓN

Adecuado: Agua pulverizada. Dióxido de carbono, polvo químico seco o espuma apropiada.

CONTRA INCENDIOS

Equipo de Protección: Usar un aparato respiratorio autónomo y ropa protectora para evitar el contacto con la piel y los ojos.

Riesgos Específicos: Emite humos tóxicos en caso de incendio.

Sección 6 - Medidas en Caso de Accidente

PROCEDIMIENTO A SEGUIR EN CASO DE FUGA O VERTIDO

Evacuar la zona.

PROCEDIMIENTO(S) DE PRECAUCIÓN PERSONAL

Usar un aparato respiratorio autónomo, botas de goma y guantes de goma fuertes.

MÉTODOS DE LIMPIEZA

Barrer, meter en una bolsa y conservar para su posterior eliminación. Evitar el levantamiento de polvo. Ventilar el local y lavar el lugar donde se haya derramado el producto una vez retirado por completo.

Sección 7 - Instrucciones de Manipulación y Almacenamiento

MANIPULACIÓN

Exposición del Usuario: No inhalar el polvo. No permitir el contacto con los ojos, la piel o la ropa. Evitar la exposición prolongada o repetida.

ALMACENAMIENTO

Adecuado: Mantener herméticamente cerrado.

Sección 8 - Controles de Exposición / PPE

CONTROLES DE INGENIERÍA

Ducha de seguridad y baño ocular. Utilizar solamente dentro de una cabina de humos química.

EQUIPOS DE PROTECCIÓN PERSONAL

Respiratorio: Usar respiradores y componentes autorizados y aprobados bajo estándares de gobierno tales como NIOSH (US) o CEN (EU). Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a full-face particle respirator type N100 (US) or type P3 (EN 143) respirator cartridges as a backup to engineering controls. If the respirator is the sole means of protection, use a full-face supplied air respirator.

Mano: Guantes compatibles resistentes a los productos químicos.

Ojo: Gafas protectoras contra productos químicos.

MEDIDAS GENERALES DE HIGIENE

Lavar la ropa contaminada antes de volverla a usar. Lavarse cuidadosamente después de la manipulación

LÍMITES DE EXPOSICIÓN RTECS

País Fuente Tipo Valor
USA ACGIH TWA 0.05 MG(CR)/M3
USA Patrón aire MSHA TWA 0.5 MG(CR)/M3
USA OSHA PEL CL 0.1 MG(CRO3)/M3

Sección 9 - Propiedades Físico/Químicas

Aspecto Estado Físico: Sólido		
Propiedad	Valor	A Temperatura o Presión
Peso Molecular	298 AMU	
Punto de Fusión /Rango de Punto de Fusión	91 °C	
Densidad	2.35 g/cm3	

Sección 10 - Estabilidad y Reactividad

ESTABILIDAD

Estable: Estable.

Materiales a Evitar: Agentes extremadamente reductores, Alcoholes.

PRODUCTOS DE DESCOMPOSICIÓN PELIGROSOS

Productos de Descomposición Peligrosos: Se desconoce la naturaleza de los productos de la descomposición.

POLIMERIZACIÓN PELIGROSA

Polimerización Peligrosa: No se producirá.

Sección 11 - Información Toxicológica

VÍA DE EXPOSICIÓN

Contacto con la Piel: Produce quemaduras.

Absorción Cutánea: Nocivo en caso de absorción por la piel.

Contacto con los Ojos: Produce quemaduras.

Inhalación: El material es extremadamente destructivo para los tejidos de las membranas mucosas y las vías respiratorias superiores. Puede ser mortal en caso de inhalación.

Ingestión: Tóxico si se ingiere.

SENSIBILIZACIÓN

Respiratorio: Puede provocar reacción alérgica respiratoria.

Piel: Puede provocar reacción alérgica de la piel.

ÓRGANOS O SISTEMAS DIANA

Rinones Hígado

SIGNOS Y SÍNTOMAS DE LA EXPOSICIÓN

La inhalación de polvos de dicromato puede provocar ulceración y perforación del tabique nasal. En contacto con rasgaduras de la piel, puede provocar ulceración por cromo. Entre otros síntomas de exposición figuran erosión y decoloración de los dientes, nefritis, dolores epigástricos (inflamación y ulceración del tracto gastrointestinal). Lesiones hepáticas Lesiones renales

CANCERÍGENO - POR EXPOSICIÓN CRÓNICA

Resultado: Es o contiene un componente que ha sido descrito como cancerígeno según la clasificación asignada por la Agencia

Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC), o por la

Agencia de Seguridad e Higiene del Trabajo (OSHA), la

Conferencia de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH), el Programa Nacional de Toxicología (NTP) o la Agencia para la

Protección del Medio Ambiente (EPA) de los Estados Unidos.

Especie: Rata

Vía de Aplicación: Intratraqueal

Dosis: 163 MG/KG

Tiempo de Exposición: 130W

Frecuencia: I

Resultado: Tumorígeno: Cancerígeno según los criterios RTECS

Pulmones, torax o Respiración: Tumores

LISTA DE CANCERÍGENOS ACGIH

Clasificación: A1
EXPOSICIÓN CRÓNICA - TERATÓGENO
Resultado: Puede provocar malformación congénita en el feto.
EXPOSICIÓN CRÓNICA - MUTAGÉNICO
Resultado: Puede provocar alteraciones genéticas.
Especie: Humanos
Dosis: 250 UMOL/L
Tipo de Tejido: otros tipos de células
Test de mutación: daño en ADN
Especie: Rata
Dosis: 1 MMOL/L
Tipo de Tejido: otros tipos de células
Test de mutación: daño en ADN
Especie: Rata
Vía: Intratraqueal
Dosis: 750 UG/KG
Tiempo de Exposición: 3D
Test de mutación: daño en ADN
Especie: Rata
Dosis: 10 UMOL/L
Tipo de Tejido: hígado
Test de mutación: daño en ADN
Especie: Hamster
Dosis: 140 UG/L
Tipo de Tejido: pulmón
Test de mutación: intercambio de cromátides
Especie: Pollo
Vía: Parenteral
Dosis: 100 UMOL/KG
Test de mutación: daño en ADN
EXPOSICIÓN CRÓNICA - RIESGO REPRODUCTOR
Resultado: Puede provocar trastornos del aparato reproductor

Sección 12 - Información Ecológica

Ningunos datos disponibles.

Sección 13 - Consideraciones sobre el Deshecho

MÉTODO ADECUADO PARA EL DESHECHO DE LA SUSTANCIA O PREPARADO

Para la eliminación de este producto, dirigirse a un servicio profesional autorizado. Disolver o mezclar el producto con un solvente combustible y quemarlo en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador. Observar todos los reglamentos estatales y locales sobre la protección del medio ambiente.

Sección 14 - Información para el Transporte

DOT

Nombre de Embarque: Toxic solids, oxidizing, n.o.s.

Ns UN: 3086

Clase: 6.1

Grupo de Embalaje: Packing Group I

Etiqueta De Peligro: Oxidante

PIH: Not PIH

IATA

Nombre de Embarque: Toxic solid, oxidizing, n.o.s.

Número UN IATA: 3086
Clase de Peligro: 6.1
Grupo de Embalaje: I
No Permitido - Avión: Cargo aircraft only. Not permitted on passenger aircraft.

Sección 15 - Información sobre Regulaciones

CLASIFICACIÓN SEGUN DIRECTIVAS UE

Símbolo de Peligro: O-T+-N
Indicación de Peligro: Oxidante Muy Tóxico Peligroso para el Medio Ambiente

R: 45-46-60-61-8-21-25-26-34-42/43-48/23-50/53

Frases de Riesgo: Puede causar cáncer. Puede provocar alteraciones genéticas hereditarias. Puede hacer disminuir la fertilidad. Riesgo durante el embarazo de efectos adversos para al feto. En contacto con productos combustibles puede provocar un incendio. Asimismo nocivo en contacto con la piel. Asimismo tóxico por ingestión. Asimismo muy tóxico por inhalación.

Provoca quemaduras. Puede provocar sensibilización en caso de inhalación o contacto con la piel. Asimismo tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación. Muy tóxico para organismos acuáticos, puede provocar efectos adversos de larga duración en el ambiente acuático.

S: 53-45-60-61

Frases de Seguridad: El uso está restringido a profesionales.

Atención- Evitar la exposición - Recábense las instrucciones especiales antes del uso. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible muéstresele la etiqueta). Este material y su recipiente deben ser eliminados con arreglo a las disposiciones sobre desechos peligrosos. No debe descargarse al medio ambiente. Consultar las instrucciones especiales y las fichas de datos de seguridad.

CLASIFICACIÓN Y TEXTO DE ETIQUETA US

Indicación de Peligro: Oxidante Altamente tóxico (definición americana) Extremadamente tóxico (definición europea) Peligroso para el medio ambiente

Frases de Riesgo: Puede causar cáncer. Puede provocar alteraciones genéticas hereditarias. Puede hacer disminuir la fertilidad. Riesgo durante el embarazo de efectos adversos para al feto. En contacto con productos combustibles puede provocar un incendio. Asimismo nocivo en contacto con la piel. Asimismo tóxico por ingestión. Asimismo muy tóxico por inhalación.

Provoca quemaduras. Puede provocar sensibilización en caso de inhalación o contacto con la piel. Asimismo tóxico: riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada por inhalación. Muy tóxico para organismos acuáticos, puede provocar efectos adversos de larga duración en el ambiente acuático.

Frases de Seguridad: El uso está restringido a profesionales.

Atención- Evitar la exposición - Recábense las instrucciones especiales antes del uso. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible muéstresele la etiqueta). Este material y su recipiente deben ser eliminados con arreglo a las disposiciones sobre desechos peligrosos. No debe descargarse al medio ambiente. Consultar las instrucciones especiales y las fichas de datos de seguridad.

Frases US: Calif.Prop. 65 cancerígeno Órgano(s) diana: Riñones

Hígado

INFORMACIÓN REGLAMENTARIA DE EE.UU.

SARA INCLUIDO EN LISTA: Si

DEMINIMIS: 0.1 %

NOTAS: Compuestos de cromo

ESTADOS UNIDOS - INFORMACIÓN REGLAMENTARIA ESTATA

CALIFORNIA PROP - 65

California Prop - 65: Este producto es o contiene sustancias químicas reconocidas por el estado de California como causantes de Cáncer

INFORMACIÓN REGLAMENTARIA DE CANADÁ

Clasificación WHMIS: Este producto se ha clasificado de acuerdo con los criterios del peligro del CPR, y el MSDS contiene toda la información requerida por el CPR.

DSL: No

NDSL: No

Sección 16 - Otras Informaciones

AVISO LEGAL:

Para el uso de R&D solamente. No para las drogas de prescripción, la casa o otras aplicaciones.

GARANTÍA

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. Sigma-Aldrich Inc., no responderá por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Ver otros términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega. Copyright 2006 Sigma-Aldrich Co. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

APENDICE C

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 OLOR LIQUIDO VISCOSO CON APARIENCIA LECHOSA Y OLOR 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 DÍOXIDO 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 DÍOXIDO DE CARBONO.
5.- POLIMERIZACION ESPONTANEA _____ PUEDE OCURRIR _____	NO PUEDE OCURRIR <input checked="" type="checkbox"/>
CONDICIONES A EVITAR N.D.	

Bibliografía

Libros

1. ASM Handbook Vol 13. Corrosion. ASM. 1997.
2. ASTM Designation D 4541 – 02 : “Standart Test Method for Pull – Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers”
3. ASTM Designation G15: “Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing”
4. ASTM Designation G 59: “Standard Test Method for Conducting Pontentiodynamic Polarization Resistance Measurements”
5. ASTM Designation G106: “Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements”
6. A. Schweitzer Philip. Corrosion and corrosion protection. Handbook. 2a edición. USA, 1989
7. Ávila, J. y Genesca, J. Más allá de la herrumbre I. FCE SEP. 3ª edición, México, 2002.
8. Ávila, J. y Genesca, J. Más allá de la herrumbre II “La lucha contra la corrosión”. FCE SEP. 1ª reimpresión, México, 1999.
9. Einar Mattson. Basic Corrosion Technology for scientists and Engineers. 2ª edición. IOM Communications.
10. Genesca, J. y otros. Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión. México, Facultad de Química, UNAM, 2002.
11. Molera Sola, Pere. Recubrimientos en metales. Barcelona, 1989.
12. R. Brubaker, George & P. Phipps, Beverly. Corrosion Chemistry. ACS Symposium Series A. Chemycal Society 1979.
13. R. Galvele, José. Corrosion. SGOEA. USA, 1979.
14. Shreir,L.L. Corrosion. Vol. 1 2ª edición. Butterwork Group. 1976.

Tesis

15. Andrade Caraveo, Ruth Virginia. Química del Cerio. Tesis IQM UNAM, 1975.
16. Contreras García, Sergio. Optimización de Procesos de Cromatación en Acero al Carbono y Aluminio 1200 H14. Facultad de química, UNAM, 2006.
17. Flores Cano, Francisco J. Evaluación comparativa de recubrimientos base Zn y base Al en exposición atmosférica y de laboratorio. Tesis IQM UNAM, 2006.
18. Montoya Ríos, Felipe. Producción de Cerio Metálico. Tesis IQM UNAM, 1975.
19. Olvera Martínez, Antonio. Evaluación de las Propiedades Anticorrosivas de los Tratamientos de Conversión Química Libres de Cromo VI+ en Acero 1018, como una alternativa ecológica. Facultad de química, UNAM, 2006.

Artículos

20. Bethencourt M., Botana F. J, Cano M. J., Osuna R. M. and Marcos M. Ceralumina: Cerium – Aluminium Oxide Heterogeneous Conversion Coating.
21. B.R.W. Hinton. P. N. Trathrn, L. Wilson, N. E. Ryan. Proc 28th Austral Corrosion As Conference. Perth (Australia), 1998.
22. Cheng Wang, Feng Jiang, Fuhui Wang. The characterization and corrosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel. *Corrosion Science*, Vol. 46, Issue 1, January 2005, Pages 15 – 25.
23. G. Mc Adam, B.R.W. Hinton and A.M. Butler. The role of anion in the inhibition of corrosion on alloy with Cerium Salts. 15th International Corrosion Congress, España 2002.
24. L. Anical, A. Petica, A. Manea, T. Pascu, L. Dima and T. Visan. Cerium based surface treatments for aluminium metal.
25. Luis Enrique M. Palomino, João Fábio W. de Castro, Idalina V. Auki and Hercilio G. de Melo. Microestructural and electrochemical Characterization of

Environmentally Friendly Conversion Layers on Aluminium Alloys. Chemycal society Vol.14 No. 4, Brazil, 2003.

26. M. A. Arenas and J. J. Damborenea. Growth mechanisms of cerium layers on galvanized steel.
27. M. A. Arenas and J.J. de Damborenea. Surface characterization of cerium layers on galvanized steel. Surface and Coatings technology, Vol. 187 , Issues 2 – 3, 22 October 2004, Pages 320 – 325.
28. M.G.S. Ferreira, R.G. Duarte, M.F. Montemor, A.M.P. Simoes. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre – treatments on galvanized steel.
29. T.C. Diamantino and M. E. Almeida. Anticorrosive Behaviour and Alternative Conversion Coating Used on Zinc Galvanized Steel. Lisboa Portugal
30. Yu Xingwen, Cao Chunan, Yao Zhiming, Zhou Derui and Yin Zhongda. Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminium alloy LY12.
31. William G. Fahrenheltz, Matthew J. O'Keefe, Haifeng Zhou, J. T. Grant. Characterization of cerium – based conversion coatings for corrosion protection of aluminium alloys.